

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510099

研究課題名(和文) 光励起イオニクス現象を利用したナノスイッチの開発

研究課題名(英文) Development of nanoswitches based on photoexcited ionics phenomena

研究代表者

鶴岡 徹 (TSURUOKA TOHRU)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：20271992

研究成果の概要(和文)：ナノスケールの金属イオン伝導を利用した、抵抗スイッチング素子を開発した。酸化薄膜を用いた素子のスイッチ動作機構は、不均一核形成による金属架橋の構築と、ジュール熱に伴う熱化学的反応による架橋の溶解から成ることを見出した。提案した動作モデルの妥当性は、スイッチ動作の温度変化が古典的な核形成理論によって説明できる事実によって実証された。同様のスイッチ素子が、高分子電解質膜中の金属イオンの伝導を利用して実現された。さらに、光照射によるスイッチング現象もカルコゲナイドガラス膜を用いた素子において観測された。

研究成果の概要(英文)：We have developed resistive switching devices based on conduction of metal ions on a nanometer scale. It was found that the switching mechanism of devices using oxide thin films consists of the formation of a metal filament by inhomogeneous nucleation and its dissolution due to a thermochemical reaction assisted by Joule heating. The validity of the proposed operation model was demonstrated by the fact that the temperature variation of switching behavior can be explained in terms of classical nucleation theory. Similar switching devices were achieved using conduction of metal ions in polymer electrolyte films. Moreover, switching phenomena due to light irradiation were also observed for a device using chalcogenide glass films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：固体物性

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：ナノスイッチ、イオン伝導、ナノフォトイオニクス

## 1. 研究開始当初の背景

小型で高速・低消費電力の抵抗スイッチ素子は、次世代の高度情報化社会を実現するための高性能な情報記録や入出力インターフェースの重要な構成要素である。シリコンをベースにした半導体デバイスの微細化・集積

化は近い将来限界を迎えると言われており、その進展も鈍化することが予想される。このような限界を打破し、要求される性能をもったデバイスを構築するためには、新しい原理に基づいた素子開発のアプローチが求められている。

このような社会的ニーズに応える一つのアプローチとして、固体電気化学反応を利用してナノメートルオーダーのギャップ中に金属架橋を構築／消滅させることにより抵抗変化を起こす‘原子スイッチ’が注目されている。

## 2. 研究の目的

本研究は、単純な金属／絶縁体／金属の MIM 構造中に原子スイッチと同様の原理で抵抗変化を起こす‘接合型原子スイッチ’の開発とその動作機構の解明を目的とする。絶縁膜として可能性のある材料の探索も合わせて進める。さらに、光照射によって抵抗変化するナノスイッチの提案およびその動作実証を行う。

## 3. 研究の方法

素子は MIM 構造を基本とした、クロスポイント型接合で作製した。すべての層を真空蒸着ないし RF スパッタ法によりシリカ膜付きシリコン基板ないし合成石英基板上に形成した。

作製した素子の特性は、温度可変型の真空プローバと半導体評価装置を用いて、電流-電圧 (I-V)、電流-時間 (I-t)、抵抗-温度等の各種の測定を行った。絶縁膜の低い電気伝導とイオン輸率を精密に評価するために、加熱機構を有した真空セルを自作し、インピーダンスアナライザを用いて測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化物原子スイッチの動作機構解明

近年、シリコンの LSI プロセスとの適合性の観点から、酸化物を用いた原子スイッチ型メモリー素子の開発が活発に進められている。しかし、その抵抗スイッチの動作機構は解明されていなかった。本研究では、 $Ta_2O_5$  をモデル材料として、そのスイッチ動作機構を詳細に調べた。

