

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04275

研究課題名(和文)還元型酸化グラフェンを用いた学習機能を有する超低消費電力デバイスの開発

研究課題名(英文)A study of ultra-low power devices with learning function using reduced graphene oxide

研究代表者

大畠 昭子(Ohata, Akiko)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・特任准教授

研究者番号：00301747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：AI用デバイスには低消費電力で学習機能を持つメモリが有効で、抵抗型メモリの研究が注目されているが、消費電力の問題がある。そのため本研究では、酸化グラフェン(GO)のレーザー還元で簡易に作製できる低消費電力抵抗型メモリの実現を目指す。結果としてGOのレーザー還元で電気抵抗の変調とメモリ効果出現を確認し、素子間での再現も確認、メモリには部分還元領域が重要である事が明らかになった。物性評価では、FTIR, ラマン分光でGOの還元を確認した。メカニズム調査のため、プローブでサンプル内の場所を変え電気特性を評価した。今後の評価が必要であるが、メモリ効果は非還元、部分還元領域で違いがある事がわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、IoTや人工知能と言った今後さらに重要な領域で必要となる半導体デバイスの開発に関するものである。特に、簡易作製が可能で低消費電力となる抵抗型メモリの開発が求められているが、本研究では酸化グラフェンをレーザーで還元するという方法で、任意の場所に容易に抵抗型メモリーが作製できる事を示したものである。

研究成果の概要(英文)：Memory Devices with low power consumption and learning functions are necessary for AI. Therefore, research on resistance random memory is paid attention. However, power consumption is a serious problem. In this study, we aim to realize a resistance type memory using laser reduction of graphene oxide(GO), which can reduce power consumption and can be easily produced.

As a result, the modulation of resistance and the appearance of the memory effect were confirmed by laser reduction of GO, and the reproduction between elements was also confirmed. The partial reduction area is important for this memory effect. In the physical property evaluation, the reduction of GO was confirmed by FTIR and Raman spectroscopy. To investigate the memory mechanism further, the electrical characteristics were evaluated by changing the location in the sample with probes. Although future evaluation is required, it was found that the memory effect differs between the non-reduced and partially reduced regions.

研究分野：電子デバイス

キーワード：酸化グラフェン アナログメモリー 学習機能 超消費電力 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

情報処理技術は、通信と集積回路技術の発達により飛躍的に向上した。一方、深層学習による新たな人工知能技術が注目されている。深層学習には長大なデータが必要だが、それがIoTにより可能になる。しかし、従来の情報処理技術をベースとした深層学習型人工知能は莫大な演算が必要で、電力効率が悪い。そこで、学習機能を備えた新しい人工知能チップの開発が活発化している[1]。

一方で、IoTによりデータ量が膨大となり、従来のサーバクライアント方式ではサーバで処理しきれない。このため各IoTノードでの情報処理で、整理されたデータのみをサーバに送ることが提案されている。しかし、各ノードでは蓄電池等で動作することも多く、PCの末端での情報処理の低電力化が望まれる。このためにも、従来型ではない電力効率の高い人工知能チップの登場が待たれている。特に人工知能チップ用デバイスとして期待されているのは、トランジスタのような複雑な構造を持たず、抵抗を基本とした高集積化が可能なResistive Random Access Memory (RRAM)を用いるResistive Analog Neuro Deviceである[2]。この回路を用いると、IBMが開発したCMOSを使った脳型コンピュータであるTrueNorthと比較して、チップサイズは1/20以下で電力効率は2桁向上し消費電力は約1/100になると予想されている。しかし、これでも脳の電力効率約 $5\sim 10 \times 10^6$ W (処理量/W)と比較して数桁悪いレベルである。

2. 研究の目的

本研究においては、作製に負荷がかからない構造で、低消費電力の学習機能を持つメモリデバイスの開発を目的としている。それには抵抗型メモリが適しているが、すでに共同研究者は、絶縁体である酸化グラフェン(GO)にレーザー照射で還元型酸化グラフェン(rGO)を作製する極めて簡易な方法で、コンダクタンスを変調する技術を開発している[3]。さらにこの素子においては、学習機能を付与することが可能である事も見出ししている。この場合、作製方法によっては機能させるための動作電圧範囲は1V以下の場合もあり、現在開発されているResistive Analog Neuro Deviceの電圧範囲よりはるかに小さい。

