

金属酸化物メモリスタのアナログリセット動作制御と そのセンサ過渡特性データ処理への応用

富山県立大学 工学部電気電子工学科 岩田達哉

Control of Analog Reset Characteristics of Metal-oxide Memristors and Its Application to
Sensor Data Processing

Tatsuya Iwata

Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyama Prefectural University

においセンサの特徴量を単一素子で抽出し、においセンサデータ処理における計算コストの大幅な低減すべく、金属酸化物メモリスタのアナログリセット特性を利用したセンサ過渡特性データからの特徴量抽出を試みた。まず、Pt/TaO_x/TiO_y/Pt 積層構造からなるメモリスタのアナログリセット特性制御技術を検討した。その結果、キャップ層であるTiO_y層の酸素組成が大きいほど、また膜厚が小さいほど、アナログリセットを生じる電圧幅(ΔV_{Reset})が大きくなることがわかり、キャップ層による特性制御の可能性を見出した。X線光電子分光の結果、 ΔV_{Reset} は界面近傍におけるTiの酸化状態に影響され、これがキャップ層組成及び膜厚によって変化することが示唆された。その後、センサ過渡特性を電圧パルスとしてメモリスタへ入力し得られたメモリスタ抵抗値でガス識別を試みた。試験ガスとしてアセトンとエタノールを用い、これらに対するセンサ過渡特性の違いに起因して、異なるメモリスタ抵抗値が得られ、メモリスタによる過渡特性特徴量抽出並びにこれによるガス識別に成功した。

This study investigated the application of metal-oxide memristors to sensor data processing. First, the controllability of the analog reset behavior of memristors, which is utilized for extraction of transient sensor response, was investigated based on the chemical composition and thickness of a capping layer. In Pt/TaO_x/TiO_y/Pt structure, the voltage range where the analog reset occurs (ΔV_{Reset}) was found to increase with the increase in oxygen composition and the decrease in the thickness of the capping layer of TiO_y. XPS study suggested that ΔV_{Reset} is linked to the chemical state of Ti near the TaO_x/TiO_y interface. Then, sensor transient response was input to the memristor to extract the feature of the response as the memristor resistance. Acetone and ethanol were successfully discriminated by the memristor resistance under the condition where the responses in their steady-state were similar. Consequently, the promising properties of memristors as a processing device for the sensor transient response were demonstrated.

1. はじめに

においセンシング技術は、果物や精肉の熟成度評価や、食品や化粧品などの品質管理など広く求められており^{1,2)}、識別精度などの性能要求も高度化している。さらに、近年の

IoT技術の発展を受け、今後、図1に示すようなセンサネットワークの中に配置されるようになるものと予想される。このようなネットワークにおいて、端末(つまりセンサ)側には、必要なデータを選別してサーバー側に送ることが求められる。

これまで、においセンサ向けデバイスやセンサデータからのにおい識別技術に関する研究は盛んになされている^{3,4)}。一方で、センサネットワークへの組み込みを見据えたときのデータ処理について、ハードウェアの観点からの検討はあまりなされていない。特に、センサ時系列データを利用する場合、上述のように通信トラフィックの観点から端末側で識別に用いる特徴量抽出までを行うことが望ましい。しかしながら、端末側において既存の特徴量抽出処理を行うことは、リソースの観点から現実的でない。そこで、端末側において低計算コストで特徴量を抽出することが求められる。これに対し、著者はその処理を行うハードウェアを構成する素子の候補として金属酸化物メモリスタを選び、そのアナログリセット特性(図2)を利用することを提案している。本研究ではまず、キャップ層によるアナログリセット特性の制御について検討した。その後、これによるセンサ過渡特性特徴量取得とガス識別を試みた。

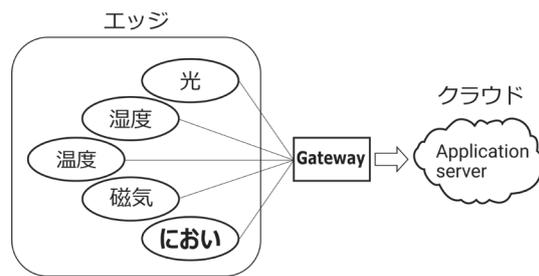


Fig. 1 Schematic illustration of a sensor network.

