

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360269

研究課題名(和文) 一軸圧縮下での表面ナノ修飾基板上固相結晶化による特異な酸化物構造誘起と超機能創出

研究課題名(英文) Solid-phase crystallization of oxide thin films on nanoscale-controlled substrates via post-annealing under uniaxial compression for exploring the novel functionalities

研究代表者

吉本 護 (Yoshimoto, Mamoru)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：20174998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,500,000円

研究成果の概要(和文)：一軸圧縮下での固相結晶化による特異な酸化物構造誘起をねらった本研究では、主に非晶質酸化物(V₀xやMoO_x)薄膜を表面ナノパターン加工された基板に堆積した後に、上下から加圧下挟み込みでの熱処理による固相結晶化過程を検討した。その結果、低加圧ではエピタキシャルV₀2薄膜となり、高加圧下ではエピタキシャルV₀2₃薄膜という相選択的固相成長が達成された。これは一軸圧縮下加熱時のV₀x層状構造内での酸素脱離が重要な役割を果たしていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, the influence of thermal annealing under uniaxial compression on solid-state crystallization of electronic functional oxide thin films such as V₀x or MoO_x was investigated for exploring the novel functionalities. As a result, it was found that the epitaxial V₀2 and epitaxial V₀2₃ thin films were obtained through annealing under uniaxial compression of 1 MPa and 10-30 MPa, respectively. Diffusion of oxygen atoms along the layered structure of V₀x film under uniaxial compression was thought to have an important role for phase-selective solid state crystallization in this process.

研究分野：機能材料科学

キーワード：結晶構造制御 一軸圧縮 酸化物薄膜 固相結晶化 エピタキシャル成長 酸化バナジウム 酸化モリブデン

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究では、独自開発の原子レベルで表面ナノ加工された基板上に非晶質薄膜を堆積後、一軸圧縮下で固相結晶化熱処理を行って、高温で作製する通常の結晶薄膜とは異なる結晶相を創出させることをめざすが、図1において、融点以下での固相結晶化に及ぼす一軸圧縮応力の印加は、物質拡散の異方的な抑制、結晶核の配向異方化、結晶・非晶質界面での薄膜構成原子の濃度変調、などが予想される。

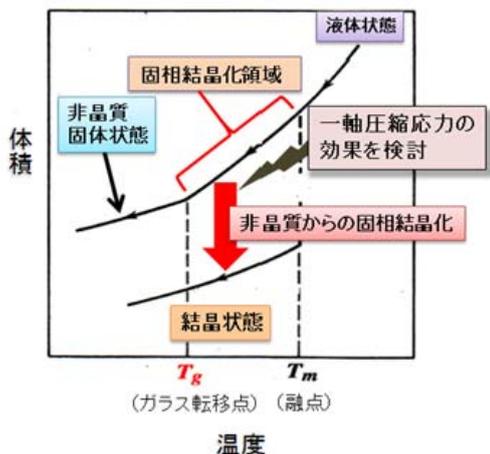


図1 非晶質からの結晶化における温度-体積の関係

我々が独自開発したナノパターン基板上での固相結晶化を組み合わせることで、図2に示すような高配向性、巨大結晶粒径、および準安定相の創製などの期待が本研究の背景にある。

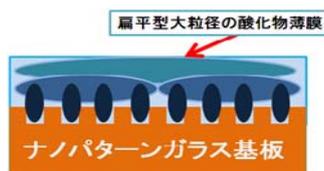


図2 特異な結晶核形成の誘起と結晶成長促進モデル

(2) Siなどの半導体分野では、低温で作製した非晶質（アモルファス）シリコン薄膜をレーザー加熱することで、核形成を制御して大きな粒径を持つ結晶シリコン薄膜を合成する手法が広く実施されている。固相結晶化プロセスは結晶核のサイズ・位置・密度、堆積膜の配向性、欠陥構造などの制御に有効であることが明らかになっている。

(3) これまでの我々の原子レベルナノ表面加工基板に関する開発研究成果（平成17～19年度に受領した科研費・基盤研究B「ガラスへのナノインプリント技術の確立と超機能ガラスの創製」など）の展開として、図3の「ナノインプリント」技術を使って、図4に示す0.2nm高さの原子ステップを有する超

平坦ガラス基板の作製に世界で初めて成功している。^{1,2)} この基板上での均一な核形成を促進して、太陽電池用の従来比約半減の低抵抗でかつ超平坦なITO透明導電膜を作製することにも成功している。³⁾

