

# いろいろな絶縁材料と硫黄化合物を用いたメモリデバイスの製作

今村祥典<sup>\*1</sup>, 湯川類成<sup>\*2</sup>, 片平裕己<sup>\*1</sup>, 山口剛弘<sup>\*2</sup>, 広瀬洋一<sup>\*3</sup>

## The Preparation Method of Memory Devices Using Various Insulating Materials Doped with Various Sulfur Compounds

by

Yoshinori IMAMURA<sup>\*1</sup>, Tomonari YUKAWA<sup>\*2</sup>, Yuki KATAHIRA<sup>\*1</sup>, Takehiro YAMAGUCHI<sup>\*2</sup>,  
and Yoichi HIROSE<sup>\*3</sup>

(Received on Sep. 14, 2010 and accepted on Nov. 17, 2010)

### Abstract

The present study described with the preparation method of forty-two kinds of nonvolatile memory devices which are various insulating materials doped with various sulfur compounds. The present device is a diode of Ag-insulating films included with sulfur-stainless steel. The thickness of insulating films with sulfur are available for 20-70 $\mu$ m. There are four types of devices which are PVA (polyvinyl alcohol) doped with sulfur compounds except for colloidal sulfur at first, insulating materials with colloidal sulfur at second, insulating materials doped with sulfur compounds at third, insulating films within sulfur element at fourth. The obtained devices were evaluated by reliability, reproducibility and production yield for the switching memory phenomena. The uniform insulating films and the properties of the sulfur components play important role of the device production yield. The mechanism of the memory phenomena is proposed in detail.

**Keywords:** Nonvolatile memory, Insulating materials, Sulfur compounds, Paint, Ag<sub>2</sub>S conductive filament

## 1. 緒言

筆者らは、新しい電気メモリ材料の開発とデバイスの製作の研究を行っており、電気抵抗の高抵抗と低抵抗を「0」、「1」としたメモリデバイスの研究を報告した<sup>1,2)</sup>。Fig.1 にデバイスの構造を示す。このデバイスとなる材料の性質には、以下の要件が必要であることを見出した。

①デバイスの基本となる材料は絶縁体である。前の研究では分子式(CH<sub>2</sub>=CHOH)<sub>n</sub>を持つ高分子である有機物のポリビニールアルコール(polyvinyl alcohol, PVA)を使用した<sup>3)</sup>。PVAは洗濯のり、塗料、接着剤、乳化剤など広い用途を持っている。②膜状にできる。数10 $\mu$ m以下の絶縁膜の製作ができることが必要である。③その絶縁膜中に約1vol%以上の硫黄成分を加えることが大切である。前の研究では硫黄コロイド溶液を使用している<sup>1)</sup>。すなわち、絶縁体膜内に必ず硫黄成分を含有させることがデバイス製作のポイントである。そう考えると、PVA以外の絶縁材料では、無機、有機材料など数多くあると考えられる。また、硫黄成分も硫黄コロイドだけでなく、硫黄粉末や硫化物も使用できそうである。さらに、最初から硫黄成分を含む絶縁材料を膜状に出来るなら、そのままでもメモリ特性を示す可能性もある。

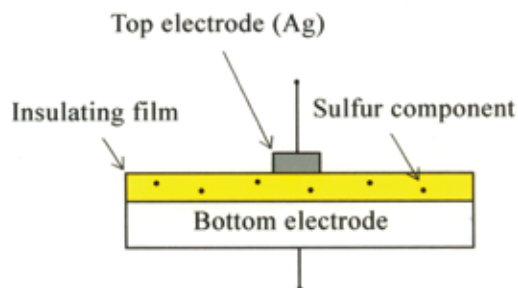


Fig.1 Structure of nonvolatile memory device.

以上のことを踏まえ、本研究は、いろいろな絶縁材料といろいろな硫黄化合物を組み合わせたスイッチ・メモリデバイスの製作方法を詳細に述べ、メモリ特性の実験と検討から製作のポイントを明らかにし、合わせて動作機構の解明を目的としている。

本研究は6章より構成されており、1章の緒言は、電気抵抗の高抵抗と低抵抗を「0」、「1」とした新しいメモリデバイスの製作について説明し、製作上のポイントを確実なものとするための実験と検討を目的とした本研究の意義を述べる。

\*1 工学研究科電気電子システム工学専攻修士課程

\*2 工学部電気電子工学科学部生

\*3 工学部電気電子工学科教授

2章の実験方法は、使用する絶縁材料の種類、また、硫黄成分の種類を列挙し、それらを組み合わせたメモリデバイスの製作について詳細に述べ、スイッチ・メモリ特性の測定について説明する。

3章の実験結果および検討は、どの絶縁材料と硫黄成分の組み合わせがデバイスとして有用であり、特性が安定しているか、歩留まりが大きいかを述べ、その理由を検討することにより次章のメモリ動作のメカニズム解明への手がかりとした。

4章は、スイッチングやメモリ動作のメカニズムの解明を目的として、絶縁膜中の硫黄成分の役割りや起こっている現象を説明する。

5章は、本研究の結果をまとめ、今後の展望を述べている。

## 2. スイッチ・メモリデバイスの製作と電気的特性の測定

ここでは、いろいろな絶縁材料と硫黄を含むいくつかの化合物の組み合わせについて詳細に説明し、次にメモリデバイスの製作方法とメモリ特性の測定法を述べる。

まず、先に述べた PVA とそれ以外の絶縁材料の 2 つに分ける。また、硫黄を含むいくつかの化合物は、先に述べた硫黄コロイド溶液とそれ以外の硫黄成分を有する化合物の 2 つに分ける。これらの組み合わせは 4 種類である。さらに、初めから硫黄成分を含む絶縁体があり、これを膜状に製作出来るなら、これも 1 種類のデバイスとして加えられる。Fig.2 にいろいろな絶縁材料と硫黄を含むいくつかの化合物の組み合わせを示す。この中で①は既に報告した PVA+硫黄コロイド溶液を用いたメモリデバイスであるので、本研究では残りの 4 つの組み合わせ、すなわち、②、③、④、⑤のメモリデバイスを作り、実験をする。

