

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656024

研究課題名（和文）プリンタブル原子スイッチ型デバイス回路網の創製

研究課題名（英文）Development of printable atomic switch devices

研究代表者

鶴岡 徹 (TSURUOKA TOHRU)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：20271992

研究成果の概要（和文）：固体高分子電解質（SPE）のインクジェット印刷を用いて、接合型原子スイッチをプラスチック基板上に作製した。金属電極と基板間の表面エネルギー差を利用して、SPE 薄膜を電極上に堆積できることを見出した。作製した Ag/SPE/Pt 素子は、真空中および大気中でバイポーラ型の抵抗スイッチを示した。この抵抗スイッチは電極間の金属フィラメントの形成と溶解に起因する。素子は基板を曲げても安定なスイッチ動作を示した。これらの結果は SPE 印刷型原子スイッチがフレキシブルデバイス応用に有望であることを示唆する。

研究成果の概要（英文）：Gapless-type atomic switches were fabricated on a plastic substrate using an inkjet printing of a solid polymer electrolyte (SPE). Using a high contrast in the surface energy between a metal electrode and the substrate, a thin SPE film could be deposited just over the electrode. The fabricated Ag/SPE/Pt cells showed bipolar resistive switching behavior under electrical bias in vacuum and atmosphere, which is attributed to the formation and dissolution of a metal filament between the electrodes. The cells also exhibited stable switching behavior under bending of the substrate. The obtained results demonstrate that the SPE-printed atomic switch has great potential for flexible switch/memory applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：原子スイッチ，高分子，インクジェット印刷，ナノイオニクス

## 1. 研究開始当初の背景

有機トランジスタに代表される、フレキシブルなプラスチック基板上に印刷技術によって作製する集積回路の研究が世界的に活発に進められている。一方、申請者は最近の研究により、二つの金属電極で挟んだ絶縁性薄膜中の金属原子架橋の構築/消滅により抵抗変化を生じる原子スイッチ型デバイスにおいて、これまで無機材料が用いられてきた絶縁性薄膜を高分子材料に置き換え得る

ことを見出した。これら二つの技術を組み合わせれば、金属イオンの伝導に基づいた新しい原理で動作するフレキシブルエレクトロニクス回路を実現することができる。

## 2. 研究の目的

本研究は、高分子原子スイッチ型デバイス回路網をプラスチック基板上にインクジェット印刷によって作製する技術を開発することを目的としている。

### 3. 研究の方法

素子構造は金属/絶縁体/金属 (MIM) のクロスバーから成る。プラスチック基板は、ポリエチレンナフタレート (PEN) を用いた。まず、PEN 基板上に Pt(30nm)/Ti(5nm) の下部電極を電子線蒸着により形成する。その上に、アセトニトリルにポリエチレンオキシド (PEO) と過塩素酸銀 ( $\text{AgClO}_4$ ) を溶解した電解質溶液をインクジェット印刷により用いて塗布する。形成された SPE 膜上に Ag(50nm) をマスク蒸着する。素子サイズは  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  である。SPE 膜の塗布のために、市販のピエゾ式インクジェットヘッドに、基板加熱機構、電動ステージ、液滴および基板表面観察用 CCD カメラ等を装備したポリマー印刷装置を自作した。

作製した素子は、大気中および真空中においてバイアス電圧掃印下の電流-電圧 (IV) 測定により評価した。PEN 基板の曲率を制御しながら IV 測定を行うために、曲げ加工装置を自作した。

### 4. 研究成果

まず、PEO の塗布条件最適化を行った結果、最も大きいノズルサイズ ( $80\mu\text{m}$ ) のインクジェットヘッドを用いたときの最大塗布可能分子量は 2 万であった。この結果を元に、PEO に対して数 wt% の  $\text{AgClO}_4$  を溶解させた電解質溶液を作成し、インクジェットヘッドの電圧印加条件を決定した。次に、PEN 基板上に白金電極を形成し、その上への電解質溶液の最適な塗布条件を探った。その結果、PEN 基板と Pt 電極の表面エネルギーの大きな差により、塗布後基板上に広がった電解質溶液 (図 1a) は乾燥過程で白金基板上に凝集することがわかった (図 1b)。この表面エネルギーの差を利用すれば、Pt 電極を包むように SPE 膜を塗布できる。原子間力顕微鏡 (AFM) の測定から、SPE 膜の幅と厚さはそれぞれ  $\sim 150\mu\text{m}$  と  $\sim 400\text{nm}$  であった (図 1d)。この電解質膜上に Pt 電極を蒸着してクロスバー型素子を作製した (図 1c)。素子断面の構造を図 1e に示す。

Ag/SPE/Pt 素子の  $10^{-3}\text{Pa}$  程度の真空中で測定した IV 特性の典型例を図 2a に示す。バイアス電圧は Ag 電極に対して  $0 \rightarrow +V \rightarrow 0 \rightarrow -V \rightarrow 0\text{V}$  の順に掃印している。素子は  $\sim +0.35\text{V}$  付近で高抵抗 (OFF) 状態から低抵抗 (ON) 状態に SET され、 $\sim 0.1\text{V}$  付近で ON 状態から OFF 状態に RESET される。SET 動作、Ag 電極から陽極酸化された Ag イオンが SPE 中を伝導し、Pt 電極上で還元された結果、電極間に金属の Ag フィラメントが形成されたためと考えられる。一方、RESET 動作は、フィラメント中の Ag 原子がイオン化することによりフィラメントの