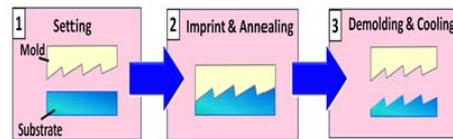


図3 ナノインプリント工程の概略図

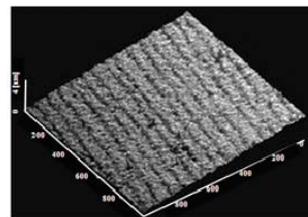


図4 0.2nm高さの原子ステップガラス基板の表面AFM像(1x1μm²)

(4) 本研究の独創的な点は、酸化物新材料の創製をめざすにあたり、独自に開発した「ナノパターン基板」と、これまでほとんど報告のない「加圧下での薄膜固相結晶化プロセス」を探求することにある。本研究で扱うナノインプリント技術は、国内外で脚光を浴びているナノテクノロジーである。⁴⁾

2. 研究目的

(1) 酸化物は地球表面上で最も多く存在し環境に優しい材料で、まさに「機能の宝庫」である。本研究はこれまでの我々が主に行ってきた酸化物薄膜結晶成長に関する研究成果をベースにして提案したものであり、従来の高温での結晶性酸化物薄膜の作製とは異なり、核生成と結晶成長の様式を大きく変調すべく、原子ステップ状基板に室温付近で非晶質薄膜を堆積した後に、上下方向から一軸圧縮応力を加えながらポストアニール（加熱）を行って、通常の熱的安定結晶相とは異なる相を析出させることをめざす。

(2) 本研究を遂行することで、下記のような学術的波及成果が期待される。

- ① 基板上的な周期的な原子レベル凹凸が薄膜の固相結晶化に及ぼす効果は未だ十分に解明されておらず、報告も国内外でほとんどなく、結晶化学分野に有用な知見を提供する。
- ② 一軸圧縮応力下での異方的原子拡散に起因した結晶核形成の自己配列現象の解明につながり、基板面直方向の階層的原子群の自己組織的な集結機構に新たな知見を与える可能性がある。
- ③ 異方的圧縮下での核形成と結晶成長の制御因子の解明により、表面効果の大きい薄膜における結晶成長の原子レベル機構を解明するための基礎的知見を得る。

3. 研究方法

(1) 具体的な研究手順を図5に示す。

- ・項目①：ナノインプリント加工により、原子レベルで表面ナノパターンを持つガラス基板や高分子ポリマー基板を作製する。
- ・項目②：パルスレーザー蒸着法 (PLD) により、低温で非晶質酸化物薄膜 (ITO, などの透明導電膜、VOx および MoOx 遷移金属酸化物など) を堆積する。
- ・項目③：非晶質薄膜の固相結晶化において、ナノインプリント装置を使って、種々の条件 (温度、加熱時間、一軸圧縮応力) で加熱して、特異な結晶成長を誘起する。
- ・項目④：結晶化薄膜の構造評価等を行う。
- ・項目⑤：電子デバイス応用に向けた電気特性などを調べる。