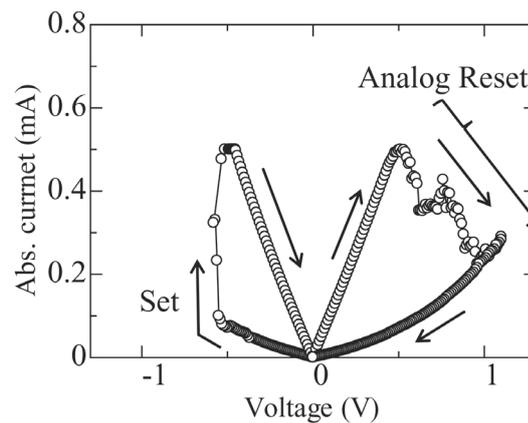


Fig. 2 Typical current-voltage characteristics of a memristor.

2. 金属酸化物メモリスタの作製とアナログリセット特性の制御

2.1 実験方法

抵抗変化材料として TaO_x 、キャップ層としてTiおよび TiO_y を採用し、図3に示すように SiO_2/Si 基板上にPt/ TaO_x /Ti(TiO_y)/Pt積層構造からなるデバイスを作製した。各層はスパッタリングにより成膜した。Pt下部電極はTi接着層を挟み、約50 nm堆積した。 TaO_x および TiO_y の堆積には、 Ta_2O_5 およびTiターゲットをそれぞれ用いた。プロセスガスには、Arと O_2 の混合ガスを用い、反応性スパッタリングにより堆積した。その上にPtを50 nm成膜し、リフトオフにより $50\mu m \times 50\mu m$ の上部電極を形成した。 TaO_x 層およびTiキャップ

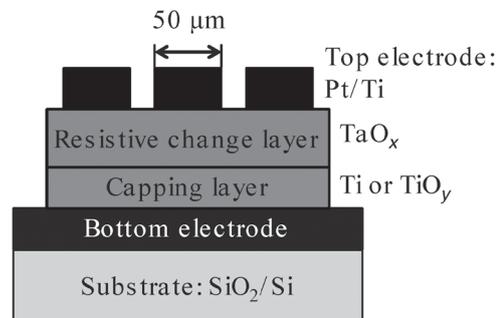


Fig. 3 Schematic cross-section of the fabricated devices.

層の膜厚は約 20 nm であり、TiO_y キャップ層は約 20 nm および約 10 nm のデバイスを作製した。今後キャップ層に Ti, TiO_y (20 nm), TiO_y (10 nm) を用いたデバイスをそれぞれ TaO_x/Ti, TaO_x/TiO_y(20), TaO_x/TiO_y(10) と表す。

作製デバイスについて、下部電極を GND とし、上部電極に電圧を印加することで電流-電圧 (I-V) 特性を評価した。一方、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて組成の深さ方向分析を行った。ただし、XPS には上部電極を堆積していない試料を用いた。また、Ti および TiO_y 層の抵抗率は 4 探針法により評価し、それぞれ Ti: $9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, TiO_y: $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

2.2 実験結果

2.2.1 組成分析

図 4 に (a) TaO_x/Ti, (b) TaO_x/TiO_y (20), (c) TaO_x/TiO_y (10) の組成の深さ方向分布をそれぞれ示す。ただし、定量評価には、Ta 4f, Ti 2p, O 1s, Pt 4f ピークをそれぞれ用い、相対感度係数法により組成を算出した。TaO_x の組成は、いずれの試料においても最表面において x : 1.7-1.8 であり、スパッタリングを進めると酸素組成が減少し、およそ $x \sim 1$ となった。一方、SEM-EDX によっても組成分析を行い、その膜厚方向の平均的な組成がおおよそ TaO_{2.2} であった。それぞれの分析手法の定量精度を考慮すると、EDX の結果は XPS より得られた最表面の組成と同程度であるといえる。膜厚方向に対し酸素組成が減少しているのは、選択スパッタリング⁵⁾に起因すると思われる。TiO_y の組成は TaO_x/TiO_y (10) の方が TaO_x/TiO_y (20) に比べやや酸素組成が大きい結果が得られたが、いずれもおおよそ $y \sim 1$ であった。これと、XRD の結果(データは載せていない)と合わせ、TiO_y は TiO 相として存在することが分かった。一方、(a) TaO_x/Ti の界面近傍において、酸素がより深くまで侵入しており、一部 Ti が酸化されていることが示唆されるが、その酸素組成は (b), (c) における TaO_x/TiO_y 界面のものよりも小さい。