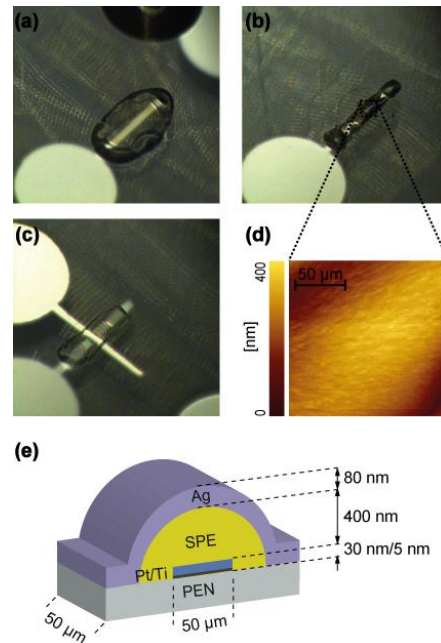


図 1 Pt 電極/PEN 基板上の SPE の塗布と膜形成: 塗布後 (a), 乾燥後 (b), Ag 電極蒸着後 (c) の光学顕微鏡像。(d) は乾燥後の SPE 膜の AFM 像, (e) は素子断面の構造図

溶解とそれに続く Ag イオンの陽極への回収過程と見なすことができる。SET および RESET 動作はバイアス電圧の極性により可逆的に起こる。負バイアスにおける電流の最小点は  $0\text{V}$  ではない (図 2a の破線丸印)。言い換えると、電流は最後の  $0\text{V}$  でゼロにならない。これは Ag イオンと  $\text{ClO}_4^-$  イオンによる分極に起因すると考えられる。

上記のスイッチングモデルの妥当性を検証するために、同様の測定を Pt/SPE/Pt 素子および Ag/PEO/Pt 素子に対して行った。Pt/SPE/Pt 素子の結果を図 2b に示す。これらの素子では  $+4\text{V}$  を印加しても抵抗スイッチは観測されず、素子の浮遊容量に起因した電流だけが流れる。図 2 は、Ag/SPE/Pt 素子で観測された SET/RESET 動作が金属フィラメントの形成と溶解に起因することを示唆している。

作製した Ag/SPE/Pt 素子は  $10^2$  回以上の安定したスイッチ特性を示す。図 3 は真空中および大気中で得られた SET/RESET 電圧と ON/OFF 抵抗のスイッチ回数依存性を示す。真空中では SET 電圧が  $\sim +0.4\text{V}$ 、RESET 電圧が  $\sim -0.1\text{V}$  となり、ON および OFF 抵抗がそれぞれ  $1\text{k}\Omega$  と  $100\text{M}\Omega$  である。 $10^5$  程度の高い ON/OFF 抵抗比が得られる。一方、素子を大気に晒すと SET、RESET 電圧とも減少する。ON 抵抗はばらつきが大きくなるが、ON/OFF 抵抗比は依然として高い。大気中の SET 電圧の減少は、PEO の水分吸収による金属イオンの伝導度の増大によるものと考えられる。

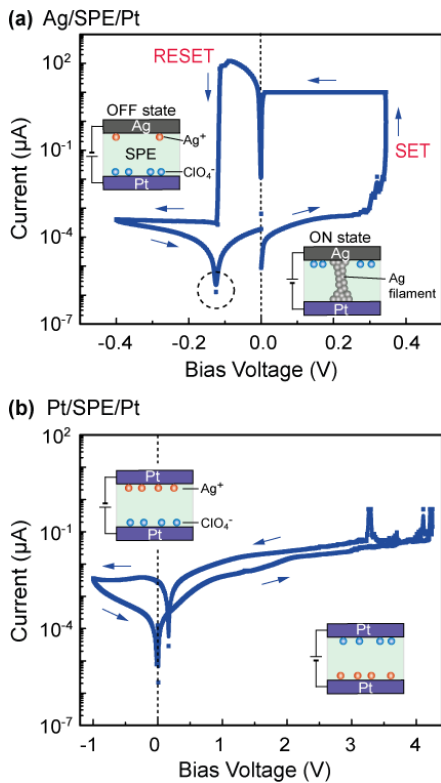


図 2 Ag/SPE/Pt 素子 (a) と Pt/SPE/Pt 素子 (b) の典型的な IV 特性

PEN 基板の曲げに対する Ag/SPE/Pt 素子のスイッチ特性の安定性を評価した。図 4a に示すように、PEN 基板を両側から押し込む距離と円弧近似により曲率を定義した。図 4b は、平坦な状態から曲率半径 15mm まで基板を曲げていったときの IV 特性である。SET および RESET 電圧とも 0.4~0.7V 程度のばらつきがあるものの、基板の曲げに対してスイッチ特性は安定であることがわかる。この結果は、高分子を用いた原子スイッチがフレ

