

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出  
に資する革新材料・プロセス研究」  
研究課題「3端子型原子移動不揮発性デバイス「ア  
トムトランジスター」の開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年 3月

研究代表者：長谷川 剛  
( (独)物質・材料研究機構 国際ナノア  
ーキテクニクス研究拠点、主任研究  
者)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

ゲート電極から金属原子（イオン）を供給し、ソース・ドレイン電極間をショートさせることで動作する3端子型不揮発性デバイス「アトムトランジスタ」を開発する。本プロジェクトを開始する時点で予備的な実験結果が得られていたn型動作（正のゲート電圧印加でオン動作）では、1）動作電圧0.5V以下、オンオフ比8桁以上、スイッチング時間1ナノ秒以下などの動作特性の実現（長谷川Gr）、2）金属原子（イオン）の酸化・還元とその拡散、ならびに伝導経路の微視的構造の解明（山口Gr（実験）、渡邊Gr（理論））に関する研究を実施した。また、将来的なCMOS代替を目指す上で必要な、3）p型動作（負のゲート電圧印加でオン動作）をする3端子型素子の開発に、全Grで取り組んだ。

n型動作では、イオン拡散層（ $Ta_2O_5$ ）の薄膜化によるゲート電圧の低減、ならびに、ソース電極とドレイン電極間隔の縮小化（絶縁用 $SiO_2$ 膜の薄膜化）によるソース・ドレイン電極間の短絡に必要な金属核サイズの微小化を図ることで、プロジェクト開始時で2V以上であった動作電圧の低減を目指した。加えて、本プロジェクトにおいて酸化タンタル膜中には水が解離して吸着したOH基やプロトンが安定に存在しており、それらの存在によって金属原子の酸化・還元や拡散が容易になることが判明した。この知見を基に、OH基やプロトンを取り込みやすい膜密度の小さい酸化タンタル膜を用いた素子の試作を進めた結果、前述の対策と併せて、ゲート電極材料に銀を用いた素子で、動作電圧0.3V以下、オンオフ比5桁での不揮発性の連続動作を実現した。

なお、ゲート電極材料に銅を用いた素子でも0.3Vでの不揮発性のオン動作を実現したが、-1.5Vのオフ電圧を要した。プロセス開発では、当初、集束イオンビーム（FIB）を用いた側壁ゲート構造作製を行っていたが、集積化に適したドライエッチングによる素子作製手法の確立を行い、上記動作の実現に繋げた。

スイッチング現象の実験的解明（山口Gr）では、電圧印加下でのXPS測定手法の開発を行い、ゲート電極/酸化タンタル界面における金属原子の酸化・還元反応のその場観察を実現した。その結果、上述のプロトン依存性に加えて、ゲート電極からの金属イオン供給に必要な電圧が銅イオンを用いる場合には0.2V程度であることを見いだした。これは0.2Vまでなら動作電圧を下げられることを意味しており、銅をゲート電極材料に用いた場合に観測された最小動作電圧（0.3V）とも一致している。

理論的解明（渡邊Gr）では、結晶に加えてアモルファスの酸化タンタルにも適用可能な第一原理計算プログラムの開発を行い、数原子幅のサイズでも金属フィラメントが十分な伝導度を有すること、前述のOH基の存在がイオン拡散の障壁を下げることなどを明らかにした。また、酸素空孔制御型素子の開発では、酸素空孔の移動によって還元されたタンタル原子が伝導経路を構成すること、酸素比率が低いほど酸素イオンの移動が容易になることなどを明らかにし、素子作製プロセスへの開発指針を示した。

このほか、伝導経路（金属フィラメント）の微視的構造の電子顕微鏡観察、ゲート電圧に依存した伝導領域形成と消滅の原子間力顕微鏡観察など、動作メカニズムの検証に関する実験を行った（長谷川Gr）。

p型動作をする3端子型素子の開発では、酸素イオンの移動制御による動作の実現を目指した。上述の理論的予測を基に、酸素比率の低いアモルファス酸化タンタル膜を用いて素子作製を行った。その結果、-20V以上のゲート電圧を用いた場合に、オンオフ動作（オンオフ比：2桁）が観測されたが、繰り返しは数回止まりであった。p型動作では、チャンネル領域における酸素イオンが増えることでオン状態を実現する。酸素イオンを過剰にするには大電圧が必要となることに加えて、不可逆的な構造変化が起こってしまっていることが想像された。このため、酸素イオンが比較的移動し易い材料をイオン拡散材料に用いた素子作製も進めたが、動作実証にまでは至らなかった。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. 原子移動制御型3端子素子動作の実証

概要:

イオン拡散材料として酸化タンタルを、ゲート電極材料として銀、銅を用いた素子で、ゲート電圧領域に依存した揮発性(2V以下)・不揮発性(2V以上)の選択動作が可能であることを見いだした。動作電圧が大きいものの、いずれの動作でも、低リーク電流( $3 \times 10^{-5}$  pA/nm<sup>2</sup>)で高オンオフ比( $10^6 \sim 10^8$ )であった(原著論文2、同論文で応用物理学会論文賞を受賞)。その後、素子構造とプロセスの最適化を進めた結果、低リーク電流、高オンオフ比を維持した上で、0.5V以下での不揮発性の繰り返し動作に成功した(論文執筆中)。

### 2. 電圧印加下での XPS 測定の実現

概要:

XPS測定可能な上部薄膜電極を有する素子構造の開発により、電圧印加下でのXPS測定を実現した。同測定手法により、上部電極/イオン拡散層(酸化タンタル)界面における酸化・還元反応のその場XPS測定を実施した結果、電圧印加に伴ってタンタル原子の酸化・還元状態が変化する様子が観測された。その際、酸化過程に不連続性が観測されたが、プロトンを添加した酸化タンタルを用いると、スムーズに酸化反応が起こることが分かった。これらは、その場XPS測定を行うことで初めて分かる知見であり、論文発表を行った。(原著論文5)

### 3. アモルファス材料における電子状態・イオン拡散経路の第一原理計算の実現

概要:

アモルファス材料に適用可能な第一原理計算プログラムの開発を行い、金属イオンの拡散過程や伝導経路の微視的構造の解明(原著論文15)を可能にした。金属イオンの拡散過程では、酸化タンタルの粒界にある OH 基がイオン拡散の活性化障壁を劇的に下げることを見いだした。また、伝導経路の微視的構造の解明では、酸素空孔制御型素子における伝導経路が、従来信じられていた酸素空孔鎖ではなく、還元されたタンタル原子によって構成されていることを初めて明らかにした(原著論文 16)。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. 抵抗変化素子(2端子素子)のオンオフ比向上(2桁→5桁)の実現

概要:

酸素空孔を制御する抵抗変化素子(2端子)は次世代メモリ素子として期待されているが、オンオフ比が小さい(2桁程度)という欠点がある。本プロジェクトでは、3端子素子開発の過程で、酸化タンタル層と金属電極の界面に薄いシリコン酸化膜層があると、高いオンオフ比(6桁)を保ったままで2端子の繰り返し動作が可能であることを見いだした。さらに、その理由が、酸化タンタル中に形成される電界をシリコン酸化膜が動的に吸収緩和していることを明らかにした。(論文投稿準備中)

### 2. 低電圧・低プログラミング電流での不揮発性3端子動作の実現

概要:

抵抗変化素子(2端子)を利用した FPGA の開発では、オンオフ比の高い金属フィラメント制御型が用いられているが、オンオフ動作時の消費電力(プログラム電流、 $\sim \mu$ A)の低減が課題である。本プロジェクトで実証した 0.5V以下での不揮発性3端子型動作では、プログラム電流(ゲート電流)は pA のオーダーであり、本素子を FPGA の開発に応用することで、消費電力の大幅削減が可能になる。

### 3. アモルファス材料に適用可能な第一原理計算プログラムの開発

概要: (200 字程度)

アモルファス材料中におけるイオン拡散過程や電子状態に関する知見は、抵抗変化素子や固体電池の研究開発における指針を得る上で極めて重要である。本プロジェクトでは、OH 基が吸着した表面では拡散が容易になるという第一原理計算結果に基づき、素子開発を進めた結果、低電圧での動作実証に至った。電圧印加下でのイオン拡散過程の計算も可能になりつつあり、本プロジェクトで開発した手法は今後広く用いられることが期待される。

### §3 研究実施体制

#### (1) 研究チームの体制について

##### ①「長谷川」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	長谷川 剛	物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス 研究拠点	主任研究者	H21.10～H27.3
	鶴岡 徹	同上	MANA 研究者	H21.10～H27.3
*	伊藤 弥生美	同上	特別研究員	H22.4～H25.3 H25.10～H27.3
*	大野 武雄	同上	ポスドク研究員	H22.4～H24.3
*	平本 俊郎	同上	招聘研究員	H22.1～H27.3
*	Wang Qi	同上	ポスドク研究員	H23.2～H26.8
*	橋本 祐子	同上	研究業務員	H23.3～H26.3
*	Nayak Alpana	同上	ポスドク研究員	H24.4～H26.3
*	元木 美保子	同上	派遣職員	H25.5～H26.3

研究項目

- ・アトムトランジスターの開発
- ・相補的動作の実現(素子開発と動作実証)

##### ②「山口」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	山口 周	東京大学工学系研究科	教授	H21.10～H27.3
	三好 正悟	同上	助教	H21.10～H27.3
*	土屋 敬志	同上	特任研究員	H22.4～H24.3
*	伊藤 弥生美	同上	学術支援職員	H25.4～H25.9
	原 将之	同上	D1	H26.4～H27.3

研究項目

- ・スイッチング現象の実験的解明
- ・相補的動作の実現(材料の実験的探索)

##### ③「渡邊」グループ

研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	渡邊 聡	東京大学工学系研究科	教授	H21.10～H27.3
	多田 朋史	東京大学工学系研究科 東京工業大学元素戦略 研究センター	助教 准教授	H21.10～H24.12 H25.1～H27.3
	山本 貴博	東京大学工学系研究科	助教	H21.10～H23.3
*	肖 波	同上	特任研究員	H23.4～H26.10
	笠松 秀輔	同上	D2-D3	H23.4～H25.3
	谷口 昂平	同上	M1-M2	H23.4～ H24.9
*	俵 有央	同上	学術支援専門職員	H23.6～H26.9

	安藤 康伸	同上	助教	H25.5～H27.3
--	-------	----	----	-------------

研究項目

- ・スイッチング現象の理論的解明
- ・相補的動作の実現(材料の理論的探索)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について  
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

- ・側壁ゲート構造の作製に関して、本CREST領域の松井チームに、ヘリウムイオン顕微鏡によるダメージレス加工の可能性を検証するための実験協力を依頼。
- ・ゲート電極から供給する金属イオンの量をゲート電圧で規定する要素技術開発において、基礎的な研究内容に関して、ドイツ・アーヘン工科大学のグループと共同研究を実施。
- ・ドライエッチングによる側壁ゲート構造作製に関して、物材機構のMANAファウンドリ(責任者: 生田目俊秀)に協力を依頼。

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 長谷川グループ(物質・材料研究機構)

##### (1) アトムトランジスターの開発

###### (開発目標)

本研究項目では、金属イオンの拡散とその酸化・還元反応を制御することで動作する3端子型不揮発性素子(正のゲート電圧印加でオン状態となるn型動作素子)の開発を行う。図1に、その動作模式図を示す。n型動作素子では、動作電圧が高い(オン電圧:4V、オフ電圧:-20V)ものの、本プロジェクト開始時点で予備的な動作実証に成功していた。このため、動作特性の向上に主眼を置き、動作電圧:0.5V以下、オンオフ比:10<sup>8</sup>以上、ゲートリーク電流:10pA/nm<sup>2</sup>以下、スイッチング時間:1ns以下の目標を設定した。

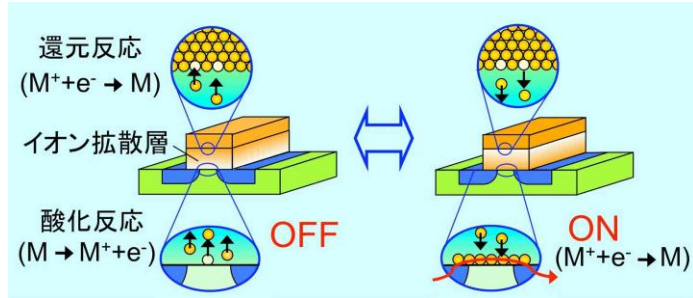


図1 アトムトランジスターの動作模式図

###### (開発指針)

動作電圧の低減では、不揮発性のオン状態を実現する電圧(以降、オン電圧と表記)が、イオン拡散層(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の膜厚に依存する結果(図2)が早い段階で得られたことから、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の薄膜化を進めることとした。併せて、ソース・ドレイン電極間隔の縮小化を行うこととした。ソース・ドレイン電極間に伝導経路を形成するのに必要な金属核のサイズが小さくなれば、金属核の形成と消滅が容易になり、オン電圧に加えてオフ電圧の低減も実現できると考えた。また、スイッチング動作における格子歪みも小さくなることで、繰り返し耐性の向上もはかれると期待した。本開発指針を図3に模式的に示す。

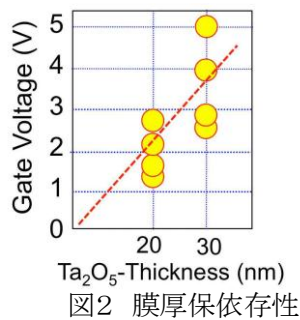


図2 膜厚保依存性

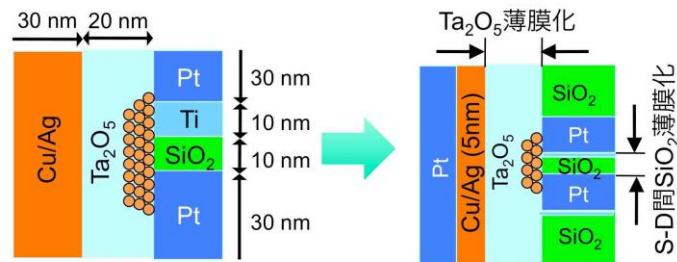


図3 素子開発の指針を表す模式図

オンオフ比の向上では、素子構造ならびに素子作製プロセスの開発によって、ゲート、ソース、ドレインの各電極間の絶縁性を確保することとした。これを実現するための素子作製プロセスと素子構造の開発に取り組んだ。(n型動作素子では、金属核によって伝導経路が形成されるため、オン抵抗は十分に低い。よって、オフ抵抗を如何に高くするかが高オンオフ比実現の鍵となる。)

ゲートリーク電流の低減では、ゲート電極とソース・ドレイン電極間の絶縁性確保が課題になる。初期状態における絶縁性は、イオン拡散層となる Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の膜質を確保することで実現できる。これに加えてアトムトランジスターでは、オン動作の度に金属イオンがゲート電極から Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層に供給されることになる。必要以上の金属イオンが Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層に供給されると Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層自身に電子伝導性が

発現したり、ソース・ドレイン電極間に形成された金属核がフィラメント成長してゲート電極と短絡してしまったりする(図4参照)。これらの不具合の発生を防ぐためには、如何にして必要以上の金属イオンを Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層に供給しないかが鍵となる。本研究では、ゲート電極の薄膜化を始めとする方策を試みた。

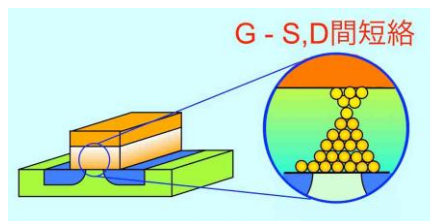


図4 フィラメント成長による誤動作

高速動作の検証では、高速動作の測定が可能な測定系の整備を行い、動作メカニズム的に類似の金属フィラメント成長型の2端子素子を用いて、そのスイッチング時間を測定した。3端子動作(金属核形成)は、2端子動作(金属核形成+フィラメント成長)の一部の現象を用いていることから、2端子動作のスイッチング時間と同等かそれ以下と期待される。

