

研究終了報告書

「メモリスタセンサネットワークによるエッジ化学情報処理」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：高橋 綱己

1. 研究のねらい

CPS (Cyber-Physical System) / IoT 技術を基盤とする Society 5.0 においては、実空間の情報をついに小型・低消費電力の機器で長期間に渡り大規模に取得し、AI 処理による意味づけを行うかが鍵となる。スマートフォン等で急速に活用が進んでいる物理量に基づくデータ(画像、音声、加速度等)に加えて、ヒトの息(呼気)や環境中に含まれる分子群の数・種類のような化学データの大規模取得・AI 処理に対する要求が健康状態や環境モニタリング、災害検知の観点から近年急速に高まっている。このような機能が IoT デバイスに実装され、低消費電力かつリアルタイムに化学データの取得・処理が実現されればその意味はきわめて高い。しかしながら、そのためには数桁の濃度差がある数百種類の分子群のような、本質的に複雑かつ多次元な系に関する情報の取得・処理を行う必要があり、低消費電力でこれらの実現が難しいことから IoT 機器による化学情報処理基盤は未だ確立されていない。

本研究では、小型・低消費エネルギーかつセンサ性能を対象とする分子群や環境に応じて動的に変調可能な独自の化学センサデバイスの作製と動作実証を目的とする。センサ性能の変調手法として金属酸化物半導体中イオン配置の電界印加による制御およびジュール熱によるセンサ表面温度制御に取り組み、両者を通じて分子に対する化学反応性の変調と分子群の高効率識別の原理実証を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の成果は(1)性能が変調可能な独自の化学センサデバイス開発 (2)長期間に渡り大規模化学データ取得に不可欠な堅牢なセンサ材料・分子認識界面の創製 (3)センサデバイスの集積化と分子群識別 に大別できる。(1)独自の化学センサデバイス開発では金属酸化物半導体薄膜中のイオン配置を外部電界で変調するメモリスタセンサデバイスを提案し、ナノスケール酸化物薄膜をチャンネルとした素子を作製した。メモリスタセンサネットワークの基本動作である不揮発抵抗変化と分子検出機能を実証した。並行してジュール熱でセンサの分子反応性を制御するセンサデバイスの提案も行い、動的なセンサ性能変調を実証した。(2)堅牢なセンサ材料・分子認識界面の創製では代表的な導電性金属酸化物材料であるアルミニウム添加酸化亜鉛の結晶欠陥を補償する独自の手法を提案し、熱的安定性および化学的安定性を従来手法で作製した素子に比べて劇的に向上させることに成功した。さらに、センサ表面の材料による表面反応性制御で最も一般的な手法の一つである自己組織化単分子膜について、センサ材料である酸化亜鉛の溶解を抑制しつつ高密度な自己組織化単分子膜を形成する手法を開発した。(3)センサデバイス集積化と分子識別では、本研究を通して開発した堅牢なセンサ材料・デバイス技術に基づき設計した酸化錫ナノスケール薄膜センサデバイスを1チップ上に1024個集積化し、同時(0.1秒以下)に計測する高密度集積化センサシステムを開発した。

本研究で提案した横型チャンネルセンサのクロスバー構造によって、センサの高密度化、センサ感度変調自由度の確保、個々のセンサの高精度計測を同時に達成した。同センサシステムを用いて液滴から蒸発・拡散するアルコール分子を計測し、センサチップ上(4 mm 角程度)における分子濃度空間分布の可視化に成功した。さらに、得られた分子濃度分布が分子の蒸気圧を反映しており、分子種の識別が原理的に可能であることを示した。また、小規模なセンサアレイにおいてセンサ性能の動的な変調と実サンプルの分析を行い、センサ特性の変調による高効率な分子識別が原理的に可能であることを示した。