次に実際に用いた絶縁材料および硫黄成分について説明をする。PVA 以外の絶縁材料としては、入手が容易で、安価、安全なものを用いた。例えば、(1)ご飯、うどん、蕎麦、小麦粉などの食品材料<sup>4)</sup>(主成分は全て澱粉(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)), (2)紙<sup>4)</sup>(主成分はセルロース, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), 油

性ペンキ<sup>5)</sup>(主成分はポリウレタン, -NHCOO-を持つ合成高分子の総称), 水性の絵具<sup>4)</sup>(主成分はアクリル樹脂, アクリル酸およびその誘導体を重合した物の総称), 油性ペン<sup>6)</sup>(主成分はアルコール系溶剤), 修正液<sup>4)</sup>(主成分はポリアミド), でんぷん糊<sup>4)</sup>(主成分は C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), 木工用ボンド<sup>4)</sup>(主成分は酢酸ビニル樹脂, (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 水ガラス<sup>4)</sup>(主成分は(Na<sub>2</sub>O · nSiO<sub>2</sub>))などの文房具用品, (3)塗り薬(主成分はワセリン<sup>5)</sup>, 25 種類以上の飽和炭化水素), マニキュア<sup>4)</sup>(主成分はアクリル樹脂), 歯磨きペースト<sup>4)</sup>(主成分はラウリル硫酸ナトリウムという発泡剤)などの医薬部外品, 衛生用品, 化粧品<sup>7)</sup>の素材を膜状にし、絶縁膜とした。

また、硫黄コロイド溶液以外の硫黄成分を有する化合物は、(1)純粋な硫黄粉末, (2)含硫黄有機物であるアミノ酸の 1 種システイン(HS-CH<sub>2</sub>-CH-NH<sub>2</sub>-COOH), メチオニン(CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-NH<sub>2</sub>-COOH)を含む卵白<sup>4)</sup>, また、硫化アリル(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S を含むニンニク<sup>4)</sup>, (3)無機の硫黄化合物, 例えば、硫化カルシウム(CaS), 硫化鉄(FeS), 二硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)などを、先に述べた絶縁膜中に加えた。

絶縁材料と硫黄成分の具体的な組み合わせについて説明する。

②は、PVA+硫黄コロイド以外の硫黄化合物の組み合わせである。例えば、PVA+硫黄粉末, PVA+含硫黄有機物(システイン), PVA+金属硫化物(二硫化タングステン: WS<sub>2</sub>)などである。

③は、PVA 以外の絶縁材料+硫黄コロイドの組み合わせである。例えば、うどん+硫黄コロイド, 水性の絵具+硫黄コロイド, 接着剤(木工用ボンド)+硫黄コロイド, 歯磨きペースト+硫黄コロイドなどである。

④は、PVA 以外の絶縁材料+硫黄コロイド以外の硫黄化合物の組み合わせである。例えば、ご飯+硫黄粉末, 油性ペン+硫黄粉末, 絵の具+システイン, 塗り薬+硫化カルシウム(CaS), マニキュア+二硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)などである。

⑤は初めから硫黄成分を含む絶縁体で膜状に形成できるもの。例えば、卵白, 朱色の墨汁液(朱墨液と言う, 硫黄を含む防腐剤, 成分は企業秘密), システイン, メチオニンなどである。

この組み合わせは膨大な数になるので、本研究では 42 種類のデバイスを製作した。次に、メモリデバイスの製作方法を説明する。(1)先に述べた絶縁材料に対し硫黄成分を 10~50 重量%の割合で混合する。(2)下部電極である金属板(ここではステンレス板(SUS430)<sup>8)</sup>, 厚さ 0.1mm)上に、含硫黄絶縁材料を膜状に塗布する。すでに報告した論文で絶縁膜(PVA を使用)の膜厚が 20~200μm と変化させても、スイッチング電圧 V<sub>sw</sub> は約 0.23V と一定であると報告している<sup>1,2)</sup>。そのため、本実験では製作が容易な 20~70μm の膜厚になるように調整した。なお、一般的には、10μm 以上の膜厚は厚膜といわれている<sup>9)</sup>。(3)最後に、上部電極として Ag を含硫黄絶縁膜の上に付ける。ここでは簡便のために Ag ペーストを用いている。上部電極面積の平均は約 8mm<sup>2</sup> である。この面積で良い理由は、上部電極面積を 1.2~78.5 mm<sup>2</sup> 変化させても、スイッ

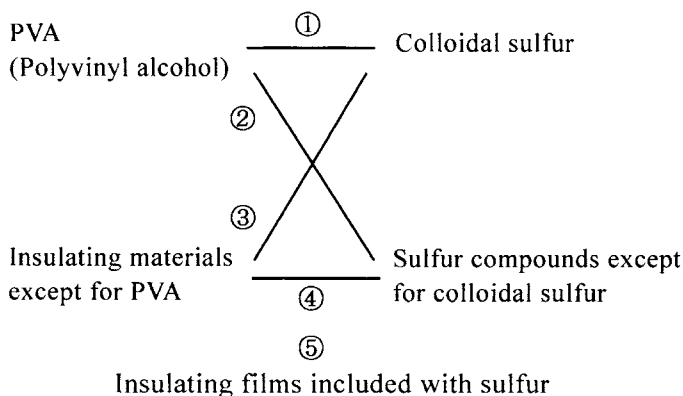


Fig.2 Five types of combination of various insulators and various sulfur compounds.

チング電圧  $V_{sw}$  は約 0.23V, また, ON 抵抗は約 220 $\Omega$ , OFF 抵抗は約 2.5M $\Omega$  と, ほぼ一定であることを確認しているためである<sup>1,2)</sup>. 絶縁膜の膜厚や上部電極面積がメモリの電気的特性にほとんど依存しないということは, 製作面で大変有利な長所である. 動作機構の 4 章で, その理由の詳細を説明する.

これで, Ag 電極-含硫黄絶縁膜-ステンレス電極という 3 層構造のメモリデバイスが完成する.

これらのデバイスは電気的なメモリ効果を有するので, その電圧-電流特性を観測するために, Fig.3 に示すような非対称正弦波交流電圧(正と負の電圧値が異なる)を入力電圧とし, メモリデバイスに直列に 100 $\Omega$  の抵抗を接続した回路を作った. なお, このデバイスはダイオードの形をしており, かつ, メモリ効果を持つダイオードなので図中にはメモリダイオードの記号を使うことにした.

