

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03528

研究課題名(和文) 金属酸化物単結晶ナノワイヤの界面設計による機能創出

研究課題名(英文) Designing interfacial electronic states for extracting intrinsic property of single crystalline metal oxide nanowires

研究代表者

柳田 剛 (Yanagida, Takeshi)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：50420419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：1次元単結晶ナノワイヤの研究は、マヨラナ準粒子に代表される基礎学術的なものから、優れた電子輸送特性と巨大表面積を活用したデバイス応用研究に至るまで多岐に渡る。しかし、機能の宝庫である金属酸化物ナノワイヤでは、ナノワイヤ界面(表面、ナノワイヤ-電極界面)の設計指針が欠如しており、機能発現及びデバイス応用展開における本質的な問題となっていた。本研究では、単結晶金属酸化物ナノワイヤにおいて界面が与える電子・熱物性への影響を明らかにし、これを制御する新たな設計指針構築に成功した。本知見により、金属酸化物ナノワイヤ本来の機能物性抽出、及び金属酸化物ナノワイヤによる革新的機能デバイス創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：One-dimensional single crystal nanowires have been intensively investigated due to not only the fundamental interest in nanoscale physical properties like Majorana fermions but also the nano-device applications using their excellent electron transport property and huge surface area. However, for metal oxide nanowires, report as to the nanoscale functional property and their device applications have been substantially limited due to the lack of understanding and controlling the nanowire interfacial property. In this study, the role of metal oxide nanowire interface (surface and nanowire-electrode interface) on their electrical/thermal transport properties was successfully clarified and a rational design concept was proposed. These results open up the great opportunities to newly discover the intrinsic nanoscale physical properties of metal oxide nanowires and develop the metal oxide nanowire based innovative nano-device applications.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：単結晶ナノワイヤ

1. 研究開始当初の背景

数～数十ナノメートルのサイズスケールで設計された1次元単結晶ナノワイヤの研究は、マヨラナ準粒子に代表される基礎学術的なものから、優れた電子輸送特性と巨大比表面積を活用したセンサ、エネルギー変換、光電気化学反応等のデバイス応用研究に至るまで多岐に渡っている。これまでにシリコンや化合物半導体材料、金属酸化物材料といった様々な1次元単結晶ナノワイヤ構造体とその成長メカニズムと共に報告され、数々のナノスケール機能物性や革新的ナノデバイスの概念が提唱されてきた。しかしながら、機能の宝庫である金属酸化物に着目した場合、これまでに報告されているナノワイヤの機能物性発現、及びそのデバイス応用は極めて限定的である。我々は、これまでに行ってきた一連の金属酸化物ナノワイヤ研究より、ナノワイヤ界面(表面、ナノワイヤ-電極界面)における電子構造変調設計指針の欠如が単結晶金属酸化物ナノワイヤデバイスの機能発現を妨げる最も本質的な障壁となっている可能性を見出した。そこで本研究では、単結晶金属酸化物ナノワイヤにおいて界面が与える電子・熱物性への影響を明らかにし、これを自在に設計することにより、単結晶酸化物ナノワイヤ物性・デバイス研究の最も原理的な障壁の打破を試みた。

2. 研究の目的

本研究では、従来単結晶金属酸化物ナノワイヤ研究において機能物性発現を妨げる原因と考えられてきたナノワイヤ界面(表面、ナノワイヤ-電極界面)が与える電子・熱物性への影響を明らかにし、これを自在に変調する新規界面設計指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、代表的な酸化物半導体であるSnO₂を気液固成長法を用いて単結晶ナノワイヤ構造化し、表面・ナノワイヤ-電極界面が電子・熱輸送特性及びデバイス特性へ与える影響について検証を行った。単結晶SnO₂ナノワイヤの作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。予め単結晶アルミナ基板上に金薄膜を堆積しておき、これを真空中で加熱することで極微小の金属液滴を形成した。その後、レーザーアブレーションにより金属材料を気相供給し、SnO₂ナノワイヤの成長を行った。アブレーション時の金属供給フラックス、酸素分圧、基板温度を系統的に変化させ、結晶成長制御を行った。また、不純物ドーピングによる電子キャリアの付与を目的とした実験では、1%のSbを金属供給原料に混合し、ナノワイヤ成長を行った。得られたナノワイヤの形状・結晶性・化学組成に関する評価を走査電子顕微鏡(FESEM)、X線回折(XRD)、エネルギー損失分光(EELS)を用いて行った。

