

ケミカル エンジニアリング

CHEMICAL ENGINEERING

2020
VOL.65
NO.11

11

特集 = 先端電子技術と新技術開発

水質汚濁防止法の一部改正(平成24年6月1日施行)に対応!!

産業用漏酸検知システム サンミハール[®]

漏酸検知器

- 電源
- 漏酸
- 断線

酸の脅威から作業現場を守る!

TATSUTA
ELECTRIC WIRE & CABLE CO.,LTD.

タツタ電線株式会社

化学工業社

全固体 Li 電池に立脚した 超低消費電力メモリデバイスの開発

渡 邊 佑 紀^{*1}・一 杉 太 郎^{*2}

Yuki Watanabe・Taro Hitosugi

■ 東京工業大学物質理工学院応用化学系 ^{*1} 博士課程1年 ^{*2} 教授 博士(工学) ■

はじめに

情報化社会を支えるコンピュータの目覚ましい発展に伴い、その消費電力は増大する一途である。例えば、スーパーコンピュータは発電所一つ分にも相当する(>10MW)ほどである。したがって、コンピュータの消費電力低減が求められている。

それに向けて、大きく分けて二つの指針が考えられる(図1)。一つ目は、現行のコンピュータであるノイマン型コンピュータ^{*}という枠組みの中で消費電力を低減するというものである。その方策として、従来は集積回路に使用する MOS トランジスタ(半導体デバイス)を微細化することが試みられてきた(デナード(スケーリング)則)¹⁾。しかし、2010 年前後から素子の微細化が物理的限界

に近づき、微細化以外の方策を考える必要が出てきた。そのため、近年では超低消費電力で動作する次世代メモリデバイスの開発が活発化している^{2,3)}。

二つ目の低減指針は、現行のコンピュータとは全く違う構造を有し、超低消費電力で動作できるコンピュータを開発することである。その候補として、近年では量子コンピュータや、人間の脳を模倣した構造を有する脳型コンピュータに注目が集まっている。

以上のような背景の中で、われわれは全固体 Li 電池に立脚したメモリデバイス(Voltage-switching Random Access Memory: VolRAM)を開発した⁴⁾。そこで本稿では、このデバイスの特徴について紹介する。本デバイスは低消費電力で多値記録メモリとして動作することがわかった。さらに、脳型コンピュータに適している特性も有しており、その特徴についても説明する。

デバイス動作の概要

図2(a)に全固体電池の構造を示す。電池は負極、固体電解質、正極から構成され、Li イオンが電極に脱挿入することによって動作する。電池における充電状態と放電状態を1と0と見なすと、出力の電圧(開放端電圧)が変化するメモリと考えることができる。通常の電池応用では電池容量を可能な限り大きく

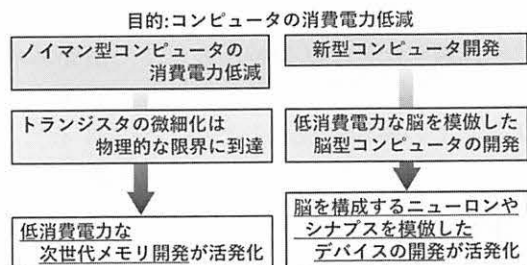


図1 コンピュータの消費電力低減指針

^{*} 現在広く普及しているコンピュータはノイマン型と呼ばれる構造を有するノイマン型コンピュータである。

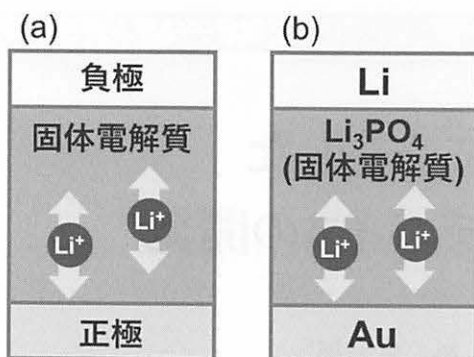


図2 (a) 全固体 Li 電池と (b) Au-VolRAM の断面模式図

することが求められるが、メモリ応用を考えると、電池容量は小さい方が好ましい。そのため、電池容量を究極に小さくした電池を作れば、それはメモリデバイスになりうる。

そこでわれわれは半導体製造技術として汎用的なスパッタリング法などの手法を用いて、薄膜積層構造を有する VolRAM 素子を作製した。図2に(a)全固体 Li 電池と(b) VolRAM の模式図を示す。このデバイスは Au 薄膜上に Li_3PO_4 薄膜を形成し、その上に Li 薄膜を形成した構造 (Li 電極/固体電解質 Li_3PO_4 /Au 電極構造) である。これは Li が負極、Au が正極である薄膜型全固体 Li 電池と捉えることができる。Au を下部電極として用いているため、以後 Au-VolRAM と記す。