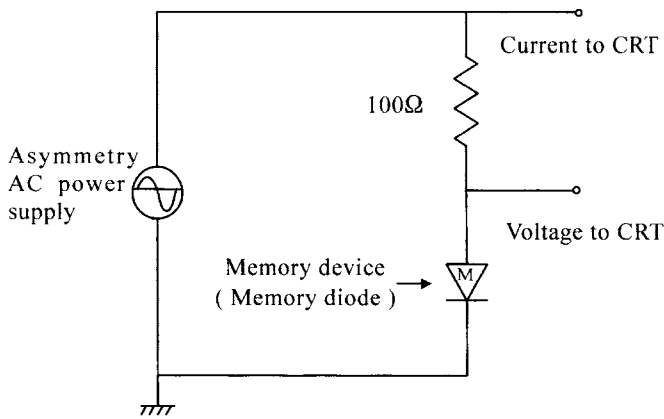


Fig.3 Test circuit using asymmetry alternating current power supply.

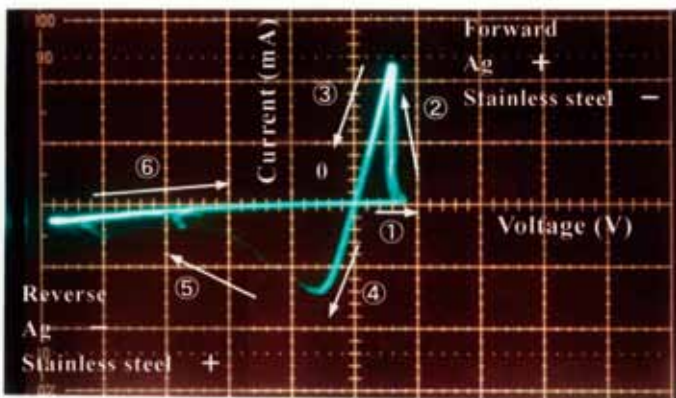


Fig.4 I-V characteristic of nonvolatile memory device which is the 70 $\mu$ m paint film doped with sulfur powder. Switching voltage  $V_{sw}$  is 0.4V. The 30Hz asymmetry AC voltage is 1.9V at positive direction, and -2.8V at negative. Horizontal scale: 0.5V/div; Vertical scale: 1.0mA/div.

### 3. メモリ現象の実験結果と検討

#### 3.1 メモリ現象の電圧-電流特性といろいろなデバイスの実験

この章では, メモリ現象の電圧-電流特性を説明し, いろいろな絶縁材料と硫黄成分を用いた 42 種類のデバイスの実験結果と検討を行うことによって, デバイス製作上の基本, 根本, ポイントを見出すことを目的とした. さらに, メモリ動作のメカニズム解明への道筋とした.

まず, メモリ効果を示す典型的な電圧-電流特性を Fig.4 に示す. 測定に用いたデバイスの絶縁材料は油性ペンキ, 硫黄成分は硫黄粉末を用い, 20 重量%の割合で混合した. 膜厚は約 70 $\mu$ m である. 入力電圧は周波数 30Hz の非対称正弦波交流電圧で, 正方向は 1.9V, 負方向は -2.8V である. メモリ特性の時間推移は矢印の①から⑥に示している. 最初, Ag(+ )の極性で電圧を加えていくと, 最初は高抵抗状態(OFF 状態①)であるが, ある閾値電圧でスイッチ現象(②)が起こり, 高抵抗状態(OFF 状態)から低抵抗状態(ON 状態)に遷移する. このスイッチする電圧をスイッチング電圧  $V_{sw}$  としている. このデバイスの  $V_{sw}$  は約 0.4V である. この ON 状態は記憶され続けるので, いわゆる不揮発性メモリ効果<sup>10-13)</sup>を持つことが分かる(③). この ON 状態を元の OFF 状態に戻すには, Ag(- )の極性で電圧を加えていくと, 最初は低抵抗(ON 状態, ④)であるが, ある電圧値で急に ON 状態から OFF 状態へスイッチが起こり(⑤), OFF 状態へ復帰する(⑥). この場合も, 不揮発性メモリ効果を持つ.

この結果を踏まえ, 2 章で述べたいろいろな絶縁材料と加える硫黄成分の種類を変えて 42 種類のデバイスを製作し, そのスイッチング電圧, メモリ特性の再現性の実験結果を Table1, 2, 3, 4 にそれぞれ示す. Fig.2 の①の組み合わせは既に報告した PVA 中に硫黄コロイドを含有させたメモリデバイス<sup>1)</sup>であるので結果は省く. したがって, 本研究では Fig.2 の②, ③, ④, ⑤の実験結果を示す. なお, Fig.2 の②, ③, ④, ⑤は Table1, 2, 3, 4 にそれぞれ対応している.

#### 3.2 Fig. 2 の②の組み合わせ: PVA+硫黄コロイド以外の硫黄成分の実験結果 (Table1)

2 章では, 例として, PVA+硫黄粉末, PVA+含硫黄アミノ酸(有機物), PVA+金属硫化物(二硫化タングステン: WS<sub>2</sub>)のメモリデバイスの可能性を示した. Table1 に組み合わせ②の実験結果を示す. 評価について説明する. ◎はデバイスを 4 個製作して 3 個以上が再現性あるメモリ動作をした場合, すなわち 75%以上とした. ○は 50%以上, △は 1/3 で約 33%以上, ×は全くメモリ動作をしなかった場合である. ここでは, 硫黄コロイド以外の硫黄成分を PVA に加える実験であるが, 硫黄コロイド以外の硫黄成分は 3 種類あり, ①純粋な硫黄粉末, ②硫黄を含む有機物(システイン, 硫化アリルなど), ③無機硫化物(CaS, ZnS, WS<sub>2</sub> など)である. 用いる PVA 絶縁膜は優れた性質を持っていることは既に述べた. したがって, メモリデバイスの製作のポイントは加える硫黄成分の性質に大きく依存していることが予測される.