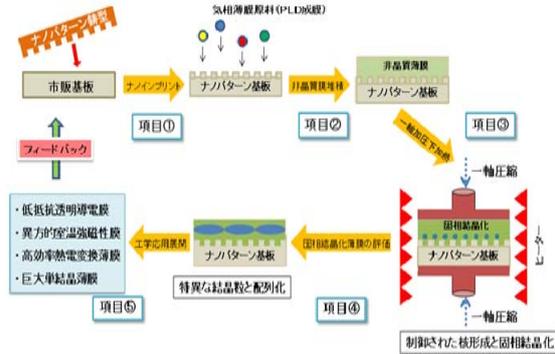


図5 研究項目と手順展開の概略図

(3)次に具体的な研究装置等と手法について述べる。熱処理前の薄膜前駆体の基板上堆積は、図6に示すパルスレーザー蒸着法 (PLD) により作製する。

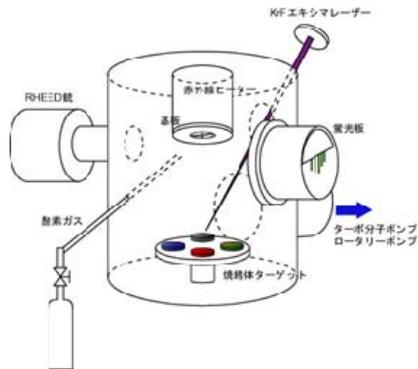


図6 PLD装置の概略図

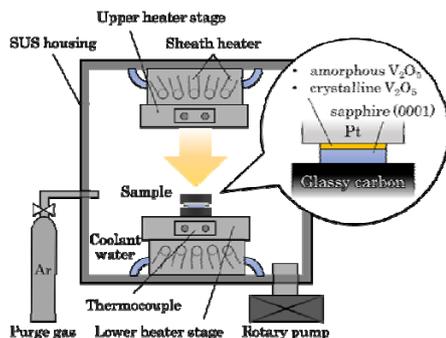


図7 一軸圧縮下加熱用ナノインプリント装置と試料セッティング模式図

非晶質薄膜の固相結晶化においては、図7に示す高温対応ナノインプリント装置を使って、種々の加圧条件 (アニール温度、アニール時間、印加応力) で固相結晶化を行う。

4. 研究成果

(1) 一軸圧縮下におけるガラス基板上非晶質ITO薄膜の固相結晶化

ITOは、酸化インジウム (In_2O_3) に SnO_2 をドーピングした透明導電性酸化物であり透明導電膜電極として表示素子や太陽電池などで広く利用されている。ここではガラス基板上非晶質 ITO 薄膜に対して一軸圧縮下で熱処理をすることで、ITO 薄膜の結晶配向性を調べ、導電特性制御を目指した。基板には、ソーダライム系市販ガラス基板と熱ナノインプリント法によって作製された原子ステップパターンガラス基板を用いた。

SnO_2 を 5 wt% ドーピングした In_2O_3 焼結体をターゲットとした PLD 法 (図6参照) により、室温でガラス基板上に非晶質 ITO 薄膜を堆積した。この薄膜を、Ar (約 20hPa) 中、 250°C 、1 h で、0MPa(non-load), 10MPa, 30MPa, 50 MPa で一軸圧縮下アニールを行った。固相結晶化後の、原子ステップガラス基板上 ITO 薄膜の表面形状を図8に示す。

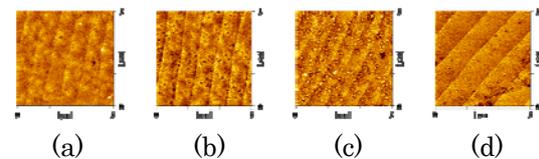


図8 一軸圧力下で熱処理した原子ステップガラス基板上 ITO 薄膜の表面 AFM 像: (a) 0 Pa (non-load)、(b) 10 MPa、(c) 30 MPa、(d) 50 MPa

表面は平坦であり、結晶核もしくは微小な結晶粒が確認できた。各一軸圧力で熱処理した原子ステップガラス基板上 ITO 薄膜の XRD 測定による $2\theta/\theta$ 結果を図9に示す。

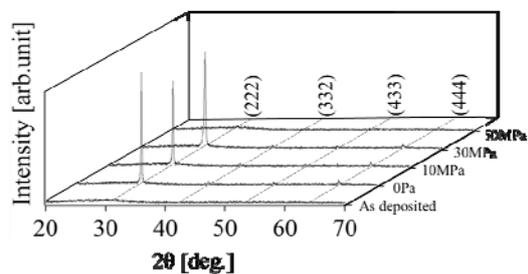


図9 一軸圧力下で熱処理した原子ステップガラス基板上 ITO 薄膜の $2\theta/\theta$ -XRD 結果

30 MPa までは結晶化を示したが、50 MPa において原子ステップガラス基板上では明確な結晶ピークが無くほとんど非晶質であることが確認された。これはガラス基板上の ITO 薄膜の固相結晶化過程では、高い一軸圧縮力によって、固相結晶化のための原子・分子の拡散が抑制されたことを示唆している。

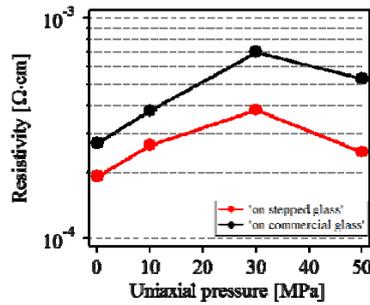


図 10 ITO 薄膜の室温における電気抵抗率の一軸圧力依存性：黒線：市販ガラス基板上、赤線：原子ステップガラス基板上

次に、熱処理した各種ガラス基板上薄膜の電気抵抗率結果を図 10 に示す。 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗率であった。原子ステップガラス基板上の膜の方がより抵抗率が低いのは、表界面が平坦なため電子キャリア散乱が抑制されているためだと考えられる。