また、酸化物ナノワイヤの界面が与える電

子輸送特性への影響を検証するために、単一ナノワイヤ物性評価素子を電子線リソグラフィにより作製した。単結晶基板上に成長したSnO₂ナノワイヤを超音波処理により有機溶媒中に分散させ、分散溶液を予め位置合わせマーカーが施してあるSiO₂/Si基板上に展開した後、電子線リソグラフィを用いてナノ電極へ架橋した。加えて、物性評価素子作製プロセス中にナノワイヤ下部に犠牲層を導入し、素子作製後にこれを除去することでフリースタANDING型ナノワイヤ素子を構築した。作製した単一酸化物ナノワイヤ素子の電子・熱輸送特性評価は真空中で行った。

4. 研究成果

結晶成長界面が及ぼす酸化物ナノワイヤ電子輸送特性への影響

単結晶酸化物ナノワイヤは、半導体材料では見られない多彩な機能性を有する酸化物材料群から成り、大気中や溶液中など様々な環境において高い化学的安定性を有するナノ材料群として近年注目されている研究分野である。一般に、多くの単結晶酸化物材料は3eV以上のバンドギャップを有する絶縁体であるが、これまでに報告されている単結晶酸化物ナノワイヤは全て高い伝導性を有するといった矛盾を抱えており、その意図しないドーピング効果(不純物・結晶欠陥など)を制御することは、単結晶酸化物ナノワイヤの半導体デバイス応用における本質的な長年の課題となっている。本研究では、単結晶金属酸化物ナノワイヤ形成メカニズム及び構造制御技術、単一ナノワイヤを用いた電子輸送特性評価、単一ナノワイヤ中の断面化学組成評価、分子動力学(MD)シミュレーションによる不純物導入ダイナミクス評価技術を駆使することによって、単結晶金属酸化物ナノワイヤ成長中における結晶欠陥・不純物導入メカニズムの解明、更にはその劇的な抑制による超高純度酸化物ナノワイヤの創成に成功した。

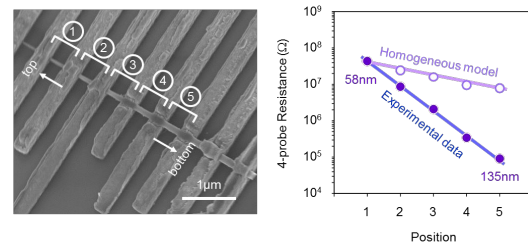


図1 多端子ナノ電極で架橋された単一酸化物ナノワイヤ物性評価素子(左図)及び電子輸送特性の空間分布評価(右図)

成長条件の異なる酸化物半導体ナノワイヤ(SnO₂ナノワイヤ)の電子輸送特性を評価した結果、8桁に及ぶ電気抵抗の差異が観測された。ナノワイヤ形状及び伝導特性の相関性を詳細に検証した結果、ナノワイヤ構造内に伝導性の不均一空間分布が存在し、得られた

伝導性が気固(VS)界面により形成された結晶に起因するものであることが明らかとなった。断面 STEM-EELS 分析の結果、VS 界面を介して結晶欠陥が導入され、VS 結晶成長を抑制することによりナノワイヤ中の結晶欠陥形成を劇的に抑制可能であることが明らかとなった。MD シミュレーションによる解析の結果、液固(LS)界面では VS 界面を介した結晶成長と比較して、より高い不純物排出効果(アニール効果)が得られることを見出した。上記で得られた知見に基づいたナノワイヤの制御形成を行うことにより、高い絶縁性を有する SnO₂ ナノワイヤの創成に初めて成功した(~10¹⁴Ωcm)。本研究で得られた一連の結果は、従来未解明であった単結晶酸化物ナノワイヤにおける伝導性の起源の本質に迫る重要な知見であり、酸化物ナノワイヤにおける新機能創出の礎となる極めて有意義な発見である。