Au-VolRAM のメモリ動作について紹介する。Li-Au 電極間への電圧印加により、 Li_3PO_4 /Au 界面近傍における Li イオンの拡散を制御する。具体的には、印加電圧を減少させると Li イオンは Au 電極側へ拡散し、逆に印加電圧を増加させると Li イオンが Li 電極側へ拡散する。それぞれ、電池の放電と充電に対応し、Au 電極の表面近傍では Li-Au 合金化反応と脱合金反応が起こる。このとき、合金状態 (0.3 V) と脱合金状態 (0.7 V) で Au 電極側の電極電位が変化するため、素子全体として、異なる開放端電圧 (出力電圧) を保持するメモリとして動作する (図3)。

Au-VolRAM における最大の利点としては、現行のコンピュータのメインメモリに使用さ

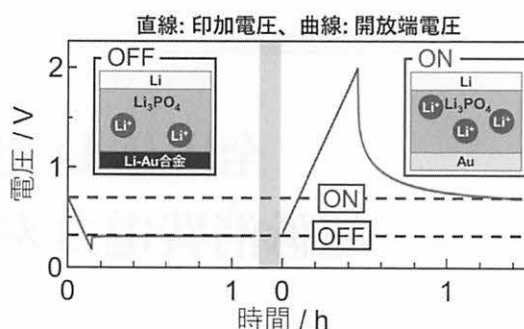


図3 Au-VolRAM のメモリ動作 (電圧掃引速度: 1.0 mV/s)

れている Dynamic Random Access Memory (DRAM⁵⁾; $4000 \text{ pJ}/\mu\text{m}^2$) よりも低消費エネルギー ($310 \text{ pJ}/\mu\text{m}^2$) で動作できることが挙げられる。そのため、超低消費電力メモリデバイスとしての応用が期待できる。

さらに消費エネルギーを低減することを考える。Au は Li と合金を形成する⁶⁾ことが知られており、電極内部へ Li が拡散し、その分大きな電池容量となることから、消費エネルギーを増大させていることが考えられる。そのため、Li と合金を形成しない金属を下部電極に用いることを考えた。そのような金属⁷⁾として知られている Ni を下部電極として用いた VolRAM (以後、Ni-VolRAM) を作製し、課題解決を図った。これにより、Li が Ni 電極内部に拡散せず、Li を Ni 電極の表面に溜める (電析させる) ことにより、メモリとして動作する極小容量電池の作製を目指した。結果としては、狙いとは異なり、 Li_3PO_4 /Ni 界面に極薄の NiO (酸化ニッケル) が自発的に生成し、NiO が電極として働くことでメモリとして動作することが明らかになった。さらに、作製したメモリの特性として、消費エネルギーのさらなる低減に加え、多値記録メモリとしての動作に成功したので報告する⁸⁾。また、脳型コンピュータへの応用を議論する。