### (研究成果/不揮発性3端子動作)

以上の開発指針、ならびに、後述するスイッチング現象の解明(長谷川グループ、山口グループ、渡邊グループ)による知見と併せて素子構造の開発と動作特性評価を進めた。その結果、銀をゲート電極材料とする3端子型素子において、動作電圧:0.3V以下、オンオフ比:5桁、ゲートリーク電流:測定限界以下( $1 \times 10^{-5}$  pA/nm<sup>2</sup> 以下)での動作実証に成功した。図5に、動作結果の一例を示す(スイッチング回数:200回)。オン電圧、オフ電圧ともに一定程度のバラツキがあるものの、スイッチオンは 0.2V程度で、スイッチオフは-0.08V程度で実現されていることが分かる。また、オンオフに必要な電圧走査幅は 280mV 程度であり、この間に5桁の電流変化があることから、本動作におけるSS値は 56mV/dec と考えることができる。

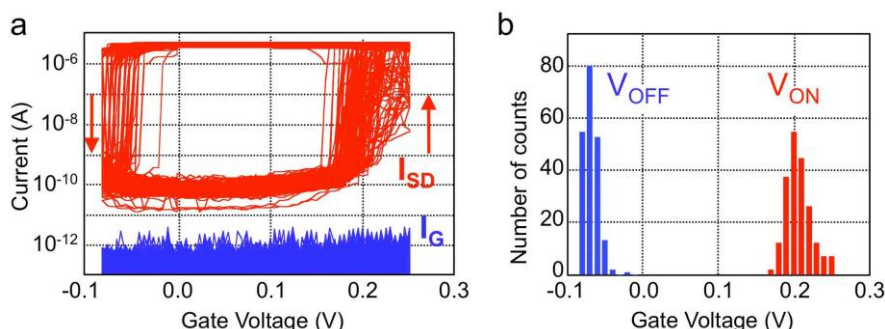


図5 不揮発性3端子動作結果(Ag/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(16nm)/Pt, SiO<sub>2</sub>(3.5nm), Pt 素子)

上記の動作実証は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の薄膜化(16nm)、ソース・ドレイン電極間の SiO<sub>2</sub> 膜の薄膜化(3.5nm)に加えて、以下で述べる Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の低密度化と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層/ソース・ドレイン電極界面構造の最適化を推進することで実現できた。

酸化・還元反応の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の膜密度依存性を評価した結果、膜密度が小さいほど、ゲート電極/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層界面における酸化・還元反応が低電圧で起こることが判明した(長谷川グループ)。プロトンの存在によって酸化・還元反応がスムーズに起こることを捉えたその場XPSの測定結果(山口グループ)、OH 基の存在が金属イオンの拡散を容易にすることを示した第一原理計算結果(渡邊グループ)と併せて考えると、膜密度の小さい Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層ほどプロトンや OH 基を取り込みやすく、低電圧での酸化・還元反応やイオン拡散が可能になると判断された。このため、膜密度の小さい Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層を素子作製に用いることにした。具体的には、当初用いていた RF スパッタに加えて、EB 蒸着による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を作成し、その膜密度を評価した。その結果、RF スパッタによる Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜密度は 7.6 g/cm<sup>3</sup>、EB 蒸着による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜密度は 7.1g/cm<sup>3</sup> であった。膜密度が小さい EB 蒸着による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を用いて素子を作製した結果、図5に示す動作結果を得ることができた。



Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層/ソース・ドレイン電極界面は、スイッチング動作において伝導経路の形成と消滅が起こる重要な箇所である。同界面は、ソース・ドレイン電極を含む多層膜に対して集束イオンビーム (FIB) で加工した断面に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層を蒸着することで形成していた。この際、イオンビームで削られた電極材料 (Pt) や SiO<sub>2</sub> の一部が加工した断面に再付着することで、ソース・ドレイン電極間の絶縁性が低下したり、金属イオンの供給が妨げられて3端子動作を実現できないことが分かった。このため、理想的な界面構造を有する側壁ゲート構造作製プロセスの開発を進めて来た。その結果、集積化に適したドライエッチング法を用いた作製プロセスの確立に成功した。図6に、FIB によって側壁ゲート構造を作製した素子とドライエッチングによって側壁ゲート構造を作製した素子の断面 TEM 写真を示す。(FIB によって加工した素子は、再付着などの不具合が顕著に見える例を取って示した。歩留まりは低い、FIB で加工した素子でも3端子動作が可能であることは実証・報告済み。) FIB による加工では、ソース、ドレイン電極のエッジが丸みを帯びてしまい、再付着に加えて、ソース・ドレイン電極間隔が実効的に大きくなってしまいう課題もあった。すなわち、オン状態の実現には大きな金属核の形成が必要となり、その結果、オフ動作に大きな電圧が必要となるなどの不具合が発生していたものと考えられる。図6bでは、ドライエッチングによってエッジの形状が保たれて実効的なソース・ドレイン電極間隔が狭くなっている (設計通りである) ことが分かる。この素子で良好な3端子動作が実現できたことは、小さい金属核の形成によるオンオフ動作が良好な繰り返し動作実現の鍵であったことを示しており、当初の開発指針が正しかったことを意味している。

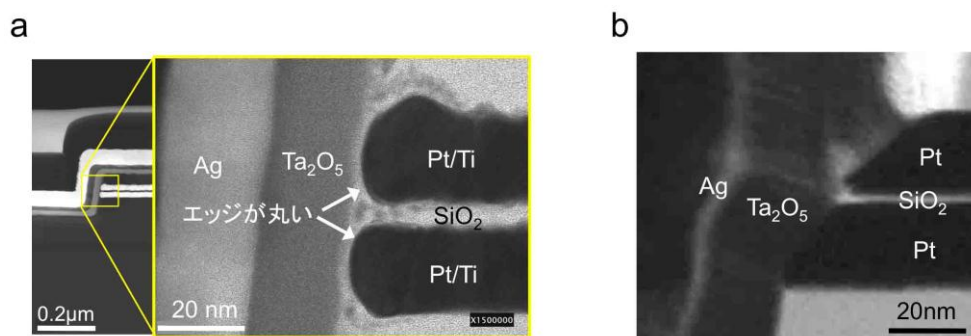


図6 素子断面の TEM 観察像 (a)FIB 加工断面、(b)ドライエッチング加工断面

以上の研究を実施することにより、動作電圧:0.5V以下、オンオフ比:5桁、ゲートリーク電流:検出限界以下での連続動作に成功した。図7に、3500回スイッチングさせた場合のオン電圧とオフ電圧の分布、ならびに、オン抵抗とオフ抵抗の推移を示す。なお、この測定では、ゲート電圧を-0.12 Vと 0.3Vの間で走査した。オン抵抗が十分に下がらなかった走査が散見されるが、概ね良好にスイッチングした。なお、本素子のチャンネル幅は 10μmであり、チャンネル幅の縮小によってオフ抵抗がさらに下がり、オンオフ比が向上するものと期待できる。

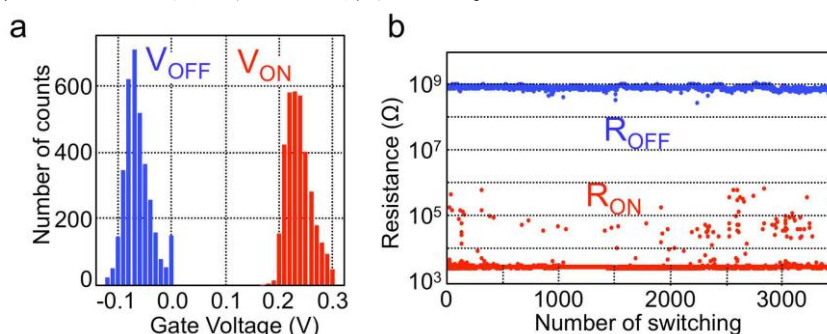


図7 3500 回スイッチングさせた場合のオンオフ電圧値(a)とオンオフ抵抗値(b)の分布

以上で述べたn型動作素子の開発推移を、図9に纏めた。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の薄膜化とソース・ドレイン電極間の SiO<sub>2</sub> 膜の薄膜化によって動作電圧の低減が可能であることが分かったが、FIB 加工時にソ

ソース・ドレイン電極のエッジが丸くなるなどして実効的なソース・ドレイン電極間隔が設計通りには狭まらなかった。このため、(必要以上に大きな金属核の形成が必要となり、)オフ動作に大きな電圧が必要となるなどした。ドライエッチングによる側壁構造作製、膜密度の小さいEB蒸着によるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の採用によって、0.5V以下での不揮発性3端子動作を最終的に実現した。なお、銅をゲート電極材料に用いた素子構造の作製も行ったところ、0.3V程度でのオン動作が確認できたが、オフ動作に-1.2V程度の電圧が必要であった。測定数が少ないため、素子作製と動作特性解析を進めているところである。

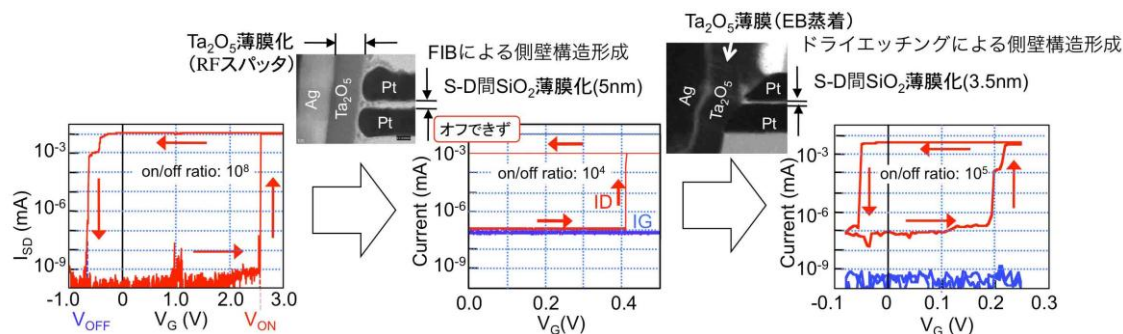


図9 n型動作素子の研究開発の推移を示す図

#### (研究成果/スイッチング時間の検証)

本プロジェクトでは、スイッチング時間の測定系整備を行い、金属フィラメントの形成と消滅を制御して動作する2端子素子のスイッチング時間を測定した。3端子動作(金属核形成)は、2端子動作(金属核形成+フィラメント成長)の一部の現象を用いていることから、2端子動作のスイッチング時間と同等かそれ以下と期待される。このため、2端子素子のスイッチング時間測定から、3端子素子の動作速度の限界をある程度見積もることができる。

図10に、開発した測定系の模式図とスイッチング時間測定に用いた2端子素子の光学顕微鏡写真を示す。高周波の入力が可能な素子構造とした結果、1ns以下の精度でスイッチング時間の測定が可能になったことが分かった。同測定系を用いてCu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(15nm)/Pt-2端子素子のスイッチング時間(オン動作)を測定した。その結果、3Vのスイッチング電圧を用いた場合、1ns以下の時間でオン動作が起きていることが分かった。図11に、その測定結果を示す。なお、スイッチング時間は、パルス電圧入力(図中、青線)と電流(図中、赤線)の立ち上がりの時間差として計測される。

本測定系を用いて、スイッチング時間(2端子素子)の電圧依存性を評価した。その結果を図12に示す。スイッチング時間は印加電圧に対して指数関数的に短くなる。この測定結果に対して、イオン拡散が律速過程となる場合と金属核形成が律速になる場合について、それぞれ実験結果を説明できるか理論的に検証した。その結果、いずれの場合でも指数関数的な特徴は再現できるものの、イオン拡散を律速とした場合には、拡散するサイト間の距離を実際の原子間距離の10倍以上に仮定しないと実験結果を説明できないことが判明した。これに対して、金属核の形成を律速過程とした場合には、現実的な値でフィッティング可能であった。これらのことから、2端子素子の動作においては、金属核の形成が律速過程となっていることが分かった。

2端子動作(金属核形成+フィラメント成長)の律速過程が金属核形成過程であると判明したことから、3端子動作(金属核形成)のスイッチング時間は、理想的には、2端子のそれと同等であると期待される。3端子素子の場合、図10に示した様な高周波対応の素子構造の作製が現在のところ困難である。このため、100ns程度の時間分解能でしか測定が行えない可能性があるが、今後、3端子素子でのスイッチング時間の測定を行い、動作速度の限界を明らかにしていく予定である。

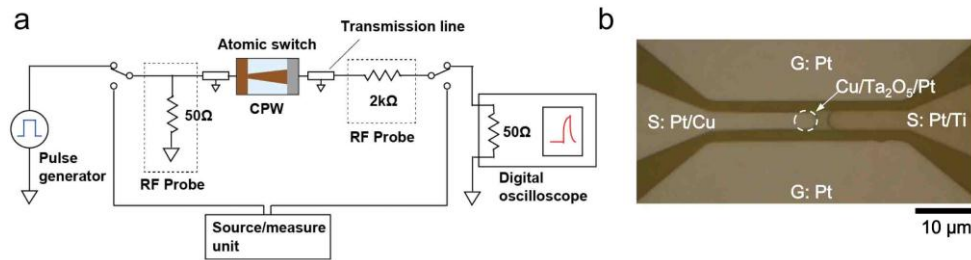


図10 動作時間測定系の模式図と測定に用いた2端子素子の写真

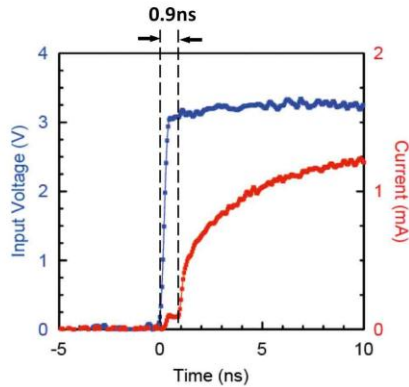


図11 スイッチング時間測定結果

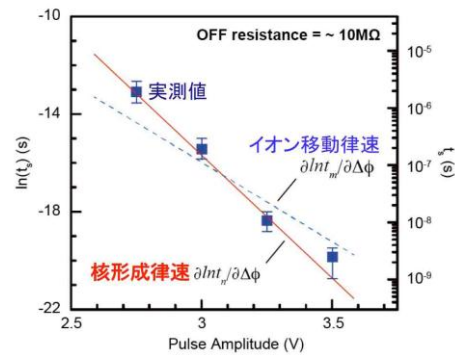


図12 スイッチング時間の電圧依存性

**(当初予想しなかった研究成果/揮発性・不揮発性選択動作)**

アトムトランジスタの動作では、当初、ゲート電極から供給した金属イオンがソース・ドレイン電極近傍で還元されて伝導経路を形成するものと考えていた。還元析出した金属原子は、逆極性の電圧を印加して再イオン化しない限りチャネル領域に安定に存在する筈なので、アトムトランジスタは「不揮発性」動作をするものとして、研究を開始した。しかし、用いるゲート電圧領域に依存して、揮発性と不揮発性の選択動作が可能であることが判明した。

図13に、揮発性動作と不揮発性動作の測定例を示す。この測定例では、ゲート電極材料として銅を用いた。また、 $Ta_2O_5$  層の膜厚は 20nm であり、RF スパッタで成膜した。図13a ではゲート電圧を 0~1.5V の間で走査した。その結果、1.3V 付近でスイッチオンとなったが、電圧が 0V になる前に 0.7V でオフ状態に戻ってしまった。この操作ではゲート電圧が 0V では常にオフ状態にあるので、この素子動作は揮発性と捉えることができる。なお、この揮発性動作におけるオンオフ比は  $10^6$  である。一方、ゲート電圧を 0~3V の間で走査した図13b では、1.4V で大きな電流変化 (6 桁) が観測された後、2.7V でさらに 2 桁の電流増加が観測されている。図13c に、揮発性動作と不揮発性動作のそれぞれについて、観測されたオン電圧とオフ電圧の分布を示す。概ね 2V 以下の電圧を用いた場合には揮発性動作が、2V 以上のオン電圧を用いた場合には不揮発性の動作が観測された。

