

## 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<sup>a</sup>, 松本 匡史<sup>a</sup>, 宮崎 孝<sup>a</sup>  
Hideto Imai<sup>a</sup>, Masashi Matsumoto<sup>a</sup>, Takashi Miyazaki<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 日本電気株式会社 グリーンイノベーション研究所,  
<sup>a</sup> Green Innovation Research Labs, 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て作成した素子の固体電解質中に溶け込んだ 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、溶け込んだ Cu イオンの価数や局所構造に明確な差が認められ、これがブリッジのフォーミング特性と関連があると考えられる。

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。

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、オン状態に対応するフォーミングの容易さと製膜プロセスの関連を調べることを目的として、固体電解質中に溶け込んだ Cu の局所構造や電子状態を 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、適度な温度で酸素を含む雰囲気と窒素を主成分とする不活性雰囲気中でアニール処理をすることにより上部電極の Cu の一部を Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体電解質中へ拡散させ、遷移金属酸化物層を形成した。固体電解質中に溶け込んだ Cu イオンの電子状態と局所構造を X 線吸収分光法により調べた[1-3]。X 線吸収分光法の測定は、SPring-8 BL14B2 において、Cu-K 吸収端で転換電子収量法 XAFS を用いて実施した。

### 結果および考察：

図 1 は Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体電解質中に溶け込んだ Cu の XANES スペクトルを示す。酸素を含む雰囲気中でアニールしたものと窒素を主成分とする不活性ガス雰囲気中でアニールしたものでは、明確に差がみられる。酸素中でアニールしたものは、CuO とほぼ同じ吸収端エネルギーを持ち、2 価(Cu<sup>2+</sup>)の状態にあると考えられる。一方、不活性ガス中でアニールしたものは、Cu<sub>2</sub>O に近く、1 価(Cu<sup>+</sup>)の状態にあると考えられる。この傾向は、EXAFS 解析でも確認できる（図 2）。酸素を含む雰囲気中でアニールしたものは、CuO に近い局所構造を持ち、不活性雰囲気中でアニールしたものは、Cu<sub>2</sub>O に近い構造を持っていることが明らかになった。

素子のオン状態を実現するためには、固体電解質中の Cu のイオン伝導度が大きいことが望ましいため、Cu<sup>+</sup>の状態が実現する、酸素を含まないプロセスが有効であると考えられる。

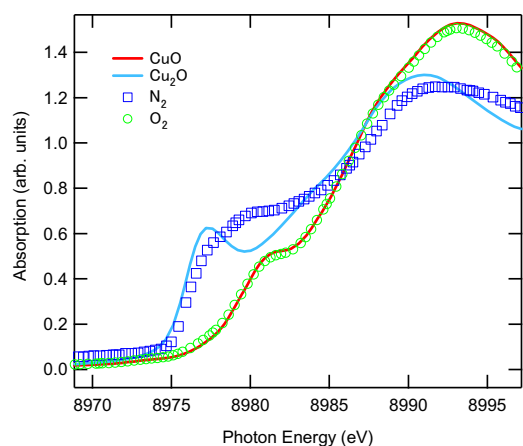


図 1. 不活性ガスまたは酸素雰囲気中で処理した固体電解質膜中 Cu の XANES スペクトル関数

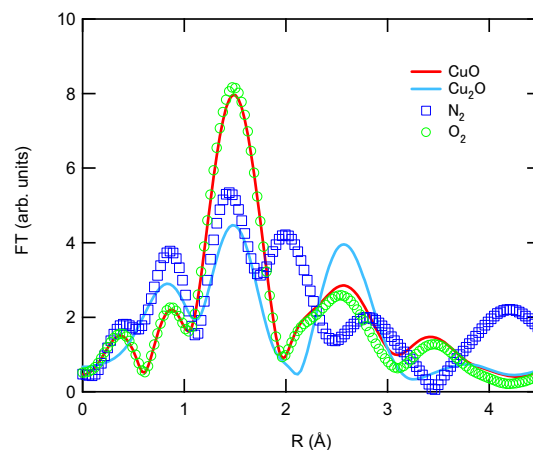


図 2. 不活性ガスまたは酸素雰囲気中で処理した固体電解質膜中 Cu の動径分布関数

#### 今後の課題：

X 線吸収分光法を用いることにより、固体電解質中の Cu のイオン化状態に、製膜雰囲気が大きく影響していることを明らかにすることができた。今後、素子特性との突き合わせを行い、最適となる製膜プロセス条件と Cu の拡散層構造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.