

## X線吸収分光法を用いたイオン伝導型固体電解質スイッチの解析 XAS analysis on an ionic conductive switch with solid electrolyte

今井 英人, 伴野 直樹, 宮崎 孝, 藤枝 信次  
Hideto Imai, Naoki Banno, Takashi Miyazaki, Shinji Fujieda

日本電気 (株) グリーンイノベーション研究所  
Green Innovation Research Laboratories, NEC Corporation

Cu をイオン源、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を固体電解質とするイオン伝導型固体電解質スイッチの抵抗保持特性を決定する要因を明らかにするため、異なる成膜プロセスを経た固体電解質中の Cu イオンの局所構造・電子状態を X 線吸収分光法を用いて調べた。成膜プロセスの違いにより、Cu の拡散状態に差異があることが明らかになった。

キーワード： イオン伝導型固体電解質スイッチ、X 線吸収分光法

### 背景と研究目的：

半導体不揮発メモリの更なる高集積化を目的に、従来のフラッシュメモリを代表とする電荷蓄積型に替わる抵抗変化型のデバイスの研究開発が進められている。また、回路設計の柔軟性に利点があり近年活用の増大しつつあるプログラマブル・ロジック LSI では、揮発性で面積の大きい SRAM に替わる不揮発性で微細なスイッチの導入が望まれている。Cu などの固体電解質への溶解・析出過程を利用した固体電解質を用いたイオン伝導型素子（スイッチ・メモリ）は、これらの将来デバイスの要請に答える高いポテンシャルを持つことから、ITRS（国際半導体技術ロードマップ）の ERD（新探索デバイス）にも含められ、開発の促進が期待されている。この中で、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（固体電解質）と Cu（イオン源）を組み合わせたイオン伝導型固体電解質スイッチは、オン・オフ状態の保持特性に優れることで注目を集めている。しかし、本格的な実用化には、Cu の溶解・析出の繰り返しに対する性能保持特性などの信頼性を確立する必要がある。そのひとつの対策として固体電解質に添加物を添加して安定化を実現する方法が検討されている。

本課題では、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（固体電解質）を Cu（イオン源）と Pt の二つの電極で挟んだ 2 端子構造を持ち、正/負電圧の印加により Cu の微細フィラメントが Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中に生成/解消されることで大きな抵抗変化（スイッチオン・オフ）を示すイオン伝導型固体電解質スイッチについて、成膜プロセスと Cu の拡散性の関連を X 線吸収分光法を用いて解析した。

### 実験：

Si 基板上に Pt 下部電極、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体電解質層、Cu 上部電極を順に形成したのち、アニール処理により Cu イオンを固体電解質層中へ拡散させたサンプルを準備し、固体電解質中に拡散した Cu の局所構造を X 線吸収分光法により調べた[1]。固体電解質を安定化させる役割をもつ添加物と成膜条件を複数設定し、その影響を調べた。X 線吸収分光法の測定は、SPring-8 BL14B2 において、蛍光法、および転換電子収量法を用いて実施した。

### 結果および考察：

Fig.1 に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体電解質中に拡散した Cu の Cu-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換を示す。添加物の含有量の異なるサンプル（Sample 1, 2）に対して、成膜プロセスを 2 水準（A, B）変化させたもの 4 種類の結果を示している。Sample1 と Sample2 では、固体電解質中の添加剤の含有量が異なる。今回実施したプロセスのもとではほぼ同じ動径分布関数となる。逆に、成膜プロセス条件（A および B）を変えることによって、添加物の含有量によらず、Cu-O の配位数が多くなる現象が確認された。この結果は、添加剤の効果よりもプロセスの効果が大きいことを示している。現在、詳細な解析を進めている。

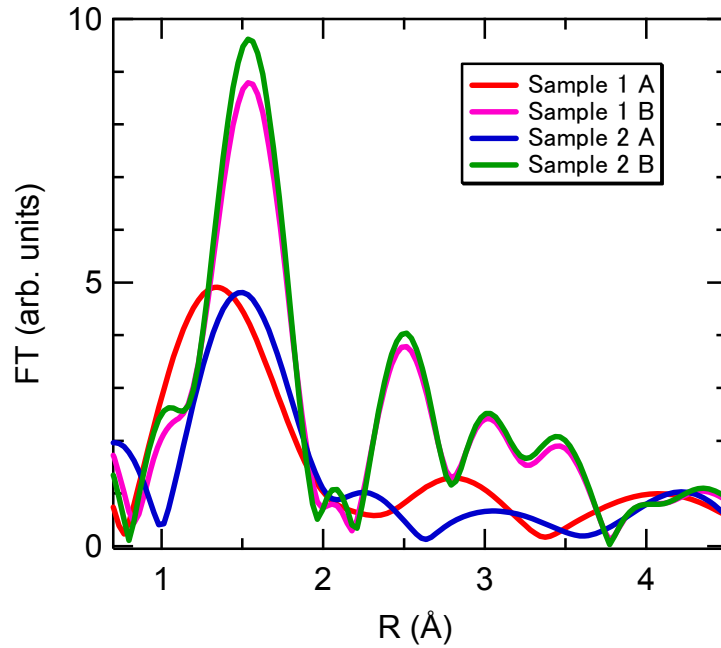


Fig.1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体電解質中に拡散した Cu の Cu-K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換。Sample 1 と 2 は安定化剤の含有量が異なり、A と B はプロセス条件の違いを表す。

**今後の課題：**

X線吸収分光法を用いることにより、固体電解質の成膜プロセスに依存して Cu の拡散性に差異が生じることを明らかにした。今後、固体電解質中の Cu の状態や固体電解質そのものの構造変化を明らかにすることによりプロセス条件と Cu 拡散性の関連を把握し、その上でスイッチング特性、オンオフ状態保持特性改善に向けた情報を抽出する計画である。

**参考文献：**

[1] N. Banno, T. Sakamoto, N. Iguchi, M. Matsumoto, H. Imai, T. Ichihashi, S. Fujieda, K. Tanaka, S. Watanabe, S. Yamaguchi, T. Hasegawa, and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **96** 113507, (2010).