

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-153044

(P2013-153044A)

(43) 公開日 平成25年8月8日(2013.8.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 27/10 (2006.01)		H O 1 L 27/10	4 5 1	5 F 0 8 3
H O 1 L 45/00 (2006.01)		H O 1 L 45/00	Z	
H O 1 L 49/00 (2006.01)		H O 1 L 49/00	Z	
C O 1 G 19/02 (2006.01)		C O 1 G 19/02	A	
H O 1 L 27/105 (2006.01)		H O 1 L 27/10	4 4 8	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-12886 (P2012-12886)
 (22) 出願日 平成24年1月25日 (2012.1.25)

(71) 出願人 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (74) 代理人 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 櫻井 亮
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 劉 可為
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 青野 正和
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 Fターム(参考) 5F083 FZ10 GA09 GA30 HA10 JA38
 JA60 ZA21

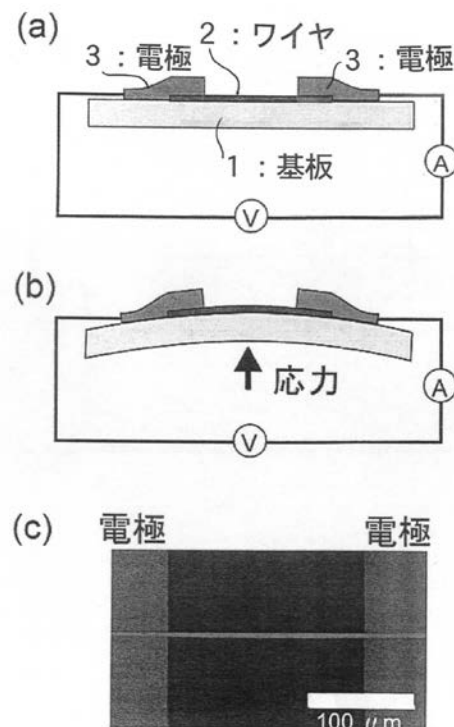
(54) 【発明の名称】 単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】動作に大きな電圧を必要とせず、機械的入力をやめても機械的入力が行われた状態を保つことのできる、単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

【解決手段】単結晶酸化すずワイヤ2を用いたデバイスは、電気的な伝導状態において単結晶酸化すずワイヤ2に一定値の応力を加えると、高抵抗状態となり、応力の印加を解除してもその高抵抗状態を維持することの特徴とする。高抵抗状態になる応力は加えた電圧に依存する。応力の印加を解除した高抵抗状態において電圧を印加すると元の伝導状態に復帰する。低抵抗状態から高抵抗状態への変化には電圧を印加して無くても実現され、その応力印加の履歴を欠陥生成として記録できる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスであって、電気的な伝導状態において前記単結晶酸化すずワイヤに一定値の応力を加えると、高抵抗状態となり、応力の印加を解除してもその高抵抗状態を維持することを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 2】

前記高抵抗状態において応力を解除した後、両端に一定の電圧を印加することにより元の電気的な伝導状態に復帰することを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 3】

加えた電圧値によって高抵抗状態になる歪みの値が異なることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 4】

加えた応力によって抵抗値が異なり、その抵抗値が安定に存在するため、多値記録が可能であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 5】

電圧印加なしで応力を加えることにより、低抵抗状態から高抵抗状態へ変化し、その履歴が内部に記憶できることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 6】

ワイヤに応力を加えるためのピエゾ素子を備えることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【請求項 7】

添加物がドーブされ、初期状態の伝導性が制御されていることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイス。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、単結晶酸化すずワイヤを用いた新しいデバイスに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ワイヤを用いたデバイスは、これまで多く研究されている。例えば、酸化亜鉛ワイヤを用いたデバイスが非特許文献 1 に提案されている。この文献に開示されているデバイスは、機械的に曲げて電気特性が変化する現象を利用するものである。このような現象を利用するものの多くは、ワイヤを構成する材料の持つピエゾ特性に起因するものである。つまり、このピエゾ特性は、ワイヤを曲げることによってワイヤの伸びた部分と縮んだ部分に異なる符号の電圧が誘起され、その電圧によってキャリアがトラップされて電流が流れにくくなる現象である。