次に、界面近傍の化学結合状態を詳細に評価した。各試料の TaO_x/Ti (TiO_y) 界面近傍(スパッタリング時間: 15-20 分、1 分おき)における Ti 2p スペクトルを図 5 に示す。Ti 2p_{1/2} に起因するピークとして、(a) TaO_x/Ti では、453.8 eV 付近にメインピークが見られ、その他に 454.6 eV 付近にショルダーが見られた。一方、(b) TaO_x/TiO_y (20), (c) TaO_x/TiO_y (10)

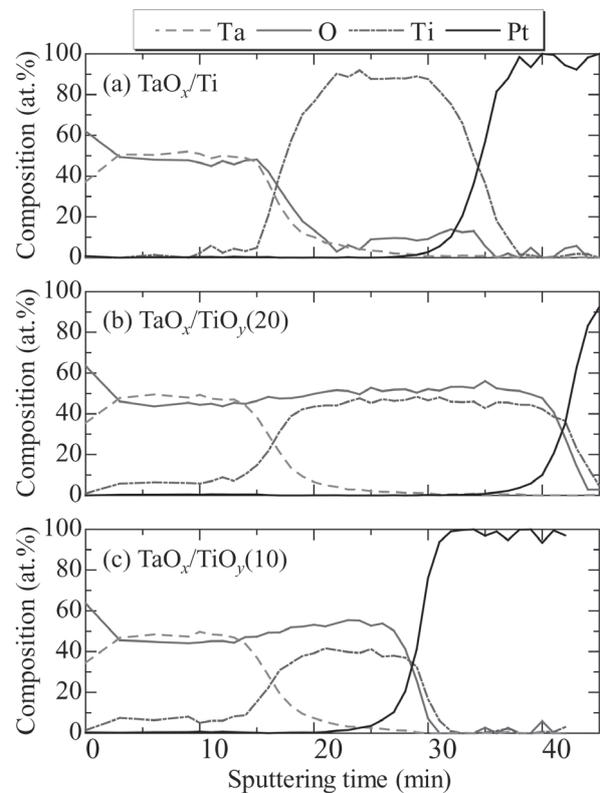


Fig. 4 Depth profile of the chemical composition of the fabricated stack structures: (a) TaO_x/Ti, (b) TaO_x/TiO_y(20), and (c) TaO_x/TiO_y(10)

においては、454.6 eVのピークが主であり、458.3 eV付近にブロードなピークが見られた。460–462 eVに見られる高エネルギー側のピークはTi 2p_{3/2}に起因するピークである。453.8 eVのピークは(a)において、より深い位置で(界面から離れるほど)支配的になっていくことから、Ti⁰に起因するピークであると考えられる。一方で、454.6 eVにおけるピークは(b), (c)において支配的となっていることから、Ti²⁺に起因すると考えられる。また、(a)は界面近傍でブロードなスペクトルを示しており、界面近傍においてTiが酸化されTiO相が存在することを示す。一方で、(b), (c)においては、界面近傍においてきわめてブロードなピークが観察され、TiO₂相が存在することが示唆される。さらに、Ti⁴⁺ピークはTaO_x/Ti, TaO_x/TiO_y(20), TaO_x/TiO_y(10)の順に比率が大きくなっており、界面近傍の組成がキャップ層の組成や膜厚によって変化することが分かった。