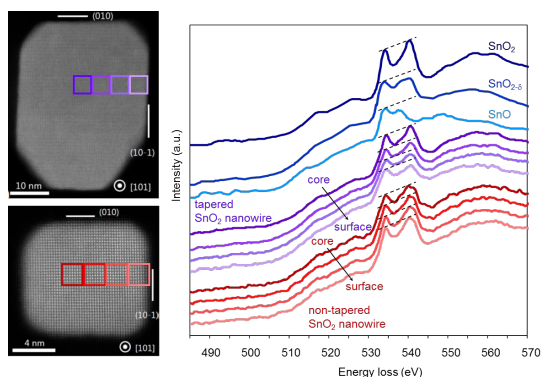


図2 SnO₂ ナノワイヤの断面 STEM 像:液固界面 + 気固界面による成長(左上図) 液固界面のみによる成長(左下図) 及び化学組成の空間分布評価(右図)

単結晶酸化物ナノワイヤの時空間熱制御による機能性分子認識センサ特性の実証

環境中に発生した異常ガスや人体から排出される揮発性有機化合物(VOCs)を他の気体分子群の存在下において選択的に検出・識別する“分子識別エレクトロニクス”は人類の安心で安全な生活環境や健康状態を維持するための次世代 IoT の根幹を担う要素技術である。しかしながら、従来の酸化物半導体センサでは、1)気体分子の検出原理として高温動作環境(200-300°C)が必要であり、2)昇温に係る消費エネルギーが膨大である(~10mJ/s)ため、IoT 技術展開に不可欠なモバイル機器やウェアラブルデバイスへの展開が本質的に困難であった。

そこで本研究では、ナノワイヤ構造体の有する極小熱容量、及び低熱伝導率といった特徴を利用した自己加熱式サスペンド型酸化物ナノワイヤセンサを提案し、ナノワイヤ表面及びナノワイヤ-電極界面を介した熱輸送現象を考慮したナノスケールの時空間熱制御により室温で動作可能な超省エネルギーセンサの設計を行った。まず初めに単一 SnO₂

ナノワイヤから成る測定素子を用いてその電子・熱輸送特性を検証し、得られた物性パラメータから時空間熱拡散特性を導き出すことにより、上記サスペンド型ナノワイヤ素子が 10 μs 以内の短時間で平衡温度まで到達可能であることを見出した。次いで、パルス電流印加により NO₂ 100ppb のセンシング特性を検証した結果、従来消費エネルギーの 10 億分の 1 となる、数十~数百 pJ/s の超省エネルギーセンシング特性を得ることに成功した。更に、プラスチック基板であるポリエチレンナフタレート(PEN)上に上記サスペンド型ナノワイヤセンサを構築し検証した結果、本センサ構造が従来不可能であった室温動作を可能とするのみならず、ウェアラブルデバイスへの適応性をも有していることが明らかとなった。本研究で提案・実証したナノワイヤセンサ素子は、次世代 IoT へ向けた分子識別エレクトロニクスにおいて最も重要な基礎技術となることが期待される。

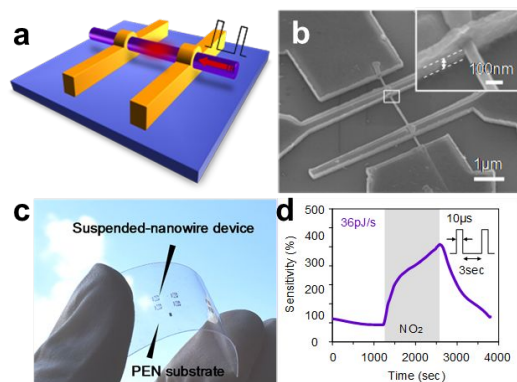


図3 サスペンド型ナノワイヤ素子の(a)イメージ図及び(b)FESEM 像 (c)PEN 基板上的サスペンド型ナノワイヤセンサ、及び(d) NO₂ 100ppb に対するパルス自己加熱センシング特性

