

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6915744号  
(P6915744)

(45) 発行日 令和3年8月4日 (2021. 8. 4)

(24) 登録日 令和3年7月19日 (2021. 7. 19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 21/8239 (2006. 01)

HO 1 L 27/105 (2006. 01)

HO 1 L 45/00 (2006. 01)

HO 1 L 49/00 (2006. 01)

HO 1 C 13/00 (2006. 01)

HO 1 L 27/105 4 4 8

HO 1 L 45/00 Z

HO 1 L 49/00 Z

HO 1 C 13/00 Z

HO 1 C 10/00 Z

請求項の数 20 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-508810 (P2020-508810)	(73) 特許権者	000005223
(86) (22) 出願日	平成30年3月30日 (2018. 3. 30)		富士通株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/013706		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02019/187032	(74) 代理人	100092978
(87) 国際公開日	令和1年10月3日 (2019. 10. 3)		弁理士 真田 有
審査請求日	令和2年5月14日 (2020. 5. 14)	(74) 代理人	100189201
			弁理士 横田 功
		(72) 発明者	栗田 知周
			神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		(72) 発明者	能代 英之
			神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗変化素子及びその製造方法、記憶装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも 1 種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であって且つ組成比が同じであることを特徴とする抵抗変化素子。

【請求項 2】

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも 1 種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、

前記少なくとも 1 種類のイオンは、Li イオン、Zn イオン、Na イオン、K イオン、Mg イオン、Al イオン、Ag イオン、Cu イオンのいずれかであることを特徴とする抵抗変化素子。

【請求項 3】

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも 1 種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、

前記少なくとも 1 種類のイオンは、Li イオンであることを特徴とする抵抗変化素子。

【請求項 4】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される組成を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の抵抗変化素子。

10

【請求項 5】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層の少なくとも一方は、 $x$  の値が  $0 < x < 3$  となるように調整されていることを特徴とする、請求項 4 に記載の抵抗変化素子。

【請求項 6】

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも 1 種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、

前記少なくとも 1 種類のイオンは、Zn イオンであることを特徴とする抵抗変化素子。

20

【請求項 7】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される組成を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の抵抗変化素子。

【請求項 8】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層の少なくとも一方は、 $x$  の値が  $0 < x < 0.5$  となるように調整されていることを特徴とする、請求項 7 に記載の抵抗変化素子。

【請求項 9】

抵抗変化素子と、

前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子へ情報の書き込みを行なう書込回路と

30

、  
前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子から情報の読み出しを行なう読出回路とを備え、

前記抵抗変化素子は、

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも 1 種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であって且つ組成比が同じであることを特徴とする記憶装置。

40

【請求項 10】

抵抗変化素子と、

前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子へ情報の書き込みを行なう書込回路と

、  
前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子から情報の読み出しを行なう読出回路とを備え、

前記抵抗変化素子は、

少なくとも 1 種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも 1 種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

50

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、  
 前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、  
 前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、  
 前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Li}$ イオン、 $\text{Zn}$ イオン、 $\text{Na}$ イオン、 $\text{K}$ イオン、 $\text{Mg}$ イオン、 $\text{Al}$ イオン、 $\text{Ag}$ イオン、 $\text{Cu}$ イオンのいずれかであることを特徴とする記憶装置。

【請求項 11】

抵抗変化素子と、  
 前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子へ情報の書き込みを行なう書込回路と、  
 前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子から情報の読み出しを行なう読出回路とを備え、

前記抵抗変化素子は、  
 少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、  
 前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、  
 前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Li}$ イオンであり、  
 前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) で表される組成を有することを特徴とする記憶装置。

【請求項 12】

抵抗変化素子と、  
 前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子へ情報の書き込みを行なう書込回路と、  
 前記抵抗変化素子に接続され、前記抵抗変化素子から情報の読み出しを行なう読出回路とを備え、

前記抵抗変化素子は、  
 少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、  
 前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であり、  
 前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Zn}$ イオンであり、  
 前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) で表される組成を有することを特徴とする記憶装置。

【請求項 13】

少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を形成する工程と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層を形成する工程と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層を形成する工程とを含み、

前記抵抗変化層を形成する工程及び前記イオン吸蔵放出層を形成する工程において、構成元素が同一であって且つ組成比が同じである前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層をそれぞれ形成することを特徴とする抵抗変化素子の製造方法。

【請求項 14】

少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を形成する工程と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層を形成する工程と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層を形成する工程とを含み、

前記抵抗変化層を形成する工程及び前記イオン吸蔵放出層を形成する工程において、構成元素が同一である前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層をそれぞれ形成し、

前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Li}$ イオン、 $\text{Zn}$ イオン、 $\text{Na}$ イオン、 $\text{K}$ イオン、 $\text{Mg}$ イオン、 $\text{Al}$ イオン、 $\text{Ag}$ イオン、 $\text{Cu}$ イオンのいずれかであることを特徴とする抵抗変化素子の製造方法。

10

#### 【請求項１５】

少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を形成する工程と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層を形成する工程と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層を形成する工程とを含み、

前記抵抗変化層を形成する工程及び前記イオン吸蔵放出層を形成する工程において、構成元素が同一である前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層をそれぞれ形成し、

前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Li}$ イオンであることを特徴とする抵抗変化素子の製造方法。

20

#### 【請求項１６】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される組成を有することを特徴とする、請求項１５に記載の抵抗変化素子の製造方法。

#### 【請求項１７】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層の少なくとも一方は、 $x$ の値が $0 < x < 3$ となるように調整されていることを特徴とする、請求項１６に記載の抵抗変化素子の製造方法。

30

#### 【請求項１８】

少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出でき、前記少なくとも１種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を形成する工程と、

前記少なくとも１種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層を形成する工程と、

前記抵抗変化層と前記イオン吸蔵放出層との間で、前記少なくとも１種類のイオンを伝導するイオン伝導層を形成する工程とを含み、

前記抵抗変化層を形成する工程及び前記イオン吸蔵放出層を形成する工程において、構成元素が同一である前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層をそれぞれ形成し、

前記少なくとも１種類のイオンは、 $\text{Zn}$ イオンであることを特徴とする抵抗変化素子の製造方法。

40

#### 【請求項１９】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層は、 $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される組成を有することを特徴とする、請求項１８に記載の抵抗変化素子の製造方法。

#### 【請求項２０】

前記抵抗変化層及び前記イオン吸蔵放出層の少なくとも一方は、 $x$ の値が $0 < x < 0.5$ となるように調整されていることを特徴とする、請求項１９に記載の抵抗変化素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、抵抗変化素子及びその製造方法、記憶装置に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来、正極活物質層と負極活物質層の間で電解質層を通してイオンが移動することで充電、放電を行なう二次電池の原理を用い、その構成を利用した抵抗変化素子が提案されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特表 2 0 1 0 - 5 1 4 1 5 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 1 6 / 1 8 6 1 4 8 号

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 Elliot J. Fuller et al. "Li-Ion Synaptic Transistor for Low Power Analog Computing", Advanced Materials 29(4), 1604310, 2017

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

ところで、記憶装置に備えられる抵抗変化素子に上述の二次電池の構成を適用する場合、例えば、正極活物質層を、イオンを吸蔵、放出でき、イオンの量（濃度）に応じて抵抗が変化する抵抗変化層に利用し、電解質層を、イオンを伝導するイオン伝導層に利用し、負極活物質層を、イオンを吸蔵、放出できるイオン吸蔵放出層に利用することが考えられる。

## 【 0 0 0 6 】

この場合、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層の間でイオン伝導層を通してイオンが移動することで、抵抗変化層のイオンの量（濃度）が変化し、これに応じて抵抗が変化するため、抵抗変化素子として機能させることができる。

しかしながら、抵抗変化層やイオン吸蔵放出層に用いる材料を適切に選択しないと、書き込み時に印加する電圧が大きくなり、書き込み時に必要な電気エネルギーが大きくなって

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、書き込み時に印加する電圧を低減し、書き込み時に必要な電気エネルギーを低減することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