実験手法

素子作製には、試料を大気に一度も曝すことなく実験を行える大気非曝露システム⁹⁾を用いた。これにより、試料の層間や表面への

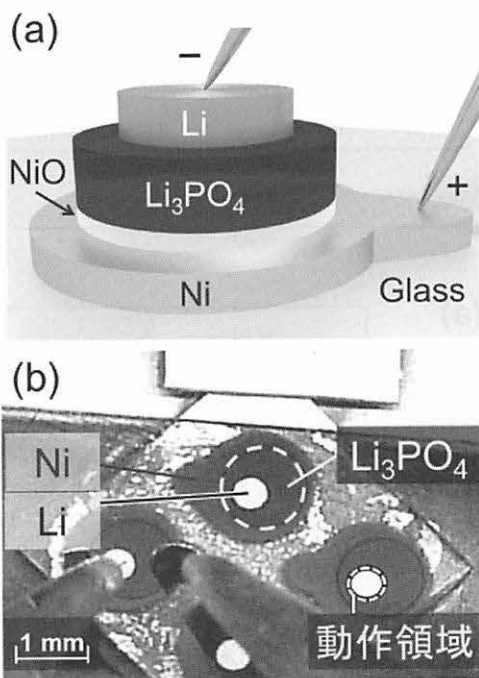


図4 (a) Ni-VolRAM の模式図 (NiO 層については、 Li_3PO_4 堆積時に自発的に生成)、(b) 素子直上からの写真

大気中の不純物や反応性ガス(水、酸素など)の吸着を防ぐことができる。具体的には、ガラス基板上に DC マグネトロンスパッタ法にて Ni 薄膜、RF マグネトロンスパッタ法にて Li_3PO_4 固体電解質薄膜、加熱蒸着法にて Li 薄膜を堆積した。作製した素子の断面図と素子直上からの写真を図 4 に示す。素子作製後、サンプルをグローブボックスに搬送して Ar ガス雰囲気 ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 2 \text{ ppm}$) 下で電気化学測定を行った。電気化学測定には、Bio-Logic 社製のポテンショ/ガルバノスタット SP-150 を用い、Li 電極を対極、Ni 電極を動作極として電圧を印加した。

Ni-VolRAM の特性と多値記録の発現

素子の電気化学特性を紹介する。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定において、酸化側、還元側共に 3 つのピークを確認した (酸化 : 0.2, 1.8, 2.2 V, 還元 : 0.1, 1.1, 1.8 V) (図 5)。この結果は、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面において多段階の酸化還元 (充放電) 反応が起きる

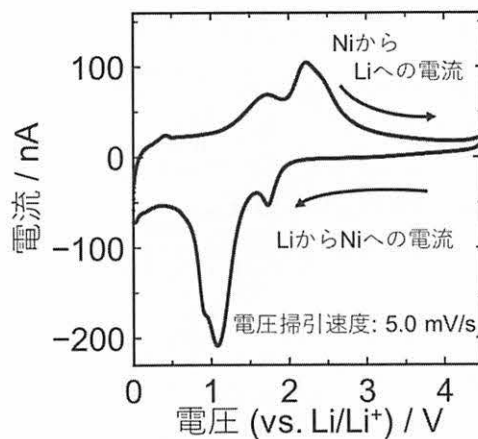


図5 Ni-VolRAM のサイクリックボルタモグラム

ことを意味している。

Ni-VolRAM が多段階の酸化還元 (充放電) 反応を伴うことから、3 つ以上の準安定状態が存在すること、つまり、3 つ以上の電圧を記録する多値記録メモリとして動作可能であると考えた。Ni-VolRAM の CV では、2.0 V よりも大きい電位で酸化電流ピークが確認されたため、印加電圧の掃引範囲を 2.0 V より高電位側 (3.5 V) まで拡大して電圧を印加した。図 6 に示すように、電圧掃引のカットオフ電位を 0.20, 1.8, 3.5 V としたそれぞれの場合において開放端電圧の緩和曲線は 0.90, 1.30, 1.95 V に収束し、Au-VolRAM では確認されなかった 3 つ目の電圧を保持 (3 値記

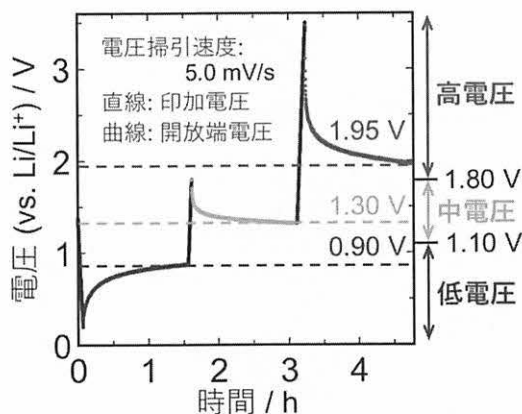


図6 Ni-VolRAM のメモリ動作における電圧の時間変化 (電圧掃引のカットオフ電位 : 0.20, 1.8, 3.5 V)

録メモリとして動作)できることが明らかになった。この結果から、Ni-VolRAMでは高電圧状態： $>1.8\text{ V}$ ，中電圧状態： $1.8\text{ V}-1.1\text{ V}$ ，低電圧状態： $<1.1\text{ V}$ と各状態を定義した。