また 50 MPa での低い抵抗率は、XRD 結果から結晶量が減少していることにより、粒界散乱が抑制されているためと考えられる。

(2) 一軸圧縮下における sapphire(0001)基板上非晶質 V_2O_5 薄膜の選択的固相結晶化

酸化バナジウムは、V が +2~+5 価までの価数を有する遷移金属であるため、 V_2O_5 (V^{5+})、 VO_2 (V^{4+})、 V_2O_3 (V^{3+})、 VO (V^{2+}) と様々な酸化状態が存在する。また、これら化学量論的組成ばかりでなく、 VnO_{2n-1} ($n=3, 4, 5, 6, 7$) と表す Magneli 相、 VnO_{2n+1} ($n=3, 6$) と表す Wadsley 相といった非化学量論的組成が存在する。⁵⁾ 酸化バナジウムの多くは、金属-絶縁体相転移 (MIT) を有する特徴がある。

次に PLD 法による原子ステップサファイア (0001) 基板上への非晶質 V_2O_5 の成膜のための条件を表 1 に示す。

表 1 非晶質 VO_x 薄膜の PLD 成膜条件

基板	原子ステップ sapphire(0001)
ターゲット	V_2O_5 焼結体 (99.5%)
基板温度	室温 (~20°C)
雰囲気	O_2 : 13 Pa
レーザー条件	~2.0 J/cm ² , 10 Hz, 30 min
ターゲット-基板間距離	50.0 mm
膜厚	~70 nm

非晶質 V_2O_5 /sapphire(0001) に対して、熱ナノインプリント装置を用いて、表 2 のような一軸圧縮下熱処理を行った。

表 2 非晶質 VO_x 薄膜の一軸圧縮熱処理条件

サンプル	非晶質 V_2O_5 /sapphire(0001)
サセプター	グラッシーカーボン
反応防止層	Pt sheet (15 × 15 × 0.1 mm)
保持温度	500°C
保持時間	1 h
雰囲気	Ar: ~20 hPa
残留酸素圧	1.0×10^{-2} Pa
一軸圧力	0(non-load), 1, 10, 30 MPa

各一軸圧力下で熱処理した VO_x 薄膜の $2\theta/\omega$ -XRD 測定結果を図 11 に示す。

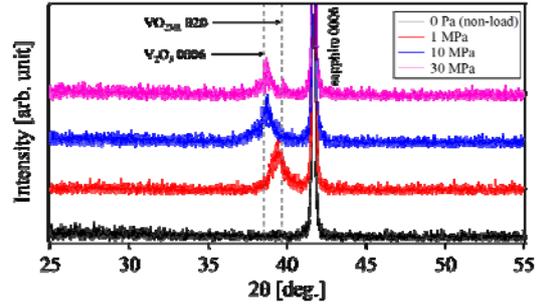


図 11 各一軸圧力下加熱で得られた VO_x /sapphire(0001) の XRD $2\theta/\omega$ 測定結果

図 11 より、1 MPa では VO_2 (010) Magneli-I 相、10~30 MPa では V_2O_3 (0001) が基板面直方向に配向していることがわかった。また高速電子線回折 (RHEED) の結果と合わせると、これらはエピタキシャル成長していることが示唆された。そこで、基板面内対称性を評価するために ϕ -scan 測定を行った。図 12 に示す 1MPa での固相結晶化 VO_2 膜の結果では、面内に 6 回対称性が見られ、3-domain のエピタキシャル成長が確認された。また基板方位関係から、図 13 に示す方位関係でエピタキシャル成長していると考えられる

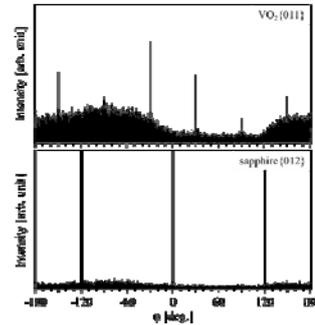


図 12 sapphire 基板 {102} と薄膜の VO_2 {011} に対する ϕ -scan の結果

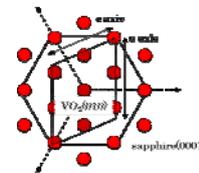


図 13 面直方向から見た sapphire(0001) 基板と VO_2 薄膜の方位関係

一方、10~30 MPa での固相結晶化 V_2O_3 (0001) 膜の ϕ -scan 結果においては、6 回対称性が見られており、基板上に 2-domain でエピタキシャル成長していることがわかった。

