

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^a, 宮崎 孝^a
Hideto Imai^a, Takashi Miyazaki^a

^a日本電気株式会社 グリーンイノベーション研究所
^aGreen Innovation Research Labs, NEC Corporation

Cu をイオン源、Ta₂O₅ 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 Ta 周りの局所構造・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、固体電解質の構造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、Ta₂O₅（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・電極界面に遷移金属酸化物のバリア層を形成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、Ta₂O₅（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Ta₂O₅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、Ta₂O₅ 固体電解質層、遷移金属層、Cu 上部電極を順に形成したのち、適度な温度でアニール処理をすることにより遷移金属酸化物層を形成した。固体電解質中の Ta の局所構造を X 線吸収分光法により調べた[1-3]。遷移金属層の厚みを複数設定し、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：

図 1 に遷移金属層を 2nm および 3nm 形成した後、アニールにより酸化物層を形成した素子の Ta₂O₅ 固体電解質中の Ta まわりの動径分布関数を示す。2nm の厚さのバリア層を持つ素子の電解質中の方が、Ta-O の配位数が少なく、過剰酸素が少ないことを示すと同時に、バリア層の導入により固体電解質中の過剰酸素濃度を制御できることを示している。熱処理時に Cu の侵入を助ける効果があるため、素子の性能を低下させることになるため、素子性能としては、過剰酸素が少ないほうが望ましい。より過剰酸素を減少させる材料や素子構造を検討する必要がある。

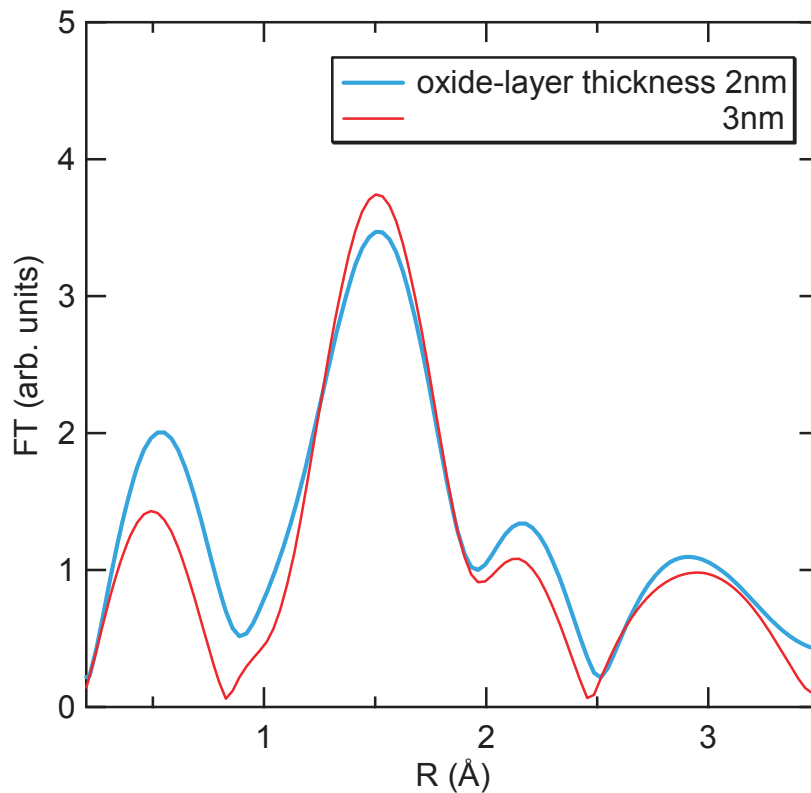


図 1. 遷移金属酸化物バリア層を追加した固体電解質膜中タンタルの動径分布関数

今後の課題：

X線吸収分光法を用いることにより、固体電解質中・Cu電極界面に導入された遷移金属酸化物層の厚さを変えることにより、素子の安定性を向上させるメカニズムを明らかにすることができた。今後、バリア層の厚さや材料を最適化することにより更なる性能向上を目指す計画である。

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).
- [2]平成 21 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2009B), 2009B1826.
- [3]平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書(2010A), 2010A1739.