

平成 31 年 4 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18869

研究課題名(和文) 酸化物中のプロトン制御による人工知能用アナログ電子デバイスの研究

研究課題名(英文) Analog devices based on proton control in oxides for future AI hardware

研究代表者

矢嶋 起彬 (Yajima, Takeaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：10644346

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「揮発性」デバイスによって人工知能のハードウェアを構成するための手掛かりを得ることを目的とした。そのような揮発性デバイスの一つとして、我々は多結晶TiO₂薄膜中の水素を用いたデバイスに着目した。TiO₂薄膜中水素の基本的な挙動について調べた結果、電気化学的に導入した水素の大部分が「界面」において安定化すること、またその水素分布が粒界にあまり影響されず均質であること、さらに表面からの水素離脱が数nmのSiO₂キャップによって劇的に抑制できることを明らかにした。これは、TiO₂を水素透過層、SiO₂を障壁層、界面を蓄積層とした新しい固体水素デバイスの可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

AIアルゴリズムが急速に進歩しているが、そのためのハードウェアは依然GPUなどの既存技術を用いている。そのため消費電力が圧倒的に高いなどの問題があり、AIに特化した新しいハードウェアの設計が強く望まれている。しかしハードウェアをどのようなアナログ電子デバイスで構成すればいいか、未だコンセンサスが得られておらず、従ってハードウェアの設計指針を立てることができない。本研究では、AIが様々な局面で示す「揮発性」に着目し、固体デバイス中の「揮発」的な物理現象によってAIハードウェアを構成するための重要なデバイスを実現できるのではないかと考え、実際に水素化TiO₂薄膜をたたき台として検証を行った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to construct the "volatile" devices as an important element for the future AI hardware. As such volatile devices, here we focused on the proton devices using polycrystalline TiO₂ thin films. The fundamental property of proton in the TiO₂ thin films were extensively studied, and as a result, we elucidated: most of the electrochemically introduced proton are stabilized at the interface, the proton in-plane distribution at the interface is homogeneous and little influenced by the grain boundary, and the surface emission of proton in the air can be dramatically suppressed by the surface SiO₂ cap with a thickness of only a few nm. These results indicate the possibility of novel solid-state proton devices based on the proton transmission layer of TiO₂, the barrier layer of SiO₂, and the reservoir of the interface.

研究分野：電気電子

キーワード：プロトン 酸化チタン 固体イオニクス AI ニューロモルフィック 揮発性 酸化物エレクトロニクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高周波通信や人工知能などの分野において、これまでにはない新しい機能がハードウェアに要求されており、高周波スイッチ[H. Madan, IEDM (2015)]や人工知能シナプス[M. Prezioso, Nature (2015)]などアナログ電子デバイスへの注目が集まっている。応募者は酸化物電子デバイスにイオンの動きを取り入れることで、新しいアナログ電子デバイスの開発を行い、これまでに TiO₂ をチャンネルとする酸化物トランジスタで世界最高移動度を実現し[T. Yajima, PSSA (2016)]、またそのトランジスタ特性を電気化学的に制御するという新しい手法を実現してきた[T. Yajima, IEDM (2013)]。特に近年、この電気化学的な手法によって、TiO₂ にプロトンを出し入れし、電子濃度を自在に制御できることを発見した[T. Yajima, ECS (2015)]。ここから、通常のイオンより動きやすいプロトンであれば、室温でも電子と共に電圧駆動することが可能であり、有用なアナログ電子デバイスにつながるのではないかと発想に至った[図 1]。TiO₂ 中のプロトンは、a. ドーパントとして電気抵抗を変化させるとともに、b. 電圧に対して緩やかに応答し、c. また電圧が切れば緩やかに初期状態に緩和する。応募者はこのようなプロトンが持つ「揮発性」が、人工知能を構成する基本デバイス(例えば LIF ニューロンや STDP シナプスなど)にも共通して見られる点に着目した。さらに人工知能を人の脳のように超高密度で集積化するためには、人工知能の基本デバイスは 2 端子で動作することが望ましく、プロトンと電子を同時に利用すればそれも可能だと考えた。

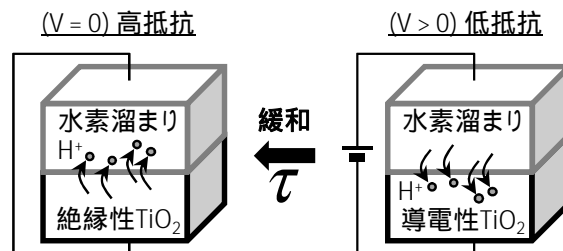


図1: 本研究で作製する、揮発性 2 端子時定数素子の概念図。電圧を印加すると低抵抗化するが、電圧を切ると時定数 τ で高抵抗状態に戻っていく。

2. 研究の目的

以上のような経緯から、本研究では「水素導入した TiO₂ 薄膜を作製し、固体中プロトンの移動に起因する揮発的動作を実現するとともに、この揮発性の起源を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