【0003】

また、微小な電気機械システム（MEMS）という研究分野があり、ここでもワイヤを用いたデバイスが使用されている。ここでは、機械入力によって、電気出力をオンオフするデバイスを扱っており、例えば、非特許文献 2、3 には、カーボンナノチューブからなるワイヤを用いたデバイスが提案されている。

【0004】

しかしながら、従来のワイヤを用いたデバイスは、動作に大きな電圧を必要とする欠点を持つ。また、従来のワイヤを用いたデバイス、もしくは MEMS によるデバイスは、機械入力をやめると、始めの状態に戻る特性を持つ。つまり、不揮発メモリー効果を持っていない。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Nano Letters, Vol. 8, No. 11, 3973 (2008)

【非特許文献2】Nature, Vol. 405, 769 A (2000)

【非特許文献3】Nature Nanotechnology, Vol. 3, 289 (2008)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような従来技術の実情に鑑みてなされたもので、動作に大きな電圧を必要とせず、機械的入力をやめても機械的入力が行われた状態を保つことのできる（不揮発メモリ効果）、単結晶酸化すずワイヤを用いた新しいデバイスを提供することを課題とする。さらに、本発明は、加えた電圧の値に応じて大きな抵抗変化のおこる歪みが異なるデバイスを提供するをも課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明は、第1には、単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスであって、電氣的な伝導状態において前記単結晶酸化すずワイヤに一定値の応力を加えると、高抵抗状態となり、応力の印加を解除してもその高抵抗状態を維持することを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

20

【0008】

第2には、上記第1の発明において、前記高抵抗状態において応力を解除した後、両端に一定の電圧を印加することにより元の電氣的な伝導状態に復帰することを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

【0009】

第3には、上記第1又は第2の発明において、加えた電圧値によって高抵抗状態となる歪みの値が異なることを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

【0010】

第4には、上記第1から第3のいずれかの発明において、加えた応力により抵抗値が異なり、その抵抗値が安定に存在するため、多値記憶が可能であることを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

30

【0011】

第5には、上記第1から第4のいずれかの発明において、電圧の印加なしで応力を加えることにより、低抵抗状態から高抵抗状態へ変化し、その履歴が内部に記憶できることを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

【0012】

第6には、上記第1から第5のいずれかの発明において、ワイヤに応力を加えるためのピエゾ素子を備えることを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

【0013】

第7には、上記第1から第6のいずれかの発明において、初期状態の伝導性が制御されていることを特徴とする単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスを提供する。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、動作に大きな電圧を必要とせず、機械的入力をやめても機械的入力が行われた状態を保つことのできる、また、加えた電圧によって高抵抗状態となる歪みの値が変わる、単結晶酸化すずワイヤを用いた新しいデバイスを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】(a)はフレキシブルな基板上に設けた単結晶酸化すずワイヤの両端に電極取り付け付けた構成を有するデバイスの概念図、(b)は応力を加えてワイヤを歪ませた状態のデ

50

バイスの概念図、(c)は作製した単結晶酸化すずワイヤ(直径 $2\mu\text{m}$)デバイスの走査電子顕微鏡像を示す図である。

【図2】(a)は本発明による単結晶酸化すずワイヤデバイスの動作原理を説明するための模式図、(b)は単結晶酸化すずワイヤデバイスで V (電圧) $=1、2、4、6\text{V}$ の下でのワイヤ歪みに伴う抵抗変化を示す図である。

