

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05065

研究課題名(和文) ナノスケールイオン移動に基づく可変容量素子の創製

研究課題名(英文) Development of variable capacitors based on nanoscale ion movement

研究代表者

鶴岡 徹 (TSURUOKA, Tohru)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主席研究員

研究者番号：20271992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：白金(Pt)/リチウムリン酸窒化物(LiPON)/Pt構造におけるLiイオン移動を利用して、可変容量機能を実証した。静電容量は主にLiPONとPtの界面に形成される電気化学二重層(EDL)に由来する。電圧印加により正極のLiイオンが負極に移動し、高電圧では正極のEDL容量が著しく減少する。その結果、LiPON容量素子は、電圧印加とともに容量が減少する。また、この可変容量素子を共振回路に組み込み、電圧制御型発振器(VCO)を構築した。このVCOは入力直流電圧の増加に伴い出力波形の発振周波数が指数関数的に上昇する。この結果はイオン移動型可変容量素子の有用性を示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は酸化物固体電解質中のイオン(と電子)の移動により、誘電率や実効膜厚の変化などヘテロ界面の特性を劇的に変える「ナノイオニクス」の概念に基づく融合的な研究領域の開拓を狙ったものであり、従来の半導体の電子伝導を利用する「ナノエレクトロニクス」との対比という観点から学術的意義は大きい。その一例としてイオン移動型可変容量素子の実証を行い、当初想定していなかった電圧制御型発振器への組み込みにも成功した。固体電池応用に注目が集まるリチウム固体電解質のエレクトロニクス応用への有用性を示したことは社会的な意義も大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：Variable capacitance functions were demonstrated utilizing the transport of Li ions in a Pt/lithium phosphorous oxynitride (LiPON)/Pt structure. The capacitance originates mainly from the formation of an electrochemical double layer (EDL) at the interfaces between LiPON and Pt. Voltage applications drive Li ions from the positively biased electrode to the negatively biased one, and the EDL capacitance at cathode decreases significantly at higher voltages. As a result, the LiPON capacitor exhibits decreased capacitance as the voltage bias is increased. A voltage-controlled oscillator (VCO) operation was also demonstrated by incorporating the variable capacitors into an oscillator circuit. The VCO clearly shows that the oscillation frequency of the output waveforms is exponentially increased with an increase in the input direct current voltage. This result suggests the usefulness of the ionic variable capacitor.

研究分野：ナノイオニクス

キーワード：可変容量素子 電気化学二重層 リチウム固体電解質 電圧制御型発振器 ナノイオニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、携帯電話等の情報端末機器に代表される無線通信機器の進化により、通信システムのブロードバンド化が進んでいる。このような通信機器では、広範囲の周波数帯域で動作する無線の送受信回路(共振器)の選定が重要となる。

(2) 従来、この要請に応えるために、各周波数に対応する容量素子とその都度切り替えて使用する方法が採用されてきた。しかし、広帯域通信では多くの容量素子が必要となるため部品点数の増加を招き、これらの配置するためのスペースが必要となる結果、機器が大型化する問題があった。この問題を解決するためには、使用する広範囲の周波数帯域に対応する可変容量素子の開発が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、金属/酸化物/金属(MIM)構造において、電圧印加による素子容量変化をナノスケールのイオン移動により実現する手法の確立を目指す。具体的には以下の研究項目に取り組む。

(1) 可変容量を可能にする最適なイオン種と母体酸化物材料を探索し、その動作機構を解明する。容量変化に適したイオン種の選択とその供給方法、酸化物材料との組合せについて検討する。

(2) 高周波動作を目指した材料および素子構造の最適化指針を確立する。まずは10MHzまでの周波数帯域の容量変化を目指して、高周波動作に必要な材料および素子構造の設計指針を探る。また、構築した可変容量素子を用いて発振回路動作の実験的検証を行うことを研究期間の後半に追加した。