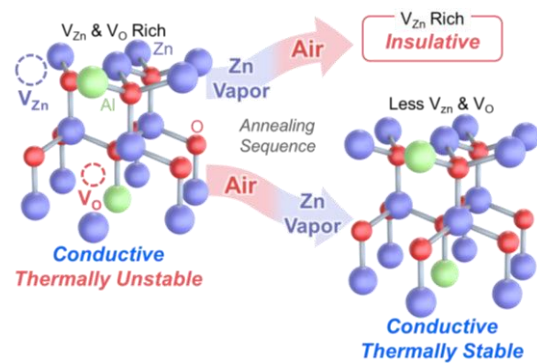
(2) 詳細

メモリスタセンサデバイスの作製と動作実証

センサ性能を動的に変調するためのセンサデバイスとして、金属酸化物半導体薄膜中のイオン配置を外部電界で変調するセンサデバイス(メモリスタセンサ)を提案した。本素子では抵抗変化メモリとして応用されている金属酸化物半導体の導電フィラメント制御を動作原理として、化学的に活性な導電フィラメントと環境中の分子との相互作用を動的に制御することをねらいとしている。抵抗変化メモリとして一般的な縦型チャンネル構造と化学センサとして理想的な横型チャンネル構造の素子を作製し、両素子の導電フィラメント制御(不揮発抵抗変化)特性および化学センシング特性を評価した。その結果、分子との相互作用に有利な横型チャンネル構造においても良好なアナログ抵抗変化特性を得ることに成功した。さらに、外部環境(分子の有無)に応じて抵抗変化が生じる印可電圧が変化することも明らかになった。

堅牢な化学センサ界面材料の創製

本研究課題で実現を目指す高効率な化学情報処理では機械学習による大規模データ処理を前提とするため、センサデバイスは長期間に渡って特性変動を起こすことなく安定的に動作することが求められる。しかし、化学センサは環境中の分子を検出するために検出部(感応部)が外部に暴露させる必要があり、撮像素子等の物理量センサで用いられるセンサの保護膜やパッケージは用いることができない。したがって、化学センサにおいて長期間安定な動作(堅牢性)の実現は化学情報処理基盤技術の本質的な課題となる。そこで、金属酸化物半導体化学センサの一般的な動作条件である高温・大気中(300°C以上)を見据え、基礎的な研究として導電性金属酸化物材料の高温・大気中における熱安定性の向上に取り組んだ。地球上に豊富に存在する元素によって構成されることから将来のエレクトロニクス材料として期待されるアルミニウム添加酸化亜鉛(AZO: Al-doped ZnO)を対象とし、熱安定性の評価を行った。電気伝導率が高くなるように、つまり優れた電極となるように最適化した AZO 薄膜では大気中・300-400°C程度の加熱で電気抵抗率が著しく上昇することが明らかになった。この低熱安定性は AZO 結晶中の格子欠陥(一部の Zn または O 原子が格子位置にない状態)によると考え、酸素雰囲気および亜鉛蒸気雰囲気の



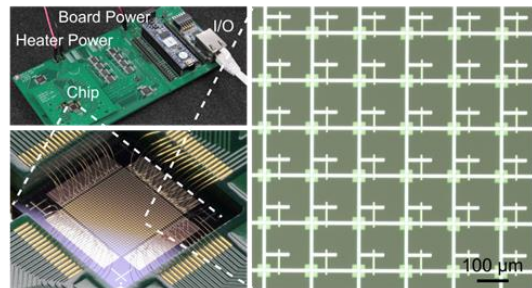
が、化学センサにおいて長期間安定な動作(堅牢性)の実現は化学情報処理基盤技術の本質的な課題となる。そこで、金属酸化物半導体化学センサの一般的な動作条件である高温・大気中(300°C以上)を見据え、基礎的な研究として導電性金属酸化物材料の高温・大気中における熱安定性の向上に取り組んだ。地球上に豊富に存在する元素によって構成されることから将来のエレクトロニクス材料として期待されるアルミニウム添加酸化亜鉛(AZO: Al-doped ZnO)を対象とし、熱安定性の評価を行った。電気伝導率が高くなるように、つまり優れた電極となるように最適化した AZO 薄膜では大気中・300-400°C程度の加熱で電気抵抗率が著しく上昇することが明らかになった。この低熱安定性は AZO 結晶中の格子欠陥(一部の Zn または O 原子が格子位置にない状態)によると考え、酸素雰囲気および亜鉛蒸気雰囲気の