消費エネルギーの低減

図6で示したNi-VolRAMのメモリ動作における消費エネルギーを表1にまとめた。低電圧から中電圧状態へのスイッチングに要したLiイオン移動量(=外の回路を流れた電荷量)は、 $4.4 \times 10^{-11}\text{ C}/\mu\text{m}^2$ (素子面積で規格化)であった。これはAu-VolRAMに比べ、3分の1程度の値であり、狙い通りスイッチングに要するLiイオン移動量の低減に成功した。また、消費エネルギーについても、Au-VolRAMのときよりも低減していることが分かった(表1)。

Ni-VolRAMの動作機構について

Ni-VolRAMで観測した反応電位と、先行研究におけるNiO電極の反応電位が類似していることから、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に自発的に生成したNiOが電極として働いているのではないかと推察した。そこでわれわれは、 $\text{Li}_3\text{PO}_4(100\text{ nm})/\text{Ni}(200\text{ nm})/\text{Glass}$ の積層構造を作製し、ラマン分光測定($\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$)を行った(図7(a))。ラマン分光測定では Li_3PO_4 とNiO由来のピーク^{10,11)}のみが観測されたため、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面において、 Li_3PO_4 成膜プロセス中にNi電極表面が酸化され、NiOが自発的に生成していることが分かった。さらに、界面に生成したNiOが電極として働くことを確認するために、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面にNiO(25 nm)を導入したLi/ $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NiO}/\text{Ni}$ 構造の素子(以後、NiO電池)を作製し、CV測定を行った(図7(b))。Ni-VolRAMとNiO電池の電流ピーク位置が極めて類似していることから、Ni-VolRAMでは $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に自発的に生成したNiOが電極として働き、多段階の酸化還元反応¹²⁾が起こることで、メモリとして動作しているこ

表1 VolRAMのスイッチングに要するLiイオン移動量と消費エネルギー

下部電極	Liイオン移動量 [$10^{-11}\text{ C}/\mu\text{m}^2$]	消費エネルギー [$10^{-11}\text{ J}/\mu\text{m}^2$]
Ni	4.4	8.8
Au	15	31

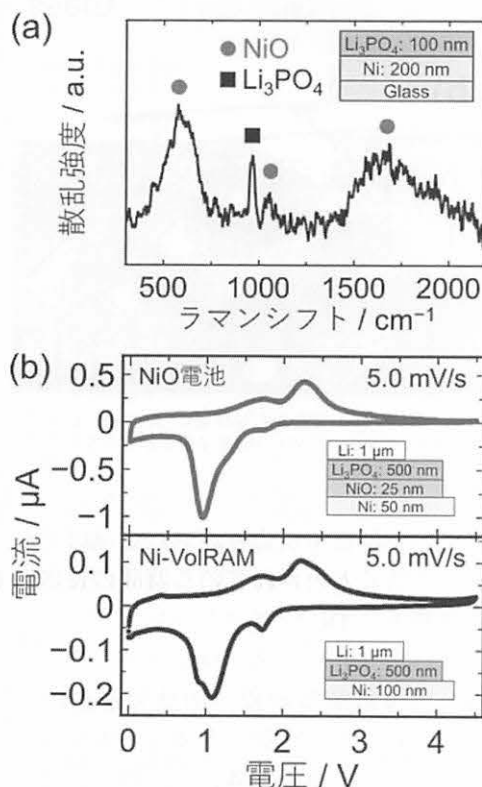


図7 (a) $\text{Li}_3\text{PO}_4(100\text{ nm})/\text{Ni}(200\text{ nm})$ 積層素子に対するラマン分光測定の結果、(b) Ni-VolRAMとLi/ $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{NiO}/\text{Ni}$ 積層素子(NiO電池)におけるCV測定の結果

とを明らかにした。さらに、Ni-VolRAMのCV測定で流れた総電荷量とNiO電極の理論容量との比較から、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 界面に生成したNiOは $\sim 7.8\text{ nm}$ であると算出された。