図 1 (a) は  $Cu/Ta_2O_5/Pt$  素子の I-V 特性を示す。 $Cu$  電極に対して 4~6V の正バイアス印加で高抵抗 (OFF) 状態から低抵抗 (ON) 状態に SET され、-2V 程度の負バイアス印加で ON 状態から OFF 状態に RESET された (青い線)。電圧走査を繰り返していくと、SET および RESET 電圧は減少し、やがてほぼ一定になり安定なスイッチ動作を示した (赤い線)。一方、図 1 (b) に示したように、 $Pt/Ta_2O_5/Pt$  素子は 5V 以上の高いバイアス電圧で低抵抗化した後、スイッチ動作は見せなかった。この低抵抗化は、アモルファス酸化膜に特有な絶縁破壊に対応しており、 $Cu$  電極を用いたときに観測されるスイッチ動作は酸化物薄膜自体の酸化還元反応によるものではないことがわかる。最初の電圧走査における SET 動作は、フォーミング過程に対応する。そこで、

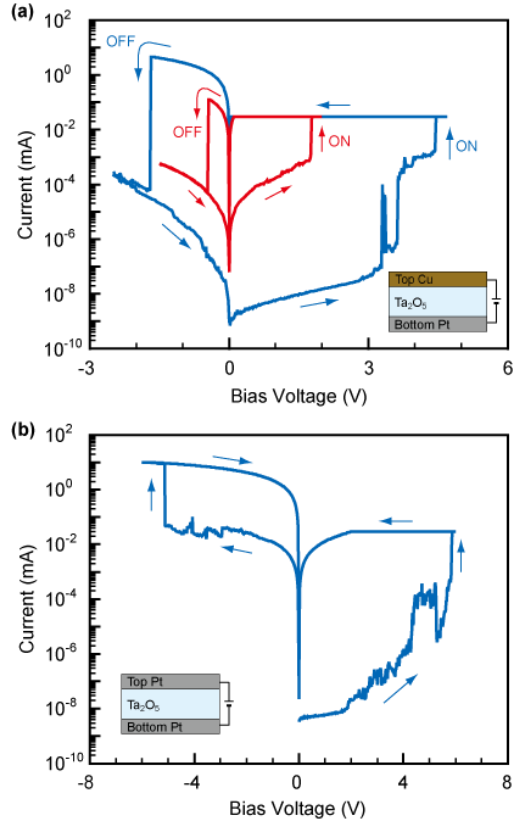


図 1  $Cu/Ta_2O_5/Pt$  および  $Pt/Ta_2O_5/Pt$  素子の I-V 特性

フォーミング時間を一定のバイアス電圧の関数として計測した。その結果、 $Cu/Ta_2O_5/Pt$  素子の  $Cu$  電極に正バイアスしたときのみ、2V 以下 SET され、それ以外は 5V 以上の電圧が必要であった。図 2 は、 $Cu/Ta_2O_5/Pt$  素子の I-t 特性を異なるバイアス電圧に対してプロットした。一定バイアスを印加すると、素子電流は徐々に減少に一定になり、突然 ON 状態へ遷移しフォーミングすることがわかる。このフォーミング時間はバイアス電圧に対してほぼ指数的に短くなる。この電流の振る舞いから、フォーミングおよび SET 動作は、 $Cu$  イオンの伝導が  $Pt$  電極付近の過飽和状態を引き起こし、 $Cu$  の不均一核形成と成長によ