本研究は、低消費電力で学習機能を持つメモリデバイスの開発を目的とし、申請者らが開発しているGOをレーザー照射によって還元し抵抗値を変調する方法を基本とし、微細で低電圧動作が可能な学習機能をもつメモリデバイスを実現する事を目的としている。

3. 研究の方法

酸化グラフェンをレーザーで還元し伝導体化する方法を用いて、メモリー機能が出現する条件や機構について調査し、簡便な方法で作製できる抵抗型メモリデバイスの可能性を調べる。

4. 研究成果[4], [5], [6], [7], [8]

(1) レーザー照射による酸化グラフェンの還元化

酸化グラフェンのレーザー照射による基本的な電気伝導変化を調査するために、レーザー照射強度を変え、物性変化および電気伝導度変化を調べた。サンプルとしては、ポリエチレンテレフタレート基盤の上に、酸化グラフェンをシリンジで量を調整しながら滴下し、空気中で乾燥させ薄膜の酸化グラフェン膜を作製した。電気伝導測定は、この膜にレーザーを照射しレーザー照射部分の両端に導電性ペースト(カーボン系ペースト/銀ペースト)で導電性テープを付着させ測定した。レーザーの強度は100mW以下とし、一定のスピードでスキャンし還元部を作製した(図1参照)。結果として、抵抗値は図2のように変化し、レーザー照射により伝導体が形成されている事がわかる。

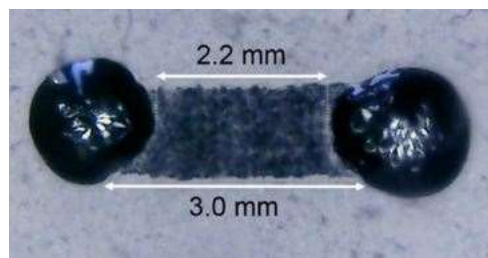


図1. レーザー照射領域とコンタクト[4].
レーザー波長 405nm.

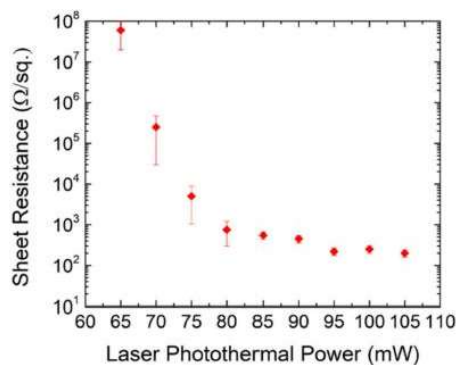


図2. レーザー照射強度(波長 405nm)の変化による抵抗の変化[4]

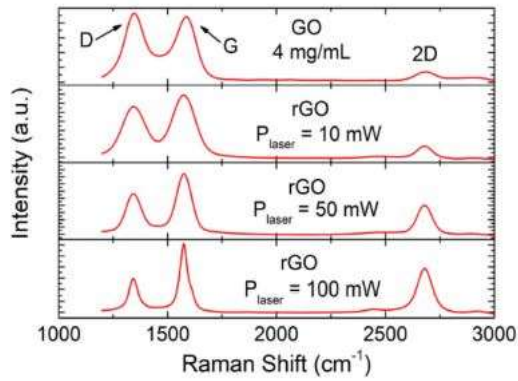


図3. ラマン分光測定。レーザー強度を変化させた。[4]