【図3】(a)は単結晶酸化すずワイヤデバイスの電流-電圧曲線を示す図、(b)は単結晶酸化すずワイヤデバイスに応力やパルス電圧を加えた際の抵抗変化を示す図である。

【図4】単結晶すずワイヤデバイスが歪み ε に応じて示す抵抗値の時間変化を示す図である。

【図5】(a)単結晶酸化すずワイヤデバイスの動作原理の説明図、(b)はピエゾ素子と組み合わせた単結晶酸化すずワイヤデバイスを示す図、(c)-(g)はピエゾ素子と組み合わせた単結晶酸化すずワイヤデバイスの動作原理を示す模式図である。

【図6】(a)はタッチパネル式の単結晶酸化すずワイヤデバイスの概念図、(b)はタッチパネル式の単結晶酸化すずワイヤデバイスの別の例の概念図である。(c)は形状変化を酸化すずデバイスで計測する概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の単結晶酸化すずワイヤを用いたデバイスについて詳細に説明する。

【0017】

図1は、本発明による単結晶酸化すずを用いたデバイスを模式的に示す図であり、(a)はフレキシブルな基板上に設けた単結晶酸化すずワイヤの両端に電極を取り付けた構成を有するデバイスの概念図、(b)は応力を加えてワイヤを歪ませた状態のデバイスの概念図、(c)は作製した単結晶酸化すずワイヤ(直径 $2\mu\text{m}$)デバイスを走査電子顕微鏡によって観察した図である。

【0018】

図1(a)に示すように、本発明の単結晶酸化すずワイヤデバイスは、基本的に、基板1上に単結晶酸化すずよりなるワイヤ2を載置し、その両端に電極3を設けて構成される。両電極3には電圧が印加されるようになっている。

【0019】

本発明で用いる単結晶酸化すずワイヤは、図2(a)に模式的に示すように、応力が加わらない初期状態においては、電氣的に伝導状態であり、応力を徐々に加えるとワイヤが歪み、一定の値の応力が加わると、急激に抵抗が大きい高抵抗状態となり、その後抵抗がほぼ一定の値になる。この状態から応力の印加を解除してもその高抵抗状態は維持される。その様子の実験例を図2(b)に示す。そして応力が解除されて高抵抗状態を維持しているときに、電圧を印加すると元の伝導状態に復帰する。すなわち、単結晶酸化すずワイヤは、「ワイヤを曲げる」と機械入力(応力)に対して、電気抵抗という出力が 10^6 という大きなSN比で変化することだけでなく、その高抵抗状態(OFF状態)が応力をなくして「まっすぐなワイヤ」に戻しても保持される特徴を持つ。つまり、このOFF状態を保持する不揮発メモリー効果(ノンボラタイルな特性)を有する。さらに、このまっすぐな状態のワイヤに電圧を加えると、高抵抗状態(OFF状態)から元の伝導状態(ON状態)に戻ることができる。つまり、ON・OFF状態を自在に制御できる。

【0020】

具体例を挙げてより詳しく述べると、基板としてポリイミドフィルムを用い、このポリイミドフィルムの上に直径が $2\mu\text{m}$ 程度の単結晶すずワイヤを置き、ワイヤの両端に金電極を取りつけた。ワイヤに加える応力を変えて、電流-電圧特性を計測した。電極間距離は 0.2mm とした。

【0021】

図2(b)は応力を加えて歪ませた単結晶酸化すずワイヤデバイスの歪みに対する抵抗変化をプロットしたものである。基板温度は室温、測定に用いた電圧は $1、2、4、6\text{V}$ である。例えば、電圧が 2V の場合には、歪みが 0.14% 以上で抵抗値が大きく増加し

10

20

30

40

50

て高抵抗状態（OFF状態）となる。この歪みを取り除いてまっすぐな状態に戻しても高抵抗状態（OFF状態）のままである。この履歴は、歪みによるONからOFF状態への変化が不揮発メモリの効果を持つことを表す。このOFF状態は非常に安定であり、基板の温度を100℃まであげても不変である。また、高電圧（120V/mm）をデバイスに対して垂直方向に加えても変化しない。さらに、加える電圧値によって、高抵抗状態となるのに要する歪みが増加することが分かる。