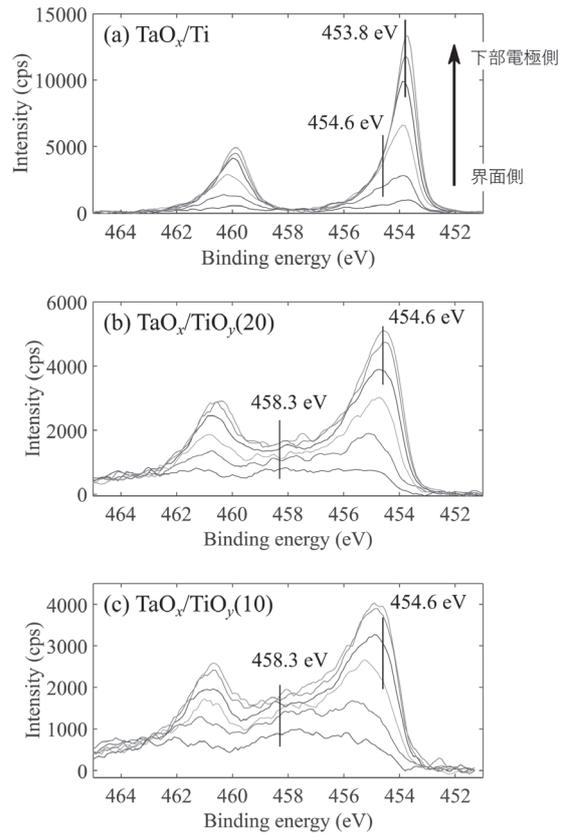


Fig. 5 Ti 2p photoelectron spectra near the TaO_x/Ti (TiO_y) interface in (a) TaO_x/Ti, (b) TaO_x/TiO_y(20), (c) TaO_x/TiO_y(10). The spectra correspond to sputtering time from 15 to 20 min with an interval of 1 min.

2.2.2 電流-電圧特性

図6に(a) TaO_x/Ti, (b) TaO_x/TiO_y(10)の電流-電圧(*I-V*)特性評価結果を示す。リセット時には、徐々に最大掃引電圧を増加させながら複数回掃引を行った。TaO_x/TiO_y(20)を含め、いずれの試料においてもフォーミング後、バイポーラスイッチングを示し、負バイ

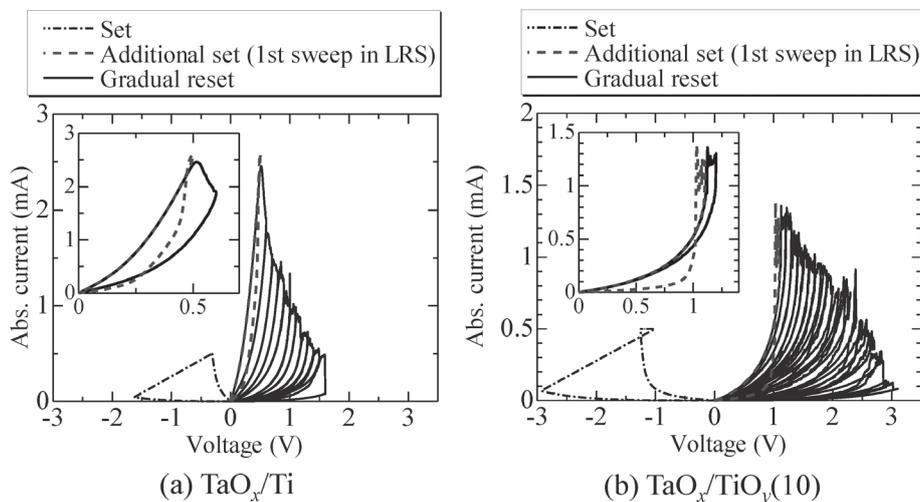


Fig. 6 *I-V* characteristics of the fabricated devices: (a) TaO_x/Ti and (b) TaO_x/TiO_y(10).

アスでセットを、正バイアスでグラジュアルリセットを生じた。特に LRS において、inset に青線で示すように、セット直後、正バイアスを印加することで、さらに低抵抗化 (additional set) した。そして、グラジュアルリセットはこの additional set 後に見られた。また、 $\text{TaO}_x/\text{TiO}_y(10)$ は TaO_x/Ti に比べ、LRS において非線形な特性を示した。

各試料において ΔV_{Reset} プロットしたものを図 7 に示す。ただし、各試料 5 つ以上の素子において評価し、平均値をプロットし、最大値、最小値をエラーバーで示している。Ti よりも TiO_y をキャップ層に用いる場合が、また、 TiO_y の膜厚が小さいほうが平均値および最大値が大きくなり、平均値は $0.7 \text{ V} (\text{TaO}_x/\text{Ti})$ から $1.38 \text{ V} (\text{TaO}_x/\text{TiO}_y(10))$ へ約 0.68 V 増大した。このように、キャップ層の組成及び膜厚によって ΔV_{Reset} を制御可能であることを見出した。

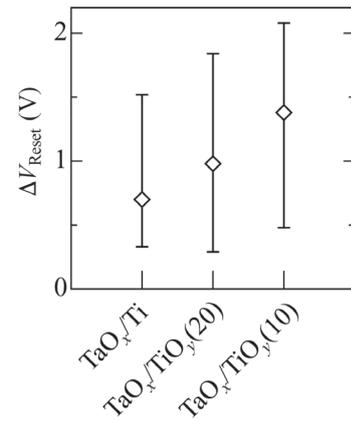


Fig. 7 ΔV_{Reset} of the fabricated devices.

