

ポリビニルアルコール抵抗変化型メモリにおける NaCl の添加効果

Influence of NaCl addition in polyvinyl alcohol film for resistive random access memory application

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

岩澤侑司

指導教員 相川槇也 研究協力者 大沢遼輝

キーワード：抵抗変化メモリ, PVA, NaCl 添加

1. 緒言

将来の電子デバイスの形の 1 つとして、フレキシブル用途での需要が見込まれている。中でも、メモリデバイスの開発は遅れており、小型で柔軟なスキndeデバイスやディスプレイの作製には高性能フレキシブルメモリの実現が不可欠である(1)。次世代不揮発性メモリとして、いくつかのタイプが研究されているが、このようなデバイスの実現には、抵抗変化メモリ (ReRAM) が適している。ReRAM は消費電力が低く、抵抗変化層を金属で挟んだ簡易な構造のため、集積化が容易だからである(2)。また、抵抗変化層の材料としては、酸化物、2次元カルコゲナイド、有機ポリマーなど様々な素材が研究されており、材料選択の幅が広い特徴を有する(3)。特に、有機ポリマーは機械的柔軟性に優れているため、フレキシブルメモリの材料として適している。

有機ポリマーを用いた ReRAM としては、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) が高い抵抗比やプロセス容易性の観点から優れているが、消費電力が高いほか動作不安定性の問題がある(4)。この問題に対し、ポリビニルアルコール(PVA)は、低消費電力化が可能である(5)。しかしながら、PVA を抵抗変化層として用いた ReRAM は、保持時間が短く、その不揮発性が課題となっている(5)。そこで、PVA に金属ナノ粒子を混合し情報保持特性の向上が図られているものの(6)、生成フィラメントが制御できず、セット/リセット動作の不安定性が解消できていない(7)。

本研究では、PVA に安定性を持たせる添加材料として、イオン性の塩化ナトリウム (NaCl) に着目した。NaCl は安価で科学的に安定であり、その濃度により PVA のバンドギャップが減少するため電圧印加による抵抗変化が期待できる(8,9)。本研究では PVA に添加す

る NaCl 濃度を調整することで、ReRAM のセット/リセット電圧の安定化を目的とした。

2. 実験方法

PVA 溶液および 3 種類の濃度の NaCl 溶液を調整し、表 1 に示す組み合わせで混合し、不純物濃度の異なる 4 つの PVA 溶液を準備した。

基板として、Si を用いた。アセトン、IPA を用いて超音波洗浄を行った。その後、反応性イオンエッチングを利用し表面の有機物残渣を除去した。次に電子ビーム蒸着装置を用いて Ti(10nm)、Pt(50 nm)を成膜し、下部電極とした。この基板に対し、PVA 溶液をスピコートし、15 nm の PVA 薄膜を得た。最後にステンレスマスクを使用し、上部電極として Pt(50 nm)を成膜した。図 1 に、作製した ReRAM の概略図を示す。作製後、半導体パラメータアナライザを用いて I - V 特性を評価した。

表 1 調整した PVA 溶液の濃度

サンプル番号	PVA 濃度 (ppm)	NaCl 濃度 (ppm)
PN0	3600	
PN1	3600	36
PN2	3600	0.36
PN3	3600	0.0036

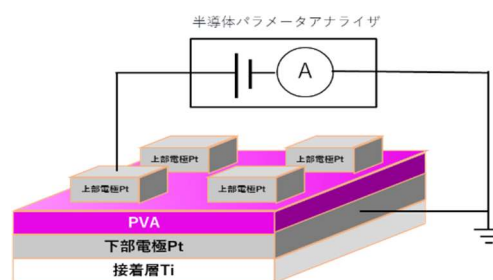


図 1 作製した ReRAM の概略図

3. 結果・考察

作製した ReRAM の典型的な I - V 特性を図 2 に示す。NaCl を添加した PVA ReRAM は、すべて同様の結果であったため、代表してサンプル PN3 の特性を示す。図 2 に示す通り、PVA に NaCl を溶解させたデバイスでは抵抗の変化が見られなかった。一方、PVA のみのデバイスでは ReRAM 特有の抵抗変化が確認された。NaCl を添加したもののみ低抵抗状態を保つことから、添加型のデバイスはイオン伝導が支配的となり、抵抗が変化しなかったと考えられる。