1つの態様では、抵抗変化素子は、少なくとも1種類のイオンを吸蔵及び放出でき、少なくとも1種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層と、少なくとも1種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層と、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層との間で、少なくとも1種類のイオンを伝導するイオン伝導層とを備え、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層は、構成元素が同一であって且つ組成比が同じである。

## 【 0 0 0 9 】

1つの態様では、記憶装置は、上述の抵抗変化素子と、抵抗変化素子に接続され、抵抗変化素子へ情報の書き込みを行なう書込回路と、抵抗変化素子に接続され、抵抗変化素子から情報の読み出しを行なう読出回路とを備える。

1つの態様では、抵抗変化素子の製造方法は、少なくとも1種類のイオンを吸蔵及び放出でき、少なくとも1種類のイオンの濃度に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を形成する工程と、少なくとも1種類のイオンを吸蔵及び放出できるイオン吸蔵放出層を形成する工程と、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層との間で、少なくとも1種類のイオンを伝導するイオン伝導層を形成する工程とを含み、抵抗変化層を形成する工程及びイオン吸蔵放出層を

10

20

30

40

50

形成する工程において、構成元素が同一であって且つ組成比が同じである抵抗変化層及びイオン吸蔵放出層をそれぞれ形成する。

【発明の効果】

【0010】

1つの側面として、書き込み時に印加する電圧を低減し、書き込み時に必要な電気エネルギーを低減することができるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本実施形態にかかる抵抗変化素子の構成を示す断面図である。

【図2】本実施形態にかかる抵抗変化素子による作用・効果を説明するための図である。

【図3】本実施形態にかかる抵抗変化素子及びこれを備える記憶装置の構成を示す図である。

【図4】クロスバー構造でニューラルネットワークを模したデバイスの構成を示す斜視図である。

【図5】本実施形態の第1具体例の抵抗変化素子を用いて構成されるニューラルネットワークの各抵抗変化素子の抵抗変化層における $x$ の値の組み合わせを示す図である。

【図6】本実施形態の第1具体例の抵抗変化素子を用いて構成されるニューラルネットワークの各抵抗変化素子の抵抗変化層における $x$ の値の組み合わせと出力電流の関係を示す図である。

【図7】本実施形態の第2具体例の抵抗変化素子を用いて構成されるニューラルネットワークの各抵抗変化素子の抵抗変化層における $x$ の値の組み合わせを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面により、本発明の実施の形態にかかる抵抗変化素子及びその製造方法、記憶装置について、図1～図7を参照しながら説明する。

本実施形態にかかる抵抗変化素子は、正極活物質層と負極活物質層の間で電解質層（固体電解質層）を通してイオンが移動することで充電、放電を行なう二次電池の構成を適用した抵抗変化素子である。なお、二次電池を固体二次電池、全固体二次電池、固体電池、全固体電池又はイオン電池ともいう。

【0013】

つまり、二次電池の正極活物質層に相当する層として、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出でき、少なくとも1種類のイオンの量（濃度）に応じて抵抗が変化する抵抗変化層を備え、電解質層（固体電解質層）に相当する層として、少なくとも1種類のイオンを伝導するイオン伝導層を備え、負極活物質層に相当する層として、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出できるイオン吸蔵放出層を備える。

【0014】

このため、図1に示すように、本実施形態の抵抗変化素子1は、基板2上に、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出でき、少なくとも1種類のイオンの量（濃度）に応じて抵抗が変化する抵抗変化層3と、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出できるイオン吸蔵放出層5と、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5との間で、少なくとも1種類のイオンを伝導するイオン伝導層4とを備える。

【0015】

ここで、抵抗変化層3は、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出でき、少なくとも1種類のイオンの量（濃度）に応じて抵抗が変化する材料からなる。また、イオン伝導層4は、少なくとも1種類のイオンを伝導する材料からなる。また、イオン吸蔵放出層5は、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出できる材料からなる。

本実施形態では、抵抗変化層3は、イオン電池に用いられる正極活物質からなる正極活物質層であり、イオン伝導層4は、イオン電池に用いられる固体電解質からなる固体電解質層であり、イオン吸蔵放出層5は、イオン電池に用いられる負極活物質からなる負極活物質層である。

10

20

30

40

50

## 【0016】

この場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5の間でイオン伝導層4を通してイオンが移動することで、抵抗変化層3のイオンの量（濃度）が変化し、これに応じて抵抗が変化するため、抵抗変化素子1として機能させることができる。

なお、ここでは、イオン伝導層4は、この少なくとも1種類のイオンを伝導し、電子を伝導しないイオン伝導層である。

## 【0017】

なお、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5の間でイオン伝導層4を通して移動するイオンを、伝導イオンともいう。また、イオン吸蔵放出層5をイオン供給層ともいう。

また、抵抗変化層3の中のイオンの量（濃度）を連続的に変化させ、その抵抗を連続的に変化させることもできるため、多くの抵抗値を記憶することができる多値抵抗変化素子を実現することも可能である。

10

## 【0018】

本実施形態では、抵抗変化素子1は、抵抗変化層3、イオン伝導層4、イオン吸蔵放出層5をこの順に積層し、イオン伝導層4を抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5で挟んだ構造を有し、抵抗変化層3中の伝導イオンの濃度を電気化学的に制御することで抵抗を制御できるようになっている。

特に、本実施形態では、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、構成元素が同一である。つまり、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5に、構成元素が同一である材料、即ち、同一材料が用いられている。

20

## 【0019】

例えば、伝導イオンをLiイオンとし、抵抗変化層3に $Li_4Ti_5O_{12}$ を用い、イオン吸蔵放出層5に $Li_7Ti_5O_{12}$ を用いる場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、構成元素が同一であることになる。この場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、同一の組成式である $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ （ $0 \leq x \leq 3$ ）で表される組成を有する。

## 【0020】

この場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比が同じであれば良く、この場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、同一材料が用いられていると言える。

30

例えば、伝導イオンをLiイオンとし、抵抗変化層3に $Li_4Ti_5O_{12}$ を用い、イオン吸蔵放出層5に $Li_7Ti_5O_{12}$ を用いる場合、Li以外の元素の組成比がともにTi:O=5:12で同じであるため、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、同一材料が用いられていると言える。

## 【0021】

この場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素の組成比が異なっても良いし、伝導イオンとなる元素の組成比が同一であっても良い。

つまり、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素の量（濃度）が異なっても良いし、伝導イオンとなる元素の量（濃度）が同一であっても良い。

このように、同一材料とは、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5で、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比が同じであれば良いことになる。

40

## 【0022】

なお、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5における伝導イオンとなる元素の含有量は、抵抗変化層3をどの程度の抵抗値を持つ状態とするかによって変化する。

このようにして抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5を同一材料で構成することで、抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）の書き込み時（書き換え時）の必要エネルギーを低減することができる。

## 【0023】

つまり、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5を同一材料で構成することで、これらの層の電位差を低減することができるため、抵抗変化層3の中の伝導イオンの量（伝導イオン

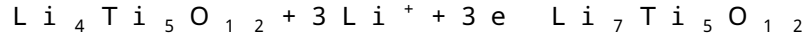
50

となる元素の組成)を変化させるのに必要な電圧を低減することができる。このため、書き込み時に印加する電圧を低減することができ、書き込み時に必要な電気エネルギーを低減することが可能である。

#### 【0024】

ここで、伝導イオンをLiイオンとし、抵抗変化層3に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用い、イオン吸蔵放出層5に $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いる場合を例に挙げて説明する。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、次の反応式のように、リチウムの挿入脱離反応を起こすことができる。



この挿入脱離は、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元を伴い、その電位は約1.5V(vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )、即ち、リチウムの酸化還元電位を0Vとすると、 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の酸化還元電位は1.5Vである。

10

#### 【0025】

ここで、抵抗変化層3に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用い、イオン吸蔵放出層5に $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いる場合、正極活物質層に相当する層として抵抗変化層3を備え、負極活物質層に相当する層としてイオン吸蔵放出層5を備える全固体電池と見ることができ、全固体電池の電圧を考える。