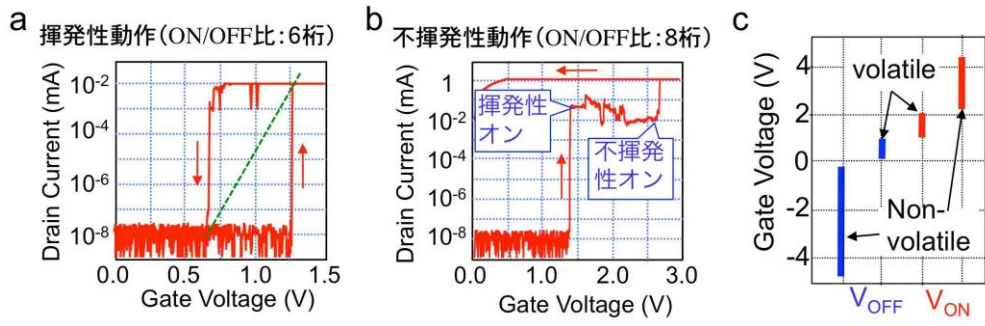


図13 揮発性・不揮発性選択動作結果

揮発性・不揮発性選択動作について、各動作における伝導経路の微視的構造について検討を行った。不揮発性動作については、正のゲート電圧でオン状態となり、負のゲート電圧を印加しない限りオフ状態を実現できないことから、金属原子(イオン)の酸化・還元反応によって金属核の形成と消滅が制御されているものと考えて間違いない。一方、揮発性の動作では、オン動作もオフ動作も正のゲート電圧を印加した状態で起こる。このため、当初、ソース・ドレイン間領域における金属イオンの濃度が一定値に達することで伝導経路が形成されるものと考えた。例えば、 $Ta_2O_5$  (結晶)では、銅イオンを内包することで、 $Ta_2O_5$  のユニットセル列が伝導経路となり得ることが第一原理計算でも示されている。しかしながら、その後、 $Ta_2O_5$  (アモルファス)では高い伝導度が期待できないことが明らかになった。(詳細は、渡邊グループの研究成果で述べる。)もうひとつの可能性として、小さなゲート電圧では不安定な金属核しか形成されず、ゲート電圧が小さくなり廻りの金属イオン濃度が下がることで形成された金属核が消滅してしまうメカニズムが考えられる。揮発性のオン状態は電圧を印加し続けないと保持できない。このため、断面TEM観察などによる実験的解明が直ちには難しいが、今後、さらに検討を進めていく予定である。

(2) スイッチング現象の解明

本研究項目では、素子構造の最適化をはかる上で必要な知見を得ることを目的として、ゲート電極から供給した金属イオンによる伝導経路の形成と消滅、および、伝導経路の微視的構造に関する実験的研究を行った。

(研究成果/伝導経路の形成と消滅)

伝導経路の形成と消滅に関する研究では、導電性カンチレバーを搭載した原子間力顕微鏡(C-AFM)を用いて、ゲート電圧印加によってチャネル領域に伝導領域が形成される過程の観察を目指した。図14に、用いた観察系の模式図を示す。ゲート電極(銅)の上部に  $Ta_2O_5$  層を形成し、さらにその上部に白金電極(ソース電極に対応)をパターン形成した。

ゲート電極に正の電圧を印加すると、ゲート電極から銅イオンが  $Ta_2O_5$  層に供給され、上部の白金電極に向かって拡散する。その結果、白金電極近傍における銅イオン濃度が上昇し、金属核の形成などによって伝導度の高い領域が形成される。電位勾配を考慮すると、白金電極のエッジ周辺においても銅イオン濃度が上昇する筈であり、白金電極のエッジから拡がる形で伝導領域の形成が観測できると期待した。

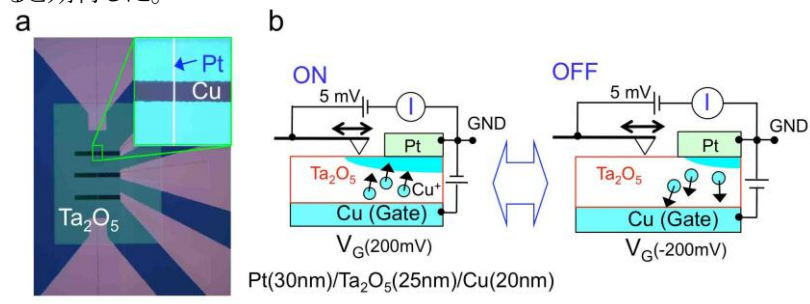


図14 C-AFM による3端子動作メカニズム検証の模式図

測定は、素子構造上の同一線上でカンチレバーを走査して凹凸情報を得るとともに、その際にカンチレバーに流れ込む電流を同時測定した。図15に、測定結果の一例を示す。トポグラフ情報を赤線で、観測された電流値を青線で示す。 $-200\text{mV}$  のゲート電圧を印加した場合には、電流は白金電極上でのみ検出され、チャンネル領域に相当する  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層表面では検出されなかった。これに対して、 $200\text{mV}$  のゲート電圧を印加した場合には、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層の表面でも、白金電極のエッジ近傍で電流が検出されている。測定では、白金電極とゲート電極、それぞれに流れる電流もモニターしたが、その結果、図15に示す電流はカンチレバーと白金電極間に流れた電流であることが判明した。すなわち、金属イオンの供給によって、図14に模式的に示す様な伝導領域が形成されたものと推定できる。ゲート電圧を $-200\text{mV}$  にしたところ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層表面上に現れた伝導領域は消滅した。

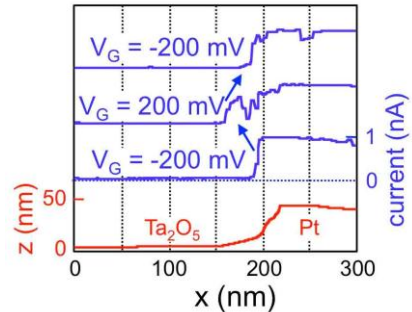


図15 C-AFM による測定結果

以上の結果は、3端子動作が金属イオンの拡散とその酸化・還元反応によって制御されていることと定性的に一致する。しかしながら、本観察では、白金電極のエッジから  $30\text{nm}$  程度に渡って伝導領域が形成されており、実際の素子構造でソース・ドレイン電極間距離を  $20\text{nm}$  以上にした場合には3端子動作が観測できていないことと矛盾するようにも見える。この原因として、カンチレバー自身も電極として作用し、ゲート電極から供給された銅イオンがカンチレバーにも引き寄せられた結果、伝導領域の幅が広がった可能性が挙げられる。今後、その影響を可能な限り排除した形での測定を行って行く予定である。

### (伝導経路の微視的構造)

伝導経路の微視的構造の観察では、ナノスケールの金属核が伝導経路となり得るのかを検証するため、3端子素子と同程度のオン抵抗を有する2端子素子について、その伝導経路の断面TEM観察を行った。本実験では、断面TEM観察に先立ち、伝導経路の位置を特定する必要がある。従来、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層に形成された金属フィラメントの位置を上部電極の上から特定することはできないと考えられていたが、本研究では、上部電極、下部電極、カンチレバーのそれぞれに印加する電圧を最適化することで、上部電極の上から金属フィラメントの位置を特定することを可能にした。図16に、フィラメント位置を特定するための測定系の模式図と、原子間力顕微鏡による素子構造(2端子)のトポグラフ、および、フィラメント位置を示す電流像を示す。

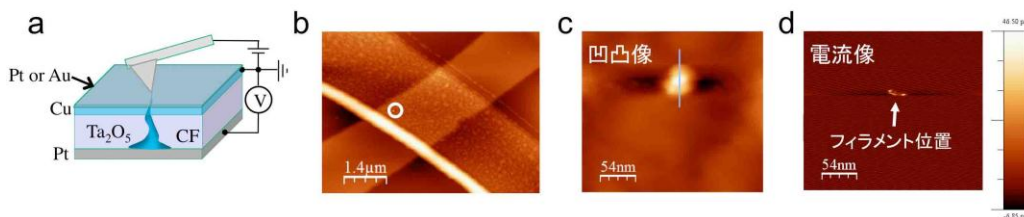
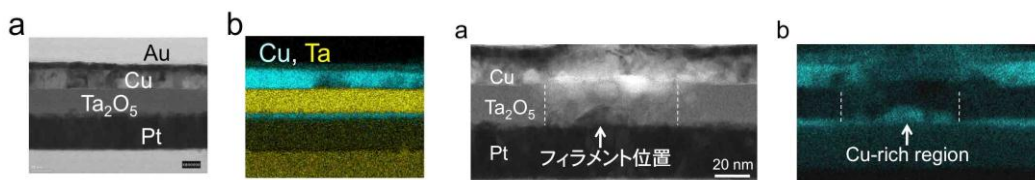


図16 フィラメント位置特定法の模式図とその観察結果

上記によって金属フィラメントの位置を特定した後、当該位置を取り出し、断面TEM観察した。その結果を図17および図18に示す。フィラメント位置では無い領域(図17)では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層と対向電極(Pt)との界面に銅(図17bで青く見える)が一様に分布していることが分かる。これは、電圧印加によって、上部の銅電極から銅イオンが  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層内に供給され、対向電極側に拡散したことを示している。次に、フィラメント位置(図18)では、対向電極側に銅のクラスター的な構造が観察されている。さらにその上部電極(銅)に向かって成長する銅フィラメントが存在するものと考えられるが、



本観察像では、確認することができなかった。この理由は、フィラメントの幅が数原子程度であり、分解能的に観察不可能であったか、フィラメントが断面TEM観察試料(厚さ:100nm)の外にあったかのいずれかであると考えられる。渡邊グループによる第一原理計算の結果等と併せて考えると、前者(フィラメントが数原子幅)である可能性が高い。

図17 オフ領域の断面 TEM 像

図18 フィラメント位置の断面 TEM 像

### (3) 相補的動作の実現(素子開発と動作実証)

#### (開発指針)

本研究項目では、負のゲート電圧を印加することでオン状態となる素子動作(p型動作)を目指して研究を開始した。酸素空孔を制御するReRAMでは、金属酸化物中の酸素空孔密度が上昇することで電気伝導度が上昇する現象をスイッチング動作に用いている。これを3端子動作に適用した場合、ソース・ドレイン電極側に伝導経路を形成する(酸素空孔を増やす)ためには、ゲート電極に正の電圧を印加することになり、目的を達することはできない。しかしながら、金属酸化物では、理想的な化学量論比よりも酸素イオンが過剰になることでも伝導度が上昇することが知られており、本研究では、この原理を用いることでp型動作の実証を目指すこととした。

#### (研究成果/酸素空孔制御による不揮発性3端子動作)

酸素空孔(酸素イオン)の移動を制御して動作するReRAMは、その一部が実用化されるなど、幅広く研究が為されている。しかしながら、酸素空孔(酸素イオン)の移動を制御した不揮発性の3端子動作は、p型動作は勿論のこと、正のゲート電圧でオン状態を実現するn型動作の報告例も無かった。このため、酸素空孔(酸素イオン)の移動を制御することで不揮発性の3端子動作が可能であるかの検証をまず行った。図19に、TaOxを金属酸化物として用い、ゲート電極材料として白金を用いて作製した3端子素子の動作結果を示す。なお、本研究項目では、酸素空孔の移動を容易にするために、不定比性の高いTaOxを用いた。ゲート電圧13Vでソース・ドレイン電極間に伝導経路が形成された。負のゲート電圧を印加することで、-15Vで伝導経路が消滅した。動作電圧が高いものの、酸素空孔(酸素イオン)の移動を制御した3端子動作(n型動作)が可能なが分かった。ただし、繰り返し耐性は数回止まりであった。

続いて、同様の素子を用いて、p型動作が可能か検証した。その結果、希に、負のゲート電圧を印加することでソース・ドレイン電極間に伝導経路が形成できることが分かった。その一例を図20に示す。ソース・ドレイン間に伝導経路が形成されても、ゲート電極の絶縁性は保たれており、オンオフ比も6桁と申し分ない。しかしながら、正のゲート電圧を印加しても、オフ動作を実現することはできなかった。

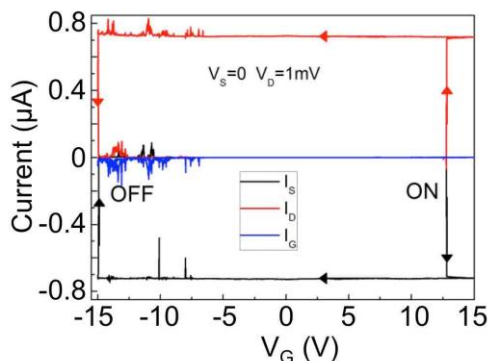


図19 酸素空孔による「n型」3端子動作

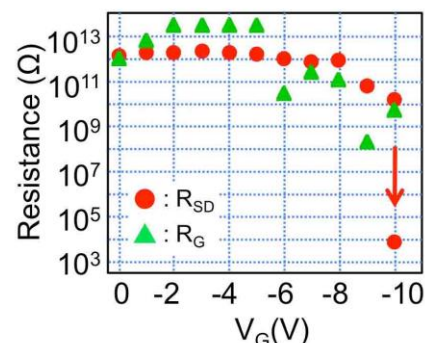


図20 酸素空孔による「p型」3端子動作

本研究では、ReRAMと同じ極性での動作でも、3端子動作(特に、オフ動作)が容易ではないこと

が分かった。2端子型の ReRAM では、オフ動作の際に伝導経路に大電流が流れて局所的に温度が上昇することが知られている。すなわち、2端子型の ReRAM のオフ動作では、熱アシスト効果が期待できる。これに対して、3端子動作のオフ動作では熱アシスト効果は、n型動作、p型動作ともに望めない。本研究では、300°Cまで温度を上げてオフ動作が容易になるか否かを実験的に検証したが、雰囲気温度の上昇による効果は全く得られなかった。

銀をゲート電極材料に用いた3端子素子で良好な繰り返し動作を実現した素子構造(ただし、ゲート電極は白金)で、動作実証を試みたが、成功には至らなかった。素子構造の最適化や材料の最適化(イオン拡散材料、電極材料とも)をぎりぎりまで行ってきたが、良好なp型動作の実現には至らなかったことから、H26年度半ばで、本研究項目に関する研究は終了とした。

<特許・論文準備中のため、非公開>

#### (当初予想しなかった研究成果/高オンオフ比での2端子動作)

FIB加工による側壁ゲート構造作製過程において、ソース・ドレイン電極とTaO<sub>x</sub>膜との界面にFIB加工によって削られた電極材料(Pt)や絶縁膜材料(SiO<sub>2</sub>)の再付着が発生し、3端子動作の妨げになっていることが分かった。例えば、ソース・ドレイン電極間に伝導経路が形成される前に、ソースないしドレイン電極とゲート電極との間に伝導経路が形成されてしまうという動作不良が発生していた。この不良対策を行う過程で、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層と金属電極との界面に薄いSiO<sub>2</sub>の層があると、高いオンオフ比を保ったままでの2端子素子動作が可能であることがわかった。

一般的な ReRAM では、酸素空孔の移動を容易にするために、不定比性の高い金属酸化物がイオン拡散材料として用いられている。さらに、フォーミングと呼ばれる初期化動作などによって、オフ状態での抵抗が低くなり、一般的なオンオフ比は2桁程度である。これに対して、本研究では、金属電極(Pt)とTaO<sub>x</sub>膜との界面にSiO<sub>2</sub>薄膜を挿入することでオンオフ比5桁での動作を実現した。図21に、動作モデルと動作結果を示す。酸素空孔がPt電極側に向かって拡散することで、Pt電極との界面から伝導フィラメントの形成がTaO<sub>x</sub>膜中で始まる。SiO<sub>2</sub>薄膜の挿入が無い場合には(図21a)、伝導フィラメントが成長するにつれて、伝導フィラメントが成長していない部分の電界強度がどんどん大きくなる。伝導フィラメントの成長が完了する直前では、ナノスケール領域に極めて大きな電界が形成され、当該領域で絶縁破壊が起こる。絶縁破壊は不可逆過程であり、オン動作の度に絶縁破壊された領域が広がっていく。その結果、オフ状態(HRS)の抵抗がスイッチング動作の度に小さくなり、高いオンオフ比が実現できない。この現象を捉えたPt/TaO<sub>x</sub>/Ta素子による動作結果を図21bに示す。一方、TaO<sub>x</sub>よりも耐電圧特性に優れ、比抵抗の高いSiO<sub>2</sub>薄膜を挿入した場合には(図21c)、TaO<sub>x</sub>層内における伝導フィラメントの成長が進んでも、電界強度の増大分をSiO<sub>2</sub>薄膜が吸収され、TaO<sub>x</sub>層内には絶縁破壊を起こすような強電界は発生しない。実験の結果、膜厚1nmから2nmのSiO<sub>2</sub>薄膜を挿入した場合に、この効果が連続的に得られることが判明した。図21dに、1nmのSiO<sub>2</sub>薄膜を挿入した場合の動作結果を示す。なお、Pt/SiO<sub>2</sub>/Ta素子による測定の結果、膜厚が2nm程度までであれば、SiO<sub>2</sub>膜単体でも良好なスイッチング動作をすること、その動作電圧は、Pt/TaO<sub>x</sub>/Ta素子よりも高いことが分かった。このことから、TaO<sub>x</sub>層内での伝導フィラメントの形成が完了した後に、SiO<sub>2</sub>層内で伝導フィラメントの形成が起こっているものと考えられる。