具体的な硫黄成分で説明する。まず、硫黄粉末は水に溶けない疎水性の性質を持っているが、PVA 中に 10 重量%混ぜた場合には、ほぼ均一に混ざった。V<sub>sw</sub> は 0.2-0.8V と少し幅はあるが(PVA+硫黄コロイドのデバイスでは V<sub>sw</sub> は 0.25V 一定)、特性は安定しており、総合評価を◎にした。また、有機物の硫化アリルを含んでいるニンニクはペースト状なので PVA と混ぜやすく、V<sub>sw</sub> は 0.5-0.8V と幅はあるものの、特性は比較的安定しており○の評価とした。次に、親水性アミノ酸であるシステイン(有機物)は PVA に混ぜやすいのではあるが、これは小さな玉になる場合が多く、膜状になりにくかった。V<sub>sw</sub> は 0.4V と低いが、特性が安定せず、結果として評価を△にした。無機の硫化物として CaS, ZnS, FeS, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, CaS<sub>5</sub><sup>4)</sup>の 6 種類を用いた。前の 3 つ、CaS, ZnS, FeS は化学的結合力が強く、加熱しないと硫黄を分離しないので、硫黄供給源としては不適だと考えられ、実験結果も×である。一方、WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>は層構造<sup>14)</sup>を持っていること、また、W と S の結合が弱いことも知られている。そのため、これらの粉末と PVA を混ぜるだけでも硫黄成分が PVA 膜中に少量放出されるものと解釈され、Ag 電極と反応して Ag<sub>2</sub>S のような導電性フィラメント(細線)が形成される場合もあると考えられる。最後に、多硫化物である CaS<sub>5</sub>を加えた場合を検討する。多硫化物はより安定な硫化物に変化するのので、この場合は



のように、多量の硫黄を絶縁膜中に放出する可能性が高い。<sup>14)</sup>CaS を加えても×評価しか得られないのであるが、多硫化物 CaS<sub>5</sub>を加えると、メモリ効果が確認できることは、上式の反応が PVA 膜中で起こっていると推定される。評価は○と大きく向上している。

以上の結果をまとめると、PVA は塗布しやすい優秀な絶縁材料であることは間違いなく、混合する硫黄成分の性質がデバイス製作の決め手になっていることが分かる。すなわち、PVA と混ぜやすい硫黄粉末やペースト状のニンニクは硫黄成分として適している。一方、無機の硫化物である FeS は数 10 ミクロンサイズの粒状物であり、PVA とは混ざらないので使用には不適である。要するに、PVA 中に単体の硫黄として存在するような働きのある硫黄成分が適していることが分かった。そういう視点で見ると、硫黄粉末は入手容易、安価なことを考えると最適な硫黄供給源の材料であろう。

### 3.3 Fig. 2 の③の組み合わせ：PVA 以外の絶縁材料 + 硫黄コロイドの実験結果 (Table2)

2 章では、例として、うどん+硫黄コロイド、水性の絵具+硫黄コロイド、接着剤(木工用ボンド)+硫黄コロイド、歯磨きペースト+硫黄コロイドなどのメモリデバイスの可能性を示した。Table2 に組み合わせ③の実験結果を示す。

食材である「うどん」、「蕎麦」、「ご飯」、「小麦粉」類は水を加えてよく練り、それに硫黄コロイド水溶液を 30 重量%加え、さらに、よく混ぜ合わせ、膜厚が数 10μm になるようにステンレス基板上に均一に塗布し、デバイスとした。うどん、蕎麦、ご飯(米)で作ったデバイスの特

Table 1 Memory switching characteristic of PVA (poly vinyl alcohol) doped with sulfur components

◎:Excellent, ○:Good, △:Poor, ×:Non effect

| Insulating material | Doped sulfur components | Switching voltage V <sub>sw</sub> (V) | Switch-memory effect |
|---------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| PVA                 | sulfur powder           | 0.2-0.8                               | ◎                    |
| PVA                 | garlic(allyl sulfide)   | 0.5-0.8                               | ○                    |
| PVA                 | cysteine                | 0.4                                   | △                    |
| PVA                 | methionine              | /                                     | ×                    |
| PVA                 | FeS                     | /                                     | ×                    |
| PVA                 | CaS                     | /                                     | ×                    |
| PVA                 | ZnS                     | /                                     | ×                    |
| PVA                 | MoS <sub>2</sub>        | 1.3                                   | △                    |
| PVA                 | WS <sub>2</sub>         | 0.6                                   | △                    |
| PVA                 | CaS <sub>5</sub>        | 0.5                                   | ○                    |

Table 2 Memory switching characteristic of insulating materials included colloidal sulfur

◎:Excellent, ○:Good, △:Poor, ×:Non effect

| Insulating materials | Doped sulfur component | Switching voltage V <sub>sw</sub> (V) | Switch-memory effect |
|----------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| wheat noodle         | colloidal sulfur       | 0.6                                   | ○                    |
| buckwheat noodle     | colloidal sulfur       | 0.2                                   | ○                    |
| cooked rice          | colloidal sulfur       | 0.4                                   | ○                    |
| wheat flour          | colloidal sulfur       | 1                                     | △                    |
| watercolors          | colloidal sulfur       | 0.2                                   | ◎                    |
| glue                 | colloidal sulfur       | 0.6                                   | ◎                    |
| starch paste         | colloidal sulfur       | 0.4                                   | ○                    |
| facial tissue        | colloidal sulfur       | 0.2                                   | ◎                    |
| tooth paste          | colloidal sulfur       | 1                                     | ◎                    |
| ointment             | colloidal sulfur       | 0.3-0.5                               | ○                    |
| nail polish          | colloidal sulfur       | 0.7-0.9                               | △                    |

性は安定しており○評価である。一方、小麦粉は膜の均一性が悪く、デコボコしており、ステンレス基板と密着性が悪いので電気的特性も安定しなかったものと考えられ、△評価とした。

文房具用品である「水性の絵具」、接着剤の「木工用ボンド」、「でんぷん糊」は同様の方法で膜を作った。紙を用いたデバイスは厚さ約 40μm のティッシュペーパーを硫黄コロイド水溶液に数秒間ひたし、硫黄コロイドが浸透した紙をステンレス基板上に、良く密着するように貼り、室温乾燥後、その上に Ag 電極を付けた。メモリ特