抵抗変化層3における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の物質質量とイオン吸蔵放出層5における $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の物質質量が等しいと仮定すると、充放電過程における抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5の組成は、 $x$  ( $0 \leq x \leq 3$ )を用いて、それぞれ、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と表すことができる。

20

#### 【0026】

ここで、図2は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた抵抗変化層3と $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたイオン吸蔵放出層5の各層の持つ電位(vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )の $x$ 値依存性を示している。

図2に示すように、 $x$ の値が0.3~2.7の範囲において、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた抵抗変化層3と $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたイオン吸蔵放出層5の双方の層の持つ電位の差は、約0.1V未満( $< 0.1\text{V}$ )になっている。

#### 【0027】

これは、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた抵抗変化層3の $x$ の値を変化させるのに必要な電圧が約0.1V未満であることを意味する。

30

このように、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5を同一材料で構成することで、これらの層の電位差を低減できるため、書き込み時に印加する電圧を低減でき、書き込み時に必要な電気エネルギーを低減することが可能である。

#### 【0028】

ところで、伝導イオンは、Liイオン、Znイオン、Naイオン、Kイオン、Mgイオン、Alイオン、Agイオン、Cuイオンのいずれかであることが好ましい。

このうち、伝導イオンをLiイオン(リチウムイオン)とする場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、例えば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $-2 \leq x \leq 2$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{VP}_2\text{O}_7$  ( $-1 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層4は、例えば、 $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_9\text{Al}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Li}_{3-2z}\text{La}_{2/3-z}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq z \leq 1/6$ )、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などの材料からなるものとすれば良い。

40

#### 【0029】

なお、抵抗変化層3、イオン伝導層4、イオン吸蔵放出層5の結晶状態(結晶質、または非晶質)については、いずれにおいても特に制限はない。

特に、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5には、平均的な電子移動伝導度が高い $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )を用いるのが最も好ましい。

50

例えば、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 は、構成元素が同一であり、同一の組成式である  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される組成を有することが好ましい。つまり、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に、構成元素が同一であり、同一の組成式である  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される材料（同一材料）を用いることが好ましい。

#### 【0030】

特に、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方は、 $x$  の値が  $0 < x < 3$  となるように調整されていることが好ましい。

つまり、初期状態において  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0$ ) で表される組成を有する抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方を、 $x$  の値が  $0 < x < 3$  となるように調整されているものとするのが好ましい。

10

#### 【0031】

これは、以下の理由による。

つまり、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される材料を用いる場合、 $x = 0$  の状態が熱力学的に安定な状態であるため、初期状態では抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 はともに  $x = 0$  の状態で成膜される。

一方、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される材料は、 $x < 0$  の状態を取ることができないため、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 がともに  $x = 0$  の状態になっていると、両者間で  $\text{Li}$  イオンの授受を行なうことができない。

#### 【0032】

20

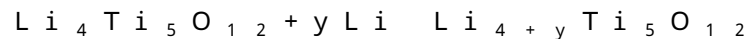
このため、両者間で  $\text{Li}$  イオンの授受を行なうことができるように、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方の  $x$  の値が  $0 < x < 3$  となるように化学的に調整することが好ましい。

ここで、調整は以下の方法で行なうことができる。

成膜した  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の上に金属リチウムを成膜する。

#### 【0033】

次に、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  膜と金属リチウム膜を、以下のスキームで反応させる。



なお、この反応は室温で放置しておくだけでも進行するが、高温状態（例えば約 300 ~ 約 800 °C）に置くことで当該反応を促進させることも可能である。

30

このようにして抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方を  $x$  の値が  $0 < x < 3$  となるように調整する場合、例えば、抵抗変化層 3 は上述の調整を行わずに  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 は上述の調整を行なって  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとするれば良い。また、例えば、抵抗変化層 3 は上述の調整を行なって  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 も上述の調整を行なって  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとしても良い。また、例えば、抵抗変化層 3 は上述の調整を行なって  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 は上述の調整を行わずに  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  からなるものとしても良い。

#### 【0034】

このように、上述の調整を行なった結果、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 で、 $x$  の値が同じになっていても良いし、異なるものとなっても良い。

40

ここで、 $x$  の値が同じになっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が同一になっていることになる。また、 $x$  の値が異なるものとなっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が異なっていることになる。いずれの場合も、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比は同じである。

#### 【0035】

なお、ここでは、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される材料を用いる場合を例に挙げて説明しているが、これに限られるものではなく、例えば、 $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}$

50

$\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) で表される材料を用いる場合も同様である。

#### 【0036】

つまり、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_2\text{O}_7$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) で表される材料を用いる場合、 $x = 0$  の状態が熱力学的に安定な状態であるため、初期状態では抵抗変化層3、イオン吸蔵放出層5はともに  $x = 0$  の状態で成膜される。一方、これらの材料は、 $x < 0$  の状態を取ることができないため、抵抗変化層3、イオン吸蔵放出層5がともに  $x = 0$  の状態になっていると、両者間で  $\text{Li}$  イオンの授受を行なうことができない。このため、両者間で  $\text{Li}$  イオンの授受を行なうことができるように、抵抗変化層3、イオン吸蔵放出層5の少なくとも一方の  $x$  の値を化学的に調整することが好ましい。

10

#### 【0037】

このため、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5で、 $x$  の値が同じになっていても良いし、異なるものとなっても良い。そして、 $x$  の値が同じになっている場合には、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素の組成比が同一になっていることになる。また、 $x$  の値が異なるものとなっている場合には、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素の組成比が異なっていることになる。いずれの場合も、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比は同じである。

20

#### 【0038】

これに対し、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $-2 < x < 2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{VP}_2\text{O}_7$  ( $-1 < x < 1$ ) で表される材料を用いる場合、これらの材料は、 $x < 0$  の状態を取ることができるため、上述のような  $x$  の値の化学的な調整は行なわなくても良い。この点で、これらの材料は製造が容易である。そして、調整を行わない場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5で  $x$  の値は同じになる。抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素の組成比が同一になる。この場合も、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比は同じである。

#### 【0039】

また、伝導イオンを  $\text{Zn}$  イオン（亜鉛イオン）とする場合、抵抗変化層3とイオン吸蔵放出層5は、例えば、 $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Zn}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ )、 $\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 1.5$ )、 $\text{Zn}_x\text{LiV}_3\text{O}_8$  ( $0 < x < 1.5$ ) などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層4は、例えば、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Zn}_{1.5-z}\text{La}_{2/3-z}\text{TiO}_3$  ( $0 < z < 1/6$ ) などの材料からなるものとすれば良い。

30

#### 【0040】

例えば、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5は、構成元素が同一であり、同一の組成式である  $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される組成を有することが好ましい。つまり、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に、構成元素が同一であり、同一の組成式である  $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される材料（同一材料）を用いることが好ましい。

40

#### 【0041】

特に、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5の少なくとも一方は、 $x$  の値が  $0 < x < 0.5$  となるように調整されていることが好ましい。

つまり、初期状態において  $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$  ( $x = 0$ ) で表される組成を有する抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5の少なくとも一方を、 $x$  の値が  $0 < x < 0.5$  となるように調整されているものとすることが好ましい。

#### 【0042】

これは、以下の理由による。

50

つまり、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に  $Zn_x MnO_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される材料を用いる場合、 $x = 0$  の状態が熱力学的に安定な状態であるため、初期状態では抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 はともに  $x = 0$  の状態で成膜される。

一方、 $Zn_x MnO_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される材料は、 $x < 0$  の状態を取ることができないため、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 がともに  $x = 0$  の状態になっていると、両者間で  $Zn$  イオンの授受を行なうことができない。

#### 【0043】

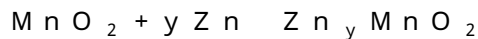
このため、両者間で  $Zn$  イオンの授受を行なうことができるように、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方の  $x$  の値が  $0 < x < 0.5$  となるように化学的に調整することが好ましい。