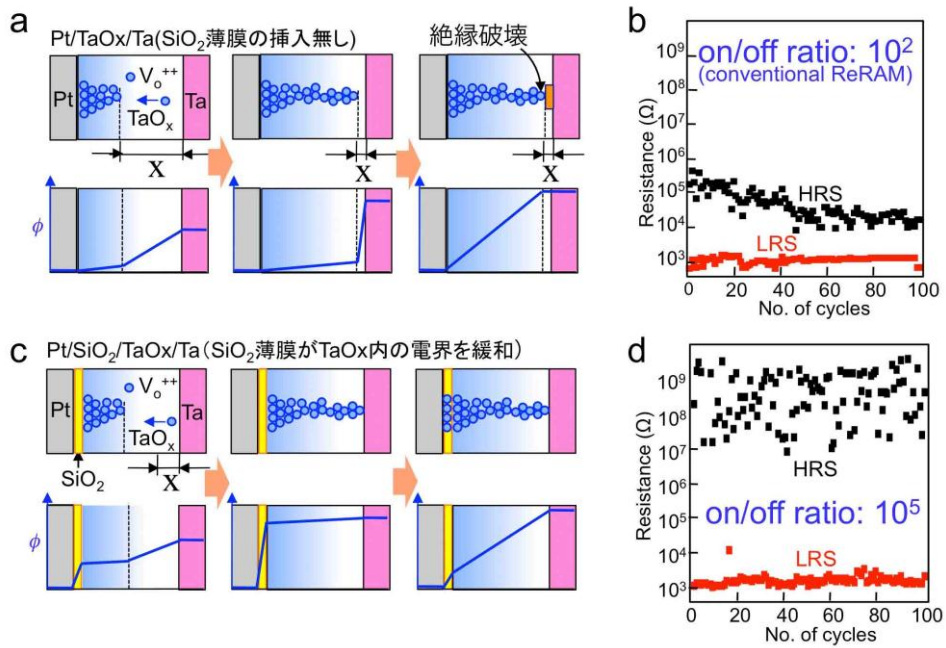


図21 2端子素子動作の模式図と動作結果(SiO<sub>2</sub> 薄膜の挿入無し(a,b), 有り(c,d))

### 3.2 山口グループ(東京大学)

#### (1)スイッチング現象の実験的解明

本研究項目では、ソース・ドレイン電極間に形成される伝導経路の微視的構造とその形成と消滅のメカニズムを解明する。これにより、スイッチングモデルを構築して素子作製の開発指針を得るとともに、スイッチング動作に伴う疲労現象の有無とその程度を明らかにして、将来における無限回動作に向けた開発指針を得ることなどを目標とした。

具体的には、その場XPS測定による電極/イオン拡散層界面における酸化・還元反応の微視的描像の解明、スイッチング時間(2端子)測定による律速過程の決定と動作モデルの構築、ラマン分光を用いた疲労現象の観測などを行った。

#### (研究成果/酸化・還元反応の微視的描像の解明)

上部に薄膜電極を有した素子構造と、約 10~20nm の長いプローブ長を持つ硬X線を用いることで、電圧印加下でのXPS測定を実現した。図22に、Au/C/ $\alpha$ -TaOx/Ru 素子に開発した手法を適用した結果を示す。上部カーボン電極/アモルファス TaOx 界面における酸化・還元反応が捉えられている。図23に、観測された Ta4f と O1s の化学シフト量を上部カーボン電極に印加した電圧の関数として示す。同グラフには、不定比性の異なる TaOx 膜を作成して、それぞれについて ESCA でピーク位置を検出した測定結果を併せて表示した。ESCA のデータから、不定比性に依存してピーク位置がシフトすることが良く分かる。一方、その場XPS測定した結果は、電圧印加によってピーク位置がシフトする様子を捉えている。すなわち、電圧印加によって(局所的な)酸化・還元反応を誘起することが可能であることが実験的に明瞭に示された。

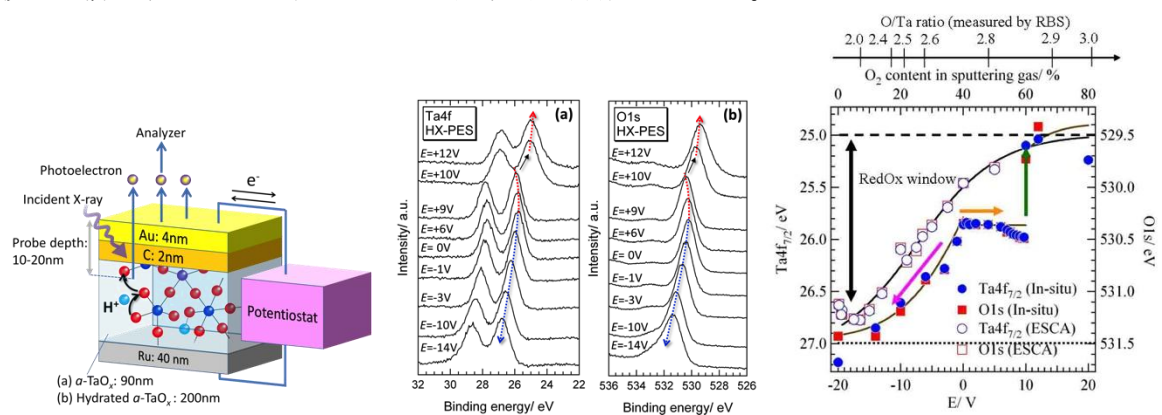




図22 その場XPS測定の様式図とその測定結果

図23

なお、図23では、還元反応側ではピークが連続的にシフトしているのに対して、酸化反応側では10V付近に飛びが見られている。これは、理想的な化学量論比 ( $\text{Ta}:\text{O} = 2:5$ ) よりも酸素を過剰にするのは困難であることを示唆しているように見える。しかしながら、プロトンを意図的に添加した  $\text{TaO}_x$  で同様の測定を行ったところ、酸化反応、還元反応ともにスムーズに起こることが分かった。その測定結果を図24に示す。以上の測定結果では、タンタル原子の酸化・還元反応を制御する場合、プロトンが重要な役割を果たすことを直接的に示唆している。さらに、電極材料として銅(ないし銀)を用いた場合にも、プロトンの存在によって酸化・還元反応が容易になる可能性があることを示唆している。

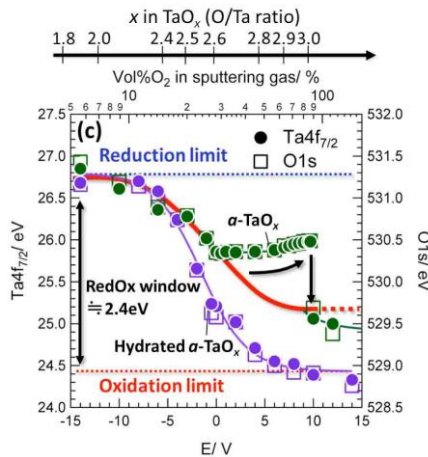


図24 プロトンを添加した  $\text{TaO}_x$  膜のその場XPS測定結果

**(律速過程の決定と動作モデルの構築)**

本研究では、2端子素子構造を用いて、スイッチング動作における律速過程と動作モデルの構築を行った。Cu/ $\text{TaO}_x$ /Ru2端子素子を用いて、初期状態にある素子のスイッチング時間(フォーミング時間)の計測を行った。その際、Cu/ $\text{TaO}_x$  界面に不定比性の異なる  $\text{TaO}_x$  薄膜(2nm,  $2.17 < x < 2.95$ )を挿入し、スイッチング時間の不定比性依存性を測定した。その結果、 $\text{TaO}_x$  膜における酸素比が高いほど、スイッチング時間が短くなることが分かった(図25)。検討の結果、フォーミングプロセスでは、 $\text{TaO}_x$  層への銅イオンの供給が律速となっており、酸素比の高い  $\text{TaO}_x$  層ほど、銅イオンの供給が容易となることが分かった。さらに、スイッチング時間の電圧依存性から、スイッチング動作の実現には臨界電圧(図中矢印)があることがわかった。これは、銅の酸化に過電圧が必要であることを意味しており、その値は、0.3V程度である。

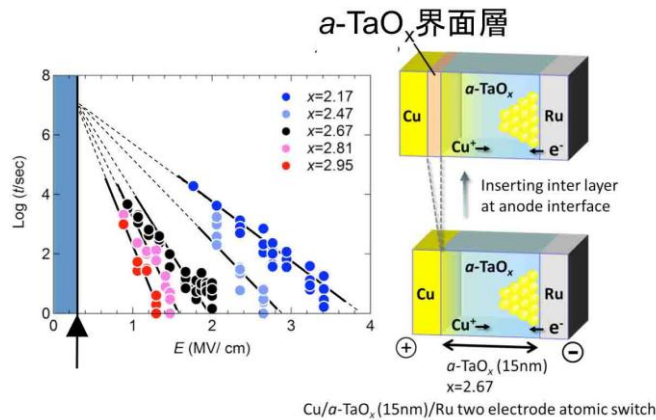


図25 スwitching時間の電圧依存性測定結果

3端子素子では、素子作製直後の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層には銅(ないし銀)イオンは存在しない。このため、2端子素子同様、銅(ないし銀)イオンの供給(初期化)を行う必要があるが、それに必要な電圧が0.3V程度であること、ゲート電極と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層の界面に金属イオンの供給を容易にするような層を挿入することで、初期動作時間(ないし電圧)を小さくできることが分かった。

以上の実験的事実をもとにして、Cu フィラメント生成過程に関するモデルについて検討した。Cu ナノフィラメント生成に必要な Cu 量、 $Q_{Cu}^*$  が一定と仮定すると、

$$\ln t^* = \ln Q_{Cu}^* - \ln J_{Cu} \quad (1)$$

となり、Cu の供給速度(流束:  $J_{Cu}$ )により ON 時間が決定されると仮定する。 $J_{Cu}$  の駆動力は、(a)熱力学で決まる電位窓( $E_{Red}^0$ )、(b)forming 時の Cu 析出の過飽和度(過電圧:  $\Delta \eta_{Red}$ )と印加電圧( $E$ )の差で与えられ、これが実効的な速度論的な駆動力  $\Delta E^k$  を決定する。これまでほとんどの報告では、電解質層中のイオンマイグレーション律速という仮定をおいた解析式が数多く提案されてきたが、上述のバッファ層を変化させたときの Switching 速度の解析から、Cu イオン生成反応律速というモデルを本研究では提案した。Cu 析出反応は大きな過飽和度のもとで進行するため、他のプロセスに比べると速いものと仮定すると、Cu<sup>+</sup>生成反応速度と Cu<sup>+</sup>イオンの輸送速度の遅い方に比例する。それぞれの場合の流束を電流で表すと以下の通りになる。

$$\log i_{Cu^+}^r = \frac{\alpha n F}{RT} \Delta \tilde{\eta}_{Cu^+} + \ln i_0 = A_0 + B_0 (E - E_{Red}^0) \quad (2)$$

$$i_{Cu^+}^m = \sigma_{Cu^+} \Delta \tilde{\eta}_{Cu^+} = C_{Cu^+} L (E - E_{Red}^0) \quad (3)$$

図26に示す通り、a-TaOx系では印加電圧とON時間は(2)式に従うことがわかる。また、Cu電極側に酸素濃度の異なる薄い a-TaOx 層を設けると、酸素量によって大きな違いが現れることから、forming 時にはイオン輸送ではなく Cu<sup>+</sup>イオン生成反応が律速しているとする本モデルが妥当と考えられる。なお、2度目以上の Switching では、すでに電解質層中に Cu<sup>+</sup>イオンが存在するために、析出反応(核生成-成長型)が律速することになる。

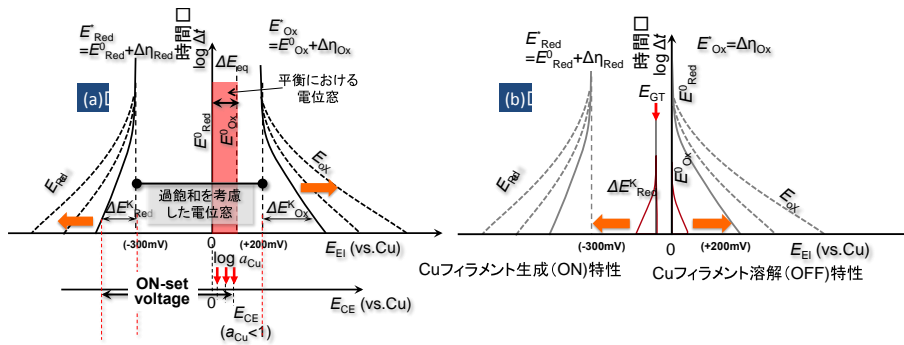


図26 (a)forming時の ON/OFF 時間と印加電圧の関係、(b)ナノフィラメントの存在下での Switching の On/OFF 時間と印加電圧の関係、

### (Switching動作に伴う格子歪みの計測)

電圧印加に伴う格子歪みの検出を(1)アコースティックエミッション(AE)法、ならびに(2)レーザーラマン分光法により実現した。その結果、AE法では、酸素空孔制御型の素子(C/a-TaO<sub>x</sub>/Ru)で、酸化タンタルと Ru 電極との界面で起こる酸素放出反応に起因すると考えられるクラック発生の検出に成功した。図27に、その測定結果を示す。電圧14V程度からAE信号の振幅が大きくなり始め、

20Vで素子電極間の抵抗が小さくなる(オン状態になる)とともに、その検出頻度が著しく増大した。測定に用いた素子では、酸素イオンが移動することで局所的な酸化・還元反応が誘起され、伝導経路の形成と消滅が起こると考えられる。酸素イオンが移動することで歪みが生じ、クラック音が発生したと思われる。図28に、大電圧を用いてスイッチング動作させた素子において形成された空間(酸素溜まり)のSEM写真を示す。

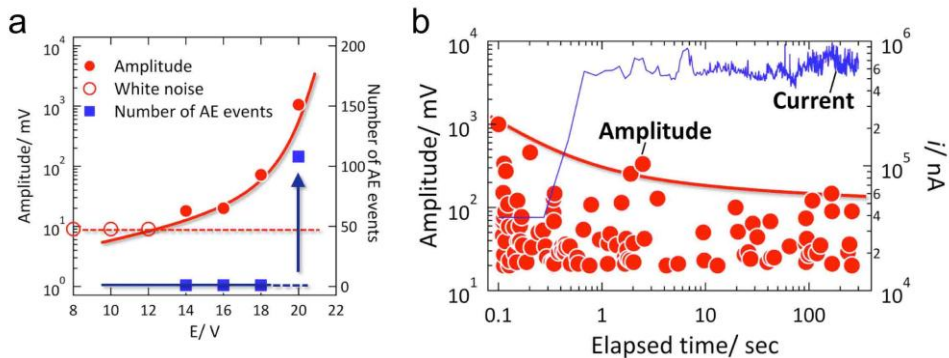


図27 AE法によるスイッチング動作に伴う歪み検出結果

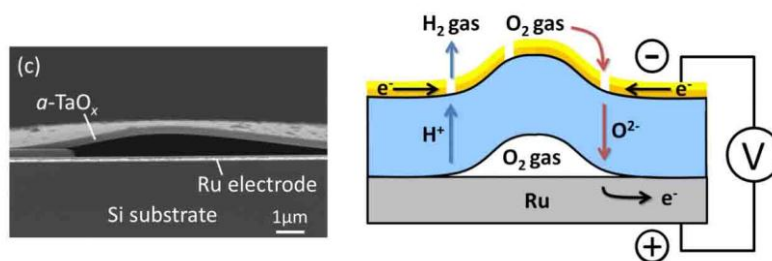


図28 スwitching動作によって形成された空間のSEM写真とその模式図

レーザーラマン分光法では、モデル材料(GdドープしたCeO<sub>2</sub>薄膜)で、酸化・還元反応に伴う格子歪みに起因する波数と強度の変化を検出することに成功した。測定結果の一例を図29に示す。カーボン電極に正の電圧を印加した場合には、欠陥に対応するピークの減少のみが観測されたのに対し、負の電圧を印加すると、格子歪みが生じたことを示すピークのブロードニングが観察された。また、メインピークの位置も還元による格子膨張を反映して10cm<sup>-1</sup>ほど小さくなった。