今後の研究展開：脳型コンピュータ応用

冒頭でも触れた通り、コンピュータの消費電力のさらなる低減に向けて、人間の脳を模倣した脳型コンピュータの開発が活発化している。人間の生命活動に要する熱量から計算

すると人間の脳は小型電球一個分に相当する極めて小さい電力(～20 W)で動いていると算出でき、脳型コンピュータの実現により超低消費電力化が期待されている。

人間の脳内はニューロン(神経細胞)とニューロン同士を繋ぐシナプスで構成されている。ニューロンは隣のニューロンから一定以上の(閾値を超える)強さの刺激を受けることで発火現象*を起こし、隣のニューロンに電圧信号を出力し、元の電圧に戻る。このように、脳内では電圧信号がやり取りされているため、電圧を出力するデバイス(ニューロン様素子)の開発は脳型コンピュータの実装に向けた喫緊の課題である。

全固体 Li 電池 (VoIRAM) は電圧を出力すること以外にも、ニューロンに類似した性質を有している。図 8 (a) には、ニューロンに信号が入力される時間と、そのニューロンから出力される電圧の関係を示す¹³⁾。このようにニューロン発火時には、時間に対して電圧が非線形応答を示すことから、定電流で充電した際、信号入力されている時間の長さに対して線形応答するコンデンサのようなデバイスはニューロン様素子として応用することが難しい(図 8 (b))。それに対して全固体 Li 電池では(図 8 (c))、定電流で充電した際、充電された総電荷量、すなわち入力時間の長さに対して、出力電圧の時間変化が非線形な応答を示し、一定以上の(閾値を超える)電荷が流れ込むと急激に電圧が増大することからニューロンに類似した非線形応答性を有している¹⁴⁾。以上のように、全固体 Li 電池の特性はニューロンの特性と類似しており、全固体 Li 電池と同等の構造を有する VoIRAM はニューロン様素子(電圧出力デバイス)としての応用が期待できる。

現在、われわれは VoIRAM の脳型コンピュータ(ニューロン様素子)への応用に向け

* ニューロンが閾値以上の強さの刺激を受けて急激に電圧が上昇し、隣のニューロンに電圧信号を出力する現象のこと。中野馨編著『ニューロコンピュータの基礎』第1版、コロナ社、1990年。

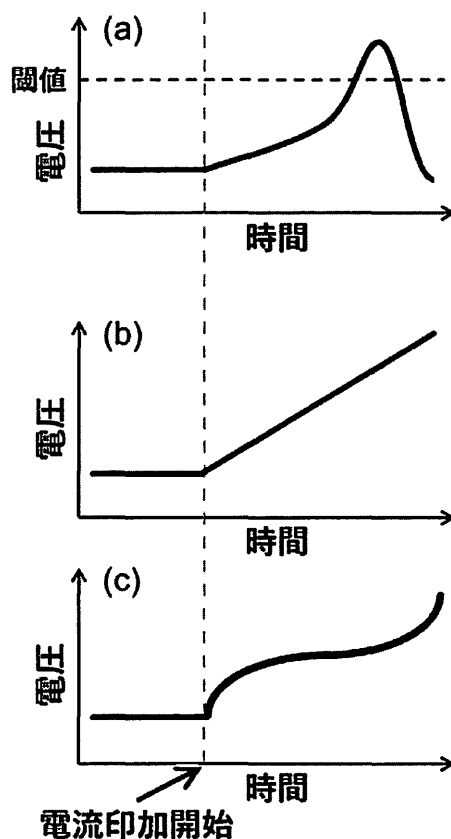


図 8 (a)ニューロンに信号が入力される時間と、そのニューロンから出力される電圧の関係。ある一定量(閾値を超える)まで入力信号を受け取ると閾値を超えて電圧を出力し、発火したニューロンの電圧は元の電圧まで低下する。(b)コンデンサ、(c)全固体 Li 電池において定電流で充電した際の電圧の時間変化

て研究を進めている。前述のような印加電圧を掃引する方法ではなく、電流値制御やパルス電圧(電流)を入力信号に用いて、メモリ動作や電圧の非線形応答性について検証を行っている¹⁵⁾。

謝 辞

本研究は、渡邉聡教授、リウウェイ研究員(東大工)、清水亮太准教授、西尾和記特任講師、杉山一生研究員、中山亮研究員、博士課程2年・小林成(東工大物質理工)らの協力の下で行われました。JST-CREST (JPMJCR1523), JST-さきがけ (JPMJPR17N6), 科研費 (JP17H05216, JP18H03876)の支援により行われました。この場を借りて厚く御礼申し上