ここで、調整は以下の方法で行なうことができる。

成膜した  $MnO_2$  の上に金属亜鉛を成膜する。

#### 【0044】

次に、 $MnO_2$  膜と金属亜鉛膜を、以下のスキームで反応させる。



なお、この反応は室温で放置しておくだけでも進行するが、高温状態（例えば約 300 ~ 約 800 °C）に置くことで当該反応を促進させることも可能である。

このようにして抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方を  $x$  の値が  $0 < x < 0.5$  となるように調整する場合、例えば、抵抗変化層 3 は上述の調整を行わずに  $MnO_2$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 は上述の調整を行なって  $Zn_{0.5} MnO_2$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 も上述の調整を行なって  $Zn_{0.3} MnO_2$  からなるものとしても良い。また、例えば、抵抗変化層 3 は上述の調整を行なって  $Zn_{0.5} MnO_2$  からなるものとし、イオン吸蔵放出層 5 は上述の調整を行わずに  $MnO_2$  からなるものとしても良い。

#### 【0045】

このように、上述の調整を行なった結果、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 で、 $x$  の値が同じになっていても良いし、異なるものとなっても良い。

ここで、 $x$  の値が同じになっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が同一になっていることになる。また、 $x$  の値が異なるものとなっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が異なっていることになる。いずれの場合も、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比は同じである。

#### 【0046】

なお、ここでは、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に  $Zn_x MnO_2$  で表される材料を用いる場合を例に挙げて説明しているが、これに限られるものではなく、例えば、 $Zn_x TiO_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される材料を用いる場合も同様である。

つまり、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に、 $Zn_x TiO_2$  ( $0 < x < 0.5$ ) で表される材料を用いる場合、 $x = 0$  の状態が熱力学的に安定な状態であるため、初期状態では抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 はともに  $x = 0$  の状態で成膜される。一方、これらの材料は、 $x < 0$  の状態を取ることができないため、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 がともに  $x = 0$  の状態になっていると、両者間で  $Zn$  イオンの授受を行なうことができない。このため、両者間で  $Zn$  イオンの授受を行なうことができるように、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5 の少なくとも一方の  $x$  の値を化学的に調整することが好ましい。

#### 【0047】

このため、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 で、 $x$  の値が同じになっていても良いし、異なるものとなっても良い。そして、 $x$  の値が同じになっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が同一になっていることになる。また、 $x$  の値が異なるものとなっている場合には、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素の組成比が異なっていることになる。いずれの場合も、

抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、伝導イオンとなる元素以外の元素の組成比は同じである。

#### 【0048】

なお、ここでは、伝導イオンを  $\text{Li}$  イオンや  $\text{Zn}$  イオンとする場合について説明しているが、伝導イオンを他のイオンとする場合も同様である。

ここで、伝導イオンを他のイオンとする場合、抵抗変化層 3、イオン吸蔵放出層 5、イオン伝導層 4 には、以下のような材料を用いれば良い。

つまり、伝導イオンを  $\text{Na}$  イオン（ナトリウムイオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3(0 < x < 2)$ 、 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7(0 < x < 3)$ 、 $\text{Na}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(-2 < x < 2)$ 、 $\text{Na}_{3-z}\text{V}_{2-z}\text{Zr}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{Na}_x\text{TiO}_2(0 < x < 1)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Sc}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Na}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3$  などの材料からなるものとすれば良い。

10

#### 【0049】

また、伝導イオンを  $\text{K}$  イオン（カリウムイオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{K}_x\text{MnO}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{K}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(-2 < x < 2)$ 、 $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5(0 < x < 3)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{K}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3$  などの材料からなるものとすれば良い。

20

#### 【0050】

また、伝導イオンを  $\text{Mg}$  イオン（マグネシウムイオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5(0 < x < 1.5)$ 、 $\text{Mg}_x\text{MnO}_2(0 < x < 0.5)$ 、 $\text{Mg}_{0.5+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3(0 < x < 1)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{MgHf}(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Mg}_{0.35}(\text{Zr}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Zn}_{1.5z}\text{La}_{2/3-z}\text{TiO}_3(0 < z < 1/6)$  などの材料からなるものとすれば良い。

#### 【0051】

また、伝導イオンを  $\text{Al}$  イオン（アルミニウムイオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5(0 < x < 1)$ 、 $\text{Al}_x\text{MnO}_2(0 < x < 1/3)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  などの材料からなるものとすれば良い。

30

#### 【0052】

また、伝導イオンを  $\text{Ag}$  イオン（銀イオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{Ag}_x\text{MoO}_3(0 < x < 1)$ 、 $\text{Ag}_x\text{MoS}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{Ag}_x\text{TiS}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{Ag}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3(0 < x < 1)$ 、 $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2(0 < x < 1)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$  などの材料からなるものとすれば良い。

40

#### 【0053】

また、伝導イオンを  $\text{Cu}$  イオン（銅イオン）とする場合、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 は、例えば、 $\text{Cu}_x\text{MoO}_3(0 < x < 1)$ 、 $\text{Cu}_x\text{MoS}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{Cu}_x\text{TiS}_2(0 < x < 1)$ 、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3(0 < x < 1)$ 、 $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2(0 < x < 1)$  などの材料からなるものとし、構成元素が同一であるものとすれば良い。また、イオン伝導層 4 は、例えば、 $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$  などの材料からなるものとすれば良い。

#### 【0054】

50

次に、本実施形態にかかる抵抗変化素子の製造方法について説明する。

本実施形態にかかる抵抗変化素子の製造方法は、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出でき、少なくとも1種類のイオンの量に応じて抵抗が変化する抵抗変化層3を形成する工程と、少なくとも1種類のイオンを吸蔵、放出できるイオン吸蔵放出層5を形成する工程と、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層との間で、少なくとも1種類のイオンを伝導するイオン伝導層4を形成する工程と、を含む。

#### 【0055】

そして、抵抗変化層3を形成する工程及びイオン吸蔵放出層5を形成する工程において、構成元素が同一である抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5をそれぞれ形成する。

ところで、具体的な構成例としては、例えば図1に示すように、例えば $\text{SiO}_2$ 膜（シリコン酸化膜；絶縁膜）を備えるSi基板などの基板2上に、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ $x=0$ ）、即ち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される組成を有する抵抗変化層3、例えばLiPONからなるイオン伝導層4、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ $x=3$ ）、即ち、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される組成を有するイオン吸蔵放出層5を順に積層し、抵抗変化層3の両側に、例えばPtからなる第1電極6及び第2電極7を設け、イオン吸蔵放出層5上に、例えばPtからなる第3電極8を設ければ良い。

#### 【0056】

この場合、第1電極6及び第2電極7は、抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）の読み出しに用いられる。このため、第1電極6及び第2電極7を、第1読出電極及び第2読出電極、又は、入力電極及び出力電極ともいう。

また、第1電極6及び第2電極7の少なくとも一方（ここでは第2電極7）及び第3電極8は、抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）の書き込み（書き換え）に用いられる。このため、第1電極6及び第2電極7の少なくとも一方（ここでは第2電極7）及び第3電極8を、第1書込電極及び第2書込電極、又は、第1引出電極及び第2引出電極ともいう。

#### 【0057】

このように構成される抵抗変化素子は、以下のようにして製造することができる。

例えば $\text{SiO}_2$ 膜を備えるSi基板などの基板2上に、第1電極6及び第2電極7、抵抗変化層3、イオン伝導層4、イオン吸蔵放出層5を成膜する。

つまり、例えば $\text{SiO}_2$ 膜を備えるSi基板などの基板2上に、第1電極6及び第2電極7が抵抗変化層3に電氣的に接続され、抵抗変化層3、イオン伝導層4、イオン吸蔵放出層5が順に積層されるように、第1電極6及び第2電極7、抵抗変化層3、イオン伝導層4、イオン吸蔵放出層5を成膜する。