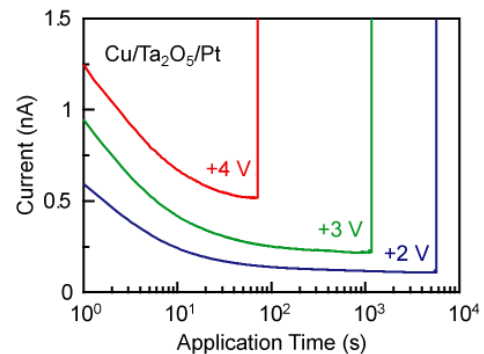


図 2  $Cu/Ta_2O_5/Pt$  素子の I-t 特性

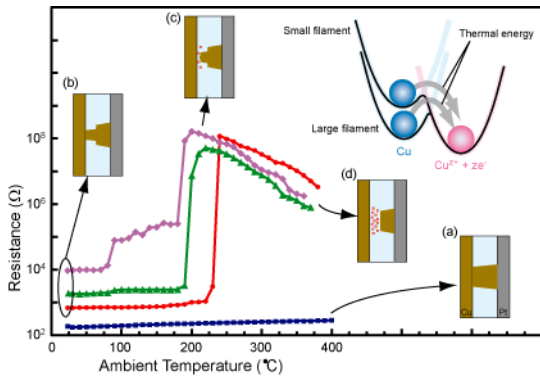


図 3 ON 状態の温度安定性

り電極間に金属架橋が構築されることに  
対応すると結論した。

次に、RESET 動作機構を明らかにするた  
めに ON 状態の温度安定性を調べた。結果を  
図 3 に示す。異なる ON 抵抗の素子を用  
意し、昇温しながら ON 抵抗の変化を測  
定した。ON 抵抗の大きさは構築された金  
属架橋の太さを反映している。図 3(a) は  
ON 抵抗が 200 Ω 程度の素子に対する結  
果で、金属架橋が比較的太い素子に対応す  
る。この場合、ON 状態は 400°C での安  
定であった。一方、細い金属架橋に対応す  
る高い ON 抵抗の場合（図 5(b)～(c)）  
は、200°C 付近で高い抵抗状態に急峻に  
遷移した。この遷移温度は ON 抵抗が高い  
ほど低くなる。これらの結果から、金属架  
橋の Cu 原子はバルクの融点よりもかなり  
低い温度でイオン化し、イオン濃度勾配に  
よる拡散で架橋が急峻に切断されることが  
わかった。

以上の結果から、スイッチ動作機構の詳  
細は、図 5 に描かれたようになると考えら  
れる。フォーミングおよび SET 動作は Cu  
イオンの伝導に伴う核形成・成長による金  
属架橋の構築に対応する（図 5(a)～(d)）。  
RESET 動作は架橋の流れる電流によるジュ  
ール熱でイオン化し、そのイオン濃度勾配  
と印加された電界による Cu イオンの拡散  
で架橋が溶解することに起因する（図 5(e)  
～(h)）。フォーミン

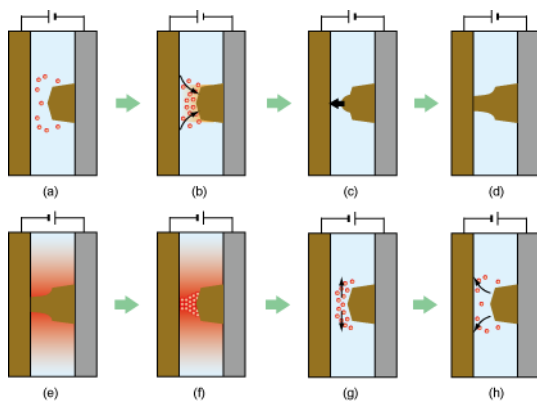


図 4 酸化物原子スイッチの動作機構モデル

グ後の ON 抵抗は 100 Ω 程度であるが、ス  
イッチ動作を繰り返すと数 kΩ 程度で安定  
になる。このことから、金属架橋の構築と  
溶解は酸化物の膜厚よりも短い空間で起  
こっていると予想される。

提案したスイッチ動作機構に依れば、SET  
および RESET 動作は温度に依存するはず  
である。モデルの妥当性を実証するために、  
スイッチ動作の温度変化を調べた。結果を  
図 5 に示す。SET、RESET 電圧ともに温  
度の上昇とともに低くなる。SET 電圧の減  
少は、核形成に必要な過飽和度の減少と Cu  
イオンの移動速度の増大によって説明でき  
る。