性は非常に安定しており、また、 $V_{sw}$ は0.2Vと一定の値を示し、 $V_{sw}$ の値にブレがないので、評価を◎とした。その理由として、紙はセルロースなので、水溶性の硫黄コロイドとは良く馴染むことから、紙全体に万遍なく、かつ均一に混ざったことが、良い結果につながったと考えられる。また、医薬部外品、衛生用品、化粧品の「歯磨き用ペースト」、「ぬり薬(ここではメンソレータムを使用)」、「マニキュア」などは硫黄コロイドと混ぜるとペースト状になるので、ステンレス基板上に厚膜に塗布できる。歯磨き用ペースト、ぬり薬、マニキュアで作ったデバイスの $V_{sw}$ は、それぞれ、1.0V、0.3-0.5V、0.7-0.9Vであった。ぬり薬は油性のワセリンが主成分であることから、水溶性の硫黄コロイドと混合できないと考えられたが、実際はデバイスを作ることが出来た。また、メモリ特性も比較的安定しており、評価を○とした。

以上の事から、硫黄コロイドは水溶液なので、その事を考慮すると親水性の性質を持っている絶縁材料を使用する方が有利と考えられるが、例え油性の材料でも硫黄成分と混ぜ合わせ、丁寧に攪拌し、ペースト状であれば、硫黄成分は絶縁膜中に均一分散されるものと考えられる。

この組み合わせの絶縁材料から作ったデバイスはメモリ効果を有し、また、特性の再現性は◎、○の評価が多いことから、硫黄コロイドは優秀な硫黄成分であると結論付けられる。

3.4 Fig. 2の④の組み合わせ:PVA以外の絶縁材料+硫黄コロイド以外の硫黄化合物の実験結果 (Table3)

2章では、例として、ご飯(米)+硫黄粉末、油性ペン+硫黄粉末、水性の絵具+システイン、塗り薬+システイン、マニキュア+二硫化タングステン( $WS_2$ )などのメモリデバイスの可能性を示した。Table3に組み合わせ④の実験結果を示す。

この組み合わせは最も多く存在する。その理由として、絶縁体として3種類、①食品材料、②文房具用品、③医薬部外品、衛生用品、化粧品の素材である。また、硫黄成分として①硫黄粉末、②硫黄を含む有機物、③無機硫化物の3種類を使うために、計9種類の組み合わせが考えられる。そこで、食材の絶縁体として「ご飯」を選び、その組み合わせ結果を述べる。ご飯に水と硫黄成分を混ぜ、ステンレス基板上に塗ったのであるが、乾くとゴツゴツした形状になり、また、基板との付着も悪く、すぐ剥がれてしまうことが多かった。例外として、硫黄粉末を混ぜたデバイスの歩留まりは約50%だったので、評価を○とした。

次に、文具として油性ペン、水性の絵具、修正液に硫黄粉末を混ぜて作ったデバイスが◎、○の高い評価を得ている。その他の硫黄成分を混合した場合は×である。

医薬部外品、衛生用品、化粧品として、歯磨きペースト、塗り薬、マニキュアに硫黄粉末、システイン、無機硫化物を混合させてデバイスを製作した。硫黄粉末を使用した場合に◎、○の評価が多い。

以上の結果から、ある絶縁材料が、もし、ペースト状であれば、それに硫黄粉末が均一に混ざるようにし、そ

Table 3 Memory switching characteristic of insulating materials doped with sulfur components

◎:Excellent, ○:Good, △:Poor, ×:Non effect

| Insulating materials | Doped sulfur components | Switching voltage $V_{sw}$ (V) | Switch-memory effect |
|----------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------|
| cooked rice          | sulfur powder           | 1.2-1.4                        | ○                    |
| cooked rice          | cysteine                | /                              | ×                    |
| cooked rice          | CaS                     | /                              | ×                    |
| wheat noodle         | sulfur powder           | 0.4                            | ○                    |
| house paint          | sulfur powder           | 0.2-0.3                        | ◎                    |
| permanent marker     | sulfur powder           | 0.3                            | ◎                    |
| watercolors          | sulfur powder           | 0.8                            | ○                    |
| watercolors          | cysteine                | 1                              | △                    |
| water glass          | sulfur powder           | 3.0-4.0                        | △                    |
| correction fluid     | sulfur powder           | 0.5                            | ○                    |
| facial tissue        | sulfur powder           | /                              | ×                    |
| tooth paste          | sulfur powder           | 0.3                            | ○                    |
| ointment             | sulfur powder           | 0.7                            | ○                    |
| ointment             | cysteine                | /                              | ×                    |
| nail polish          | sulfur powder           | 0.3                            | ◎                    |
| nail polish          | CaS                     | /                              | ×                    |
| nail polish          | $WS_2$                  | 2.5                            | △                    |

Table 4 Memory switching characteristic of insulating films within sulfur constituents

◎:Excellent, ○:Good, △:Poor, ×:Non effect

| Insulating films | Included sulfur constituents | Switching voltage $V_{sw}$ (V) | Switch-memory effect |
|------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| albumen          | cysteine methionine          | 0.7-1.2                        | ○                    |
| red-ink stick    | preservative                 | 0.7                            | ○                    |
| cysteine         | cysteine                     | 2                              | △                    |
| methionine       | methionine                   | /                              | ×                    |

れを基板上へ膜状に塗布すると、再現性の高いデバイスを作れることが明らかとなった。いろいろな硫黄を含んだ化合物が考えられるが、安価、入手容易などを考慮すると、加える硫黄成分は硫黄粉末が最適であると言えよう。

3.5 Fig. 2の⑤の実験結果 (Table4). 初めから硫黄成分を含む絶縁体で製作したデバイスの実験結果 2章では例として、卵白、朱墨液、システイン、メチ

オニンのメモリデバイスの可能性を示した。Table4 に⑤の実験結果を示す。卵白は含硫黄アミノ酸であるシステイン、メチオニンを含んでおり、かつ、膜状にすることが容易である。膜厚が約  $40\mu\text{m}$  のデバイスを作った。  $V_{sw}$  は  $0.7\text{--}1.2\text{V}$  であった。また、朱墨液は硫黄を含んだ防腐剤を含んでおり、卵白と同様に膜にすることが出来る絶縁材料である。  $V_{sw}$  は  $0.7\text{V}$  であった。特性も安定しており、評価は○である。一方、システインは白色の粉として市販されており、親水性<sup>4)</sup>の性質を持つ。水に溶き、基板の上に塗布したが、均一な膜にすることが出来ず、そのためメモリ特性は安定せず評価を△にした。メチオニンも白色の粉であり、疎水性<sup>4)</sup>の性質を持っているので、膜にすることが出来なかった。その他、硫黄を含む化合物は多数あり、例えば、硫化物である硫化鉄( $\text{FeS}$ )などが挙げられる。その殆どの形状が粉末か粒状で疎水性、そのため膜にするのが大変困難であった。以上のことから、初めから硫黄成分を含む絶縁体で膜状に形成できる素材としては、今回の実験から卵白と朱墨液の2種類が適切であると考えられる。