単結晶酸化物ナノワイヤ分子認識センサの長期安定化へ向けたナノワイヤ-電極界面設計

上記分子認識センサの IoT 応用に目を向けた場合、長期間に渡って大量にデータを取得することが前提となるため、素子特性の長期信頼性は感度や消費電力と並ぶ本質的な要求項目である。しかし、周囲の環境に曝されており、200 程度の加熱が必要になる分子認識センサデバイスでは長期信頼性と感度の両立は根源的な課題であり、既報の保護膜を用いたナノワイヤの特性安定化も適用できない。このようなナノ電子デバイスでは、界面特性、すなわちナノワイヤと電極のコンタクト界面特性の安定性がセンサデバイス全体の信頼性を決定すると考えられる。そこで本研究では、従来の金属コンタクトと提案する高不純物濃度金属酸化物コンタクトを有する酸化物ナノワイヤデバイスを作製し、電気特性およびセンサ特性の長期安定性に関する評価を行った。

電流-電圧特性の加熱時間依存性から、従来のナノワイヤデバイスにおいて広く用いられている Ti コンタクトでは数時間で抵抗が顕著に増加し始めるのに対し、ATO(Sb ドープ SnO₂)コンタクトでは2000時間近くに渡り特性が変化しないことがわかった。4 端子評価により、この Ti コンタクトデバイスの特性劣化がコンタクト抵抗の急激な増加に起因することが明らかになった。これは、Ti が酸素雰囲気中の加熱により酸化され、電極-ナノワイヤ間にショットキー障壁が形成されたためであると考えられる。一方で ATO コンタクトは高温・酸素雰囲気中でも極めて安定であるため十分低いコンタクト抵抗を維持でき、素子特性の長期安定性を確保できる。そこで、ATO コンタクトの有用性をセンサ特性の長期安定性評価によって確認した。Ti コンタクトでは急激に NO₂ に対する抵抗変化率が劣化するのに対し、ATO コンタクト素子のセンサ性能はほぼ一定であった。以上から、高不純物濃度の酸化物コンタクトによって金属酸化物ナノワイヤ分子認識センサの長期信頼性が劇的に改善することが示された。本手法は他の酸化物材料にも適用可能であることから、酸化物ナノワイヤの電子デバイス応用展開に大きく貢献する重要な知見であると考えられる。

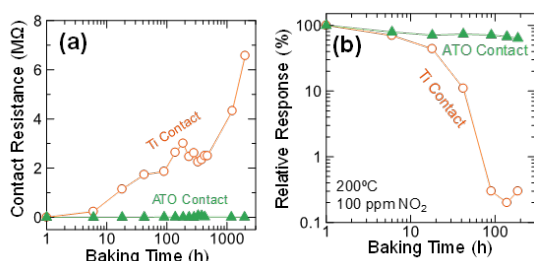


図4 (a) Ti コンタクト及び ATO コンタクトにおける加熱時間とコンタクト抵抗の関係、及び(b)加熱時間と NO₂ に対するセンサ感度の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

柳田 剛, 長島一樹, 高橋綱己, 結晶成長の空間選択性に基いた単結晶金属酸化物ナノワイヤの創製とナノデバイス展開、応用物理、査読無、Vo.87、2018 年、pp.29-33

<https://www.jsap.or.jp/ap/2018/01/ob870029.html>

H. Zeng, T. Takahashi, M. Kanai, G. Zhang, Y. He, K. Nagashima and T. Yanagida, Long-Term Stability of Oxide Nanowire Sensors via Heavily-Doped Oxide Contact, ACS Sensors, 査読有、Vo.2、2017, pp.1854-1859, DOI:10.1021/acssensors.7b00716

H. Anzai, M. Suzuki, K. Nagashima, M. Kanai, Z. Zhu, Y. He, M. Boudot, G.

Zhang, T. Takahashi, K. Kanemoto, T. Seki, N. Shibata and T. Yanagida, True Vapor- Liquid- Solid Process Suppresses Unintentional Carrier Doping of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires, Nano Letters, 査読有、Vo.17、2017, pp. 4698-4705, DOI:10.1021/acs.nanolett.7b01362

柳田剛、長島一樹、空間選択性に立脚した単結晶金属酸化物ナノワイヤの創製とナノ物性・機能デバイス、表面科学、査読無、Vo.38、2017 年、pp.351-356 <https://doi.org/10.1380/jsssj.38.351>