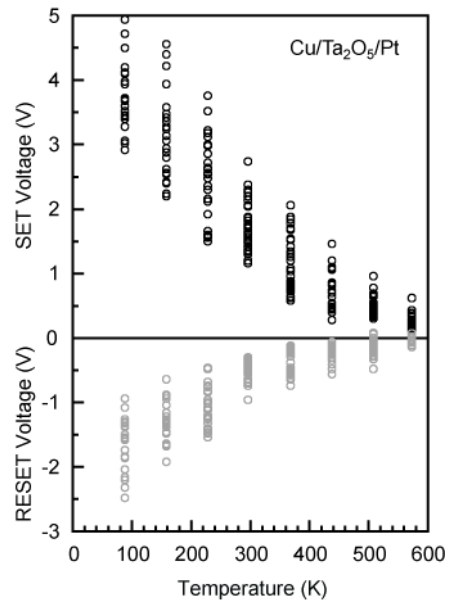


図 5 SET および RESET 電圧の温度依存性

過飽和度の減少は、古典的な核形成理論に  
基づいた核生成速度から見積もられる。図  
6(a) は ON 抵抗の温度依存性を示す。ON  
抵抗は温度の上昇とともに増大する。すな  
わち、高い温度では細い金属架橋が構築  
することを示唆する。これは測定条件から  
予測される変化とは反対である。I-V 測  
定では、ON 電流を抑えるために半導体評  
価装置の電流規制機能

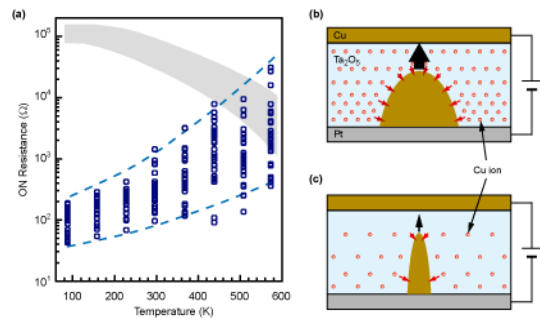


図 6 ON 抵抗の温度変化 (a) と低温 (b) およ  
び高温 (c) での Cu 核の成長の様子

(30 $\mu$ A)を設定している。したがって、この規制値と SET 電圧で決まる理想的な ON 抵抗は温度の上昇とともに下がるはずである (図 6(a)のグレーで示した抵抗値範囲)。この違いは Cu 核の成長速度の温度変化によって説明できる。低温では核形成に必要な過飽和度が高く、析出した Cu 核は周囲の Cu イオンを取り込みながら非常に速い速度で成長する。その結果、半導体評価装置の電流規制機能の応答時間よりも速く太い金属架橋を構築してしまい、低い ON 抵抗をもたらす (図 6(b))。一方、高温では低い過飽和度で核形成が起こるため、析出した Cu 核の成長速度は遅くなり電流規制によって細い架橋が構築される。このように、核形成理論は ON 抵抗の温度変化も定性的に良く説明する。

RESET 動作の描像を掴むために、熱伝導理論に基づいて、実際に測定された ON 抵抗と RESET 電圧を用いて RESET 時の温度上昇を見積もった。結果を図 7 に示す。88K では太い架橋が構築されるため大きな電流が流れ、そのジュール熱によって架橋の温度は約 1000°C 程度上昇することがわかる。周囲の温度が上昇すると、この RESET 時の温度上昇は徐々に減少する。600K では、電流による温度上昇はほとんどなく、細い架橋は周囲の高い温度だけで簡単に溶解する。この温度に対する金属架橋の熱的安定性は、RESET 動作機構を良く説明する。以上のように、スイッチ動作の温度変化は提案した動作機構モデルの妥当性を示唆する。