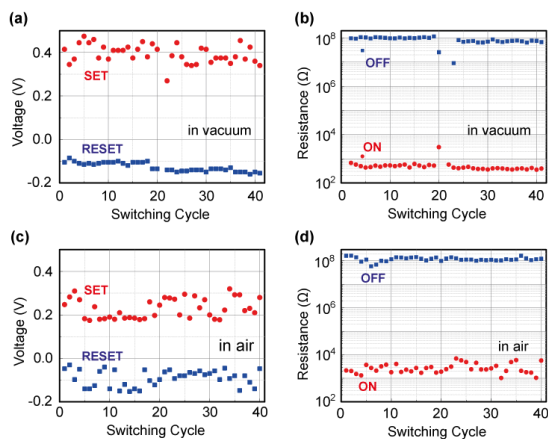


図 3 真空中 ((a), (b)) と大気中 ((c), (d)) における Ag/SPE/Pt 素子のスイッチ特性 (SET/RESET 電圧と ON/OFF 抵抗)

キシブルデバイスへ応用に有望であることを示唆する。

本研究では、分子量の大きい高分子電解質をインクジェット法によりプラスチック基板上に塗布する技術を開発し、MIM 型の単

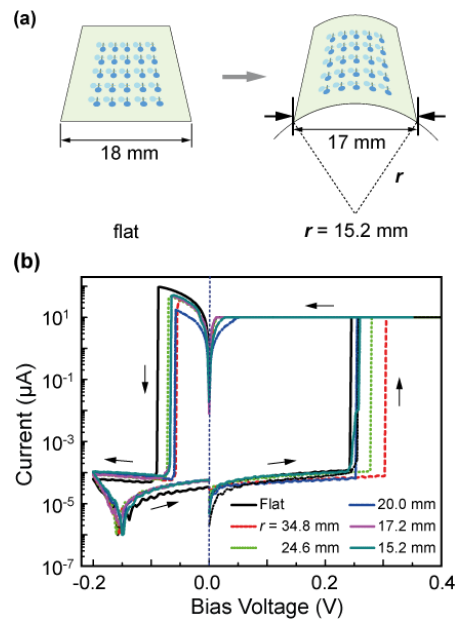


図 4 PEN 基板の曲げに対するスイッチ特性の安定性: (a) は曲率半径の定義

純な構造をもつ抵抗スイッチ素子を作製した。作製した素子は高い ON/OFF 抵抗比の安定なバイポーラ型スイッチ動作を示し、基板の曲げに対しても高い安定性を保持することがわかった。将来的には、金属電極もインクジェット法で塗布できれば、大気中で簡単に作製できる全印刷型原子スイッチ回路の実現が期待できる。現状では、高分子電解質の塗布にばらつきがあり、素子作製の収率も 50%程度である。より信頼性の高い素子を作製するために材料探索を含めた最適化が今後の課題となる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Flexible resistive switching memory using inkjet printing of a solid polymer electrolyte, S. R. Mohapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, AIP Advances 2 (2012) 022144 (査読有り) .
- ② Flexible polymer atomic switches using ink-jet printing technique, S. R. Mahapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, Mater. Res. Soc.

Symp. Proc. 1430 (2012) 1022 (査読有り) .

- ③ Atomic switch: Development of resistive switching memories based on nanoscale migration of cations in oxide thin films, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, Proceedings of the 23rd Symposium on Phase Change Optical Information Storage 23 (2011) 53-56 (査読無し) .

[学会発表] (計6件)

- ① Flexible atomic switches using a thin polymer electrolyte film, S. R. Mohapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日 (松山)
- ② Resistive switching memory based on metal ion transport in a thin polymer electrolyte film, S. R. Mohapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 2012 年 7 月 19 日 (仙台)
- ③ Flexible polymer atomic switches using ink-jet printing technique, S. R. Mohapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, 2012 MRS Spring Meeting, 2012 年 4 月 11 日 (サンフランシスコ)
- ④ Ink-jet printed atomic switches based on polymer electrolytes, S. R. Mohapatra, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K.

Terabe, and M. Aono, MANA International Symposium 2012, 2012 年 3 月 2 日 (つくば)

- ⑤ Gapless-type atomic switches using inorganic and organic thin layers, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, MANA International Symposium 2012, 2012 年 2 月 29 日 (つくば)
- ⑥ 抵抗変化メモリ (ReRAM) の現状と展望: 絶縁性ナノ薄膜型原子スイッチを中心として (招待講演), 鶴岡徹, 第 23 回相変化記録研究会シンポジウム, 2011 年 11 月 18 日 (熱海)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鶴岡 徹 (TSURUOKA TOHRU)  
独立行政法人物質・材料研究機構・  
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・  
MANA 研究者  
研究者番号: 20271992

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

Saumya R. Mohapatra  
独立行政法人物質・材料研究機構・  
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・  
NIMS 博士研究員