【0022】

この単結晶酸化すずワイヤデバイスは、図1（b）に示すような機械的な曲げによって電氣的なOFF状態が作られ、電圧パルスによってOFF状態をリセットして、ON状態に戻す特性を持つ。したがって、歪みや揺れのセンサーとして応用がある。特に、加えた電圧値によって抵抗が変化する閾値となる歪みの値が異なるため、必要な閾値となる歪みを加えた電圧によって制御できる特性を持ち、その変化を保持できる特性（不揮発メモリ効果）も併せ持つ。また、ワイヤの高抵抗状態の形成は曲げに伴うワイヤ内での欠陥生成であるため、電圧印加を必ずしも必要としない。したがって、電圧をかけていなくても、曲げることによって高抵抗状態になる。

10

【0023】

図3（a）はOFF状態にあるストレートなワイヤに電圧を加えた場合の電流 - 電圧特性である。7V以上の電圧印加によってOFF状態からON状態に変化する。これが図2（a）の電圧印加によるOFF状態からON状態への変化に対応する。直流電圧ではなく、パルス電圧印加でも同様に変化することを調べるために、時間に依存した抵抗変化を調べた（図3（b）参照）。伝導状態（ON状態）にある直線状のワイヤを曲げると（歪みが0.1%）、高抵抗状態（OFF状態）になり、曲げを元に戻しても高抵抗状態のままである。電圧パルスを加えると伝導状態（ON状態）にもどる。この動作は再現性良く繰り返されることを確認した。初期状態に戻すのみ必要な電圧が、非特許文献2, 3の電圧に比べて小さい点もこのデバイスの特徴である。

20

【0024】

本発明の実証実験では、単結晶酸化すずよりなるワイヤデバイスを用いた。これは酸素欠陥などによりn型半導体であり、ワイヤ生成時の条件を変えることでキャリア濃度を増やして初期状態のワイヤの伝導度を制御でき、より大きなSN比が得られる。さらに、このキャリアドーピングは酸化すずに添加物をドーピングすることでも可能であり、添加物としては、アンチモン（n型の場合）やインジウム（p型の場合）が代表的な材料であるが、他の材料でも可能である。添加物のドーピング量は、例えば0.01原子%～数原子%程度である。

30

【0025】

本発明の動作原理は、ワイヤのサイズに依存しないため例えばワイヤの直径は10nm程度からmmの範囲とすることができる。長さも同様であり、用途に応じて適宜設定することができる。また、曲げに対してピエゾ効果を示さない材質で同様の効果を示すことが予想されるため、ルチル構造を持つ酸化物、例えば酸化チタンなどのワイヤでも似た現象が現れると思われる。

【0026】

図4は曲げた状態で現れる抵抗値が時間変化に対して安定であることを示す。この結果は、この単結晶酸化すずデバイスがON - OFFの2つの値のみでなく、多値記録デバイスとして動作可能であることを示す。つまり、このデバイスは曲げの量に応じて情報を多値記録できる。

40

【0027】

今回の実証実験では、ワイヤを手動で曲げたが、このワイヤを曲げることに關しては図5（b）に示すようにピエゾ素子を用いると電氣的に制御することができる。この場合、曲げ動作を高速化すること、デバイス自体を微細化することができるという利点を持つ。