PVA のみのデバイスの抵抗変化は、PVA の水酸基に起因すると考える。電圧印加前後の PVA の構造模式図を図 3 に示す。Lin らは、PMMA では官能基の配向による電荷ホッピングが抵抗変化に起因すると報告している(10)。PVA も同様に多くのヒドロキシ基を有し、それらは誘電性を示すことから(11)、配向により電荷ホッピング確率が向上し、抵抗変化に繋がったと考えられる。

4. 結論

PVA ベース ReRAM のセット/リセット電圧の安定化のため、PVA に NaCl 不純物を添加したデバイスを作製し、 I - V 特性を評価した。その結果、添加型デバイスはいずれも導通状態であった。これは、少量添加でもイオン伝導が支配的となるためだと考えられる。一方、官能基の配向による ReRAM 挙動の発現メカニズムについては未解明な点が多い。そのため、今後は、PVA の膜厚や重合度を変化させ、官能基の寄与を明らかにしていく。

5. 参考文献

(1) 高相圭, et al., J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 56, p.

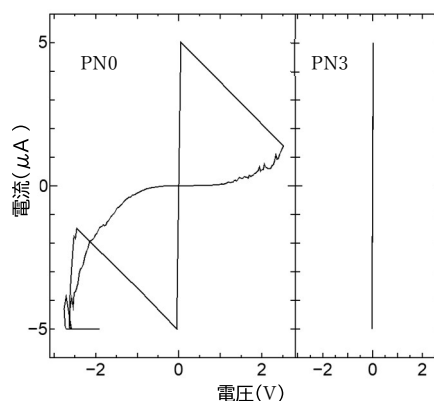


図 2 作製した ReRAM の I - V 特性

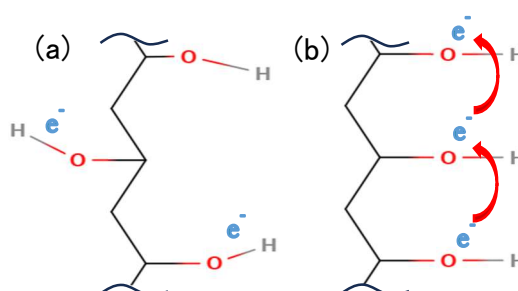


図 3 電圧印加による PVA 中の電荷ホッピング機構。(a)印加前, (b)印加後。

176-178 (2013).

(2) A. I. Khan, *et al.*, SCIENCE, Vol. 373, p. 1243-1247, (2021).

(3) Y. Chen, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 67, p. 1420-1433, (2000).

(4) J. Mangalam, *et al.*, Org. Electron., Vol. 29, p. 33-38, (2016).

(5) Y. Lei, *et al.*, AIP. Adv., Vol. 4, 077105, (2014).

(6) B. K. You, *et al.*, ACS Nano, Vol. 8, p. 9492-9502, (2014).

(7) Y. Kim, *et al.*, Org. Electron., Vol. 88, 105968, (2021).

(8) A. A. A. Ahmed, *et al.*, AIMS Mater. Sci., Vol. 5, p. 533-542, (2018).

(9) T. Siddaiah, *et al.*, Mater. Res., Vol. 21, e20170987, (2018).

(10) W. P. Liu, *et al.*, Adv. Mater., Vol. 26, p. 570-606, (2013).

(11) S. Lee, *et al.* Appl. Phys. Lett., Vol. 88, 162109, (2006).