本研究で提案した動作機構は、他の酸化物薄膜を用いたスイッチ素子に対しても適用できると考えられる。

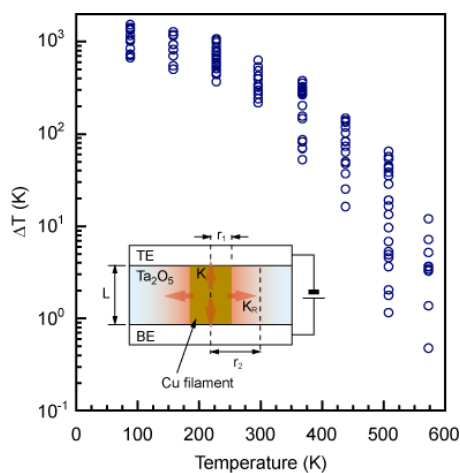


図 7 RESET 時の金属架橋の温度上昇の見積もり

(2) 高分子を用いた原子スイッチの開発  
一連の酸化物原子スイッチの研究から、これまで無機材料で実現されてきた原子スイッチを有機材料でできないかと考えた。そこ

で、リチウムポリマー電池の母体材料としても使われるポリエチレンオキシド (PEO) に過塩素酸銀 ( $\text{AgClO}_4$ ) を溶解させた高分子電解質膜を用いて MIM 構造を作製し、その I-V 特性を評価した。典型的な結果を図 8 に示す。

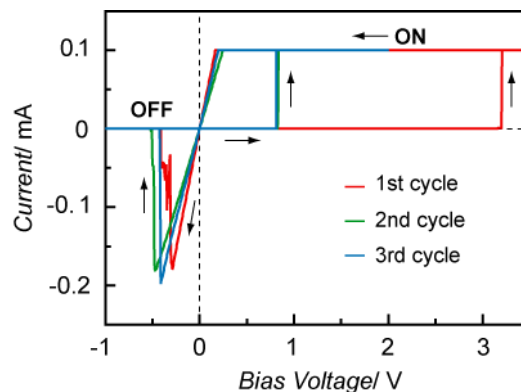


図 8 Ag/PEO+ $\text{AgClO}_4$ /Pt 素子の I-V 特性

電解質膜はドロップキャストにより下部電極上に塗布し、真空中で 110°C 12 時間の乾燥処理を行った。素子は Ag 電極に対する正バイアスで SET され、負バイアスで RESET された。その後スイッチ動作を繰り返すと、SET 電圧は減少し一定になった。SET および RESET 電圧は、図 9 に示すように、銀塩 ( $\text{AgClO}_4$ ) に強く依存することを見出した。銀塩を含まない純粋な PEO 膜では、スイッチ動作は観測されなかった。銀塩を入れるとバイポーラ型のスイッチ動作が観測され、塩濃度の増大とともに SET 電圧は大きくなり、RESET 電圧は

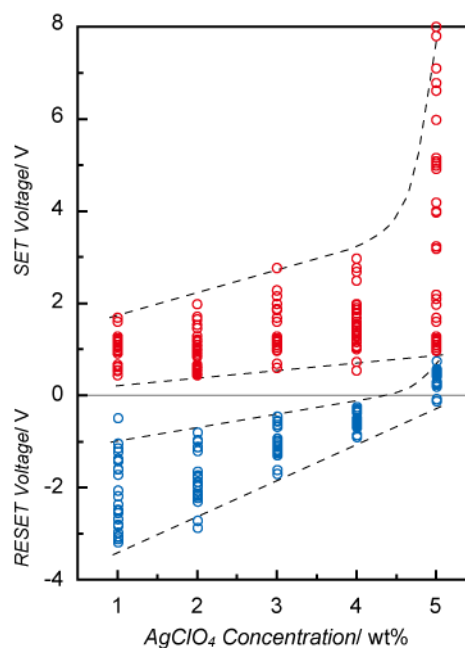


図 9 SET および RESET 電圧の銀塩濃度依存性

小さくなる。銀塩が5%になると、素子は負バイアス無しでも RESET される、揮発性スイッチ動作を示す。さらに、6%以上ではスイッチ動作そのものを示さなくなる。これは塩濃度によってスイッチ動作を制御できることを意味する。