【0028】

また、本発明の単結晶酸化すずデバイスは、不揮発性メモリの機能を用いたメモリと

50

して使う用途がある。図 5 (b) のように微小なピエゾ素子と組み合わせた場合には、デバイスの高密度化も可能である。

【 0 0 2 9 】

本発明によれば、図 5 (a) に示す動作原理を用い、図 5 (b) に示すようなピエゾ素子によるワイヤの曲げの制御を考えることができる。M R A M (磁気ランダムアクセスメモリー) と同様の動作原理を示す概念図を図 5 (c) - (g) に示す。O N 状態を伝導状態、O F F 状態を高抵抗状態とする (図 5 (a) 参照) 。図 5 (c) はワイヤがまっすぐで、伝導状態 (O N 状態) の模式図である。上の配線はワイヤの上端とピエゾ素子につながっており、下の配線はワイヤの下端のみにつながっている。ワイヤの状態を読み出す電圧は十分に小さく、ワイヤの状態を変えない。上の配線にワイヤの電圧閾値 (図 3 (a) 参照) よりも小さな電圧を加える。ピエゾ素子を用いてワイヤを曲げて、O F F 状態とする (図 5 (d) 参照) 。図 5 (e) はワイヤがまっすぐで、高抵抗状態 (O F F 状態) の模式図である。下の配線に閾値以上の電圧を加えると高抵抗状態から導電状態に戻る (図 5 (f) 参照) 。図 5 (g) はワイヤがまっすぐで伝導状態 (O N 状態) の模式図である。

10

【 0 0 3 0 】

また、ワイヤの曲げを入力と考えると、ワイヤ型のデバイスを表面に並べ、この表面を指などでタッチする応用 (図 6 (a) , (b) 参照) や滑らかな表面形状の計測が可能となる。図 6 (a) , (b) に示すようにタッチした部分でワイヤが曲がって O F F 状態となり、タッチをやめても O F F 状態が保持される。タッチ式パネルやメモ帳などの入力デバイスとしても用途である。例えば、これらのデバイスに電圧をかけて閾値となる歪みを変え、ある応力以上のタッチのみ記録されることになる。閾値以上の電圧を加えてリセットするまで、半永久的にそのタッチして描いたものを保存できるからである。図 6 (c) は形状の歪みを酸化せずデバイスで計測する概念図である。酸化せずデバイスは曲げに応じて結晶内に生じた欠陥生成によるため、測定時に電圧印加しなくても動作可能である。形状を測定する対象に常時通電しなくても後ほど電気計測すれば、形状変化の過去を知ることができる。