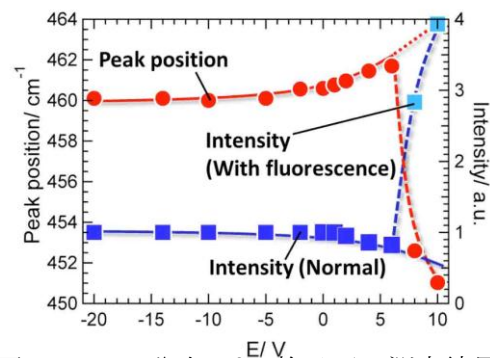


図29 ラマン分光による格子歪み測定結果

以上の結果から、AE法ならびにレーザーラマン分光法が、スイッチング動作に起因する歪み検出に有効であることを確認した。

## (2) 相補的動作の実現(材料の実験的探索)

本研究項目では、イオン移動に伴うキャリア濃度変化や高次酸化物析出現象を利用したp型動作の実現を目指して研究を進めた。酸化・還元電位に関する予備的な実験結果(図30)から、イオン拡散材料としてGDC(Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>V<sub>0.5/2</sub>)を用いた場合、僅かな酸素イオン(O<sup>2-</sup>)ないしプロトン(H<sup>+</sup>)の移動によってキャリア変調が可能であることが分かった。例えば、室温では、-1.2Vの還元電位を与えることで電子伝導性が現れ(n型動作)、+2.0Vの酸化電位を与えることでホール伝導性

(p型動作)が現れることが期待される。

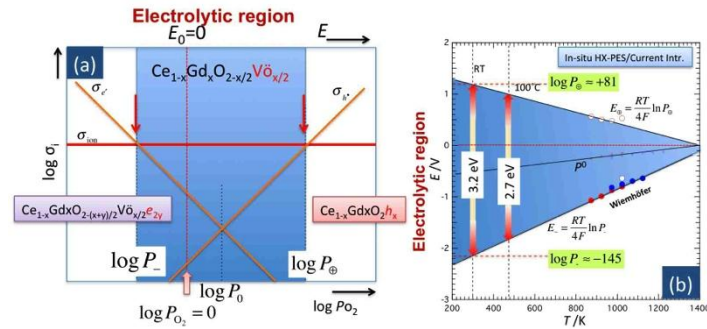


図30 GDCの酸化・還元電位と伝導特性

以上の材料探索結果を基に、3端子素子構造を試作した。なお、GDC膜の成膜ではアニール等、 $Ta_2O_5$ 膜を用いた場合の素子作製プロセスとは異なるプロセスを経る必要があるため、作製プロセスが複雑ではない平面型の3端子構造(ゲート電極が最下層)を採用した。図31に、試作した素子構造の模式図とそのSEM写真を示す。NIMSによるデバイス作製を受けて、作動特性の検証を行った。現在までのところ、電圧印加状態におけるインピーダンス測定により作動特性を検証しているが、今までのところではp型動作を確認されず、デバイス設計特性と具体的な作動特性について詳しい検証が必要である。

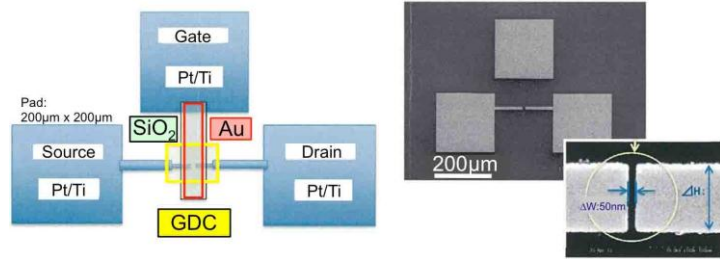


図31 試作した3端子素子構造の模式図とそのSEM写真

### 3.3 渡邊グループ(東京大学)

#### (1)スイッチング現象の理論的解明

本研究項目では、伝導経路の微視的構造とイオン拡散層内における金属イオンの拡散現象を第一原理計算により解明することを目標とした。また、これらを実施する上で必要な計算プログラムの開発も行った。その結果、例えば伝導経路の微視的解明では、当初は結晶  $Ta_2O_5$  を用いて計算を実施していたが、アモルファス  $Ta_2O_5$  を用いた計算も可能となり、実験結果との比較検討をより詳細に行える様になった。

#### (研究成果/伝導経路の微視的構造)

伝導経路の微視的構造の解明では、Cu/ $Ta_2O_5$ /Pt 系を用いて、 $Ta_2O_5$  層内における Cu 原子の配置ならびに Ta-O 組成比をパラメータとして、計算を実施した。まず結晶  $Ta_2O_5$  では、Cu 原子が一行に並んで電極間に原子鎖を形成した場合、電極間の透過係数がフェルミ準位で大きいことが分かった。図32に、計算結果を示す。この構造では Cu はイオン状態にあり、少なくとも結晶  $Ta_2O_5$  層内では、酸化・還元反応が起こらなくても伝導経路の形成が可能であり、かつ、その伝導経路の幅はわずか1原子幅でも良いことが示唆された。また、この原子鎖中の Cu 原子が1個欠損しただけで透過係数は大きく低下することがわかった。

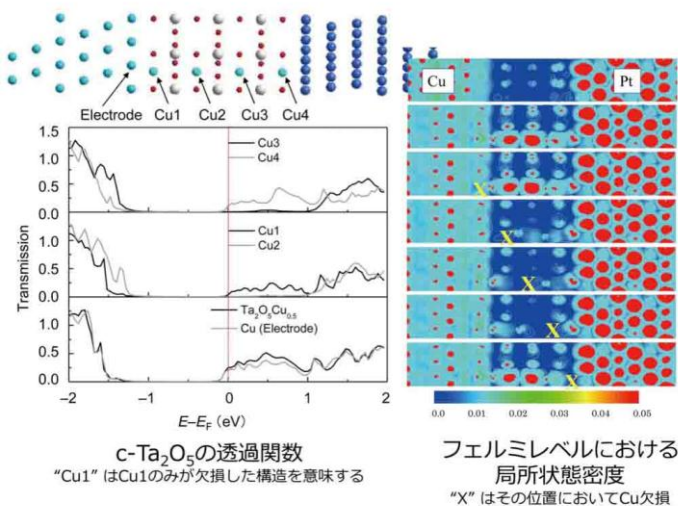


図32 結晶  $Ta_2O_5$  中に Cu 原子を配置した場合の伝導度

次に、melt-quenching 法により生成したアモルファス  $Ta_2O_5$  層を用いて、電極間の透過係数を計算した。その結果、アモルファス  $Ta_2O_5$  層では、Cu 原子鎖が挿入されてもフェルミ準位近傍の透過確率は結晶  $Ta_2O_5$  層を用いた場合に比べてかなり小さいことが分かった。図33に計算結果を示す。加えて、室温での第一原理分子動力学計算を実行すると、この Cu 原子鎖が容易に壊れてしまうことがわかった。

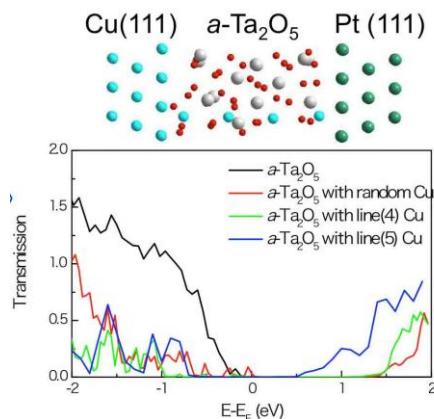


図33 アモルファス  $Ta_2O_5$  中に Cu 原子を配置した場合の透過係数

以上の結果から、アモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層が用いられている実際の素子動作では、原子鎖よりは太い伝導経路が形成されている可能性が高いと判断した。そこで、アモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層内にナノスケールの空間を形成し、様々な構造の Cu ナノワイヤーを配置して、伝導度の評価を行った。その結果の一部を、図34に示す。計算の結果、数原子幅の Cu ナノワイヤーでも室温第一原理分子動力学計算において安定に形状を保持し、しかも高い伝導度を実現できることが分かった。この結果は、金属フィラメントの断面TEM観察においてフィラメントが確認できなかったことの説明にもなる。また、Agを用いた3端子素子で観測された良好な繰り返し動作も、素子構造に歪みを発生させるような大きな伝導経路は形成されていないことを示唆しており、本計算結果と一致する。

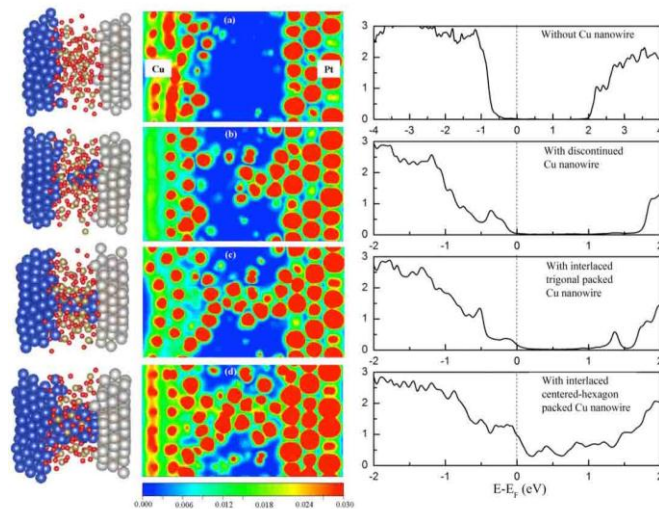


図34 アモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  中に Cu ナノワイヤーを配置した場合の電子状態密度

### (研究成果/金属イオンの拡散)

本研究項目では、アモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層内における Cu イオン拡散の活性化エネルギーを理論的に予測した。図35に計算結果の一例を示す。アモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  は Ta を中心、O を頂点とする多面体のユニットが連結されたものと捉えることができるが、図に示すようなユニット間の空隙を通る経路で活性化エネルギーが比較的低くなる。

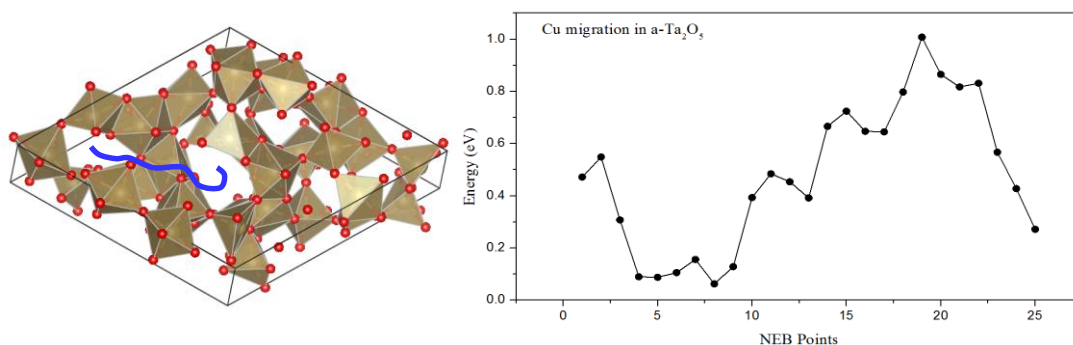


図35 バルクアモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  中における Cu 拡散の活性化エネルギー計算結果

次に、粒界が主な Cu イオン拡散経路となる可能性を考え、そのモデルとして  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  表面での拡散について検討した。この際に、粒界表面に水が解離して吸着した OH 基が Cu イオン拡散を容易にしていることを示唆する実験データが得られていたことを踏まえ、清浄な  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  表面に加えて、

OH 基が吸着した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表面における Cu イオン拡散の活性化エネルギーも計算した。その結果、OH 基の吸着がある場合には、無い場合に比べて、活性化エネルギーが格段に小さくなることが分かった。図36に、計算結果の一例を示す。OH 基の吸着が無い場合には拡散の活性化エネルギーがバルク中より高いのに対し、吸着している場合にはバルク中よりずっと低い値となっている。なお、本計算結果は、素子開発において膜密度の小さい Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層を用いる判断材料となった。

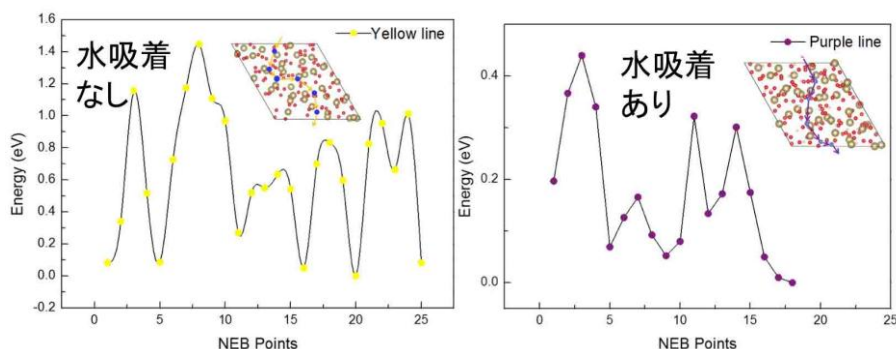


図36 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 表面における Cu 拡散の活性化エネルギー計算結果

以上の計算では、電界が考慮されていない。そこで、本研究では、電極間に電圧を印加した状態での金属イオンの拡散エネルギーの評価を目指して、計算手法の開発も行った。その結果、Cu 電極-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層界面近傍の Cu イオンの拡散活性化エネルギーの印加電圧による変化を評価することができた。

## (2) 相補的動作の実現(材料の理論的探索)

本研究項目では、p型動作を実現するための材料探索を理論的に行った。具体的には、酸素空孔(酸素イオン)の移動による局所的な酸化・還元反応によって伝導経路の形成が可能であるかを、第一原理計算によって検証した。

本プロジェクトでは、酸素空孔(酸素イオン)の移動制御による3端子動作を目指していた。n型動作ではあるが、実験グループによって不揮発性の3端子動作が初めて実証されたことから、計算手法の検証も含めて、n型の3端子動作における伝導経路の微視的構造の解明をまず行った。具体的には、酸素とタンタルの組成比を変数として、アモルファス TaO<sub>x</sub> 層の電子状態計算を行った。その結果、理想的な化学量論比から僅かに酸素を減らした TaO<sub>2.25</sub> 層では、伝導経路は形成されずオフ状態にあることが分かった(図37a)。これに対して、さらに酸素を減らした TaO<sub>0.75</sub> 層ではフェルミ面が繋がった伝導経路が形成されることが分かった(図37b)。TaO<sub>x</sub> を用いた ReRAM 動作では、従来、酸素空孔が伝導経路を形成していると考えられていたが、本研究によって、還元されたタンタル原子が伝導経路を形成していることが明らかになった。