2.3 考察

一般に、抵抗スイッチング現象は図 8 に示すように材料中にフォーミングにより形成された酸素空孔からなる導電性フィラメントの導電率変化によって説明され^{6,7)}、本研究においては TaO_x 層内にフィラメントが形成されると考えられる。抵抗変化は電圧印加に伴う酸素保持層との間での酸素イオンの移動に起因し、図 8 の構造においては正バイアスによってフィラメントの酸化、負バイアスによってフィラメントの還元が生じる。これは本研究において正バイアスでリセット、負バイアスでセットが生じたことと整合する。一方で、図 6 に示したような、リセット直前に生じた低抵抗化は、前述のモデルとは反対の挙動である。これは、酸素保持層の抵抗成分が無視できず、その抵抗変化が生じていることを示す。すなわち、本結果は比較的高抵抗な酸素保持層が形成されていることを示す。一方で、2.2.2 で述べたように、作製した素子においては $\text{TaO}_x/\text{TiO}_y$ 界面近傍で顕著な高酸素組成層の形成は見られず、2.2.1 で述べたように、界面近傍において Ti は主に Ti 相あるいは TiO 相として存在している。2.1 で述べたように、Ti および TiO の導電率は小さく、その抵抗成分が影響するとは考えにくい。これらを踏まえると、高抵抗な酸素保持層はフォーミングに伴いそのジュール加熱によって界面近傍がさらに酸化されることで形成さ

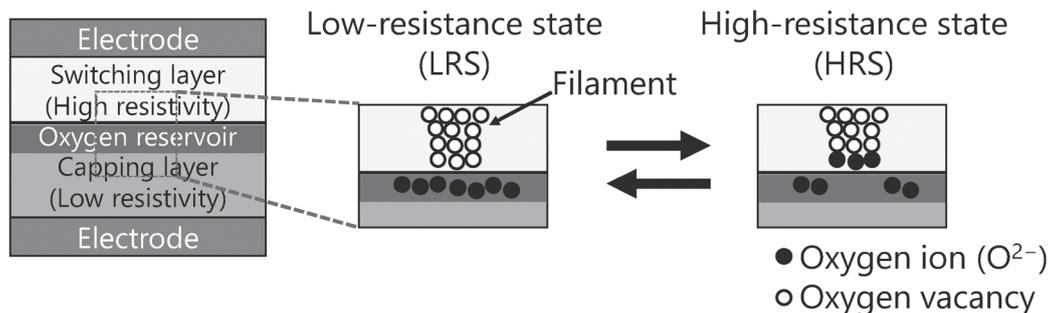


Fig. 8 Schematic illustration of resistive switching model.

れ、 TiO_2 相やマグネリ相⁸⁾からなると考える。そして、その厚さや酸素イオン密度がキャップ層によって異なったため、抵抗変化特性に差異を生じたものと考え。すなわち、キャップ層の膜厚が小さいほど、また酸素組成が大きいほど、形成される酸素保持層の膜厚が大きく、酸素イオン密度が大きくなったものと予想される。リセット動作は酸素イオンの移動に伴って生じるため⁹⁾、その密度や酸素保持層の膜厚の違いは ΔV_{Reset} に影響する。結果として、キャップ層の組成および膜厚によって ΔV_{Reset} が変化したものと考え。