20

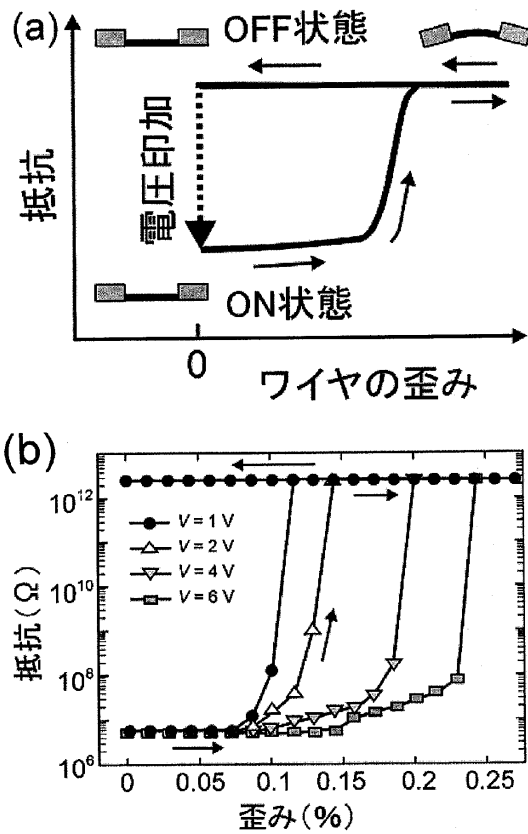
【 符号の説明 】

【 0 0 3 1 】

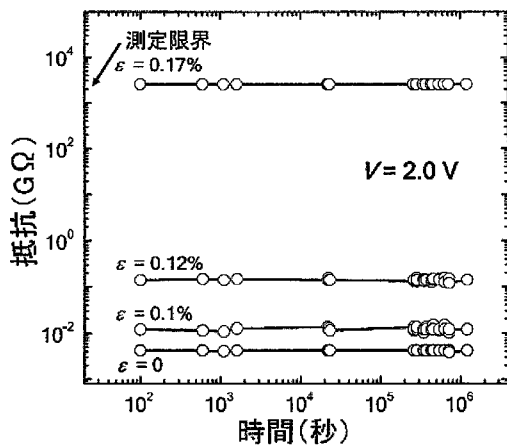
- 1 基板
- 2 ワイヤ (単結晶酸化せず)
- 3 電極

30

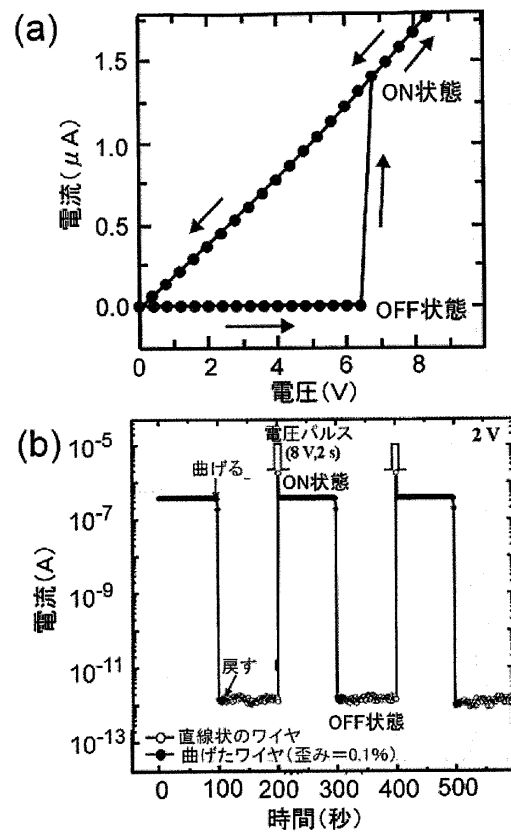
【図 2】