げます。

参考文献

- 1) Dennard, H. R.; Gaensslen, H. F.; Rideout, V. L.; Bassous, E.; LeBlanc, R. A. *IEEE J. Solid-State Circuits*, 1974, 5, 256.
- 2) Linn, E.; Rosezin, R.; Kügeler, C.; Waser, R. *Nat. Mater.*, 2010, 9, 403.
- 3) Kawahara, T.; Ito, K.; Takemura, R.; Ohno, H. *Microelectronics Reliability*, 2012, 52, 613.
- 4) Sugiyama, I.; Shimizu, R.; Suzuki, T.; Yamamoto, K.; Kawasoko, H.; Shiraki, S.; Hitosugi, T. *APL Mater.*, 2017, 5, 1.
- 5) Vogelsang, T. *43rd Annual IEEE/ACM Inter. Symp. Microarchit.*, 2010, 43, 363.
- 6) Kienast, G.; Verma, J.; Klemm, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1961, 310, 143.
- 7) Lec, K. J.; Nash, P. *Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed.*, 1990, 3, 2450.
- 8) Watanabe, Y.; Kobayashi, S.; Sugiyama, I.; Nishio, K.; Liu, W.; Watanabe, S.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 45150.
- 9) Haruta, M.; Shiraki, S.; Ohsawa, T.; Suzuki, T.; Kumatani, A.; Takagi, Y.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. *Solid State Ionics*, 2016, 285, 118.
- 10) Kuwata, N.; Iwagami, N.; Tanji, Y.; Matsuda, Y.; Kawamura, J. J. *Electrochem. Soc.*, 2010, 157, A521.
- 11) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pārs, M. J. *Phys.: Conf. Ser.*, 2007, 93, 012039.
- 12) Xiong, Q.; Chi, H.; Zhang, J.; Tu, J. J. *Alloy. Com.*, 2016, 688, 729.
- 13) Feldman, D. E. *Neuron*, 2012, 75, 556.
- 14) Haruta, M.; Shiraki, S.; Suzuki, T.; Kumatani, A.; Ohsawa, T.; Takagi, Y.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. *Nano Lett.*, 2015, 15, 1498.
- 15) Watanabe, Y.; Kobayashi, S.; Nishio, K.; Nakayama, R.; Watanabe, S.; Shimizu, R.; Hitosugi, T. *in preparation*.

好評発売中

晶析プロセス・装置設計理論の応用と実践

(社)日本粉体工業技術協会晶析分科会 編 B5版 170頁 定価4,000円＋消費税

結晶化を対象にする研究・技術開発の組織は多々ありますが、化学工業等で対象にする工業晶析は、化学装置内で所望特性を持つ大量の結晶製品を安価に安定供給できる装置・操作を設計することで、そこでの重要な命題は設計理論とその利用を容易にすることであります。

本書は、生産に従事した企業技術者をを中心に執筆した著書でさまざまな実例を挙げ、多くの技術者・研究者にとって21世紀の晶析技術の開発に必ず役立つものと思います。

◆ 目次 ◆

序文	晶析分科会の活動と工業晶析の展望	(早稲田大学名誉教授) 豊 賢
第1章	晶析プロセス設計と晶析装置設計理論 (日本化学工業) 山崎 康夫、(早稲田大学名誉教授) 豊 賢	
コラム1	晶析デザインチャートの成り立ちに関する2,3の考察	(富山大学) 城石 昭弘
第2章	製塩工業における晶析技術	(塩事業センター) 長谷川正巳
第3章	アミノ酸の製造工程での晶析装置設計理論による検討と効果	(味の素) 長谷川和宏 他
第4章	晶析装置のスケールアップについて	(日本化学工業) 青木 緑朗
コラム2	晶析理論の操作設計への展開	(味の素) 川喜田哲哉
第5章	晶析操作における多形制御	(広島大学) 北村 光孝
第6章	医薬品製造における晶析現象	(メルシャン) 城道 修
第7章	医薬品原料リジン誘導体の反応－晶析分離プロセス	(カネカ) 上田 恭義・(広島大学) 北村 光孝
第8章	抗生物質セフサパン合成中間体の結晶多形転移について	(藤沢薬品工業) 山崎 浩
第9章	肥料・無機薬品工業における晶析技術	(日産化学工業) 八木 晋介・(富山大学) 城石 昭弘
第10章	廃液処理プロセスにおける晶析技術	(栗田工業) 上甲 勲・石塚 論

発行／化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>