#### 【0058】

そして、イオン吸蔵放出層5上に、第3電極8を形成する。つまり、イオン吸蔵放出層5に電氣的に接続されるように、イオン吸蔵放出層5上に、第3電極8を形成する。

なお、ここでは、第1電極6及び第2電極7の少なくとも一方（ここでは第2電極7）は、読出電極と書込電極を兼ねているが、これに限られるものではなく、第1電極6及び第2電極7を読出電極とし、これらとは別に書込電極としての第4電極を設けても良い。この場合、第4電極は、抵抗変化層3に電氣的に接続されるように、抵抗変化層3、イオン伝導層4及びイオン吸蔵放出層5を挟んで第3電極8の反対側に設ければ良い。

#### 【0059】

また、各層を積層する順番や各電極を設ける位置や数なども、上述の構成例に限られるものではない。例えば、イオン吸蔵放出層、イオン伝導層、抵抗変化層の順に積層しても良いし、他の位置に各電極を設けても良いし、電極の数を増やしたり減らしたりしても良い。

ところで、上述のように構成される抵抗変化素子1では、以下のようにして、抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）の書き込み（書き換え）と読み出し（読み取り）を行なうことができる。

#### 【0060】

10

20

30

40

50

抵抗値（重み値）の書き込み時（書き換え時）には、抵抗変化層３とイオン吸蔵放出層５のそれぞれに電氣的に接続された第１電極６及び第２電極７の少なくとも一方（ここでは第２電極７）と第３電極８の間に、例えば約０．１Ｖ未満の電圧（電気エネルギー）を印加するだけで、抵抗変化層３の中の伝導イオンの量（濃度）を調整し、目的となる抵抗値（重み値）になるように抵抗変化層３の抵抗値を変化させ、抵抗変化層３に抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）を行なうことができる。

【００６１】

抵抗値（重み値）の読み出し時（読み取り時）には、抵抗変化層３の両側に電氣的に接続された第１電極６と第２電極７の間に、例えば約１ｍＶ～約１００ｍＶ程度の電圧を印加し、入力側の第１電極６の側から抵抗変化層３を介して出力側の第２電極７の側へ流れた電流値をモニタし、これに基づいて、抵抗変化層３の抵抗値（重み値）の読み出しを行なうことができる。

10

【００６２】

ここで、モニタされる電流値  $I_{output}$  は、印加電圧（入力電圧）を  $V_{input}$ 、抵抗変化層が持つ抵抗値を  $R$  とすると、次式のように表すことができる。

$$I_{output} = V_{input} / R$$

また、このように構成される抵抗変化素子１を用いて、例えば機械学習用のニューラルネットワークを作製することができる。

【００６３】

例えば、図３に示すように、ニューラルネットワーク９は、 $m$ （ここでは  $m = 2$ ）本の入力ワイヤ１０（ここでは１０Ａ、１０Ｂ）、 $n$ （ここでは  $n = 3$ ）本の出力ワイヤ１１（ここでは１１Ａ～１１Ｃ）、 $m \times n$  個の抵抗変化素子  $R_{11} \sim R_{mn}$ （ここでは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ ）、直流電源  $S_{11} \sim S_{mn}$ （ここでは  $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ ）によって構成することができる。

20

【００６４】

なお、これをシナプス素子又はシナプスデバイスともいう。また、ここでは、 $m \times n$  個の抵抗変化素子１のそれぞれに、符号  $R_{11} \sim R_{mn}$ （ここでは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ ）を付している。

ここで、各入力ワイヤ１０Ａ、１０Ｂから電圧  $V_i$ （ $1 \leq i \leq m$ ）を入力すると、各出力ワイヤ１１Ａ～１１Ｃから応答電流  $I_j$ （ $1 \leq j \leq n$ ）が出力される。

30

【００６５】

$I_j$  は、次のように表現される。

【００６６】

【数１】

$$I_j = \sum_{i=1}^m V_i R_{i,j}^{-1}$$

【００６７】

$I_j$  は、各抵抗変化素子  $R_{11} \sim R_{mn}$ （ここでは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ ）の持つ抵抗値  $R_{i,j}$ （機械学習遂行時の重み値に相当）を変化させることで、チューニングすることが可能である。

40

つまり、各抵抗変化素子  $R_{11} \sim R_{mn}$ （ここでは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ ）に直流電源  $S_{11} \sim S_{mn}$ （ここでは  $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ ）によって電圧を印加して、各抵抗変化素子  $R_{11} \sim R_{mn}$ （ここでは  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ ）の持つ抵抗値を変化させることで、各出力ワイヤ１１Ａ～１１Ｃから出力される応答電流  $I_j$  を変化させることができる。

【００６８】

このため、上述の抵抗変化素子１を備えるものとして構成されるニューラルネットワーク９は、記憶装置として機能する。

50

この場合、抵抗変化素子 1 に接続されている入力ワイヤ 10 及び出力ワイヤ 11 は、抵抗変化素子 1 から抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）を読み出すための読出回路 12 として機能する。

【0069】

また、抵抗変化素子 1 に接続されている直流電源  $S_{11} \sim S_{mn}$ （ここでは  $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ ）を含む回路は、抵抗変化素子 1 に抵抗値（重み値；メモリ値；データ；情報）を書き込むための書込回路 13 として機能する。

このため、記憶装置 9 は、上述のように構成される抵抗変化素子 1 と、抵抗変化素子 1 に接続され、抵抗変化素子 1 へ情報の書き込みを行なう書込回路 13 と、抵抗変化素子 1 に接続され、抵抗変化素子 1 から情報の読み出しを行なう読出回路 12 とを備えることになる。

10

【0070】

ところで、上述のような構成を採用しているのは、以下の理由による。

ディープラーニングは、多層のニューラルネットワークを用いた機械学習手法であり、現在、画像認識、音声認識などの分野に応用されている。

ここで言う「ニューラルネットワーク」は、データ入出力の役割を持つ人工ニューロンがシナプス結合により形成したネットワークを表す。

【0071】

ニューラルネットワークを用いた機械学習は、教師データ（入力データと正解出力データの組み合わせ）を用いて個々のシナプス結合の強度を変化させることで、実際の出力データを正解出力データに近づける、というプロセスをとる。

20

そして、シナプス結合の強度は、入力データの各要素を出力データに反映する際の重み値  $w$  と対応付けられる。

【0072】

このプロセスを経ることで、新たな大量の入力データに対して、機械自身が判断し、出力データを予測することが可能となる。

コンピュータ内で当該重み値付けを行なうために、その重み値をメモリに記憶させておく方法がある。

しかしながら、毎回、その重み値を読み出すことになり、処理速度低下、消費電力増大の招くことになる。

30

【0073】

そこで、低消費電力で機械学習の遂行が可能な新たなデバイスと、それを用いた半導体チップが必要とされている。

そこで、例えば図 4 に示すように、クロスバー構造でニューラルネットワークを模したデバイス（シナプスデバイス）が提案されている。

これは、入力側のナノワイヤ群（入力ワイヤ； $m$  本；ここでは  $m = 4$ ）、出力側のナノワイヤ群（出力ワイヤ； $n$  本；ここでは  $n = 4$ ）と、個々の入力ワイヤ - 出力ワイヤ間に備えられる抵抗変化素子（ $m \times n$  個）で構成されている。

【0074】

この抵抗変化素子がニューラルネットワークにおけるシナプス結合に相当する。

40

つまり、抵抗変化素子の持つ抵抗値  $R$  をもって重み値  $w$  を記憶することができる。この場合、一つの  $R$  について一つの  $w$  が対応する。

実際には、入力ワイヤに電圧  $V_{input}$  で入力した場合に、抵抗値  $R$  の大小が、出力される応答電流  $I_{output}$  に反映される（次式参照）。

$$I_{output} = V_{input} / R$$

この抵抗変化素子は、重み値を記憶するために不揮発性でなければならない。

【0075】

不揮発性抵抗メモリとしては、例えば、磁気を利用した MRAM（Magnetoresistive Random Access Memory）、結晶状態を利用した PCRAM（Phase Change Random Access Memory）、酸化還元等を利用した ReRAM（Resistive Random Access Memory）がある

50

。

このような抵抗変化素子に対応できる重み値の数は、例えば「0」と「1」の2値よりも「0」、「1」、「2」、...のような多値の方が、同じ規模のシナプスデバイスでより高精度の予測を可能とする。また、同様に、同じ精度の機械学習をより小規模のシナプスデバイスで遂行することが可能になる。