3. 金属酸化物メモリスタによるガスセンサ時系列応答からの特徴量抽出

3.1 実験方法

実験には $\text{TaO}_x/\text{TiO}_y$ (10) なる積層構造のメモリスタを用いた。センサ時系列データの特徴量抽出に用いた回路を図9に示す。ガスセンサには、MEMS 半導体センサ (TGS8100, フィガロ技研) を用いた。ここで、 R_H , R_S , R_L , R_M はそれぞれヒータ抵抗、センサ抵抗、固定抵抗、メモリスタ抵抗である。出力過渡特性として、ヒータ加熱直後の R_S を利用した。試験ガス暴露下において、ヒータへステップ電圧 (V_H) を印加し、同時にセンサへパルス電圧列 (V_S) を印加することで、センサ出力 (V_{Out}) を取得した。 V_H の大きさは 1.4 V とし、一方 V_S として大きさ 2.5 V, 幅 $10 \mu\text{s}$ のパルスを 10 ms 間隔で入力した。図9からもわかるように、 V_{Out} はそのままメモリスタへの印加電圧となり、 R_S の変化に応じたパルス列がメモリスタへ印加される。

ここで、メモリスタで抽出した特徴量から識別を行う場合、センサとともにメモリスタもアレイ化し、それぞれのセンサ時系列データに対して、メモリスタの抵抗値パターンを得る必要がある、しかし、本研究では、メモリスタによる時系列データの特徴量抽出適用可能性を検討するため、センサおよびメモリスタをそれぞれ1素子ずつ用い、センサ出力定常値では識別できない条件下で、非定常状態の時系列データの違いがみられる場合、その差異をメモリスタ値として取得できるかどうかを検討した。

3.2 実験結果および考察

まず、図9の回路において、メモリスタを接続せず、 $R_L = 5.6 \text{ k}\Omega$ のみを接続し、 V_{Out} の時間変化を評価した。試験ガスにはアセトンおよびエタノールを採用し、バックグラウンドガスとして乾燥空気 (N_2 78% + O_2 22%) を 2 slm 流した状態で、液体試薬をバブリングしたガスを導入することで暴露を行った。そして、センサ定常状態の出力値がほぼ等しくなるように、すなわち定常値では識別できない条件となるよう、バブリング流量を調整した。図10に各試験ガスに対する V_{Out} の時間変化を V_H とともに示す。 V_{Out} は V_H 入力直後に比較的大きな値を示してから徐々に減少し、約 3 s で定常状態に達した。定常状態における V_{Out} はアセトン、エタノールに対しそれぞれ 1.3 V, 1.2 V であった。一方で、 V_{Out} のピーク値はアセトン、エタノールでそれぞれ 1.6 V, 2.1 V と大きく異なり、非定常

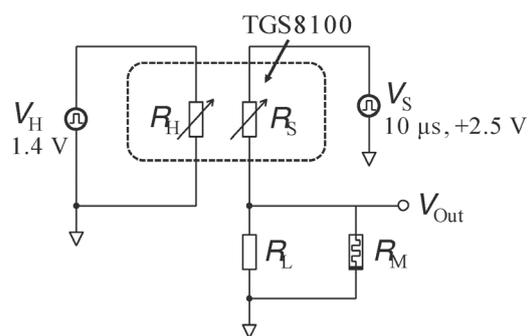


Fig. 9 Schematic circuit for extracting the feature of sensor response by a memristor.

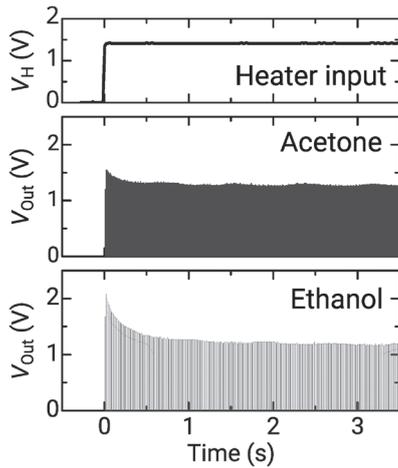


Fig. 10 Transient characteristics of V_{out} for each of the gases. The waveform of the heater voltage is also shown.

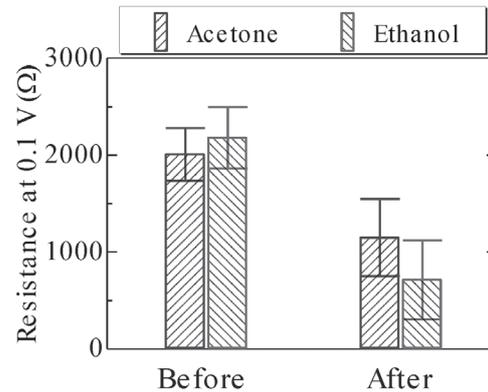


Fig. 11 Memristor resistance before and after the test for extracting the feature from the sensor response.