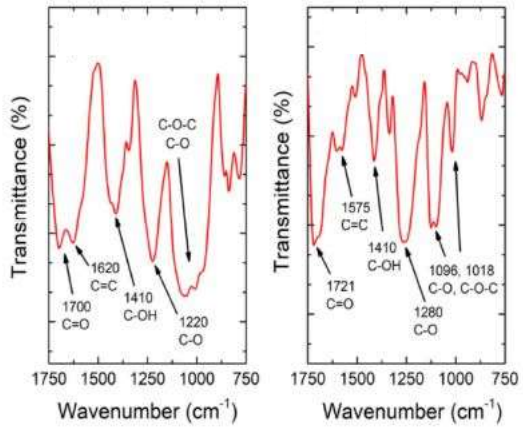


図4. FTIR分析の結果。左図は酸化グラフェン、右図はレーザー照射後。[4]

また、レーザー照射による酸化グラフェンの構造変化を、主にラマン分光とFTIRを用いて評価した。図3からわかるように、ラマン分光に関しては、レーザー照射強度をあげるとID/IGが増大し、IG/I2Dが増大している。これは、欠陥の減少と結晶性の回復をそれぞれ示していると考えられる。また、FTIRでは、レーザー照射後は炭素に酸素、OHが結合して現れるピークが減り、還元が進んだことを示している。レーザー照射によってC=C結合のピークはシフトし、炭素のsp²軌道として報告されるピークが得られ、還元による伝導パスの形成が裏付けられた[9]。

(2) 抵抗型メモリーの作製

酸化グラフェンに照射するレーザー強度を変化させたサンプルに電圧をスイープすると、図4(a)のような電圧印加で高抵抗から低抵抗に変化し、再び低抵抗から高抵抗に変化するヒステリシス特性が再現良く現れる事がある。この現象は、コンタクトに使うペーストの種類を変えても同じようにヒステリシス特性は再現する。また、繰り返し測定により再現する現象である事は、図4(b)に示すように確認し、メモリー機能を持つ抵抗となっている事がわかる。

レーザー強度によるメモリー効果の出現する条件は、図5に示した通りで、メモリー機能を持たせるためには適切な照射強度が存在し、酸化グラフェンとその完全還元との中間領域、部分還元領域でこの効果が表れる事がわかった。

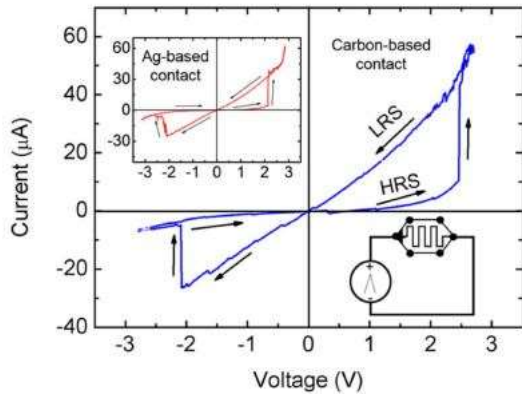


図4(a). 電圧スイープによるヒステリシス(メモリー効果)の出現。カーボン系ペーストによるコンタクトと挿図は銀ペーストによるコンタクトの場合 [4]

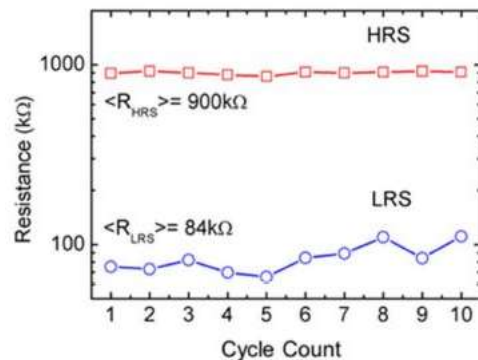


図4(b). 高抵抗及び低抵抗(ヒステリシス)の繰り返し測定による再現状況。[4]