#### 【0076】

しかしながら、上述のMRAMは、磁気の平衡、反平衡を利用している関係上、2値しか取れない。また、上述のReRAMは、酸化物状態と金属状態の2状態を利用するため、その中間状態の維持が困難である。さらに、上述のPCRAMも、結晶状態と非結晶状態を利用するため、これも同様に、その中間状態を維持するのが困難である。

10

そこで、例えばリチウムイオン電池などで用いられている正極材料が、多値化が可能な材料（メモリ材料）として注目されている。

#### 【0077】

これは、当該正極材料が、リチウム量が充電状態によって可逆的に変化し、それに応じて連続で抵抗値が変化する性質を持っているからである。

例えば、非特許文献1には、抵抗変化層の材料として $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ を用いた例が挙げられている。

このような抵抗変化素子では、抵抗変化層の中のリチウム量を制御するために、抵抗変化層のほかにイオン伝導層やイオン吸蔵放出層を設ける。

20

#### 【0078】

この抵抗変化層、イオン伝導層、イオン吸蔵放出層の組合せは「全固体電池」と捉えることができ、それぞれ、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層と対応付けることができる。

この場合、抵抗変化層とイオン吸蔵放出層の間に電気エネルギー $E_{app}$ を与え、抵抗変化層中のリチウムイオン濃度を変化させることで、抵抗変化層の持つ抵抗値（重み値）を変えることができる。

#### 【0079】

電気エネルギー $E_{app}$ は、次式のように表すことができる。

$$E_{app} = V_{app} I_{app} t_{app}$$

ここで、 $V_{app}$ は印加電圧、 $I_{app}$ は印加電流、 $t_{app}$ は印加時間である。 $V_{app}$ は、この全固体電池が持つ開回路電圧 $V_{battery}$ と、イオン伝導層内の伝導速度に影響を与える過電圧 $V_{overpotential}$ を用いて、以下の式の様に表現できる。

30

$$V_{app} = V_{battery} + V_{overpotential}$$

しかしながら、抵抗変化層やイオン吸蔵放出層に用いる材料を適切に選択しないと、 $V_{battery}$ が大きくなることで、書き込み時に印加する電圧 $V_{app}$ が大きくなり、書き込み時に必要な電気エネルギーが大きくなってしまふことがわかった。

#### 【0080】

例えば、非特許文献1に示されている組合せ（抵抗変化層： $\text{LiCoO}_2$ 、イオン吸蔵放出層： $\text{Si}$ ）の場合、 $V_{battery}$  3.5Vであるため、抵抗変化層が持つ抵抗値を変化させるためには、（ $V_{overpotential}$ を0.1V未満としても）約3.5V～約3.6Vの $V_{app}$ を持った電気エネルギーを印加する必要がある。

40

このように、抵抗変化層が持つ抵抗値を書き換えるには、全固体電池が持つ電圧に匹敵する電圧を印加する必要があるため、必要電圧を低減するためには、全固体電池が持つ電圧を低減することが必要である。

#### 【0081】

そして、書き込み（書き換え）に必要な $V_{app}$ は、適用する抵抗変化層、イオン吸蔵放出層の材料（材質）によって左右される。

つまり、抵抗変化層、イオン吸蔵放出層を適切に選択することで、 $V_{battery}$ 、および $V_{app}$ を低減することができる。

50

これは、抵抗値に相当する重み値  $w$  を書き込む（書き換える）のに必要なエネルギー  $E_{app}$  を低減し、さらには機械学習を遂行するのに必要な電力の低減にも寄与する。

【0082】

そこで、抵抗値（重み値）を書き込むために必要な電気エネルギーを低減することができるデバイスを実現すべく、上述のような構成を採用している。

したがって、本実施形態にかかる抵抗変化素子及びその製造方法、記憶装置は、書き込み時に印加する電圧を低減し、書き込み時に必要な電気エネルギーを低減することができるという効果を有する。

【0083】

つまり、抵抗変化素子 1 を上述のように構成することで、抵抗変化層 3 とイオン吸蔵放出層 5 の間の電位差（ $V_{battery}$  に相当）をほぼ 0 V にすることができるため、抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）で消費する電気エネルギーを大幅に削減することができる。

10

例えば、以下のようにして抵抗変化素子 1 を作製し、その効果を確認したところ、 $V_{overpotential}$  を 0.1 V 未満とした場合、抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）に必要な電気エネルギーを、例えば非特許文献 1 に記載されているものと比較して約 3 % 以下に低減できることが確認できた。

【0084】

また、本抵抗変化素子 1 において、 $V_{overpotential}$  0.1 V としても差し支えない。 $V_{overpotential}$  が大きいほど、イオン伝導層におけるイオンの移動速度が向上しイオン伝導層におけるイオンの移動速度を速めることができるため、抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）に必要な時間を大幅に低減することができる。

20

【0085】

まず、第 1 具体例として、以下のようにして、抵抗変化層 3 及びイオン吸蔵放出層 5 に  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) で表される材料を用いた抵抗変化素子 1 を作製し（例えば図 1 参照）、その効果を確認した。

つまり、まず、 $SiO_2$  膜を備える Si 基板（ $SiO_2$  / Si 基板）2 上に、第 1 電極 6 及び第 2 電極 7 としての Pt 電極（例えば膜厚約 50 nm）、 $Li_4Ti_5O_{12}$  で表される組成を有する抵抗変化層 3（例えば厚さ約 100 nm）、LiPON で表される組成を有するイオン伝導層 4（例えば厚さ約 500 nm）、 $Li_4Ti_5O_{12}$  で表される組成を有するイオン吸蔵放出層 5（厚さ約 100 nm）の順に成膜する。

30

【0086】

次に、 $Li_4Ti_5O_{12}$  で表される組成を有するイオン吸蔵放出層 5 の上に金属リチウムを蒸着法によって成膜する。

ここで、金属リチウムの量は  $Li_4Ti_5O_{12}$  に対して 3 当量相当とする。この時点で、次式のように、イオン吸蔵放出層 5 と金属リチウムが反応し、イオン吸蔵放出層 5 は  $Li_7Ti_5O_{12}$  で表される組成を有するものとなる。



そして、 $Li_7Ti_5O_{12}$  で表される組成を有するイオン吸蔵放出層 5 上に、第 3 電極 8 としての Pt 電極を成膜する。

40

【0087】

このようにして、抵抗変化素子 1 を作製した（例えば図 1 参照）。

次に、このようにして作製した抵抗変化素子 1 の効果を確認した。

ここでは、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に、例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加して、抵抗変化層 3 を構成する  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  の  $x$  の値を約 1.3、約 1.5、約 1.7 の 3 つの状態に変化させ、それぞれの状態で一対の読出電極である第 1 電極 6 と第 2 電極 7 の間に、例えば約 10 mV の電圧を印加して、これに応じて流れる電流値を測定した。

【0088】

50

つまり、まず、一对の書込電極である第2電極7と第3電極8の間に例えば約0.1V未満の電圧を印加して、抵抗変化層3、イオン伝導層4及びイオン吸蔵放出層5を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層3を構成する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のxの値を約1.3( $x=1.3$ )に変化させ、その状態で入力電極である第1電極6から例えば約10mVの電圧を与え、出力電極である第2電極7の側で観測される電流値 $I_{x=1.3}$ を測定したところ、約0.52 $\mu\text{A}$ であった。

【0089】

次に、一对の書込電極である第2電極7と第3電極8の間に例えば約0.1V未満の電圧を印加して、抵抗変化層3、イオン伝導層4及びイオン吸蔵放出層5を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層3を構成する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のxの値を約1.5( $x=1.5$ )に変化させ、その状態で入力電極である第1電極6から例えば約10mVの電圧を与え、出力電極である第2電極7の側で観測される電流値 $I_{x=1.5}$ を測定したところ、約0.60 $\mu\text{A}$ であった。