熱処理によってAZO薄膜中に存在する酸素欠損と亜鉛欠損を逐次的に補償する手法を開発した。本手法によって、AZO薄膜を電極として用いたSnO₂薄膜センサデバイスの熱安定性を著しく向上することに成功した(原著論文1)。

本技術を拡張し、近年生体環境下のバイオセンサ応用で求められる化学的安定性の評価も行った。具体的には、酸および塩基性のpH標準液中にアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜を浸漬し、膜厚変化(化学エッチング)および電気抵抗の経時変化特性を測定した。その結果、本技術を適用したアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜では、pH 3から11という非常に幅広いpH領域において化学エッチングと電気抵抗変化の両方が著しく抑制されることが分かった。さらに、この化学耐性の向上が酸化亜鉛結晶の結晶面に存在する格子欠陥の抑制に起因することを示した。センサデバイスを構成する材料の化学耐性は、バイオセンサ(生体内部環境や細胞などの液相環境で動作)には不可欠な指標であり、本技術はバイオセンサによる大規模データ取得に有用である(原著論文2)。

堅牢な化学センサデバイスの高密度ネットワーク集積化

大規模化学データの取得には個々のセンサデバイスの堅牢性に加えて多数のセンサを高密度に集積化する技術も必須である。特に、メモリスタセンサデバイスによるニューラルネットワーク構造では各素子が電極を共有するクロスバー構造でのセンサ集積化が求められる。本項目



ではナノスケールの酸化錫(SnO₂)薄膜を感応部とした化学センサを、1チップ上(5mm各以下)に1024個集積化したアレイセンサを成膜技術・微細加工技術により作製した。クロスバー構造で一般的な縦型チャンネル構造に加え、化学センサとして優れる横型チャンネル構造をセンサ素子構造として提案した。検討の結果、横型構造にすることでセンサチャンネルを電流が流れる断面積が数桁小さくなりセンサチャンネル部分の電気抵抗値を配線抵抗値に対して十分高くすることができる、すなわちクロスバー構造で課題となっている配線抵抗の影響を劇的に低減できることがわかった。本横型アレイセンサ構造でアレイセンサチップ作製を行い、抵抗値マップ(1024センサの電気抵抗値)を測定したところ、縦型では観測されていた抵抗値の面内分布が大きく改善された。新構造の横型アレイセンサではアレイセンサの度数分布が単一センサの分布と良く一致しており、本研究により配線抵抗の影響が無視できる高信頼なアレイセンサが実現できた。

本センサアレイを用いて局所的な分子濃度勾配の可視化とそれに基づく分子認識を実証した。センサチップ近傍に揮発性の液体を滴下し、蒸発・拡散させてセンサチップ上部に分子濃度勾配が生じさせた。アルコールの蒸発・拡散において液滴に近いセンサ列ほどセンサ応答が大きい結果が得られ、局所的(約4mm角)な気相中分子濃度勾配の可視化に成功した。また滴下する分子の種類を様々に変えて実験を行ったところ分子の蒸気圧と関連したセンサ応答分布を示した。この結果は局所的な分子濃度勾配による分子認識の可能性を示すものであり、取得すべき化学情報を考える上で有用な知見である(原著論文3)。

金属酸化物表面の堅牢な有機分子修飾手法の確立

多種類の分子をセンサアレイで識別するためには何らかの手法でセンサ表面の化学反応性を制御する必要がある。材料による表面反応性制御で最も一般的な手法の一つが単層の有機分子膜をセンサ表面に形成する自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) と呼ばれる技術である。センサ表面における SAM 修飾では検出対象とする分子群との相互作用を高めるために高密度な分子膜の形成が求められる。本研究では分子センサとして一般的に用いられる酸化亜鉛ナノ構造体の表面にホスホン酸分子膜を高密度に制御性良く形成する技術の開発を行った。従来広く採用されているアルコールを溶媒としてホスホン酸分子を酸化亜鉛表面に修飾すると高密度分子膜の形成時に表面酸化亜鉛の溶解が起こり、ホスホン酸亜鉛の層状物質を形成してしまうことが分かった。有機分子修飾をセンサ表面の分子選択性向上に用いるには、酸化亜鉛の溶解を抑制しつつ高密度な単分子層を表面に形成することが求められる。そこで、アルコール溶媒使用時の溶解メカニズムに基づき修飾時に低極性の溶媒(トルエン)を用いることで亜鉛イオンの溶出を抑制する手法を提案した。提案手法による有機分子修飾では電子顕微鏡および赤外分光評価により酸化亜鉛の溶解を抑制できていることを確認した。また、密度汎関数法による分子吸着構造の理論計算を行い、ホスホン酸分子が酸化亜鉛表面で三脚構造をとって吸着していることが分かった。以上の知見から、修飾時間の制御を通して高密度なホスホン酸分子修飾表面の形成に成功した。