観測された抵抗スイッチの起源を探るために、高分子電解質膜の伝導特性を調べた。PEO 膜の電気伝導度は  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$  であり、電子伝導に起因する。銀塩は PEO 内に導入されると、Ag イオンと  $\text{ClO}_4$  イオンに解離する。その結果、イオン伝導性が発現し電気伝導度は  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  台まで増大する。塩濃度の増大に伴い Ag イオンの輸率も増大するが、2%で最大となりその後急激に減少する。これはイオンペアなどの高次のイオン複合体の形成ないしは高分子母体の還元反応による銀クラスターの形成によって、自由に移動できる Ag イオンの数が減少するためと考えられる。サイクリックボルタンメトリーの結果は Pt 電極界面での Ag の析出・再溶解反応を示し、SET 動作が金属架橋の構築、RESET 動作が架橋の溶解に起因することがわかった。

以上の結果から、図 10 に示すようなスイッチ動作を推論した。Ag 電極に正のバイアス電圧が印加されると、PEO 膜内の Ag イオンと  $\text{ClO}_4$  イオンは、それぞれ Pt, Ag 電極側へ移動する。それと並行して、陽極界面で酸化された Ag イオンも PEO 膜中に注入される (図 10(a))。Pt 電極上に蓄積された Ag イオンが負バイアスが印加されると、架橋表面の溶

析出し、Ag 電極との間に金属架橋が構築され、素子は SET される (図 10(b))。この ON 状態解反応により最も細い部分が切断され、RESET される (図 10(c))。その後、正負の電圧走査によりスイッチ動作をする。塩濃度が高くなると、複合体や銀クラスターの形成により自由な Ag イオンが少なくなる。加えて、Ag 電極上に  $\text{ClO}_4$  イオンが蓄積し、高抵抗層が形成される。この高抵抗層は Ag イオンの注入を阻害し、その結果、金属架橋の構築は著しく困難になる。これが、高い塩濃度でのスイッチ動作不良の原因と考えられ、カチオン (Ag イオン) とアニオン ( $\text{ClO}_4$  イオン) が同時に存在する高分子電解質特有の問題である。電解質膜のイオン伝導度は、膜の作製方法にも強く依存しており、スイッチ特性の向上には更なる研究が必要である。

素子は  $1\mu\text{s}$  以下の速いスイッチ速度と 1 週間以上の ON/OFF 保持耐性を示し、スイッチングメモリーとして優れた特性を有することを示した。現在、最適な材料の探索と、高分子材料の柔軟性を活用したフレキシブルスイッチ素子への応用を進めている。

### (3) 光励起型原子スイッチの開発

通常、電界により抵抗変化を誘起する原子スイッチ動作を光で実現することは、高速な光スイッチやセンサーに応用する上で重要な技術となる。本研究では、光照射で局所的な金属架橋の構築・溶解を制御する手法の探索を行った。

様々な材料系を探索した結果、カルコゲナイドガラスの一種である GeS が最も良い特性を示した。この材料は光照射によって Ag がフォトドープ (インターカレーション) されることが良く知られている。まず、Pt/GeS/Ag 素子を作製し、その I-V 特性を調べた。素子が  $\pm 200\text{mV}$  程度のバイアス電圧でバイポーラ型の抵抗スイッチ動作することを確認した。このスイッチは、Ag イオンの伝導に伴う、金属架橋の構築と溶解に起因する。次に、上部電極を ITO 膜に替えた ITO/GeS/Ag 素子を作製した。バイアス印加によるスイッチ動作の確認後、OFF 状態の素子に波長  $514.5\text{nm}$  の Ar イオンレーザーを照射したところ、素子が ON 状態に SET されることを見出した。この ON 状態は負バイアスで RESET された。照射するレーザー光の波長を  $632.8\text{nm}$  にすると、素子は SET されなかった。光吸収測定から GeS 膜のバンドギャップエネルギーは約  $2.5\text{eV}$  と見積もられ、 $632.8\text{nm}$  のレーザー光では GeS を光励起することはできないことがわかる。この結果から、光照射によって GeS に励起された電子-正孔対が電荷分離されることにより Ag イオンが伝導し、金属架橋を構築したと考えられる。現在、素子構造や成膜条件をパラメータとして、スイッチ動作の最適化を