【0090】

次に、一对の書込電極である第2電極7と第3電極8の間に例えば約0.1V未満の電圧を印加して、抵抗変化層3、イオン伝導層4及びイオン吸蔵放出層5を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層3を構成する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のxの値を約1.7( $x=1.7$ )に変化させ、その状態で入力電極である第1電極6から例えば約10mVの電圧を与え、出力電極である第2電極7の側で観測される電流値 $I_{x=1.7}$ を測定したところ、約0.67 $\mu\text{A}$ であった。

【0091】

このように、上述のようにして作製した抵抗変化素子1では、一对の書込電極である第2電極7と第3電極8の間に、例えば約0.1V未満の電圧を印加するだけで、抵抗変化層3を構成する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のxの値を約1.3、約1.5、約1.7の3つの状態に変化させることができた。

そして、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される組成を有する抵抗変化層3中のxの値を $x=1.3$ 、 $x=1.5$ 、 $x=1.7$ と変化させた状態でそれぞれ観測される電流値 $I_{x=1.3}$ 、 $I_{x=1.5}$ 、 $I_{x=1.7}$ を測定したところ、約0.52 $\mu\text{A}$ 、約0.60 $\mu\text{A}$ 、約0.67 $\mu\text{A}$ であり、有意差のある違いが表れた。

【0092】

これは、 $x=1.3$ 、 $x=1.5$ 、 $x=1.7$ の場合の抵抗変化層3の持つ抵抗値 $R_{x=1.3}$ 、 $R_{x=1.5}$ 、 $R_{x=1.7}$ が異なる値を持つことに由来する。このことから、それぞれの状態に別々の重み値wを対応付けることが可能となる。

そして、 $x=1.3$ 、 $x=1.5$ 、 $x=1.7$ の間で状態を変化させる際に必要な電圧は約0.1V未満であるため、抵抗値(重み値)の書き込み(書き換え)に必要な電気エネルギーを、例えば非特許文献1に記載されているものと比較して約3%以下に低減できることが確認できた。

【0093】

上記第1具体例において、第2電極7と第3電極8の間に印加する電圧を0.1V以上(例えば、3.0V)にしても、同様な抵抗値(重み値)の書き込み(書き換え)を行うことができた。印加電圧を3.0Vとした場合、0.1V未満の場合と比べ、抵抗値(重み値)の書き込み(書き換え)に必要な時間を20分の1程度に短縮することができた。

次に、第2具体例として、以下のようにして、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )で表される材料を用いた抵抗変化素子1を作製し、その効果を確認した。

【0094】

つまり、まず、 $\text{SiO}_2$ 膜を備えるSi基板( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板)2上に、第1電極6及び第2電極7としてのPt電極(例えば膜厚約50nm)、 $\text{MnO}_2$ で表される組成を有する抵抗変化層3(例えば厚さ約100nm)、 $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ で表される組成を有するイオン伝導層4(例えば厚さ約200nm)、 $\text{MnO}_2$ で表される組成を有

10

20

30

40

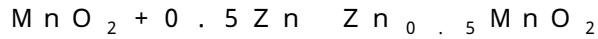
50

するイオン吸蔵放出層 5 (厚さ約 100 nm) の順に成膜する。

【0095】

次に、 $MnO_2$  で表される組成を有するイオン吸蔵放出層 5 の上に金属亜鉛を蒸着法によって成膜する。

ここで、金属亜鉛の量は  $MnO_2$  に対して 0.5 当量相当とする。そして、約 40 ~ 約 60 の環境下に置き、しばらくすると、次式のように、イオン吸蔵放出層 5 と金属亜鉛が反応し、イオン吸蔵放出層 5 は  $Zn_x MnO_2$  ( $x = 0.5$ )、即ち、 $Zn_{0.5} MnO_2$  で表される組成を有するものとなる。



そして、 $Zn_{0.5} MnO_2$  で表される組成を有するイオン吸蔵放出層 5 上に、第 3 電極 8 としての Pt 電極を成膜する。

【0096】

このようにして、抵抗変化素子 1 を作製した。

次に、このようにして作製した抵抗変化素子 1 の効果を確認した。

ここでは、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に、例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加して、抵抗変化層 3 を構成する  $Zn_x MnO_2$  の  $x$  の値を約 0.2、約 0.3、約 0.4 の 3 つの状態に変化させ、それぞれの状態で一対の読出電極である第 1 電極 6 と第 2 電極 7 の間に、例えば約 10 mV の電圧を印加して、これに応じて流れる電流値を測定した。

【0097】

つまり、まず、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加して、抵抗変化層 3、イオン伝導層 4 及びイオン吸蔵放出層 5 を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層 3 を構成する  $Zn_x MnO_2$  の  $x$  の値を約 0.2 ( $x = 0.2$ ) に変化させ、その状態で入力電極である第 1 電極 7 から例えば約 10 mV の電圧を与え、出力電極である第 2 電極 8 の側で観測される電流値  $I_{x=0.2}$  を測定した。

【0098】

次に、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加して、抵抗変化層 3、イオン伝導層 4 及びイオン吸蔵放出層 5 を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層 3 を構成する  $Zn_x MnO_2$  の  $x$  の値を約 0.3 ( $x = 0.3$ ) に変化させ、その状態で入力電極である第 1 電極 6 から例えば約 10 mV の電圧を与え、出力電極である第 2 電極 7 の側で観測される電流値  $I_{x=0.3}$  を測定した。

【0099】

次に、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加して、抵抗変化層 3、イオン伝導層 4 及びイオン吸蔵放出層 5 を積層した構造に電気エネルギーを与え、抵抗変化層 3 を構成する  $Zn_x MnO_2$  の  $x$  の値を約 0.4 ( $x = 0.4$ ) に変化させ、その状態で入力電極である第 1 電極 6 から例えば約 10 mV の電圧を与え、出力電極である第 2 電極 7 の側で観測される電流値  $I_{x=0.4}$  を測定した。

【0100】

このように、上述のようにして作製した抵抗変化素子 1 では、一対の書込電極である第 2 電極 7 と第 3 電極 8 の間に、例えば約 0.1 V 未満の電圧を印加するだけで、抵抗変化層 3 を構成する  $Zn_x MnO_2$  の  $x$  の値を約 0.2、約 0.3、約 0.4 の 3 つの状態に変化させることができた。

そして、 $Zn_x MnO_2$  で表される組成を有する抵抗変化層 3 中の  $x$  の値を  $x = 0.2$ 、 $x = 0.3$ 、 $x = 0.4$  と変化させた状態でそれぞれ観測される電流値  $I_{x=0.2}$ 、 $I_{x=0.3}$ 、 $I_{x=0.4}$  を測定したところ、有意差のある違いが表れた。

【0101】

これは、 $x = 0.2$ 、 $x = 0.3$ 、 $x = 0.4$  の場合の抵抗変化層 3 の持つ抵抗値  $R_{x=0.2}$ 、 $R_{x=0.3}$ 、 $R_{x=0.4}$  が異なる値を持つことに由来する。このことから、それぞれの状態に別々の重み値  $w$  を対応付けることが可能となる。

そして、 $x = 0.2$ 、 $x = 0.3$ 、 $x = 0.4$ の間で状態を変化させる際に必要な電圧は約 $0.1\text{ V}$ 未満であるため、抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）に必要な電気エネルギーを、例えば非特許文献1に記載されているものと比較して約3%以下に低減できることが確認できた。

#### 【0102】

上記第2具体例において、第2電極7と第3電極8の間に印加する電圧を $0.1\text{ V}$ 以上（例えば、 $2.0\text{ V}$ ）にしても、同様な抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）を行うことができた。印加電圧を $2.0\text{ V}$ とした場合、 $0.1\text{ V}$ 未満の場合と比べ、抵抗値（重み値）の書き込み（書き換え）に必要な時間を15分の1程度に短縮することができた。