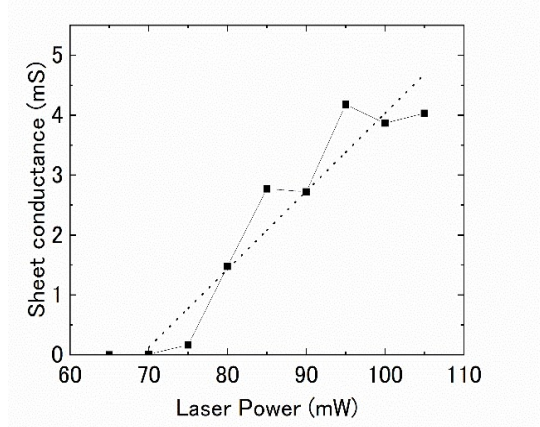
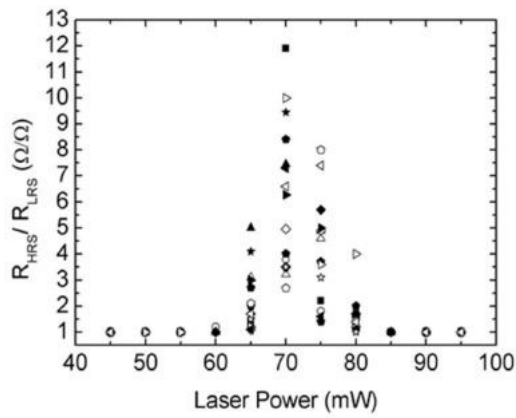


図5 (a) レーザー照射強度の違いによるメモリー効果出現の違い。70mW 近辺で現れる。抵抗値は(-1V, 1V)間で測定[4]

図5 (b) レーザー強度とコンダクタンスの関係。閾値近傍でヒステリシスが現れる。[8]

(3) 今後の課題

電圧印加によってメモリー効果が表れる(高抵抗と低抵抗間の遷移)メカニズムとしては、下記のように考えている。電極となるコンタクトのペーストの種類を変えてもメモリー効果が表れる事に変化はなく(図4(a))、電極と酸化グラフェンとの界面でおきる現象ではない事がわかる。次に考えられるメカニズムとしては、レーザー照射条件が部分還元酸化グラフェン領域のみメモリー効果が表れる結果から、レーザー照射領域に残った酸素系結合の非伝導領域に集中的に電界がかかり、酸素イオンが移動し伝導パスがつながる事が考えられる。一方、低抵抗から高抵抗への変化は、低抵抗に変化した際に作られた酸素ペーカンシーにイオンが再びとらえられる事が考えられる。このメカニズムを明らかにするためには、素子作製プロセスをシステムティックに変化させ、環境条件一定の下での評価が必要である。そのため、今後に向け下記のような評価も行った。

本実験では、シリンジで滴下して作製する酸化グラフェンの膜厚など、プロセスのばらつきが非常に大きい。また、簡易測定のためコンタクトも伝導領域も数mm オーダーの領域で作製されている。同じ条件で作製されたサンプルを簡易に大量に測定する方法として下記を試みた。

酸化グラフェン内で2本のプローブを用い、評価する場所を変え伝導特性の変化を調べた。図6に示したように、レーザー照射ライン領域に平行にプローブの位置を変化させ伝導特性をモニターすると、レーザー領域では伝導体になっている事がモニターできている。さらに、メモリー効果の変化を調べると、還元されていない絶縁体に近い酸化グラフェン領域と、レーザー照射により還元されている領域ではメモリーの現れ方が違う事がわかった。また、トラップによる考えられるデジタルノイズも現れる事がわかった。今後は、本方法を用いてプロセスのメモリー効果への影響、メカニズムを調査する。