3. 研究の方法

(1) イオン移動に基づく容量変化の機構には幾つかの候補があり、それらの有用性を検証した結果、本研究ではドーピングした高誘電体および固体電解質のイオン伝導膜を試すこととした。可動イオン種としては、高い伝導性を有するものがよいと考え、リチウム(Li)イオンを選択した。具体的にはLiをドーピングした酸化タンタル($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}$)とリン酸リチウム(Li_3PO_4)に数%の窒素をドーピングしたリチウムリン酸窒化物(LiPON)である。それぞれの薄膜はRFスパッタ法で作製するため、ターゲット組成とスパッタ条件の最適化を行った。作製した膜の物性とイオン伝導度はXPS、FTIRおよび交流インピーダンス法により評価した。

(2) イオン伝導膜を用いてMIM構造のキャパシター素子を作製し、素子容量の周波数依存性を交流インピーダンス法により評価した。容量変化に対するイオン伝導性の効果を調べるために、素子の温度を-50 から75 まで変化させた。容量変化の確認後、この可変容量素子を組み込んだ電圧制御型発振器(VCO)を構築し、その発振特性を調べた。

4. 研究成果

(1) $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}$ はアルゴン雰囲気中でスパッタ成膜した。Liを20wt%までドーピングした Ta_2O_5 ターゲットを用いても、スパッタ膜にLiはほとんどドーピングされなかった。これは、スパッタ時にターゲットのLi組成が基板の上に転写されないことを示唆している。試しに白金(Pt)/ $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}$ /Pt構造を作製し調べたところ、容量変化は観測されたが、素子容量は周波数に対して指数関数的に減少するため、イオン移動に起因するというよりもPt/ Ta_2O_5 界面のショットキー障壁の変化に由来していると考えられる。

(2) LiPONは窒素雰囲気中でスパッタ成膜した。RFパワーと窒素流量を最適化した結果、膜組成は最大 $\text{Li}_2\text{PO}_2.1\text{N}_{0.9}$ (N組成8%に相当)になった。XPSとFTIRにはリン酸骨格のPO結合やN結合に由来するピークが観測された。イオン伝導度は25 で 1.6×10^{-7} S/cm、75 で 3×10^{-6} S/cmとなった。活性化エネルギーは0.58 eVと見積もられた。

(3) LiPON膜をPt電極で挟んだPt/LiPON/Ptクロスバー素子を作製し、電極間に直流電圧の印加による容量変化の周波数依存性を調べた。結果を図1に示す。電圧印加しない状態では容量は100Hzまで比較的フラットで、周波数がそれよりも高くなると急激に小さくなり、100kHzでほぼゼロになる。この低周波帯のフラットな容量変化は高温になるほど高周波側にシフトすることから、両電極界面に形成されるLiイオンの電気化学二重層(EDL)に起因する。同様のEDL容量はナトリウム固体電解質界面でも観測されている[1]。周波数が高くなるとLiPON内のイオン緩和が、更に高周波帯では双極子緩和が容量変化に大きく寄与することがわかった。直流電圧を印加すると1kHz程度までの容量が2Vで約50%程度低くなる(図1(a))。これは直流電圧の印加によりLiイオンが正極から引き離され負極に移動することで正極のEDL容量が小さくなるためである(図1(b))。素子構造が対称であるため、図1(a)の挿入図に示すように直流電圧の極性を反

対にしても容量変化は同様に低くなる。しかし、一方の Pt 電極と LiPON 層の間に混合伝導体であるコバルト酸リチウム (LCO) 層を挿入すると、容量変化は非対称になる (Pt/LCO/LiPON 側に正電圧を印加すると容量は増加する)。この結果からも、低周波帯域で観測される容量変化は Pt/LiPON 界面に形成される Li イオンの EDL に起因すると結論される。

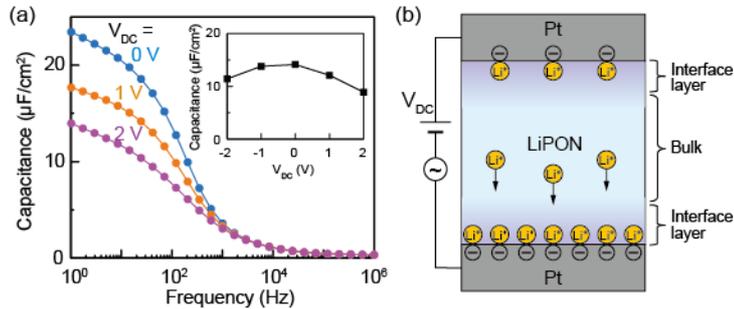


図1 (a) Pt/LiPON(15nm)/Pt 構造における直流電圧印加による容量変化の周波数依存性 (測定は室温)。挿入図は 100Hz における素子容量の電圧依存。 (b) 直流電圧印加時の動作機構の説明図。