(3) 一軸圧縮下選択的固相結晶化 VO_x エピタキシャル膜の特性と生成相の可逆性
各条件下で得られた VO_x /sapphire(0001) の UV-Vis 測定結果を図 14 に示す。

次に、図 15 に温度-電気抵抗率測定の結果を示す。1 MPa で得られた VO_2 薄膜は絶縁膜

であった。10–30 MPa で得られた V_2O_3 薄膜は 150K 付近でヒステリシスのある急激な抵抗変化 (MIT 転移) を示した。

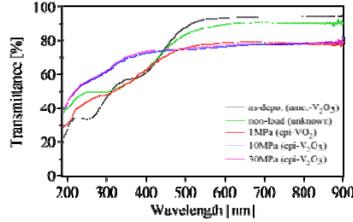


図 14 各一軸圧力下 VO_x エピ膜の光吸収特性

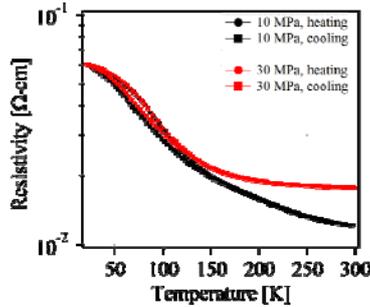


図 15 V_2O_3 エピ膜の温度-抵抗率結果

一方、表 3 には固相結晶化前の種々の出発薄膜に対して、各一軸圧縮応力下で得られた VO_x 膜の相をまとめた。

表 3 種々の出発薄膜と一軸圧縮力下での固相結晶化により生成した VO_x 相のまとめ

precursor	pressure	1 MPa	10 MPa	30 MPa
Amorphous V_2O_5		(010)-epi. VO_2	(0001)-epi. V_2O_3	(0001)-epi. V_2O_3
(001)oriented V_2O_5		(001)-ori. V_6O_{13} (001)-ori. VO_2 (B)	(001)-ori. VO_2 (B)	(001)-ori. VO_2 (B)
(010)epitaxial VO_2			(0001)-epi. V_2O_3	
(0001)epitaxial V_2O_3		(010)-epi. VO_2		

表 3 の一軸圧縮下での選択的な相生成はトポタキシーによって説明できる。(トポタキシーとは、母相と新相の結晶学的方位が変化しないで化学状態が変異する過程)。図 16 に示すように、本プロセスでは層状 V_2O_5 に対して層の垂直上下方向から、圧力印加していることから、一軸圧縮下の熱処理により、酸素が層内(面内)方向へと拡散・還元する構造変化機構が示唆される。