### 3.6 総合的なまとめとデバイス製作のポイント

#### (1) 絶縁材料の性質と形状：

- ① 性質、形状そして種類にはあまり関係ないが、ペースト状のものが適していると言える。理由は容易に膜状に作れるからである。
- ② 硫黄成分とよく混ざる性質を有するもの。
- ③ 含硫黄絶縁材料を金属基板の上に膜厚が均一に塗布でき、膜を形成して乾燥させた後、硬い膜になる。
- ④ 含硫黄絶縁膜と上部 Ag 電極および下部基板電極との付着力、密着力が重要である。

#### (2) 硫黄成分の性質と形状：

- ① 親水性と疎水性の性質はあまり関係なく、むしろ絶縁

材料とよく混ざり合うかどうかの相性の方が大切である。

- ② 絶縁膜中に細かく、均一に分散するような性質を有するもの。
- ③ Ag と容易に反応するように、絶縁膜中に硫黄単体のように存在するもの。玉のような形や絶縁体と混ざりにくいものは適していない。

PVA は絶縁膜として優れており、一方、硫黄コロイドは硫黄成分として大変優れた性質を持っているので、先の研究で報告したデバイスが、再現性と優れた特性を示したのは妥当な結果である。以上、メモリデバイスの製作のポイントは絶縁材料よりも加える硫黄成分の性質に大きく依存していることが明らかとなったので、このことを踏まえて、スイッチ・メモリ機構の詳細な説明を次の4章で行う。

## 4. スイッチ・メモリ動作におけるメカニズムの検討

2章で述べたデバイス製作のポイント、また、3章の実験結果とその検討から下記の(1)~(3)が明らかとなった。

- (1) 絶縁膜中に硫黄成分を含んでいることが重要である。
- (2) いろいろな絶縁材料を使ったのであるが、絶縁材料の性質、親水性、疎水性、形状(特にペースト状)、膜の作りやすさ、上部および下部電極との付着力、密着力の大小などを知ることが大切である。
- (3) 硫黄を含む材料として、無機材料、有機材料などを使い、42種類のデバイスを製作した。硫黄成分の性質、形状、そして、絶縁膜中での硫黄成分の均一性の良さ、などが大切である。

上記の3つの結果を詳細に考察し、共通点とポイントを挙げると、結局、硫黄成分の性質がデバイスの歩留まりに大きく関与しており、最も重要であることがはつき

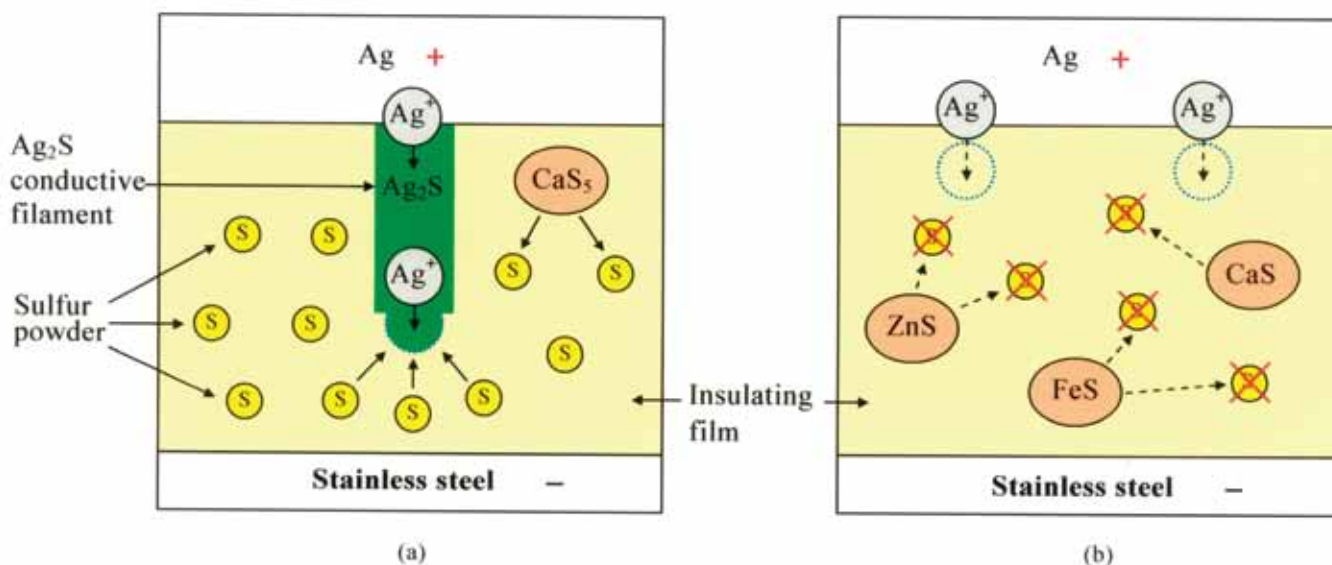


Fig.5 Mechanism of switching memory phenomena in insulating film contained with sulfur compounds.  
 (a) The source supplies of sulfur are sulfur powder and  $\text{CaS}_5$  (Formation of  $\text{Ag}_2\text{S}$  conductive filament)  
 (b) No dissociation of sulfur from metal sulfide (Non conductive filament.)