系や環境の変化に適用可能なセンサアレイの開発と動作実証

従来技術ではセンサアレイの各チャンネル部分に化学的な特性が異なる材料を用いて異なる分子の識別を行うセンサアレイがほとんどである。この手法は識別能の根拠が明確な一方で、異種材料の集積化や信頼性に対する懸念といった本質的な課題を有している。そこで、単一材料からなるセンサアレイ中の各センサの温度をジュール自己加熱によって個別に制御し、化学反応の温度依存性を利用して異なる化学特性を持つセンサアレイを作り出す新たなセンサアレイを考案した。ジュール自己加熱によるセンサアレイの熱制御と対象の分子群を捕集・脱離させる捕集剤の時系列熱制御を組み合わせたセンサシステムを開発した(学会発表 1)。また、将来的な大規模化時に必要となるシミュレーションによるセンサ特性検討に向けて、ジュール自己加熱センサデバイスのセンサ特性モデル化も行った(学会発表 2)。

3. 今後の展開

本研究を通してメモリスタセンサとジュール自己加熱センサの2種のデバイスを開発した。

メモリスタセンサは本研究で実証した基本機能を基に、分子の検出能を更に高めるべく材料・デバイス設計を行う。同時に、メモリスタの不揮発抵抗変化機能とクロスバー構造に基づくニューラルネット動作の検証を進める。デバイスシミュレーションも駆使し、今後2~3年で数種を混合した標準ガスの識別へ展開する。

ジュール自己加熱センサは本研究を遂行する中で新たに見出したセンサであるが、現状既にセンサ性能の変調機能や実サンプル分析の原理実証に取り組んでいる。今後1~2年で温度制御性向上などの素子・システムの最適化を行い、社会実装を視野に入れて企業等との共同研究に展開する。

4. 自己評価

本研究では、潜在的な価値のきわめて高い化学情報の活用に向けて、独自の化学センサデバイス開発とそれに基づく情報処理基盤の創製を目指した。センサデバイスとして、当初計画にあったメモristaセンサに加えてジュール自己加熱センサの開発も行った。ジュール自己加熱センサは従来研究の低消費エネルギー化という方向性に加えて化学情報処理の観点から本研究で新たに見出すことができ、研究の新たな展開を得ることができた。本センサは堅牢性や大規模データ取得の面でも優れている点が多く、今後も継続的に取り組みたい。

本さがけ研究期間の開始とほぼ同時に異動とコロナ禍が重なり、当初計画通りに実験計画が進まない部分があったものの、移設支援や予算計画の変更を柔軟にご対応いただけた。実験が制限されていた期間に計画を変更して導入したシミュレーション環境を活用してジュール自己加熱センサの素子設計を進めることができ、上述の通り新たな展開につながった。領域会議はオンラインが中心だったものの、センサデータ処理アルゴリズムに関するアドバイスを他の研究者からいただくなど、今後の共同研究の可能性を含めて領域内の交流が研究の推進に大きく寄与した。

今後、本さがけ研究で開発したセンサシステムを基に、社会実装に向けて更なる材料・デバイスの最適化と動作アルゴリズム開発を進め、化学データ活用に向けた情報処理基盤の構築に貢献したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. Yan, Ruolin, Tsunaki Takahashi, Masaki Kanai, Takuro Hosomi, Guozhu Zhang, Kazuki Nagashima, and Takeshi Yanagida. "Unusual Sequential Annealing Effect in Achieving High Thermal Stability of Conductive Al-Doped ZnO Nanofilms." ACS Applied Electronic Materials. 2020, vol. 2, no. 7, 2064–70.