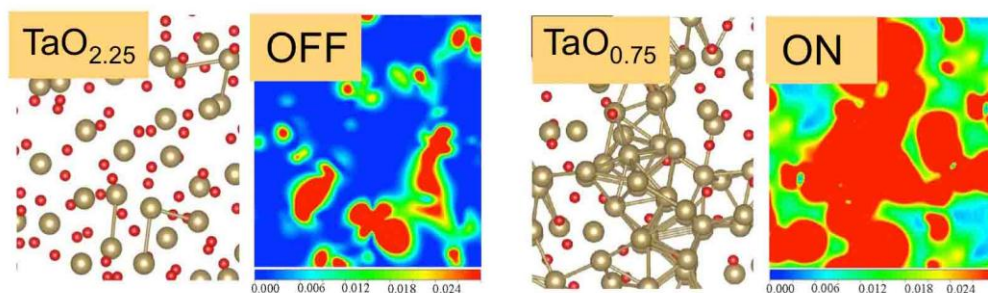


図37 酸素空孔移動によって形成される TaO<sub>x</sub> 内の伝導経路

なお、TaOx 層内における局所的な組成比の変化は、酸素イオンが移動してでも、タンタルイオンが移動してでも起こりうる。このため、各イオンについて、拡散の活性化エネルギーを温度および組成比の関数として計算した。その結果を図38に示す。同じ組成比で比べた場合には、タンタルイオンよりも、酸素イオンの方が拡散の活性化エネルギーが小さいことから、素子動作においては、酸素イオンが移動することで局所的な酸化・還元反応が誘起されているものと考えられる。ただし、局所的に高温になった場合には、タンタルイオンの移動の影響も無視できない可能性があることを計算結果は示唆している。組成比依存性に注目すると、酸素イオン、タンタルイオンともに、酸素比率が低いほど拡散が容易になることがわかる。この結果は、酸素空孔(酸素イオン)の移動を制御して動作する ReRAM(2端子)で不定比性の高い TaOx 膜が利用されていることと一致する。逆に、酸素イオンを過剰にすることで伝導経路を形成しようとする場合には、イオン拡散の活性化エネルギーが相当高くなってしまふことが予想される。この予想は、実験グループによって観測されたp型動作で大きなゲート電圧の印加が必要であったこととも一致する。大きなゲート電圧の印加は絶縁破壊にも繋がるため、繰り返し動作も数回止まりであったものと考えられる。

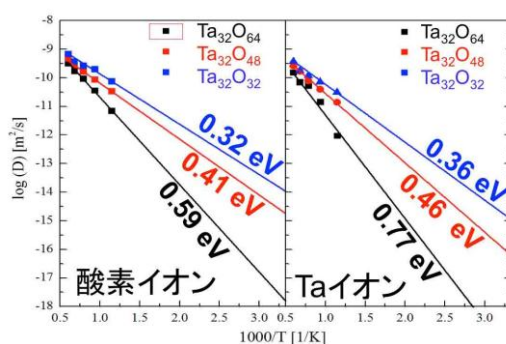


図38 TaOx 中における酸素イオン、タンタルイオンの拡散活性化エネルギー

### 3.4 相補的動作に関する考察

本項目では、ゲート電極に負の電圧を印加した際にソース・ドレイン間に伝導経路が形成されるp型動作について、その動作を実現できたものの繰り返し耐性が著しく低い原因を考察した結果を述べる。

本プロジェクトでは、金属酸化物中において酸素イオンが過剰になることで伝導度が上昇する材料系があるという知見に基づいて、酸化タンタルを金属酸化物として用い、p型動作の実現を目指した。実際、図20に示した通り、ゲート電圧-10Vでソース・ドレイン間の短絡に成功した。しかしながら、そのオフ動作は容易ではなく、局所的に素子構造(材料)がダメージを受けていることが考えられる。

本プロジェクトのチーム全体の結果から、そのダメージは酸素気体の発生に伴うものと推察される。図28に示した通り、酸素が過剰になると金属酸化物層と金属電極との界面で酸素気体が発生してしまう。酸素イオンの濃度上昇によって伝導度が上昇することは、従来、酸素分圧を高くすることで確認されてきた(例えば、図30)。本プロジェクトでは、雰囲気酸素分圧を上げることなく、ゲート電圧による電界でチャネル領域における酸素イオン濃度の上昇の実現を目指した。実際、酸素イオンの移動によるチャネルの形成には成功した。しかしながら、オフ動作が難しいことは、酸素イオンの再拡散が難しいことを意味しており、常圧では、チャネルの形成に必要な高い酸素イオン濃度に到達した時点で素子構造(材料)に回復不可能なダメージが入ってしまうものと結論付けられる。

新たな材料系の開発による不揮発性のp型動作実現の可能性はあるが、既存の材料系での安定なp型動作は、上記理由により、困難であると判断される。



## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 1件、国際(欧文)誌18件)

1. Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Forming and switching mechanisms of a cation-migration-based oxide resistive memory”, *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 42, pp. 425205, 2010 (DOI:10.1088/0957-4484/21/42/425205).
2. Tsuyoshi Hasegawa, Yaomi Itoh, Hirofumi Tanaka, Takami Hino, Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, Hisao Miyazaki, Kazuhito Tsukagoshi, Takuji Ogawa, Shu Yamaguchi and Masakazu Aono, “Volatile/Nonvolatile Dual-Functional Atom Transistor”, *Applied Physics Express*, vol. 4, pp. 015204-1-3, 2011 (DOI:10.1143/APEX.4.015204).
3. Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Temperature effects on the switching kinetics of a Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch”, *Nanotechnology*, vol. 22, pp. 254013-1-9, 2011 (DOI:10.1088/0957-4484/22/25/254013).
4. Takeo Ohno, Tsuyoshi Hasegawa, Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, James K. Gimzewski and Masakazu Aono, “Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses”, *Nature Materials*, vol. 10, No. 8, pp. 591-595, 2011 (DOI: 10.1038/NMAT3054)
5. Takashi Tsuchiya, Hideto Imai, Shogo Miyoshi, P-A. Glans, Jing Hua Guo, and Shu Yamaguchi, “X-Ray absorption, photoemission spectroscopy, and Raman scattering analysis of amorphous tantalum oxide with a large extent of oxygen nonstoichiometry”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 17013–17018, 2011 (DOI: 10.1039/c1cp21310e).
6. Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, Tsuyoshi Hasegawa, Ilia Valov, Rainer Waser and Masakazu Aono, “Effects of moisture on the switching characteristics of oxide-based, gapless-type atomic switches”, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 70-77, 2012 (DOI: 10.1002/adfm.201101846).
7. Takeo Ohno, Tsuyoshi Hasegawa, Alpana Nayak, Tohru Tsuruoka, James K. Gimzewski and Masakazu Aono, “Sensory and short-term memory formations observed in a Ag<sub>2</sub>S gaptypic atomic switch”, *Applied Physics Letters*, vol. 99, No. 20, pp. 203108-1-3, 2011 (DOI: 10.1063/1.3662390).
8. 長谷川剛、伊藤弥生美、鶴岡徹、青野正和、“アトムトランジスタ”、*応用物理*、vol. 81, No. 1, pp. 55-58, 2012.
9. Tohru Tsuruoka, Tsuyoshi Hasegawa, Kazuya Terabe and Masakazu Aono, “Conductance quantization and synaptic behavior in a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch”, *Nanotechnology*, vol. 23, pp.435705-1-6, 2012 (DOI: 10.1088/0957-4484/23/43/435705).
10. T. Tsuruoka, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser, and M. Aono, “Rate-limiting processes in the fast SET operation of a gapless-type Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> atomic switch”, *AIP Advances*, vol. 3, No. 3, pp. 032114-1-7, 2013 (DOI: 10.1063/1.4795140).
11. Q. Wang, Y. Itoh, T. Hasegawa, T. Tsuruoka, S. Yamaguchi, S. Watanabe, T. Hiramoto, and M. Aono, “Nonvolatile three-terminal operation based on oxygen vacancy drift in a Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/Pt, Pt structure”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, No. 23, pp. 233508-1-5, 2013 (DOI: 10.1063/1.4811122).

12. Q. Wang, Y. Itoh, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, S. Watanabe, S. Yamaguchi, T. Hiramoto and M. Aono, "Two types of on-state observed in the operation of a redox-based three-terminal device", *Key Eng. Mater.*, vol. 596, pp. 111-115, 2014 (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.596.111).
13. T. Tsuchiya, S. Miyoshi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Terabe, K. Kobayashi, and S. Yamaguchi: "RedOx Reaction at Carbon/Amorphous Tantalum Oxide Thin Film Hetero-interface Probed by In situ Hard X-ray Photoemission Spectroscopy," *Solid State Ionics*, 253(2013), 110-118.
14. T. Tsuchiya, S. Miyoshi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Terabe, K. Kobayashi, and S. Yamaguchi: "Room Temperature RedOx Reaction by Oxide Ion Migration at Carbon/Gd-Doped CeO<sub>2</sub> Hetero-interface Probed by an In-situ Hard X-ray Photoemission and Soft X-ray Absorption Spectroscopy," *Sci. and Tech. of Adv. Materials*, **14** (2013) 045001 (12pp) [doi:10.1088/1468-6996/14/4/045001].
15. B. Xiao, T. Gu, T. Tada and S. Watanabe, "Conduction paths in Cu/amorphous-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt atomic switch: First-principles studies", *J. Appl. Phys.* Vol. 115, No. 3, pp. 034503-1-7, 2014 (DOI: 10.1063/1.4861724).
16. Bo Xiao and Satoshi Watanabe, "Oxygen vacancy effects on an amorphous-TaO<sub>x</sub>-based resistance switch: a first principles study", *Nanoscale*, vol. 6, No. 17, pp. 10169-10178, 2014 (DOI: 10.1039/C4NR02173H).
17. T. Tsuchiya, K. Ito, S. Miyoshi, M. Enoki, and S. Yamaguchi; "In-situ Monitoring of Oxide Ion Induced Breakdown in Amorphous Tantalum Oxide Thin Film Using Acoustic Emission Measurement," *Materials Trans.* **55**[9](2014), pp. 1464-1470.
18. A. Nayak, Q. Wang, Y. Itoh, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, L. Boodhoo, H. Mizuta, and M. Aono; "Position detection and observation of a conductive filament hidden under a top electrode in a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch," *Nanotechnology* **26**(2015), pp. 145702-1-7. (DOI:10.1088/0957-4484/26/14/145702)
19. Q. Wang, Y. Itoh, T. Tsuruoka, S. Ohtsuka, T. Shimizu, S. Shingubara, T. Hasegawa and M. Aono; "Dynamic moderation of an electric field using a SiO<sub>2</sub> switching layer in TaOx-based ReRAM," *Phys. Status Solidi RRL* **9**(2015), pp. 166-170. (DOI: 10.1002/pssr.201409531).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. S. Kim, S. Yamaguchi, J.A. Elliott, Guest Editors, 'Solid-State Ionics in the 21st Century: Current Status and Future Prospects' *MRS Bulletin*, **34**(12), 900-906 (2009).
2. T. Hasegawa, K. Terabe, T. Sakamoto and M. Aono, 'Nanoionics switching device: "Atomic Switches"', *MRS Bulletin*, **34**(12), 929-934 (2009).
3. T. Hasegawa, K. Terabe, T. Sakamoto and M. Aono, 'Nanoionics and its Device Applications', *The Oxford Handbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume III of III, pp294-311, Oxford University Press, (2010).
4. Masakazu Aono and Tsuyoshi Hasegawa, "The Atomic Switch", *Proceedings of the IEEE*, Volume 98, Issue 12, pp.2228 – 2236, 2010 (10.1109/JPROC.2010.2061830).

5. Tsuyoshi Hasegawa, Kazuya Terabe, Tohru Tsuruoka and Masakazu Aono, "Atomic switch: atom/ion movement controlled devices for beyond von-Neumann computers", *Advanced Materials*, vol. 24, No. 2, pp. 252-267, 2012 (DOI: 10.1002/adma.201102597).
6. 長谷川剛, "アトムトランジスタの開発", *電気協会報*, vol. 1042, pp. 25-27, 2011.
7. Shu Yamaguchi, "New Frontier of Solid State Ionics: Storage/Conversion of Energy and Information," *Electrochemistry*, 2014[10], in print.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- ① 招待講演 (国内会議22件、国際会議34件)

〈国内〉

1. 土屋敬志(東大)、三好正悟(東大)、榎学(東大)、山口周(東大)、「アコースティックエミッション法を用いた原子スイッチの in-situ 観察」, 平成 21 年度第 1 回アコースティック・エミッション特別研究委員会, 日本非破壊検査協会, 2010 年 4 月 16 日.
2. 渡邊聡(東大)、笠松秀輔(東大)、多田朋史(東大)、山本貴博(東大)、「ナノマテリアルにおける電子・熱・イオン伝導の理論解析」, 金属学会 2011 年度春期講演大会、東京都大学(東京)、2011 年 3 月 25 日.
3. 長谷川剛(NIMS)、「ナノエレクトロニクスの最前線」, 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学(神奈川県厚木市)、2011 年 3 月 27 日.
4. 鶴岡徹(NIMS)、「無機物ナノ薄膜を用いた原子スイッチ型メモリーの開発」, 第82回相変化光ディスクワークショップ、浜松、2011 年 5 月 12 日.
5. 大野武雄(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、「原子/イオン移動型素子を用いた脳型回路の可能性」, 第2回複雑コミュニケーション研究会、宮古島、2011 年 11 月 11 日-12 日.
6. 鶴岡徹(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、寺部一弥(NIMS)、青野正和(NIMS)、「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」, 相変化記録研究会シンポジウム 2011、熱海、2011 年 11 月 17 日-18 日.
7. 青野正和(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、「原子スイッチの現状と将来」, SDM研究会「IEDM 特集」, 東京、2012 年 1 月 27 日.
8. 土屋敬志(東大)、三好正悟(東大)、山下良之(NIMS)、吉川英樹(NIMS)、寺部一弥(NIMS)、小林啓介(NIMS)、山口周(東大)、「金属/酸化物ナノ薄膜ヘテロ界面におけるイオニクス現象の in-situ 観察」, 固体化学の新しい指針を探る研究会第 70 回研究会、東工大、2012 年 3 月 8 日.
9. 長谷川剛(NIMS)、「原子スイッチによる超消費電力エレクトロニクス」, Distinguished Engineer (DE)セミナー、ソニー厚木研究所、2012 年 5 月 24 日.
10. 山口周(東大)、「硬 X 線光電子分光法を用いたイオン伝導性固体のナノ分極 現象解明」, 第 48 回学際領域セミナー その場観察手法の電気化学デバイスへの適用 -電気化学反応解明への挑戦-, 明電舎大崎会館, 2012 年 9 月 5 日.

11. 長谷川剛(NIMS)、伊藤弥生美(NIMS)、田中啓文(阪大)、日野貴美(NIMS)、鶴岡徹(NIMS)、寺部一弥(NIMS)、宮崎久生(NIMS)、塚越一仁(NIMS)、小川琢治(阪大)、山口周(東大)、青野正和(NIMS)、「Volatile/Nonvolatile Dual-Functional Atom Transistor」、2012年秋期第73回応用物理学会学術講演会、松山、2012年9月12日。
12. 長谷川剛(NIMS)、「電気化学素子とその脳型コンピューティングへの応用」、ポスト Si スケーリング材料・デバイス技術分科会、東京、2012年9月18日。
13. 長谷川剛(NIMS)、「原子スイッチで作る新しいコンピューター」、大人のための先端科学講座、三鷹、2012年10月25日。
14. 長谷川剛(NIMS)、「原子スイッチ技術」、平成24年度酸化エレクトロニクススクール、つくば、2012年10月29日。
15. 長谷川剛(NIMS)、青野正和(NIMS)、「原子スイッチの新しい機能」、学振第154委員会第83回研究会、東京、2013年12月19日。
16. 長谷川剛(NIMS)、「原子スイッチの開発とその応用」、関西大学先端科学技術研究シンポジウム、大阪、2013年1月30日。
17. 長谷川剛(NIMS)、青野正和(NIMS)、「原子移動を利用した新機能素子」、第2回電子光技術シンポジウム、東京、2013年3月5日。
18. 長谷川剛(NIMS)、鶴岡徹(NIMS)、寺部一弥(NIMS)、青野正和(NIMS)、「原子移動を利用した機能性接合スイッチ」、応用物理学会シリコンテクノロジー分科会接合研究集会、東京、2013年3月7日。
19. 長谷川剛(NIMS)、原子移動を利用した3端子素子、応用物理学会結晶工学分科会第138回研究会、東京、2013年4月19日。
20. 長谷川剛(NIMS)、原子スイッチで創る新しい脳型コンピューター、第3回 CSJ 化学フェスタ2013、東京、2013年10月21-23日。
21. 鶴岡徹(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、Ilia Valov(アーヘン工科大学)、Rainer Waser(アーヘン工科大学)、青野正和(NIMS)、Atomic switch: Resistance change memory based on cation transport and redox reactions in oxide thin layers、第61回応用物理学会学術講演会、相模原、2014年3月17-20日。
22. 鶴岡徹(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、酸化ナノ薄膜を用いた原子スイッチ型抵抗変化メモリーとその応用、シリコン材料・デバイス研究会(SDM)、名古屋、2014年6月19日。

〈国際〉

1. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), “Novel Nanoionic Devices”, IMRE Workshop on Atom Technology and Its Applications, Singapore, June 10, 2010.
2. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), “Atomic switches and their applications”, Advances in

Nonvolatile Memory Materials and Devices, Suzhou, China, July 11 - 16, 2010.

3. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), Shusuke Kasamatsu (Univ. Tokyo) and Tingkun Gu (Univ. Tokyo), Nanoscale simulations on electronic and atomic conduction in solid electrolyte/metal junction systems, International Union of Materials Research Societies (IUMRS) 11th International Conference in Asia (ICA), Qingdao International Convention Center, Qingdao, China, September 28, 2010.
4. Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), "Nanoionics Switching Devices: "Atomic Switches", Materials Science & Technology 2010 Conference and Exhibition, Texas, U.S.A., October 19, 2010.
5. Shu Yamaguchi (Univ. Tokyo), Takashi Tsuchiya (Univ. Tokyo), Shogo Miyoshi (Univ. Tokyo), Kazuya Terabe (NIMS), Yoshiyuki Yamashita (NIMS), "In-situ Observation of Electrochemical Polarization in Oxide Atomic Switch by PES Using Synchrotron Radiation", Materials Science and Technology 2010 Conference and Exhibition, Texas, U.S.A., October 19, 2010.
6. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), Shusuke Kasamatsu (Univ. Tokyo) and Tingkun Gu (Univ. Tokyo), "Ab Initio Based Simulations on Electronic and Atomic Transport in Solid Electrolyte/Metal Junction Systems", Materials Research Society 2011 Spring Meeting, San Francisco, U.S.A., April 27, 2011.
- \*7. Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), "Atom movement controlled three-terminal device, 'Atom Transistor'", 24<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2011), Kyoto, October 24-27, 2011.
- \*8. Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), Yaomi Itoh (NIMS), Tohru Tsuruoka (NIMS) and Masakazu Aono (NIMS), "Atom/ion movement controlled three-terminal atomic switch", Trends in nanotechnology International Conference (TNT2011), Tenerife, November 21-25, 2011.
- \*9. Masakazu Aono (NIMS) and Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), "The Present Status and the Future of the Atomic Switch – For Making New Concepts in Electronics", IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM2011), Washington, December 5-7, 2011.
- \*10. Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), Tohru Tsuruoka (NIMS), Kazuya Terabe (NIMS) and Masakazu Aono (NIMS), "Novel functions achieved by atom movement controlled devices", E-MRS 2012 Spring Meeting, Strasbourg France, May 14-18, 2012.
- \*11. Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), Yaomi Itoh (NIMS), Tohru Tsuruoka (NIMS) and Masakazu Aono (NIMS), "Atom/Ion movement controlled three-terminal device: Atom Transistor", Frontiers in Electronic Materials: Correlation Effects and Memristive Phenomena, Aachen Germany, June 17-20, 2012.
- \*12. Shu Yamaguchi (Univ. Tokyo), Takashi Tsuchiya, Shogo Miyoshi (Univ. Tokyo), Yoshiyuki Yamashita (Univ. Tokyo), Hideki Yoshikawa (Univ. Tokyo), Kazuya Terabe (Univ. Tokyo), Keisuke Kobayashi (Univ. Tokyo), "In-situ hard x-ray PES polarization measurements of oxide amorphous films under intense electrical field", Nature Conference: Frontiers in Electronic Materials, Eurogress Aachen, Aachen, Germany, June 20, 2012.
13. Tohru Tsuruoka (NIMS), Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), Kazuya Terabe (NIMS) and Masakazu Aono (NIMS), "Resistive switching memory based on nanoscale cation transport in oxider films", Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2012, Seoul

Korea, June 25-29, 2012.

14. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), "In-situ observation of electrochemical polarization at metal/oxide interface using HX—PES", The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Mielparque-Yokohama, Yokohama, June 26, 2012.
15. Takashi Tsuchiya(NIMS), Shogo Miyoshi(Univ. Tokyo), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Hideki Yoshikawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Keisuke Kobayashi(NIMS), Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), "An In-situ Observation of Redox Reaction at Metal/Oxide Electrolyte Hetero-interface Using a Hard X-ray Photoemission Spectroscopy", International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, Biopolis Shared Facilities, Singapore, July 5, 2012.
16. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), Takashi Tsuchiya(NIMS), Shogo Miyoshi(Univ. Tokyo), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Hideki Yoshikawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Keisuke Kobayashi(NIMS), "In-situ Observation of Local Electrochemical Polarization in Nano-space Using Hard X-ray PES and Soft X-Ray XAS", The 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Tohoku Univ., Sendai, July 20, 2012.
- \*17. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS) and Masakazu Aono(NIMS), "Atom movement controlled devices: atomic switches and atom transistor", PRiME 2012, Hawaii USA, 2012年10月7日-12日.
18. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Shusuke Kasamatsu(Univ. Tokyo), Seungwu Han(Univ. Tokyo), Xiao Bo(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo), and Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), "First-Principles Simulations on Electric and Dielectric Properties of Metal-Oxide Heterostructures for Understanding Nanoscale Devices", ICEAN 2012: International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, Brisbane, 2012年10月24日.
19. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS) and Masakazu Aono(NIMS), "Synaptic operation by a gap-type atomic switch", MemCo Workshop - Memristors for Computing, Frejus, 2012年11月19日-21日.
20. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS) and Masakazu Aono(NIMS), "Atomic Switch Technology", International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE) 2012, Kiryu, 2012年12月7日.
21. Tohru Tsuruoka(NIMS), "Oxide-based, gapless-type atomic switch: Fundamentals and applications", AMU-PM Seminar, France, 2013年7月1-2日.
22. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), M. Hara(Univ. Tokyo), T. Tsuchiya(Univ. Tokyo), S. Miyoshi(Univ. Tokyo), Y. Yamashita(NIMS), H. Yoshikawa(NIMS), K. Terabe(NIMS) and K. Kobayashi(NIMS), "In-situ observation of electrochemical polarization at metal/oxide interface by electron spectroscopy," NIMS Conference, Tsukuba, 2013年7月3日.
23. Tohru Tsuruoka(NIMS), "Oxide-based gapless-type atomic switch: Fundamentals and applications", UFRT Seminar, France, 2013年7月4日.
24. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), M. Hara(Univ. Tokyo), T. Tsuchiya(Univ. Tokyo), S. Miyoshi(Univ. Tokyo), Y. Yamashita(Univ. Tokyo), H. Yoshikawa(NIMS), K. Terabe(NIMS) and K. Kobayashi(NIMS), "In-situ Polarization Measurements of MIM-Type Cell at Room

Temperature using Hard X-ray PES,” 8th Petite Workshop, Geisenheim, Germany, 2013年7月24-28日.

25. Tohru Tsuruoka(NIMS), “Oxide-based, gapless-type atomic switch based on ion transport and electrochemical processes on the nanoscale”, Discussion Workshop on New Horizons in Electrochemistry, Italy, 2013年8月26-28日.
26. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), “Novel Pourbaix-type E-pO diagram for oxide system: In-situ electrochemical polarization measurements using PES for direct observation of internal potential profile and redox window,” Discussion Workshop on New Horizons in Electrochemistry, Italy, 2013年8月26-28日
- \*27. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), M. Hara(Univ. Tokyo), T. Tsuchiya(Univ. Tokyo), S. Miyoshi(Univ. Tokyo), Y. Yamashita(NIMS), H. Yoshikawa(NIMS), K. Terabe(NIMS) and K. Kobayashi(NIMS), “In-situ Polarization of GDC thin Film using SR-Hard X-ray PES,” MS&T’13, Montreal, 2013年10月30日.
- \*28. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Xiao Bo(Univ. Tokyo), and Shusuke Kasamatsu(Univ. Tokyo), “First-Principles Simulations on Electric and Dielectric Properties of Metal-oxide Heterostructures for Novel Nanoscale Devices”, IUMRS International Conference in Asia 2013 (IUMRS-ICA-2013), Bangalore, India, 2013年12月19日.
29. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Tohru Tsuruoka(NIMS), Masakazu Aono(NIMS), “Volatile and nonvolatile selective operation of a two-terminal gap-type atomic switch”, International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS) 2014, Melbourne, Australia, 2014年6月1-5日.
30. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Masakazu Aono(NIMS), “Novel functions achieved by atom/ion movement controlled devices”, CIMTEC 2014, Italy, 2014年6月16-19日.
31. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo) and Bo Xiao(Univ. Tokyo), “Density Functional Study on the Structures of Conductive Filaments and Ion Migration Behaviors in Tantalum Oxide based Resistive Switching Devices”, IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC) 2014”, Hokudai, Sapporo, Japan, 2014年7月30日.
32. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Xiao Bo(Univ. Tokyo), and Shusuke Kasamatsu(Univ. Tokyo), “Density Functional Studies on Electric and Dielectric Properties of Metal-Oxide Heterostructures in Nanoscale Devices”, First International Conference on Nanoenergy and Nanosystems 2014 (NENS2014), Beijing, China, 2014年12月8-10日.
33. Shu Yamaguchi(Univ. Toyko), “in situ hard X-ray PES measurements for polarization at metal electrode/oxide interface,” SSRL/LCLS Annual Meeting Workshop: In Situ Studies of Inorganic Transition-Metal Complexes, SLAC National Accelerator Laboratory (Menlo Park, CA, USA), 2014年10月7-10.
34. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo) and Bo Xiao(Univ. Tokyo), “Density Functional Study concerning Tantalum Oxide based Resistive Switching Devices”, 9th International Conference on Computational Physics (ICCP9), Singapore, 2015年1月7-11日

② 口頭発表 (国内会議17件、国際会議21件)

1. 鶴岡徹(NIMS)、寺部一弥(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、青野正和(NIMS)、

「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」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会(東海大学湘南キャンパス)、2010 年 3 月 19 日。

2. 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 尾山由紀子(東大), 山下良之(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 小林啓介, 榎学(東大), 山口周(東大), 「HX-PES 法, AE 法, 全反射率法を用いた Cu<sub>2</sub>S における不定比性変化の in-situ 観察」, 2010 年電気化学会第 77 回大会, 富山大, 2010 年 3 月 29 日.
3. 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山下良之(NIMS), 吉川英樹(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 小林啓介(NIMS), 山口周(東大), 「硬 X 線光電子分光を用いた Cu/TaOx 薄膜へテロ接触界面における分極現象の in-situ 観察」, 2010 年電気化学会秋季大会, 神奈川工科大学, 2010 年 9 月 3 日.
4. 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山下良之(NIMS), 吉川英樹(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 小林啓介(NIMS), 山口周(東大), 「HX-PES 法を用いた金属/TaOx 薄膜へテロ接触界面における電気化学的分極現象の in-situ 観察」, 第 36 回固体イオニクス討論会, 仙台市情報・産業プラザ, 2010 年 11 月 26 日.
5. 小里尚史(東大), 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山口周(東大), 「アモルファス酸化物におけるプロトニクス現象」, 固体化学の新しい指針を探る研究会第 67 回研究会, 東工大, 2011 年 3 月 8 日.
6. Takashi Tsuchiya ( Univ. Tokyo ), Shogo Miyoshi ( Univ. Tokyo ), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Hideki Yoshikawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Keisuke Kobayashi(NIMS), Shu Yamaguchi ( Univ. Tokyo ), "In-situ observations of RedOx reaction at carbon/Gd doped CeO<sub>2</sub> hetero-interface using photoemission and X-ray absorption spectroscopy", JSPS Asian Core Program SNU-UT Mini-workshop on Oxides and related Materials in Novel Devices, Tokyo, 2011 年 5 月 31 日.
7. 山口周(東大), 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山下良之(NIMS), 吉川英樹(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 小林啓介(NIMS), 「抵抗変化型スイッチング素子における電解質の局所的電気化学分極現象」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日.
8. 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山下良之(NIMS), 吉川英樹(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 小林 啓介(NIMS), 山口周(東大) 「HX-PES 及び XAS を用いたカーボン/GDC へテロ接触界面における酸化還元挙動の in-situ 観察」, 第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取, 2011 年 12 月 7 日-9 日.
9. 小栗知也(東大), 土屋敬志(東大), 三好正悟(東大), 山口周(東大), 「Cu/SiO<sub>2</sub> 界面における酸化還元反応」, 固体化学の新しい指針を探る研究会第 70 回研究会, 東工大, 2012 年 3 月 8 日.
10. 王琦(NIMS), 伊藤弥生美(NIMS), 鶴岡徹(NIMS), 山口周(東大), 渡邊聡(東大), 平本俊郎(東大), 長谷川剛(NIMS), 青野正和(NIMS), 「Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt, Pt<sub>3</sub>端子素子構造の試作とその動作」, 2012 年秋期第 73 回応用物理学会学術講演会, 松山, 2012 年 9 月 14 日.
11. 鶴岡徹(NIMS), 長谷川剛(NIMS), 寺部一弥(NIMS), 青野正和(NIMS),



「Ag/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 構造における量子化コンダクタンスとシナプス的な振る舞い」、2012 年秋期第 73 回応用物理学会学術講演会、松山、2012 年 9 月 14 日。

12. 小里尚史(東大)、土屋敬志(東大)、三好正悟(東大)、山口周(東大)、“アモルファス TaOx における水の導入機構と電気化学特性の解明”、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 5 日。
13. 山口 周(東大)、イオニクススイッチにおける電位窓とヘテロ界面における電荷移動反応、第 39 回固体イオニクス討論会、熊本、2013 年 11 月 20-22 日。
14. 肖波(東大)、渡邊聡(東大)、Conduction Paths in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based Atomic Switches: First-Principles Study、第 39 回固体イオニクス討論会、熊本、2013 年 11 月 20-22 日。
15. 鶴岡徹(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、Iliia Valov(アーヘン工科大学)、Rainer Waser(アーヘン工科大学)、青野正和(NIMS)、Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 原子スイッチにおける SET 動作の律速過程、第61回応用物理学会学術講演会、相模原、2014 年 3 月 17-20 日。
16. 鶴岡徹(NIMS)、Iliia Valov(アーヘン工科大学)、長谷川剛(NIMS)、Rainer Waser(アーヘン工科大学)、青野正和(NIMS)、Cu(Ag)-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 界面の酸化還元過程とフォーミングに対する Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜密度の影響、第75回応用物理学会秋期学術講演会、札幌、2014 年 9 月 17-20 日。
17. 鶴岡徹(NIMS)、Saumya Ranjan Mohapatra(NIMS)、Karthik Krishnan(NIMS)、長谷川剛(NIMS)、青野正和(NIMS)、高分子電解質を用いた原子スイッチ動作の温度依存性、第 62 回応用物理学会春期学術講演会、平塚、2015 年 3 月 11-14 日。

〈国際〉

1. Takashi Tsuchiya ( Univ. Tokyo ), Shogo Miyoshi ( Univ. Tokyo ), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Shu Yamaguchi ( Univ. Tokyo ), “In-situ Electrochemical Polarization Experiments for Two-terminal Type Gapless Cu<sub>2</sub>S Atomic Switch Using Hard X-ray PES”, 2010 MRS Spring Meeting, San Francisco (USA), April 6, 2010.
2. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “First-principles study on metal/oxide junction systems”, 2010 Tsinghua Univ.-Tokyo Univ.-Hainan Univ. Workshop/JSPS Asian Core Program Workshop on Advanced Materials Science, Golden Coast Lawton Hotel, Haikou, China, December 9, 2010.
3. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “Ab initio study on metal-oxide electrochemical devices (tentative)”, JSPS Asian Core Program Workshop on Oxides and Related Materials in Device Applications, Seoul National University, Seoul, Korea, February 21, 2011.
4. Takashi Tsuchiya ( Univ. Tokyo ), Shogo Miyoshi ( Univ. Tokyo ), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Hideki Yoshikawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Keisuke Kobayashi(NIMS), Shu Yamaguchi ( Univ. Tokyo ), “In-situ observation of metal/amorphous tantalum oxide hetero-interface using hard X-ray photoemission spectroscopy”, The 18<sup>th</sup> conference on solid state ionics (SSI-18), Warsaw, July 3-8, 2011.