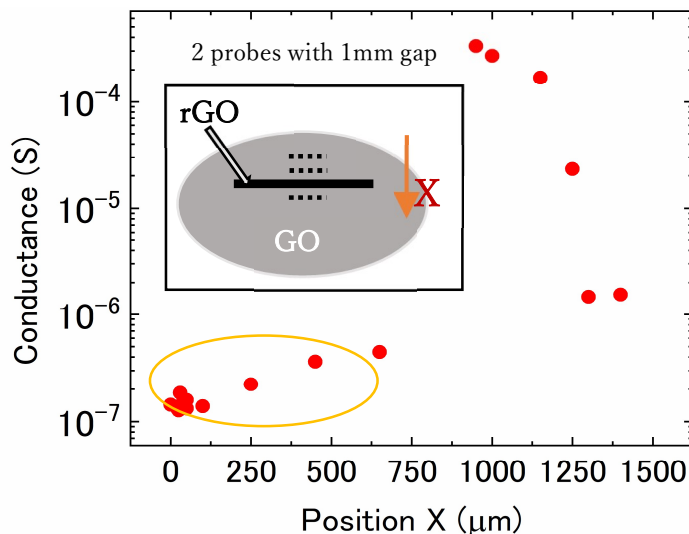


図6. 挿図の灰色の楕円の部分の酸化グラフェンに対し、黒いラインがレーザー照射部分である。このラインに平行に2本のプローブを立て、位置を変化させながら電気特性を評価した。レーザーの部分に近くなればコンダクタンスは大きくなる。[8]

参考文献

- [1] Proceedings of IEDM 2017
- [2] Hu, S.G., Wu, S.; Jia, W.W., Yu, Q., Deng, L.J., Fu, Y.Q., Liu, Y., Chen, T.P., *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014, 6, 729-757.
- [3] Carlos Marquez, Noel Rodriguez, Rafael Ruiz and Francisco Gamiz, *RSC Adv.* 6, 46231, 2016.
- [4] Francisco J. Romero*, Almudena Rivadeneyra, Alfonso Salinas-Castillo, Akiko Ohata, Diego P. Morales, Markus Becherer, Noel Rodriguez, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 287, 459-467 (2019).
- [5] Francisco J. Romero, Diego P. Morales, Andres Godoy, Francisco G. Ruiz, Isabel M. Tienda-Luna, Akiko Ohata, Noel Rodriguez, *International Journal of Circuit Theory and Applications*, doi.org/10.1002/cta.2604, 2019.
- [6] Francisco J. Romero, Alejandro Toral-Lopez, Akiko Ohata, Diego P. Morales, Francisco G. Ruiz, Andres Godoy and Noel Rodriguez, *Nanomaterials*, 9, 897, 2019.
- [7] Francisco J. Romero, Alejandro Toral, Alberto Medina-Rull, Carmen Lucia Moraila-Martinez, Diego P. Morales, Akiko Ohata, Andres Godoy, Francisco G. Ruiz and Noel Rodriguez, *Frontiers in Materials*, 31 January, doi:10.3389/fmats.2020.00017, 2020
- [8] A. Ohata, Francisco J. Romero, Noel Rodriguez, *MRS* 2020 Nov. 2020.
- [9] Abdali, H., Ajji, A., *Polymers*, 9, 453 2017.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Romero, Toral-Lopez, Ohata, Morales, Ruiz, Godoy, Rodriguez	4. 巻 9
2. 論文標題 Laser-Fabricated Reduced Graphene Oxide Memristors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 897 ~ 909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9060897	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Romero Francisco J., Toral Alejandro, Medina-Rull Alberto, Moraila-Martinez Carmen Lucia, Morales Diego P., Ohata Akiko, Godoy Andres, Ruiz Francisco G., Rodriguez Noel	4. 巻 7
2. 論文標題 Resistive Switching in Graphene Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fmats.2020.00017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Romero Francisco J., Rivadeneyra Almudena, Salinas-Castillo Alfonso, Ohata Akiko, Morales Diego P., Becherer Markus, Rodriguez Noel	4. 巻 287
2. 論文標題 Design, fabrication and characterization of capacitive humidity sensors based on emerging flexible technologies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators B: Chemical	6. 最初と最後の頁 459 ~ 467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.snb.2019.02.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Romero Francisco J., Morales Diego P., Godoy Andres, Ruiz Francisco G., Tienda Luna Isabel M., Ohata Akiko, Rodriguez Noel	4. 巻 47
2. 論文標題 Memcapacitor emulator based on the Miller effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Circuit Theory and Applications	6. 最初と最後の頁 572 ~ 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cta.2604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Ohata, Francisco J. Romero, Noel Rodriguez
2. 発表標題 Impact of partial reduction on electrical properties in Graphene Oxide Films
3. 学会等名 MRS 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------