Zhu Z, M. Suzuki, K. Nagashima, M. Kawai, G. Meng, H. Anzai, F. Zhuge, Y. He, M. Boudot and T. Yanagida, Rational Concept for Reducing Growth Temperature in Vapor-Liquid-Solid Process of Metal Oxide Nanowires, 査読有、Vo.16、2016, pp.7495-7502, DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b03227

高橋綱己、長島一樹、柳田剛、単結晶金属酸化物ナノワイヤ分子認識センサ、ケミカルエンジニアリング、査読無、Vo.62、2017 年、pp.798-803

〔学会発表〕(計 29 件)

柳田剛、Impact of pMAIRS on Metal Oxide Nanowire, SCIX2017、2017 年

柳田剛、Metal Oxide Nanowires and Their Promises, TCAPMA2017、2017 年

柳田剛、Metal Oxide Nanowires and Their Promises, IUMRS-ICAM2017、2017 年

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises-Toward IoT Nanodevices to Make Our Daily Life and Health Better, Jinlin University Workshop 2017、2017 年

柳田剛、単結晶酸化物ナノワイヤを用いた分子認識デバイス、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年

柳田剛、単結晶酸化物ナノワイヤの年間理工学による分子認識デバイスの創成、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises、ISPLASMA2017、2017 年

柳田剛、分子の空間選択性に基づく単結

晶酸化ナノワイヤの創成と分子センサ・メモリデバイスへの展開、日本化学会第97春季年会、2017年

柳田剛、Material Design of Single Crystalline Oxide Nanowires and Their Promises for Nano IoT Device Applications、SKY3、2017年

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises、ICFD 2016、2016年

柳田剛、原子・分子の空間選択性に基づいた単結晶ナノワイヤの創成と機能デバイスへの展開、電子情報通信学会講演会、2016年

柳田剛、Material Design of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises for Green-innovation and Life-innovation、11th Asia-Pacific Microscopy Conference、2016年

柳田剛、金属酸化物ナノワイヤの創製と機能デバイスへの展開、2016 真空・表面科学合同講演会、2016年

柳田剛、金属酸化物単結晶ナノワイヤの形成メカニズムと物性デバイスへの展開、第21回九州薄膜表面研究会、2016年

柳田剛、Single Crystalline Oxide Nanowires and Their Promise、ISPlasma2016/ IC-PLANT2016、2016年

柳田剛、Emerging Oxide Nanowires: Creation Concept and Their Promises for Novel Nanoscale Devices、228th ECS Meeting、2015年

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires、CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces 2015、2015年

柳田剛、単結晶金属酸化物ナノワイヤの材料設計とそのナノデバイス展開、電子情報技術産業協会 第5回「量子現象利用デバイス技術分科会」、2015年

柳田剛、金属酸化物単結晶ナノワイヤ、日本セラミックス協会 第49回基礎科学部会セミナー、2015年

柳田剛、Flexible Molecule Sensor using

Single Crystalline Metal Oxide Nanowire、International Symposium on Thin Film Technologies for Flexible Devices、2015年

②1 柳田剛、金属酸化物単結晶ナノワイヤ、応用物理学会関西支部 平成27年度第1回講演会、2015年

②2 柳田剛、金属酸化物ナノワイヤ、第3回・酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会、2015年

〔図書〕(計 2件)

S.Spiga、T. Yanagida and T. Kawai、Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA、Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox to Memristive Device Applications、Chapter 23 Bottom-Up Approaches for Resistive Switching Memories、2016年、661-694

K. Nagashima and T. Yanagida、Magnetic Nano- and Microwires、Design, Synthesis, Properties and Applications、Ch16: Oxide nanowires for non-volatile memory applications、2015年、870

〔その他〕
ホームページ等
<http://yanagida-lab.weebly.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
柳田 剛 (YANAGIDA, TAKESHI)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
研究者番号：50420419

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
長島 一樹 (NAGASHIMA, KAZUKI)
九州大学先導物質化学研究所・准教授
研究者番号：10585988

(4)研究協力者
竹田 精治 (TAKEDA, SEIJI)
大阪大学産業科学研究所・教授

内田 建 (UCHIDA, KEN)
慶應義塾大学理工学部・教授