- 5 . Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Yaomi Itoh(NIMS), Tohru Tsuruoka(NIMS), Takeo Ohno(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), James K. Gimzewski(UCLA) and Masakazu Aono(NIMS), “Novel functions achieved by atom movement controlled devices”, Frontiers of Functional-Oxide Nano Electronics -Application to Novel Three Terminal Switches-, Tsukuba, November 10-11, 2011.
6. Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), Takashi Tsuchiya(Univ. Tokyo), Shogo Miyoshi(Univ. Tokyo), Yoshiyuki Yamashita(NIMS), Hideki Yoshikawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Keisuke Kobayashi(NIMS), “Polarization of oxide amorphous films under intense electrical field probed by in-situ hard X-ray PES measurement”, Frontiers of Functional-Oxide Nano Electronics -Application to Novel Three Terminal Switches-, Tsukuba, November 10-11, 2011.
7. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Takuya Matsumoto(Univ. Tokyo), Arihiro Tawara(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo) and Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), “Theoretical study on metal-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> junction systems toward the understanding of microscopic mechanism of atomic switch”, Frontiers of Functional-Oxide Nano Electronics -Application to Novel Three Terminal Switches-, Tsukuba, November 10-11, 2011.
8. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Takuya Matsumoto(Univ. Tokyo), Arihiro Tawara(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo) and Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), “First-principles study on metal-TaO<sub>x</sub>-metal heterostructures: response to applied bias voltages”, American Physical Society 2012 March Meeting, Boston, February 28, 2012.
9. Takashi Tsuchiya(Univ. Tokyo), Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), "In-situ observation of electrochemical polarization at metal/oxide interface using sr-HX PES", JSPS ASIAN CORE PROGRAM / SNU-UT Workshop on Defect Chemical Nature of Advanced Materials, Univ. of Tokyo, Hongo Campus, March 29, 2012.
10. Takashi Ozato(Univ. Tokyo), Takashi Tsuchiya(Univ. Tokyo), Shogo Miyoshi(Univ. Tokyo), Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), “Hydration and Dehydration Behavior of Amorphous Tantalum Oxide with Various Oxygen Contents”, PRiME 2012, Honolulu, 2012年10月10日.
11. Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Xiao Bo(Univ. Tokyo), Arihiro Tawara(Univ. Tokyo), Tingku Gu(Univ. Tokyo) and Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), “First-principles study on metal-oxide heterostructures under applied bias voltages toward the microscopic understanding of atomic switch”, JSPS Asian Core Program: SNU-UT Workshop on Oxide Systems for Energy & Electric Applications, Seoul, 2013年1月8日.
12. Tohru Tsuruoka(NIMS), Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS) and Masakazu Aono(NIMS), “Quantized conductance and neuromorphic behavior of a gapless-type Ag-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> atomic switch”, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 2013年4月1-5日.
13. Bo Xiao(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo), Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), Arihiro Tawara(Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), “Theoretical Study on the Conductive Paths in Cu-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt Atomic Switch”, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 2013年4月1-5日.
14. Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Yaomi Itoh(NIMS), Qi Wang(NIMS), Tohru Tsuruoka(NIMS), Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), Toshiro Hiramoto(Univ. Tokyo) and Masakazu Aono(NIMS), “Atom movement controlled

three-terminal devices”, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013年6月2-7日.

15. Bo Xiao(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo), Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), “Conduction Mechanism in Copper/Tantrum Oxide/Platinum Atomic Switch: First-Principles Studies”, The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, 2013年6月2-7日.

16. Alpana Nayak(NIMS), Qi Wang(NIMS), Yaomi Itoh(NIMS), Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS) and Masakazu Aono(NIMS), “Locating conducting filament in a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch using AFM”, ACSIN-12&ICSPM21, Tsukuba, 2013年11月4-8日.

17. Bo Xiao(Univ. Tokyo), Tingkun Gu(Univ. Tokyo), Tomofumi Tada(Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), “Conduction Paths in Tantalum-Oxide-based Resistive Switches: First-Principles Study”, ACSIN-12&ICSPM21, Tsukuba, 2013年11月4-8日.

18. Qi. Wang(NIMS), Yaomi Itoh(NIMS), Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Tohru Tsuruoka(NIMS), Shu Yamaguchi(Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo) Toshio Hiramoto(Univ. Tokyo), Masakazu Aono(NIMS), “Nonvolatile three-terminal operation based on oxygen vacancy or O<sup>2-</sup> drift”, 2014 Chinese Youth Nanotechnology Seminal, Xian, China, 2014年4月25-27日.

19. Tohru Tsuruoka(NIMS), Tsuyoshi Hasegawa(NIMS), Kazuya Terabe(NIMS), Masakazu Aono(NIMS), “Synaptic plasticity observed in a gapless-type atomic switch using a thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film”, IUMRS-ICEM 2014, Taiwan, 2014年6月10-14日.

20. Bo Xiao(Univ. Tokyo) and Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), “Inneglectable Metal Ions Diffusion in Amorphous Oxygen-Deficient Metal-Oxide Based Resistive Switches: A First Principle Study”, International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2014, Tsukuba, Japan, 2014年9月9日.

21. Bo Xiao(Univ. Tokyo) and Satoshi Watanabe(Univ. Tokyo), “Diffusion of Metal and Oxygen Ions in Oxygen-Deficient Amorphous Oxide Based Resistance Switches: A Theoretical Study”, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Japan, 2014年11月4日.

③ ポスター発表 (国内会議 5件、国際会議 9件)

〈国内〉

1. 小里尚史(東大), 土屋敬志(NIMS), 三好正悟(東大), 山口周(東大), 「アモルファス TaOx における局所構造と水の導入機構の解明」, 第8回固体イオニクスセミナー, 信貴山玉蔵院, 2012年9月2日.

2. 盛家晃太(東大), 米林諒(東大), 三好正悟(東大), 山口周(東大), Cu<sub>2</sub>S を用いた原子スイッチの電位窓に関する熱力学的考察, 資源・素材学会関東支部 第10回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 東京, 2013年8月1日.

3. 盛家晃太(東大), 米林諒(東大), 三好正悟(東大), 山口周(東大), Cu<sub>2-x</sub>S を用いた原子スイッチの電位窓に関する熱力学的考察, 第9回固体イオニクスセミナー, 岐阜, 2013年9月8-10日.

4. 肖波(東大)、渡邊聡(東大)、First-Principles Study on the bonding and O diffusion in Amorphous-TaO<sub>x</sub>、物性研スパコン共同利用・CMSI 合同研究会(第4回 CMSI 研究会)、東大物性研、柏、2013年12月10日-13日。
5. 俵有央(東大)、肖波(東大)、渡邊聡(東大)、「TaO<sub>x</sub> 接合型原子スイッチに関する第一原理解析」、第34回学術講演会、くにびきメッセ、松江、2014年11月6日。

〈国際〉

1. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), and Tingkun Gu (Univ. Tokyo), “First-principles study of electronic conduction paths in solid electrolyte atomic switch”, Ψ<sub>k</sub>-2010 conference, Henry Ford Building of the Free University, Berlin, Berlin, Germany, September 14, 2010.
2. Tingkun Gu (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “First principles non-equilibrium Green’s function study of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> atomic switch”, 15th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Italy, January 14, 2011.
3. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), Takuya Matsumoto (Univ. Tokyo), Arihiro Tawara (Univ. Tokyo), Tingkun Gu (Univ. Tokyo) and Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), “Theoretical analysis on the response of metal-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> junction systems to external electric fields: Toward the understanding on microscopic mechanism of atomic switch”, 6<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, December 14, 2011.
4. Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), Takuya Matsumoto (Univ. Tokyo), Arihiro Tawara (Univ. Tokyo), Tingkun Gu (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), “Theoretical Study on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Atomic Switch: Response to External Electric Fields”, 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, April 12, 2012.
5. Bo Xiao (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), Tingkun Gu (Shandong Univ.), Arihiro Tawara (Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “Theoretical Study on the Conductive Path in Tantalum Oxide Atomic Switch”, Nature Conference “Frontiers in Electronic Materials”, Aachen, June 6, 2012.
6. Bo Xiao (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), Tingkun Gu (Shandong Univ.), Arihiro Tawara (Univ. Tokyo), Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “First-Principle study on the Switching Mechanism of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Atomic Switch”, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, September 24, 2012.
7. Bo Xiao (Univ. Tokyo), Arihiro Tawara (Univ. Tokyo), Tingkun Gu (Univ. Tokyo), Tomofumi Tada (Univ. Tokyo), and Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “First-Principle Analysis on the Conductive Path in Cu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt Atomic Switch”, 15th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-15), Taipei, 2012年11月6日。
8. Qi Wang (NIMS), Yaomi Itoh (NIMS), Tsuyoshi Hasegawa (NIMS), Toru Tsuruoka (NIMS), Shu Yamaguchi (NIMS), Satoshi Watanabe (NIMS), Toshiro Hiramoto (Univ. Tokyo) and Masakazu Aono (NIMS), “Nonvolatile three-terminal operation based on oxygen vacancy drift in a Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/Pt, Pt structure,” The 4th NIMS/MANA-Waseda University International Symposium, Tsukuba, 2013年3月11日。

9. Bo Xiao (Univ. Tokyo) and Satoshi Watanabe (Univ. Tokyo), “, Theoretical Study on Conduction Path in Pt/amorphous-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt Resistance Switching Devices”, ASIAN-16, Beijing, China, 2013 年 10 月 27-30 日.

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (2件)

1. 発明の名称:電気化学トランジスタ、発明者:長谷川剛、青野正和、寺部一弥、鶴岡徹、伊藤弥生美、出願人:物質・材料研究機構、出願日:2010年9月22日、出願番号:特願2010-211492.
2. 発明の名称:電気化学素子および電気化学素子を用いた相補的回路、発明者:長谷川剛、鶴岡徹、伊藤弥生美、大野武雄、王琦、平本俊郎、寺部一弥、青野正和、山口周、渡邊聡、三好正悟、多田朋史、土屋敬志、出願人:物質・材料研究機構、出願日:2011年7月20日、出願番号:特願2011-158981.
3. 発明の名称:抵抗変化素子、発明者:長谷川剛、王琦、鶴岡徹、伊藤弥生美、青野正和、出願人:物質・材料研究機構、出願日:2014年10月8日、出願番号:特願2014-207339.

##### ②海外出願 (1件)

1. 発明の名称:電気化学トランジスタ、発明者:長谷川剛、青野正和、寺部一弥、鶴岡徹、伊藤弥生美、出願人:物質・材料研究機構、出願日:2011年9月8日、出願番号:PCT/JP2011/070440、出願国:米国、韓国

##### ③その他の知的財産権

他に記載すべき知的財産権があればご記入下さい。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等)

なし。

#### (5)受賞・報道等

≪受賞や新聞報道等について、具体的に記入してください。≫

##### ①受賞

- \*1. 第 34 回(2012 年度)応用物理学会論文賞(優秀論文賞)受賞、受賞論文:Tsuyoshi Hasegawa, Yaomi Itoh, Hirofumi Tanaka, Takami Hino, Tohru Tsuruoka, Kazuya Terabe, Hisao Miyazaki, Kazuhito Tsukagoshi, Takuji Ogawa, Shu Yamaguchi and Masakazu Aono, “Volatile/Nonvolatile Dual-Functional Atom Transistor”, Applied Physics Express, vol. 4, pp. 015204-1-3, 2011 (DOI:10.1143 /APEX.4.015204).

##### ②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. プレスリリース「100 万分の 1 の消費電力で、演算も記憶も行う新しいトランジスタを開発ー 起動時間ゼロの PC の開発にも道ー」に関する新聞掲載記事

日本経済新聞 34 面 2010 年 12 月 24 日(金)  
 毎日新聞 4 面 2010 年 12 月 24 日(金)  
 日刊工業新聞 20 面 2010 年 12 月 24 日(金)  
 朝日新聞 2 面 2010 年 12 月 24 日(金)  
 読売新聞夕刊 2 面 2010 年 12 月 24 日(金)  
 このほか、日経サイエンス 2011 年 3 月号、DIGITAL DIME(2011 年 3 月 4 日)、  
 Journal of the Electronics Industry(2011 年 5 月号)などで紹介された。

(6)成果展開事例

①社会還元的な展開活動

- 得られた成果は、国際的な報告書「International Technology Roadmap for semiconductors」に次世代ロジックデバイスとして取り上げられている。
- 本研究成果は、NHK ラジオ第 2(国内向け)、ならびに、NHK ワールド(海外向け)の英語ニュース番組「Japan and World Update」にて、究極の省電力を実現するトランジスタとして、インタビューを交えて紹介された。(2011 年 2 月 28 日放送)

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H22 年 3 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	4人	チーム内グループ代表者による進捗報告と研究打ち合わせ
H22 年 10 月 1 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	8人	研究進捗報告と打ち合わせのためのミーティング
H23 年 4 月 13 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	10人	研究進捗報告と打ち合わせのためのミーティング
H23 年 11 月 10 日-11 日	Frontiers of Functional-Oxide Nano Electronics -Application to Novel Three Terminal Switches-	物質・材料 研究機構	90人	CREST 秋永チーム、湯浅チームとの共催
H24 年 4 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	12人	研究進捗報告と打ち合わせのためのミーティング
H24 年 4 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	11人	研究進捗報告と打ち合わせのためのミーティング
H24 年 4 月 26 日	大人のための先端科学 講座	三鷹ネットワ ーク大学	30人	市民向け講座(三鷹ネットワ ーク大学推進機構主催)
H25 年 5 月 22 日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	10人	研究進捗報告と打ち合わせのためのミーティング

H26年1月21日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	9人	研究進捗報告と打ち合わせ のためのミーティング
H26年5月12日	チーム内ミーティング (非公開)	東大・本郷 キャンパス	6人	研究進捗報告と打ち合わせ のためのミーティング

## § 6 最後に

本プロジェクトでは、不揮発性の3端子素子の開発を目指した。予備的な実験結果が得られていたn型動作素子に加えて、将来的な CMOS 代替を目指してp型動作素子の開発も目指すこととした。不揮発性の2端子型素子では、酸素空孔制御型の一部の素子が実用化されるなど、着実に研究開発が進んできた。n型動作については、原理的にも間違いなく動作すると自信を持ってプロジェクトを開始したが、ベタ膜を積み上げれば良い2端子素子と、側壁ゲート構造などの3次元的な構造を作製する必要がある3端子素子とでは、難易度がこれほど違うとは思わなかった。

素子の歩留まりが上がらずに大変苦労したが、スイッチング現象に関する様々な検討を実験・理論の両面から東京大学のグループが進めてくれたお陰で素子開発の指針が得られ、NIMS グループの頑張りもあり、n型動作素子については、今後検証実験を行うスイッチング時間を除いて、ほぼ目標を達成できた。スイッチング現象の解明でも、新しい実験手法や計算プログラムの開発によって、有益な知見が沢山得られた。p型動作素子については、CMOS 代替を目指す素子の開発は難しいという結果に終わったが、応用次第では、本プロジェクトの成果を使える可能性もあるのでは、と期待している。

なお、5年の最長雇用期間という制度のために、プロジェクトの途中で一時的に離脱せざるを得ないメンバーがでた。時限付きの研究プロジェクトで雇用する以上、無期限での雇用には移行できない。被雇用者の権利を守りつつ、研究の進展を妨げない制度改正が望まれる。

本プロジェクトでは、総括、アドバイザー、技術参事を始めとする方々に大変お世話になった。プロジェクト期間中、暖かい目で見えて頂いたことが何より有り難かった。領域内ニュース誌に「原理的に正しければ必ずできる、との思いで研究を進めていく。」と書いたが、その思いを最後の最後で実現してくれたのは NIMS および東大のメンバーの努力のお陰であり、参画者全員に感謝したい。

写真は、母国で次のポジションが決まり、帰国する前夜まで実験に取り組んでくれたポスドクの歓送会での一コマ。