Al 添加 ZnO (AZO) は構成元素が地球上に豊富に存在し、かつ高い電気伝導・可視光透過特性を示すことから注目されているものの、熱的に不安定であることが課題であった。本研究では AZO 薄膜に大気中および Zn 蒸気中における逐次的な熱処理 (sequential annealing) を行うことで O および Zn 欠損を補償し、高温・大気中で保持した後も高い電気伝導率を示す酸化物電極材料の作製に成功した。開発した導電性酸化物電極を有する酸化錫 (SnO₂) ナノ薄膜化学センサデバイスを作製し、熱負荷後にも分子に対するセンサ応答が劣化しない堅牢な化学センサ特性の実証に成功した。

2. Yan, Ruolin, Tsunaki Takahashi, Hao Zeng, Takuro Hosomi, Masaki Kanai, Guozhu Zhang, Kazuki Nagashima, and Takeshi Yanagida. "Enhancement of pH Tolerance in Conductive Al-Doped ZnO Nanofilms via Sequential Annealing." ACS Applied Electronic Materials. 2021, vol. 3, no. 2, 955–62.

上記の AZO 薄膜電極の堅牢化について、提案した sequential annealing によって熱耐久性に加えて化学的安定性も劇的に向上することを明らかにした。具体的には、sequential annealing を施した AZO 薄膜を酸及び塩基性の水溶液に含浸し、AZO 薄膜の溶解(エッチング)を評価した。sequential annealing を施していない、または熱処理の順番を逆にした素子では pH4 以下および 9 以上で劇的にエッチングが進行するのに対し、提案手法では pH3 から 11 の幅広い範囲でエッチングが抑制され、化学的に安定であることが示された。

3. Honda, Haruka, Tsunaki Takahashi, Yohsuke Shiiki, Hao Zeng, Kentaro Nakamura, Shintaro Nagata, Takuro Hosomi, Wataru Tanaka, Guozhu Zhang, Masaki Kanai, Kazuki Nagashima, Hiroki Ishikuro, and Takeshi Yanagida. "Impact of Lateral SnO₂ Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array." ACS Sensors. 2022, vol. 7, no. 2, 460–68.

多種類の分子群のデータを長期的に取得するためには分子センサデバイスの高密度集積化と耐久性の両方を満たす必要がある。本研究では、熱安定性を有する導電性金属酸化物材料(Sb 添加 SnO₂)を電極とした SnO₂ ナノ薄膜分子センサを 1024 個高密度に集積化したセンサアレイチップを開発した。開発したセンサは 500°C の熱負荷下においても安定した電気特性を示し、1024 個のセンサデバイス動作によりチップ上の揮発分子の濃度分布可視化に成功した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

● 学会発表

1. S. Nagata, T. Takahashi, H. Honda, M. Date, Y. Shiiki, W. Tanaka, T. Hosomi, K. Nagashima, H. Ishikuro, and T. Yanagida, "Spatiotemporal thermal management of homogeneous oxide sensor array for discrimination of biomarkers in mixed molecules," International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), D-3-02, Chiba, Japan / Online, 2022/9/26-29.
2. Y. Shiiki, S. Nagata, T. Takahashi, T. Yanagida, and H. Ishikuro, "Compact model of a metal oxide molecule sensor for self-heating control," International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), Granada, Spain, 2022/9/6-8.
3. R. Yan, T. Takahashi, M. Kanai, T. Hosomi, G. Zhang, K. Nagashima, and T. Yanagida, "Sequential compensation effect of anion/cation vacancies on thermal stability of electric conductivity of Al-doped ZnO nanofilms," Materials Research Meeting 2019, H3-12-O03, Yokohama, Japan, 2019/12/11-14.

● 解説記事

1. 本田陽翔, 高橋綱己, 田中航, 細見拓郎, 長島一樹, 柳田剛, 「金属酸化物ナノ薄膜分子センサを 1 チップに集積化したロバストな分子センサアレイの開発」, コン

バーテック, vol. 592, pp. 47-49, 2022.

- プレスリリース

1. 「東大と慶大、1024 個の堅牢な金属酸化物ナノ薄膜分子センサを 1 チップに集積化したセンサアレイを開発」, 日本経済新聞電子版, 2022 年 1 月 24 日.