(4) EDL による容量変化は他の材

料系でも発現する。銀 (Ag) 塩を数% ドープしたポリエチレンオキド (PEO) 高分子電解質膜を Pt 電極で挟んだ素子でも低周波帯域で Pt/PEO 電極に形成される Ag イオンの EDL に由来する容量変化が観測された。ただし、この系では EDL 容量の大きさは LiPON に比べて 3 桁小さい。これは主に PEO 中の Ag イオンの伝導度が LiPON 中の Li イオンに比べて約 2 桁低いことが原因と考えられる。この結果は、EDL 容量を大きくするためには高いイオン伝導を有する材料が望ましいことを示唆する。

(5) LiPON 可変容量素子を用いて VCO 動作を試みた。VCO は図 2(a) に示すようにシュミットトリガーインバータと RC 共振回路から構成される。出力方形波 V_{OUT} の周波数は共振回路の LiPON 容量素子 C_V とフィードバック抵抗 R_f によって決まる。出力波形の値はインバータの入出力の電圧差によって決まり、 R_f を介して C_V の充放電を繰り返すことで方形波を出力する。 C_V の値は可変容量素子の温度と並列数で調整する。図 2(b) は可変容量素子の温度を 50 と並列数を 4 とし、入力制御電圧 V_c を 0 から 3V まで変化させたときの出力波形の変化を示す。 V_c の増加とともに方形波の周波数は指数関数的に高くなった。また、 R_f を変えると周波数変化の範囲も変わる (図 2(c))。比較のために、可変容量素子の代わりに標準的なコンデンサを用いると出力波形は変化しない。この周波数変化の差は、 V_c による C_V の容量変化の有無で決まる。発振周波数は LiPON 容量素子の温度を上げて並列数を少なくすることにより高くできる。しかし、その上限は 35kHz 程度であり、それより高い発振周波数では出力波形は不安定になる。これは 20kHz 以上では容量そのものがかなり小さく、容量変化もほとんどなくなるためである (図 1(a))。

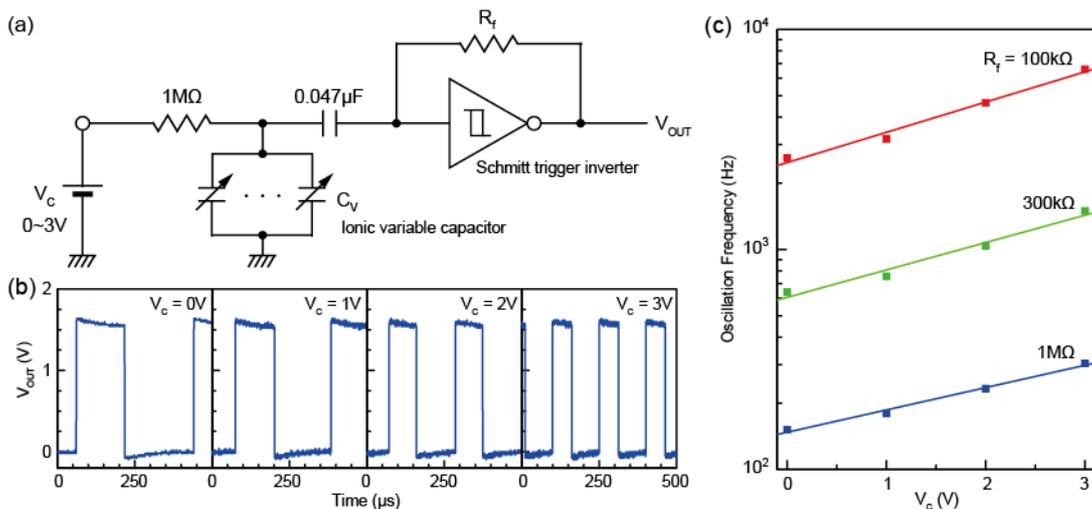


図2 (a) Pt/LiPON/Pt 可変容量素子を組み込んだ VCO 回路。 (b) 入力制御電圧 V_c を変えたときの出力波形 V_{OUT} 。可変容量素子の温度は 50°C、並列数は 4。 (c) V_c に対する出力波形の発振周波数の変化。