りとした。Fig.5(a), (b)にスイッチ・メモリ機構の詳細な説明を示す。

Fig.5(a)はOFF状態(高抵抗状態)からON状態(低抵抗状態)へスイッチし、また、そのON状態を保持し、記憶するメカニズムを描いている。絶縁膜中の硫黄成分を硫黄粉末、そして多硫化物(ここでは五硫化カルシウム,  $\text{CaS}_5$ )の2種類を例としている。まず、最初、上部Ag電極にプラス、下部ステンレス電極にマイナスの電圧を印加した場合、Ag電極/絶縁膜界面に存在する $\text{Ag}^+$ イオンは、両電極間の電界によってステンレス電極側に引きつけられ、絶縁膜中にエレクトロマイグレーションを起こす<sup>9)</sup>。絶縁膜中に存在する硫黄粉末(S)は単体の硫黄として存在するので、簡単に銀と反応して $\text{Ag}_2\text{S}$ の細い導電性細線が形成される<sup>15)</sup>。

同じように、五硫化カルシウム( $\text{CaS}_5$ )でも、多量の硫黄原子を絶縁膜中に放出する可能性が高く、この場合も、 $\text{CaS}_5$ が硫黄(S)の供給源となりうるということである。図中には $\text{Ag}_2\text{S}$ の導電性細線がステンレス金属(-)に向かって成長する様子を示している。電圧を印加し続けると、この導電性細線は下部ステンレス電極(-)に向かって成長し続ける。そして、ついに下部電極と接触する。すなわち、導電性細線が上部Ag電極と下部ステンレス電極を橋渡しする現象(ブリッジ現象)が、高抵抗OFF状態から低抵抗ON状態へのスイッチした瞬間であると考えられる<sup>1)</sup>。

一方、Fig.5(b)は、硫黄成分を加えたにも関わらず、スイッチしない、すなわち、OFF状態のままのデバイスを描き、そのメカニズムを説明している。これは、絶縁膜中に $\text{CaS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$ のような金属硫化物が存在している場合である。これらの硫化物は金属と硫黄の結合が強く、例えば $\text{CaS}$ では分解温度は $2000^\circ\text{C}$ 以上とあり<sup>16)</sup>、室温程度のエネルギーでは結合を切ることは出来ない。硫黄の供給源とはならない。従って、 $\text{Ag}$ イオンが絶縁膜中にエレクトロマイグレーションしても、遊離した単体の硫黄が存在しないので、導電性の $\text{Ag}_2\text{S}$ は形成されないことになり、高抵抗のOFF状態のままが保持される。

Fig.5(a)では、主に絶縁膜中に硫黄粉末が存在していると考え、それが導電性細線の形成に寄与していると説明したが、大切なことは絶縁膜中に硫黄原子や分子を放出できる硫黄成分や硫黄化合物が存在していれば、硫黄供給源として適しているということである。

例えば、3章で説明したが、一般的には、硫化アリル( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$ )のような有機物は原子同士の結合力が弱いので<sup>17)</sup>、ごく近傍に銀原子( $\text{Ag}$ )が存在すると、 $\text{Ag}$ は硫化アリルの硫黄(S)を奪い、 $\text{Ag}_2\text{S}$ を作ることは十分考えられる。すなわち、硫化アリルも硫黄(S)の供給源となりえる、と考えると実験結果を説明できる。

なお、2章のメモリデバイスの製作で、上部Ag電極面積や絶縁膜の膜厚が、スイッチング電圧 $V_{\text{sw}}$ やON抵抗、OFF抵抗にほとんど依存しないことを述べた。Fig5(a)に示したように、スイッチ・メモリ動作は $\text{Ag}_2\text{S}$ の細い導電性細線が上部Ag電極と下部ステンレス電極をブリッジすること、また、下部電極と導電性細線が接触している微小領域で起きる導電性細線の接続(OFF→ON)と、

切断(ON→OFF)が原因である。そのため、導電性細線を形成できれば、上部Ag電極面積や絶縁膜の膜厚は、スイッチング電圧 $V_{\text{sw}}$ やON抵抗、OFF抵抗にほとんど依存しないという実験結果を支持している。また、筆者らは最低限必要な上部Ag電極面積は $\text{Ag}_2\text{S}$ の導電性細線の断面積まで小さくすることが可能であると考えており、電極面積は $100\text{nm}\times 100\text{nm}$ というLSIメモリの製作も可能であると推定している。

以上を総合的にまとめると、

(1)◎評価の絶縁材料は、水性や油性など材質は様々であるが、共通していることは、紙のように最初から膜になっているか、簡単に膜に加工や塗布できるような、出来ればペースト状の素材が適していることが分かった。具体的には、文房具用品に多くあり①油性ペンキ、②水性の絵具、③木工用ボンド、④油性ペン(一般にはマジックインキと呼ばれている)、⑤PVA(糊)、⑥紙、また、医薬部外品、衛生用品、化粧品では⑦歯磨きペースト、⑧マニキュアである。

(2)絶縁膜に加える硫黄成分は、硫黄原子や分子として放出できるものが望ましく、さらに、絶縁膜中に硫黄を均一分散させることが出来る材質も重要となる。例えば、硫黄粉末、硫黄コロイド、多硫化物( $\text{CaS}_5$ )が適しており、◎の評価である。なお、多硫化物は $\text{CaS}_5$ しか用いなかったが、その他、 $\text{Na}_2\text{S}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MgS}_2$ 、 $\text{SrS}_5$ 、 $\text{BaS}_4$ <sup>4)</sup>など多数あるので、これらを使った実験は今後の課題としたい。

## 5. 結論

本研究は、いろいろな絶縁材料とさまざまな硫黄を含む化合物を組み合わせた42種類のスイッチ・メモリデバイスの製作方法を詳細に述べ、メモリ特性の実験と検討から製作のポイントを明らかにし、合わせて動作機構の解明を目的とした。以下に、明らかとなった結果を記す。

(1)絶縁材料としては、入手が容易で、安価、安全なもの、特に家庭内にある①食品材料、②文房具用品、③医薬部外品、衛生用品、化粧品の3種類と④初めから硫黄成分を含む絶縁体で膜状に形成できるものの計4種類を用いた。高い評価の絶縁材料は、水性や油性などの材質は様々であるが、共通していることは、紙のように最初から膜になっているか、簡単に膜に加工や基板上に塗布できるようなペースト状の素材で、乾燥して硬い膜になるものが適している。すなわち、たとえ膜になっても、乾かないものはAg電極をつけにくく適さない。具体的な良い絶縁材料としては、文房具用品に多くあり①油性ペンキ、②水性の絵具、③木工用ボンド、④油性ペン(一般にはマジックインキと呼ばれている)、⑤PVA(糊)、⑥紙、また、医薬部外品、衛生用品、化粧品では⑦歯磨きペースト、⑧マニキュアである。絶縁体の膜厚は $100\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $20\sim 70\mu\text{m}$ の膜厚になるように調整する方が良い。