状態の特性に顕著な違いが見られた。このように、センサ定常値ではガス種を識別できない場合でも、非定常状態の時系列出力から両者の識別が可能であることを確認した。

その後、メモリスタを接続し、同様の時系列データ取得試験を行った。ただし、 V_S は、過渡特性に顕著な違いが見られた V_H 印加後 1 s の間に、10 ms 間隔で 100 パルス印加した。図 11 に V_{out} を印加した前後におけるメモリスタ抵抗値を試験ガスごとに示す。ただし、抵抗値として 0.1 V 印加時の値を用いた。棒グラフ及びエラーバーはそれぞれ抵抗の平均値、標準偏差を表す ($n = 9$)。 V_{out} 印加前の R_M はアセトン、エタノールに対し、2.0 k Ω 、2.2 k Ω であった。これらの差異は、メモリスタ自身の特性のばらつきに起因するものである。対して、 V_{out} 印加後、 R_M は 1.2 k Ω 、720 Ω とそれぞれ減少し、さらにその差は印加前に比べ有意に大きくなった。図 10 に示したように、本実験条件においてセンサ定常値に優位な差異は見られなかったため、メモリスタ抵抗値の差異は非定常状態におけるセンサ時系列データの差異に起因する。すなわち、メモリスタによる時系列データの特徴量抽出と、これによるガス識別に成功したといえる。本結果により、金属酸化物メモリスタがセンサ時系列データの特徴量抽出に利用可能であることを実証した。

4. 結論

本研究では、金属酸化物メモリスタのセンサ時系列データ処理応用に向け、アナログリセット特性制御と、これを利用したセンサ時系列データからの特徴量抽出に取り組んだ。特性制御については、 TaO_x/TiO_y 積層構造メモリスタにおいて、組成及び膜厚の異なるキャップ層を有する素子を作製し、その組成ならびに抵抗スイッチング特性を評価した。その結果、キャップ層の酸素組成が大きいほど、また膜厚が小さくなるほど ΔV_{Reset} が大きくなった。これは TaO_x/TiO_y 界面近傍の酸化状態に影響されることが示唆された。以上により、キャップ層組成および膜厚によるアナログリセット特性制御の可能性を見出した。その後、作製したメモリスタ素子を用い、ガスセンサ過渡特性の時系列出力をメモリスタへ入力することで、メモリスタ抵抗値としてセンサ出力特徴量を得ることを試みた。試験ガスにアセトンとエタノールを用い、定常状態出力がほぼ同じくなるような条件下でも、

異なるメモリスタ値が得られ、過渡特性特徴量の抽出に成功した。これにより、金属酸化物メモリスタのセンサ時系列データ処理デバイスとしての応用可能性を実証した。

5. 謝辞

本研究は平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われた。ここに心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) A. D. Wilson, *Sensors*, 13, 2295 (2013).
- 2) A. Wilson and M. Baietto, *Sensors*, 9, 5099 (2009).
- 3) T. Maekawa, K. Suzuki, T. Takada, T. Kobayashi, and M. Egashira, *Sensors Actuators B Chem.*, 80, 51 (2001).
- 4) G. Yoshikawa, T. Akiyama, F. Loizeau, K. Shiba, S. Gautsch, T. Nakayama, P. Vettiger, N. F. de Rooij, and M. Aono, *Sensors*, 12, 15873 (2012).
- 5) N. Benito, and C. Palacio, *Appl. Surf. Sci.*, 351, 753 (2015).
- 6) Y.-S. Chen, H.-Y. Lee, P.-S. Chen, W.-H. Liu, S.-M. Wang, P.-Y. Gu, Y.-Y. Hsu, C.-H. Tsai, W.-S. Chen, F. Chen, M.-J. Tsai, and C. Lien, *IEEE Electron Device Lett.*, 32, 1585 (2011).
- 7) T. Iwata, Y. Nishi, and T. Kimoto, *J. Appl. Phys.*, 117, 225701 (2015).
- 8) D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.*, 5, 148 (2010).
- 9) F. Miao, J. P. Strachan, J. J. Yang, M.-X. Zhang, I. Goldfarb, A. C. Torrezan, P. Eschbach, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, *Adv. Mater.*, 23, 5633 (2011).