(6) VCO は、PN 接合に逆方向電圧を印加することで静電容量変化するバクタダイオードでも実現できる。バクタダイオードは 1GHz 以上の広い周波数帯域で安定に容量変化するため、VCO は高い周波数まで安定に発振可能である。本研究で構築した LiPON 可変容量素子は、現状では 35kHz 程度が上限であり、より高周波で動作させるためには高いイオン伝導性をもつ固体電解質材料を使うことが望ましい。それでも、バクタダイオードに比べて作製方法が圧倒的に簡単なイオン移動型容量素子は、小型で低消費電力動作する広周波数帯域で使用できる容量素子としての可能性を秘めている。

<引用文献>

[1] B. Skinner, M. S. Loth, B. I. Shklovski, Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 128302.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Karthik Krishnan, Agnes Gubicza, Masakazu Aono, Kazuya Terabe, Ilia Valov, Tohru Tsuruoka	4. 巻 9
2. 論文標題 Impacts of moisture absorption on the resistive switching characteristics of a polyethylene oxide-based atomic switch	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11198 ~ 11206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1tc01654g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tohru Tsuruoka, Jin Su, Kazuya Terabe	4. 巻 2
2. 論文標題 A voltage-controlled oscillator using variable capacitors with a thin dielectric electrolyte film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2788-2797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00481	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Karthik Krishnan, Masakazu Aono, Kazuya Terabe, Tohru Tsuruoka	4. 巻 52
2. 論文標題 Significant roles of the polymer matrix in the resistive switching behavior of polymer-based atomic switches	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 445301 ~ 445301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/ab35bf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jin Su, Tohru Tsuruoka, Takuji Tsujita, Yu Nishitani, Kensuke Nakura, Kazuya Terabe	4. 巻 31
2. 論文標題 Atomic layer deposition of a magnesium phosphate solid electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5566 ~ 5575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b01299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iliia Valov, Tohru Tsuruoka	4. 巻 51
2. 論文標題 Effects of moisture and redox reactions in VCM and ECM resistive switching memories	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 413001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1018/1361-6463/aad581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Karthik Krishnan, Masakazu Aono, Tohru Tsuruoka	4. 巻 6
2. 論文標題 Thermally stable resistive switching of a polyvinyl alcohol-based atomic switch	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6460-6464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8tc01809j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tohru Tsuruoka, Tsuyoshi Hasegawa, Kazuya Terabe, Masakazu Aono	4. 巻 39
2. 論文標題 Operating mechanism and resistive switching characteristics of two- and three-terminal atomic switches using a thin metal oxide layer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Electroceramics	6. 最初と最後の頁 143-156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10832-016-0063-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Jin Su, Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe
2. 発表標題 Atomically-Controlled Solid Electrolyte Films Toward Nanoionics Applications
3. 学会等名 The 13th MANA International Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鶴岡 徹, 蘇 進, 辻田卓司, 西谷雄, 濱村朋史, 稲富友, 名倉健祐, 寺部 一弥
2. 発表標題 原子層堆積法によるリン酸マグネシウム固体電解質膜の作製
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jin Su, Tohru Tsuruoka, Takuji Tsujita, Yu Nishitani, Tomofumi Hamamura, Yuu Inatomi, Kensuke Nakura, Kazuya Terabe
2. 発表標題 Fabrication of a Magnesium Phosphate Electrolyte Film using Atomic Layer Deposition
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference. 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鶴岡徹
2. 発表標題 ナノスケールのイオン伝導と酸化還元反応を利用した原子スイッチの開発
3. 学会等名 群馬先端材料シンポジウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tohru Tsuruoka
2. 発表標題 Quantized conductance and synaptic functions realized by oxide nanoionics devices
3. 学会等名 応用物理学会関西支部セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鶴岡徹, 寺部一弥
2. 発表標題 原子スイッチ型ReRAMの動作機構とシナプス機能
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 可変容量素子、共振器および可変容量素子の使用方法	発明者 鶴岡徹、寺部一弥	権利者 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2019-220572	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関