TiO₂ 薄膜 (30nm) は SiO₂(100nm)/n:Si 基板上にパルスレーザー堆積法によって室温製膜し、窒素雰囲気熱処理 (600) によって結晶化して、アナターゼ単相の多結晶薄膜とした。この TiO₂ 薄膜に金電極を蒸着して 3 端子ポテンショスタットで電位を変化させて、水素の導入を観察した。この時、溶液には pH=6.3 に調整したリン酸カリウムバッファ溶液を使用し、参照電極は塩橋で接続した飽和 Ag|AgCl 電極を利用した。TiO₂ に水素が導入されると、ドナー不純物として働き電子を 1 つ放出することから、TiO₂ 薄膜の電気特性を測定することで水素導入を評価した。その結果、標準水素電極に対して -0.8V 以下に還元すれば水素が十分導入されることが判明したため、それ以降は TiO₂ 薄膜上にアルミニウムを蒸着し TSMH (アルカリ) 溶液に 1min 浸すことで、アルミニウム電極をアノードとする電池反応によって TiO₂ 薄膜に水素を導入した。尚、電気特性は全て試料を溶液から取り出し窒素ブローしてから行っている。また水素の直接観察として、2 次イオン質量分析を行った。この時表面吸着水中の水素と区別するために、電気化学的な水素導入は重水によって行い、その後通常の軽水で洗浄してから重水素の質量分析を行った。また測定中の水素の移動の可能性を排除するため、表面からと背面からの 2 種類の 2 次イオン質量分析を行った。多結晶薄膜は面内に 2 次元的な広がりを持つ板状の多結晶から形成される。この中で水素の面内分布を詳細に調べるため、電流原子間力顕微鏡を用いて、20nm 程度の分解能で局所的な TiO₂ 薄膜の電気伝導性を可視化した。経時変化については、上記のアルミニウム電極の手法で水素を導入したのち、迅速に Al ワイヤボンディングを行い、ファンデルポール法によって TiO₂ 薄膜の面内抵抗を時間に対して測定した。

4. 研究成果

A. 電気化学的な水素導入

TiO₂ 薄膜を作用電極としてポテンショスタットで電位を制御したときの、TiO₂ 薄膜のシート抵抗の変化を図 2 に示す。結晶化直後は TiO₂ 薄膜は絶縁体だが、電気化学的に還元すると急激に抵抗値が減少して電気伝導性を示すようになる (青)。その後電位を酸化・還元と交互に変化させると、約 1 桁の範囲で抵抗が上昇・減少する様子が観察された (緑・赤)。このことから、電気化学的に還元することで、TiO₂ 薄膜が還元され電気伝導性を示すようになることが分かつ

た。

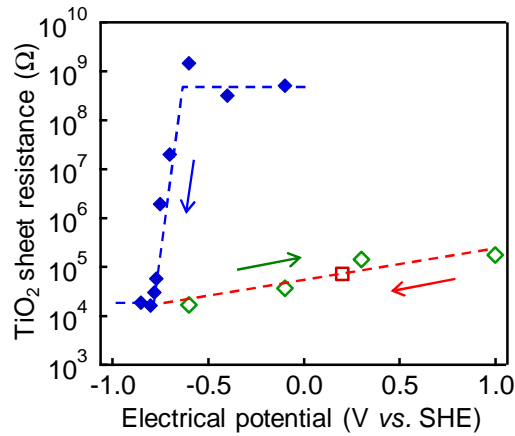


図2: TiO₂薄膜のシート抵抗の、電位依存性。

B. 水素面直分布の測定

面直方向の水素分布を2次イオン質量分析によって調べた結果を図3に示す。TiO₂薄膜全体に水素が導入されている様子が分かるが、特に界面側に偏って水素が存在することが分かる。このことは水素がTiO₂薄膜中よりも界面でより安定に存在できることを示唆している。

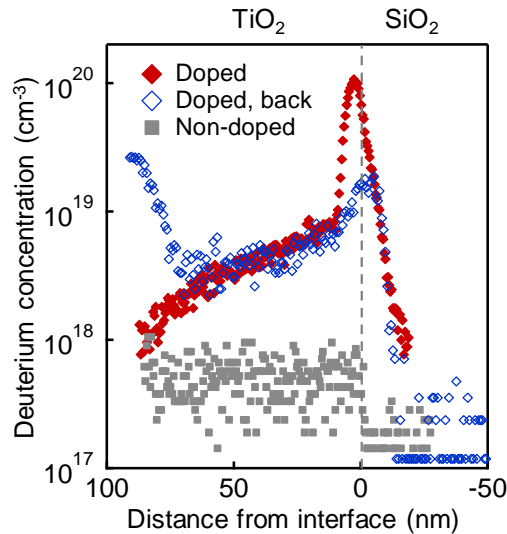


図3: 電気化学的に重水素を導入したTiO₂/SiO₂/Siの2次イオン質量分析スペクトル。Filled diamond(赤)は通常の前表面側からの分析、Open diamond(青)はSi基板を削って背面から行った分析、filled square(灰)は水素を導入していない試料の前表面側からの分析結果を表す。