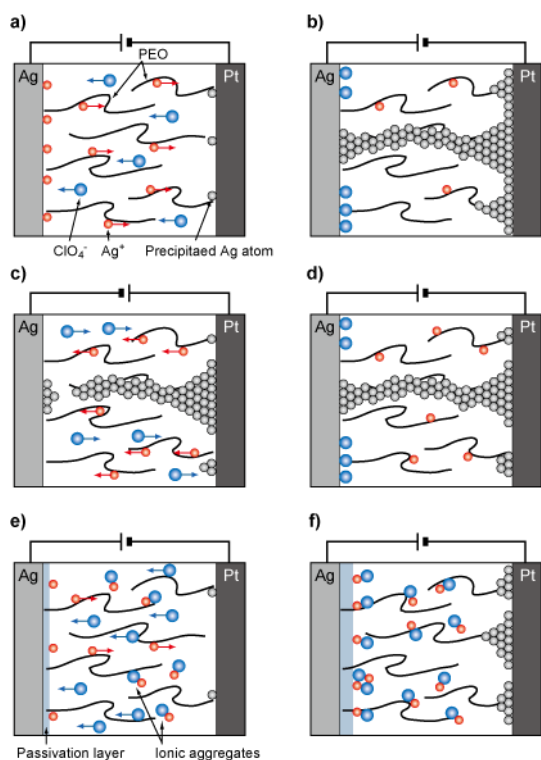


図 10 高分子原子スイッチの動作機構モデル

行っている。

#### 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4件)

- ① A polymer-electrolyte-based atomic switch, S. Wu, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, J. P. Hill, K. Ariga, and M. Aono, Adv. Func. Mater. 査読有 **21**, 2011, 93-99
- ② Temperature effects on the switching kinetics of a Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, Nanotechnology 査読有 **22**, 2011, 254013
- ③ Forming and switching mechanisms of a cation-migration-based oxide resistive memory, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, Nanotechnology 査読有 **21**, 2010, 425205
- ④ Development of polymer electrolytes based resistive switch, S. Wu, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, J. P. Hill, K. Ariga, and M. Aono, Proc. of SPIE 査読無 **7493**, 2009, 749364

[学会発表] (計7件)

- ① 高分子電解質膜を用いた接合型原子スイッチ, 鶴岡徹他, 第58回春季応用物理学会学術講演会, 2011年3月24日(厚木市)
- ② Resistive switching memory based on solid polymer electrolytes, T. Tsuruoka et al., 2010 MRS Spring Meeting, 2010年4月7日(USA)
- ③ Switching mechanism of Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based nonvolatile resistive memory, T. Tsuruoka et al., 2010 MRS Spring Meeting, 2010年4月6日(USA)
- ④ Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 構造におけるスイッチ動作

の温度依存性, 鶴岡徹他, 第57回春季応用物理学会学術講演会, 2010年3月19日(平塚市)

- ⑤ Resistive switching memories based on silver-ion-conductive polymer electrolytes, S. Wu *et al.*, 36th Northeast Regional Meeting, 2009年10月8日(USA)
- ⑥ Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Metal 構想のスイッチング動作機構, 鶴岡徹他, 第70回秋季応用物理学会学術講演会, 2009年9月8日(富山市)
- ⑦ Development of polymer electrolytes based resistive switch, S. Wu *et al.*, International Conference on Smart Materials and Nanotechnology, 2009年7月9日(China)

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: スイッチング素子及びスイッチングアレイ

発明者: 鶴岡徹, 他5名

権利者: 鶴岡徹, 他5名

種類: 特許

番号: 特願2010-242874

出願年月日: 22年10月29日

国内外の別: 国内

#### 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

なし