次に、上述のようにして作製した抵抗変化素子1（例えば図1参照）を用い、ニューラルネットワーク9を作製し（例えば図3参照）、その効果を確認した。

10

#### 【0103】

ここでは、まず、上述の第1具体例の抵抗変化素子1、即ち、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される材料を用いて作製した抵抗変化素子1（例えば図1参照）を用い、2つの入力端子（入力ワイヤ）10A、10B、3つの出力端子（出力ワイヤ）11A～11C、6つの抵抗変化素子 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、6つの直流電源 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ を備えるニューラルネットワーク9を作製した（例えば図3参照）。

#### 【0104】

そして、6つの直流電源 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ によって、6つの抵抗変化素子 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ のそれぞれに備えられる抵抗変化層3を構成する $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ における $x$ の値を、図5に示すように、A～Dで示す組み合わせになるように調整し、2つの入力端子10A、10Bに印加する電圧（入力電圧） $V_1$ 、 $V_2$ に対する3つの出力端子11A～11Cから出力される電流（出力電流） $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ を測定した。なお、ここでは、 $V_1$ 、 $V_2$ の値は、それぞれ、 $10\text{ mV}$ 、 $15\text{ mV}$ に固定した。

20

#### 【0105】

この結果、A～Dのそれぞれの組み合わせで、出力電流 $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ は、図6に示すようになった。

次に、上述の第2具体例の抵抗変化素子1、即ち、抵抗変化層3及びイオン吸蔵放出層5に $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$ で表される材料を用いて作製した抵抗変化素子（例えば図1参照）を用い、同様に、2つの入力端子（入力ワイヤ）10A、10B、3つの出力端子（出力ワイヤ）11A～11C、6つの抵抗変化素子 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、6つの直流電源 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ を備えるニューラルネットワーク9を作製した（例えば図3参照）。

30

#### 【0106】

そして、6つの直流電源 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ によって、6つの抵抗変化素子 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ のそれぞれに備えられる抵抗変化層3を構成する $\text{Zn}_x\text{MnO}_2$ における $x$ の値を、図7に示すように、A～Dで示す組み合わせになるように調整し、2つの入力端子10A、10Bに印加する電圧（入力電圧） $V_1$ 、 $V_2$ に対する3つの出力端子11A～11Cから出力される電流（出力電流） $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ を測定した。なお、ここでは、 $V_1$ 、 $V_2$ の値は、それぞれ、 $10\text{ mV}$ 、 $15\text{ mV}$ に固定した。

40

#### 【0107】

この結果、A～Dのそれぞれの組み合わせで、出力電流 $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ は、上述の図6とほぼ同等の結果となった。

このように、上述のようにして作製した抵抗変化素子1を用いたニューラルネットワーク9が多値メモリとして機能することが確認できた。また、多値メモリの効果を利用して、2値しか取れないメモリと比較して、より少ない素子数でより多様な出力電流を検出できることが確認できた。

50

## 【 0 1 0 8 】

なお、本発明は、上述した実施形態に記載した構成に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形することが可能であり、適宜組み合わせることも可能である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 0 9 】

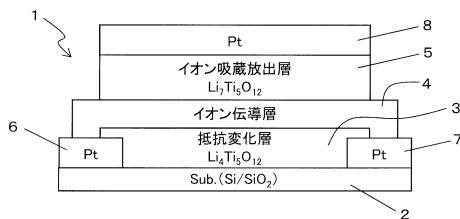
- 1 抵抗変化素子
- 2 基板
- 3 抵抗変化層
- 4 イオン伝導層
- 5 イオン吸蔵放出層
- 6 第1電極（読出電極、入力電極）
- 7 第2電極（読出電極、出力電極、書込電極、引出電極）
- 8 第3電極（書込電極、引出電極）
- 9 ニューラルネットワーク（記憶装置）
- 10、10A、10B 入力ワイヤ（入力端子）
- 11、11A～11C 出力ワイヤ（出力端子）
- 12 読出回路
- 13 書込回路

$R_{11} \sim R_{mn}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$  抵抗変化素子  
 $S_{11} \sim S_{mn}$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$  直流電源

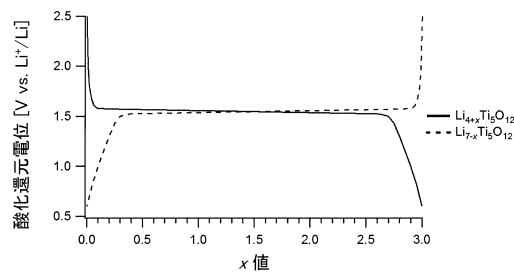
10

20

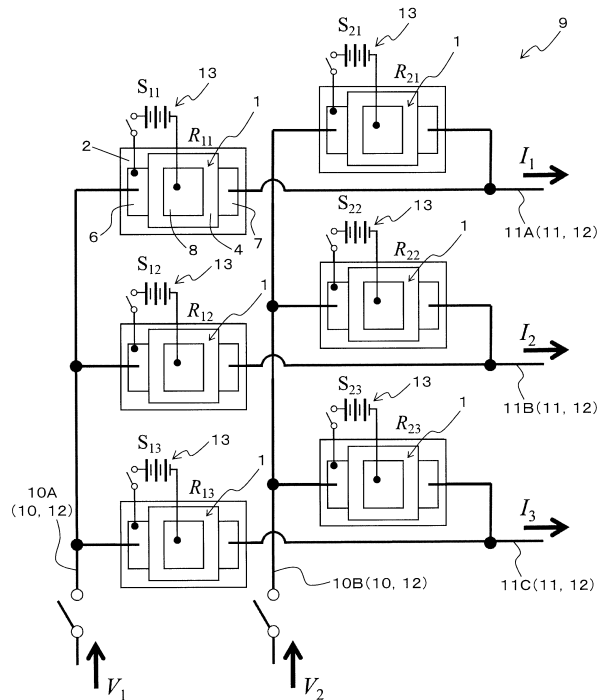
【 図 1 】



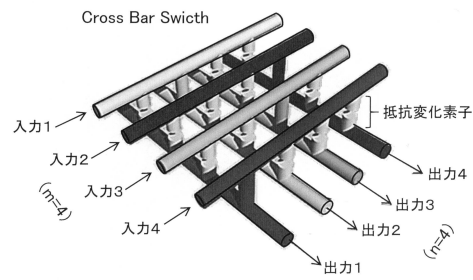
【 図 2 】



【 図 3 】



【図 4】



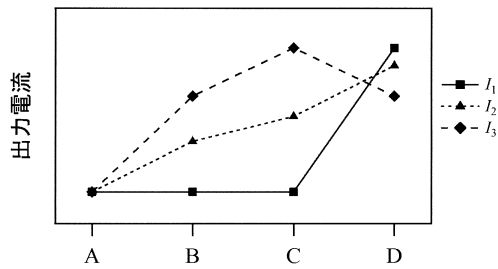
【図 7】

	$R_{11}$	$R_{12}$	$R_{13}$	$R_{21}$	$R_{22}$	$R_{23}$
A	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$
B	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$
C	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$
D	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.4$	$x = 0.3$	$x = 0.2$

【図 5】

	$R_{11}$	$R_{12}$	$R_{13}$	$R_{21}$	$R_{22}$	$R_{23}$
A	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$
B	$x = 1.3$	$x = 1.5$	$x = 1.7$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$
C	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.3$	$x = 1.5$	$x = 1.7$
D	$x = 1.3$	$x = 1.5$	$x = 1.7$	$x = 1.7$	$x = 1.5$	$x = 1.3$

【図 6】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 C 10/00 (2006.01) H 0 1 C 13/00 R

(72)発明者 佐藤 信太郎  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 西出 隆二

(56)参考文献 国際公開第2010/038423(WO,A1)  
特開2009-21431(JP,A)  
特表2017-516293(JP,A)  
特開2017-45611(JP,A)  
米国特許出願公開第2017/0133587(US,A1)  
米国特許出願公開第2017/0200888(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H 0 1 L 2 1 / 8 2 3 9  
H 0 1 C 1 0 / 0 0  
H 0 1 C 1 3 / 0 0  
H 0 1 L 2 7 / 1 0 5  
H 0 1 L 4 5 / 0 0  
H 0 1 L 4 9 / 0 0