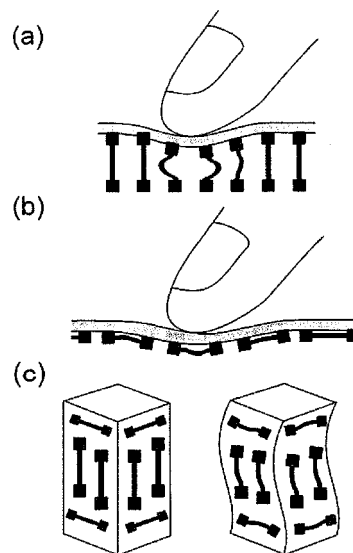
【図 4】



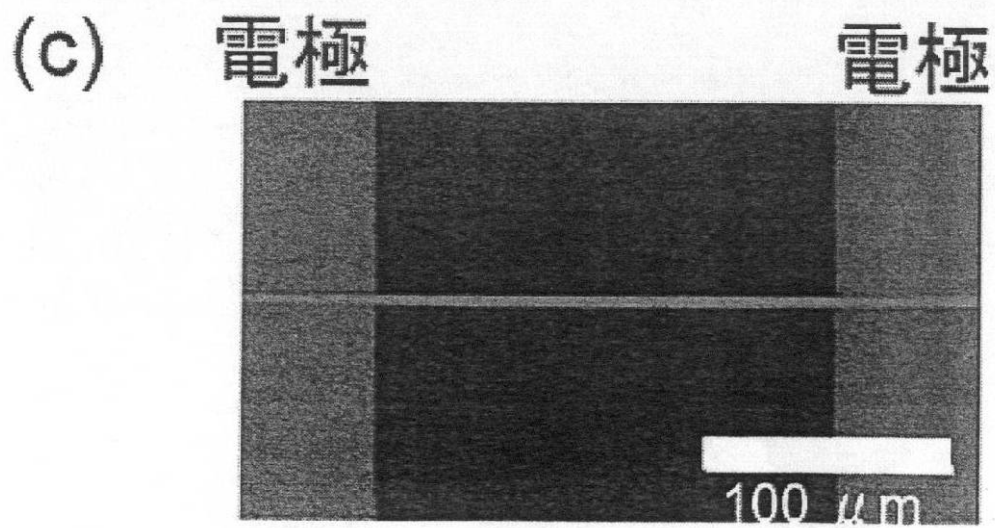
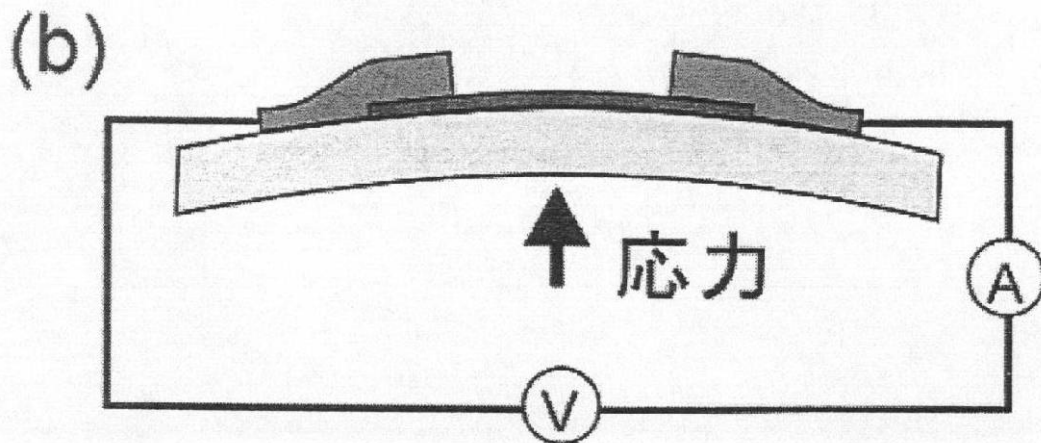
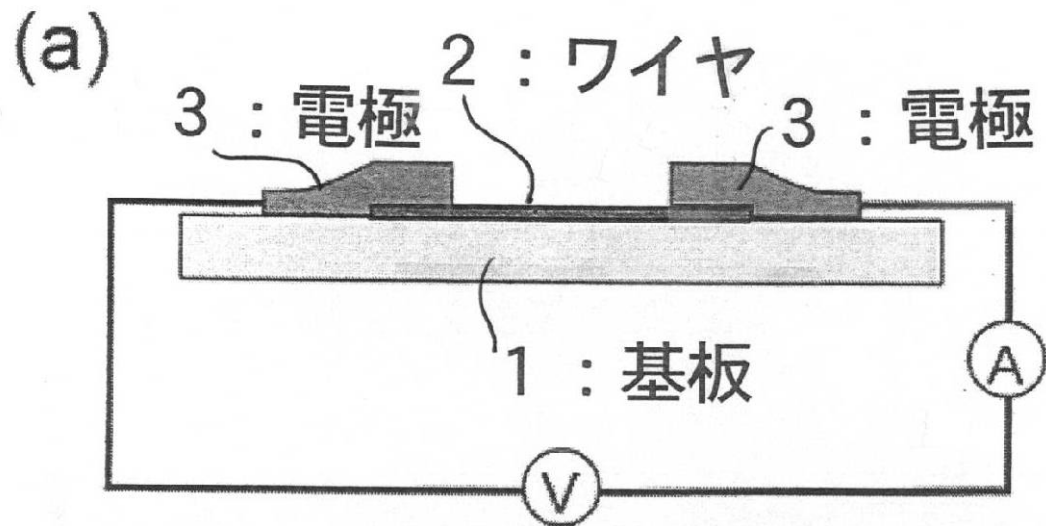
【図 3】



【図 6】



【図 1】



【図 5】