(2)硫黄を含む化合物は①純粋な硫黄粉末、②硫黄コロイド、③無機の金属硫化物、④含硫黄有機物、の4種類を用いたが、絶縁膜中に硫黄を均一分散させることが出来る材質が最適であり、例えば、①硫黄粉末、②硫黄コロイド、③無機の多硫化物( $\text{CaS}_5$ など)が高い評価を得て

いる。なお、絶縁体に加える硫黄成分は 10~50 重量%の割合で混合するのが良い。

(3)デバイス製作で、より重要なポイントは、絶縁材料よりも硫黄成分の性質がデバイスの歩留まりに大きく関わっていることが分かった。すなわち、メモリ現象のカギを握っている絶縁膜中の導電性細線(Ag-S 系)の形成が容易に出来るような硫黄の存在である。具体的な素材としては硫黄粉末や硫黄コロイドのように硫黄単体で存在しているものや硫黄単体を放出するものである。金属硫化物のような、単に硫黄を含んでいる化合物では意味を持たない。

(4)Ag 電極-含硫黄絶縁膜-ステンレス電極という 3 層構造のメモリデバイスを作った。

(5)スイッチングやメモリ動作のメカニズムの解明を目的として、絶縁膜中の硫黄成分の役割りや起こっている現象を図を用いて詳細に説明した。

今回、42 種類のメモリデバイスを製作したが、どの絶縁材料、硫黄材料も安価、安全なものを用いており、また、製作方法も大変簡単である。さらに、メモリ特性の安定性、再現性、デバイスの歩留まりにも優れていることを特徴の一つとしたい。特に優れているデバイスを 2 種類挙げたい。1つは紙(ティッシュペーパー)である。膜厚は 40 $\mu\text{m}$  一定であり、また、硫黄コロイド溶液に浸すと、直ぐに硫黄成分が均一に染み込む。それを取り出し、ステンレス基板に張り付け、乾燥後、Ag 電極を付けるとデバイスの完成である。2 つ目は、油性ペンキに硫黄粉末を約 20 重量%混ぜ、ステンレス基板上に数 10 $\mu\text{m}$  の膜厚になるように薄く塗布し、電極を付けるだけで良い。2 つとも非常に簡単に作れ、しかも、歩留まりはほぼ 100% である。

今後の課題は 4 つあると考えている。①スイッチング・メモリ特性がどれくらいの高周波まで追従できるか?周波数特性の測定。②スイッチング時間、応答特性である。OFF から ON へのスイッチが、 $\mu\text{sec}$  か  $\text{nsec}$  なのかを測定する。③ON, OFF 回数の耐久性。デバイスとして使用できる年数、ON と OFF の状態を何年保持しているか?④耐熱性。使用可能な温度の上限の測定<sup>18)</sup>。

本研究を視点を変えて検討すると、大学初年時の基礎実験のテーマや高校の課題研究の一つとしても使えそうである。読者諸兄の御意見を伺いたい。

## 参考文献

- 1) 広瀬洋一, 若林翔太, 今村祥典, 片平裕己, 田島将: 「硫黄を含むポリビニールアルコール膜を用いた不揮発性メモリスイッチング現象」東海大学工学部紀要 Vol.49, No.2, p29-36 (2009)
- 2) 今村祥典, 片平裕己, 広瀬洋一: 「硫黄膜を用いたスイッチング・メモリー現象」東海大学工学部紀要 Vol.50, No.1, p15-22 (2010)
- 3) 吉村壽次 編: 「化学辞典 第 2 版」p1367, 森北出版株式会社 (2009)
- 4) 化学大辞典編集委員会 編: 「化学大辞典」1 巻 p42-43, 3 巻 p825, 4 巻 p297-298, 5 巻 p402-403, 6 巻 p288-289, 8 巻 p731, p781, 9 巻 p16, p19, p129, p503, p645-646, p652, p661, p663, p666-667, p674, p679-680, 共立出版 (1960)
- 5) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五 編集: 「理化学辞典 5 版」p1317, p1519, 岩波書店 (1998)
- 6) 有機合成化学協会 編: 「新版 溶剤ポケットブック」第 III 編 データ編 3.アルコール, オーム社 (1994)
- 7) 大久保一徳, 山本健次, 森田成満 編著: 「薬事関係法規・制度」p52-55, 法律文化社 (2007)
- 8) 日本規格協会 編: 「改訂 7 版 金属材料データブック」p224-225, 日本規格協会 (2009)
- 9) 膜形成技術用語事典編集委員会 編: 「図解 膜形成技術用語事典」p97, p270, 工業調査会 (1996)
- 10) Y.Hirose and H.Hirose: "Nonvolatile Memory Effects of Ag-Ag Photodoped Amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Mo Diode" Proc. IEEE.64,p378 (1976)
- 11) M.Kozicki,M.Park and M.Mitkova:IEEE Tran. Nanotechnol.4,p331 (2005)
- 12) Beck,J.Bednorz,C.Gerber,C.Rossel and D.Widmer: Appl.Phys.Lett.,77,p139 (2000)
- 13) H.Choi, M.Pyun and H.Hwang:IEEE Electron Device Lett.,30,p302 (2009)
- 14) ゲ・ヴェ・サムソノフ, エス・ヴェ・ドロズドワ 著: 「硫化物便覧 物性と状態図」p44-46, p158-163, p169-173, 日ソ通信社 (1972)
- 15) 小林正光, 野村裕次郎, 小田雅司, 内藤周式, 友田修司, 庄司憲仁, 塚越博, 数研出版株式会社編集部 著: 「改訂版 高等学校 化学 IB」p208, 数研出版株式会社 (1997)
- 16) 高本進, 稲本直樹, 中原勝儼, 山崎昶 編: 「化合物の辞典 普及版」p63, 朝倉書店 (2010)
- 17) 都築洋次郎, 大八木義彦, 目黒謙次郎, 元木信一, 井出耕一郎, 紫藤貞昭 著: 「高等学校 化学 B 改訂版」p226, 学校図書株式会社 (1973)
- 18) Y.Hirose,H.Hirose and M.Morisue: "High speed memory behavior and reliability of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  film doped with Ag" Physica Status Solidi (a),61,k187 (1980)