C. 水素面内分布の測定

面内方向の水素分布を、電流原子間力顕微鏡によって可視化した結果を図4a,cに示す。還元時にレジストマスク越しに溶液にさらされていた領域だけ電気伝導性を示しており、その部分にだけ水素が導入されていることが分かる。また対応する表面起伏像図4b,dでは、そのような水素分布を反映したパターンは見えず、TiO₂薄膜が還元によって構造的に変質しておらず、電気伝導性だけが変化していると考えられる。重要なのは、図4dの矢印で示した粒界に対して、図4cの水素分布が殆ど影響を受けていない点である。これは、水素が粒界を介して導入されるのではなく粒内部を介して導入されていることを示唆しており、他結晶薄膜であっても均質な水素導入が可能であることを示唆している。

D. 水素の揮発性

水素導入後のTiO₂の電気伝導は、初めの数十分で急激に減少し、その後0.1mS程度の値に飽和する。この初期の減少速度が、表面のSiO₂キャップの厚みによって変化する様子を調べた結果を図5に示す。SiO₂キャップの厚みが大きく成るにつれて、電気伝導度の減少速度が劇的に遅く成っている様子が分かる。尚、数時間待つて飽和したときの電気伝導度は、SiO₂キャップの厚みに強く依存しない。

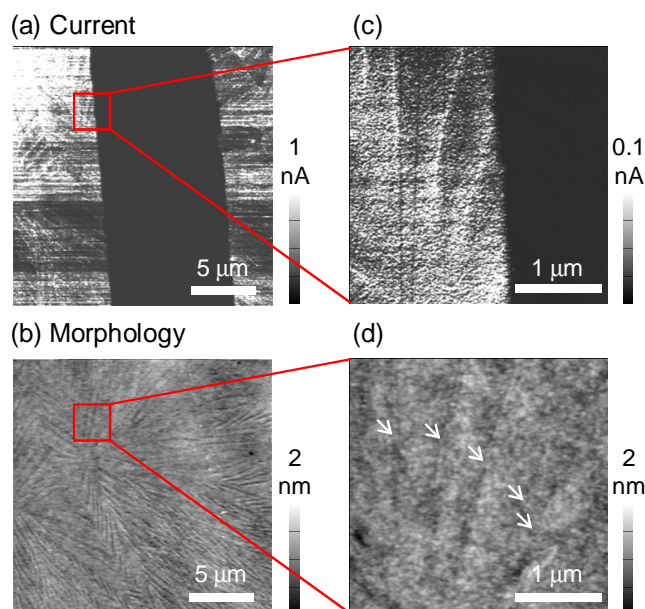


図4: 10μmおきのレジストパターンごしに電気化学的に還元したTiO₂薄膜の、電流原子間力顕微鏡像(a,c)と通常の原子間力顕微鏡像(b,d)。

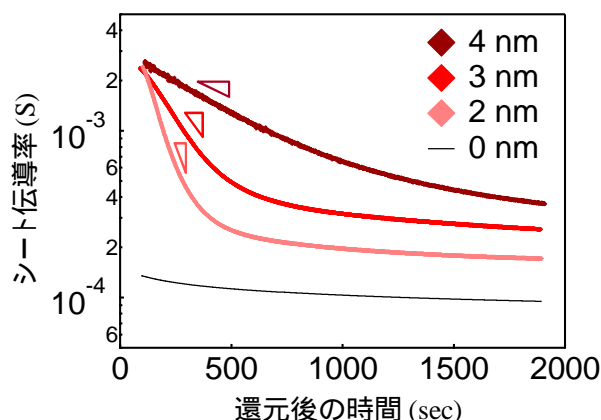


図5: TiO₂薄膜上の異なる膜厚のSiO₂キャップをして水素導入した試料の、シート伝導率の時間依存性。

以上の結果をまとめると、TiO₂を水素の透過層、界面を蓄積層、SiO₂を障壁層として、水素の動きを利用した揮発性デバイスが作成可能であることがわかった。この素子を用いて、例えばナノスケールの遅延素子などが実現できれば、人工知能ハードウェアの基本素子として利用可能だと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

T. Yajima, T. Nishimura, A. Toriumi,
 "Hydrogenation of the wide-gap oxide semiconductor as a room-temperature and 3D-compatible electron doping technique "
 AIP Advances 8, 115133 (2018),
 Doi: <https://doi.org/10.1063/1.5055302>

〔学会発表〕(計1件)

T. Yajima, T. Nishimura, A. Toriumi
 "Hydrogenation of The Buried Interface as A Stable Nano-Doping Technique to Oxide Semiconductors"
 MRS Fall Meeting (2017), EM05.08, #05
 (Nov.28, Hynes Convention Center, Boston, USA)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。