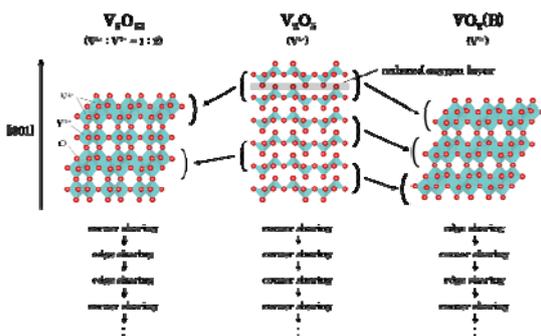


図 16 還元過程における層状 V_2O_5 から V_6O_{13} または VO_2 へのトポタキシー的構造変化

<引用文献>

- ① M. Yoshimoto, Appl. Phys. A, 121 (2015) p.321
- ② Y. Akita, Y. Kato, M. Hosaka, Y. Ono, S. Suzuki, A. Nakajima, M. Yoshimoto, Mater. Sci. Eng. B 161, (2009) p.151.
- ③ Y. Akita, Y. Sugimoto, K. Kobayashi, T. Suzuki, H. Oi, M. Mita and M. Yoshimoto, J. Laser Micro/Nanoengineering, 4 (2009) p.202.
- ④ S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, Science 272, 85 (1996) K. Kosuge, J. Phys. Chem. Solid, 28 (1967) p.1613.
- ⑤ N. Bahlawane, et al., Chem. Vap. Deposition, 20 (2014) p.299.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① G. Tan, K. Shimada, Y. Nozawa, S. Kaneko, T. Urakami, K. Koyama, M. Komura, A. Matsuda and M. Yoshimoto, “Atomic step-and-terrace surface of polyimide sheet for advanced polymer substrate engineering”, Nanotechnology, 査読有(2016) in press.
- ② G.Tan, Y. Nozawa, T. Funabasama, K. Koyama, M. Mita, S. Kaneko, M. Komura, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, “Atomic-scale Thermal Behavior of Nano-imprinted 0.3-nm-High Step Patterns on PMMA Polymer Sheets”, Polymer Journal, 査読有, Vol.48 (2016) pp.225–227. DOI: 10.1038/pj.2015.99
- ③ R. Yamauchi, Y. Hamasaki, T. Shibuya, A. Saito, N. Tsuchimine, K. Koyama, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, “Layer matching epitaxy of NiO thin films on atomically stepped sapphire (0001) substrates”, Scientific Reports, 査読有, Vol.5 (2015) pp.14385–14394. DOI: 10.1038/srep14385
- ④ M. Yoshimoto, “Subnano-scale nanoimprint fabrication of atomically stepped glassy substrates of silicate glass and acryl polymer”, Applied Physics A, 査読有, Vol.121 (2015) pp.321–326. DOI: 10.1007/s00339-015-9247-4
- ⑤ G. Tan, N. Inoue, T. Funabasama, M. Mita, N. Okuda, J. Mori, K. Koyama, S. Kaneko, M. Nakagawa, A. Matsuda and M. Yoshimoto, “Formation of 0.3-nm-High Stepped Polymer Surface by Thermal Nanoimprinting”, Appl. Phys. Exp. (APEX), 査読有, Vol.7 [5] (2014) pp.055202(1)–(3). DOI:10.7567/APEX.7.055202
- ⑥ M. Yoshimoto, R. Yamauchi, D. Shojiri,

- G. Tan, S. Kaneko and A. Matsuda, "Room-temperature synthesis of epitaxial oxide thin films for development of nonequilibrium structure and novel electronic functionalization", J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, Vol.121 (2013) pp.1-9. DOI:10.2109/jcersj2.121.1
- ⑦ S. Kaneko, T. Ito, C. Kato, S. Tanaka, Y. Ono, T. Yodo, H. Nakata, A. Matsuno, T. Nire, A. Matsuda and M. Yoshimoto, "Functional surface on periodical nanostructure self-organised by laser scanning with scanning speed of 300 m/min", Optics and Lasers in Eng., 査読有, 51 (2013) p.294-298. DOI:10.1016/j.optlaseng.2012.09.011
- [学会発表] (計 28 件)
- ① 応用物理学会 2016 年春季年会 (3/19~3/22, 東京工業大学), 「一軸加圧下熱処理による非晶質酸化モリブデン薄膜の固相結晶化」, 難波 諒太郎, 野沢 靖久, 譚 ゴオン, 土嶺信男, 金子 智, 松田 晃史, 吉本 護
- ② 日本セラミックス協会 2016 年春季年会 (2016/3/14 - 3/16, 早稲田大学), 「一軸加圧下の熱処理による VO_x 薄膜の相選択的エピタキシーと導電特性」, 松田 晃史, 野沢靖久, 吉本護, 金子智
- ③ 応用物理学会 秋季年会 (2015/9/13~9/16, 名古屋国際会議場), 「一軸加圧熱処理による非晶質 VO_x 薄膜の相選択的固相結晶化と配向制御」, 野沢 靖久, 譚 ゴオン, 金子 智, 松田 晃史, 吉本 護
- ④ 日本セラミックス協会 2015 年秋季年会 (2015/9/16 - 9/18, 富山大学), 「一軸加圧下の熱処理による非晶質 VO_x 薄膜の相選択的エピタキシャル結晶化」, 松田晃史, 野沢靖久, 吉本護, 金子智
- ⑤ 57th Electronic Materials Conference (EMC) (2015/6/24 - 6/26, at The Ohio State University in Columbus, Ohio, USA), "Nanoimprint fabrication of atomic step-and-terrace structured polymer sheets towards developing the novel flexible substrates", G. Tan, Y. Nozawa, T. Funabasama, S. Kaneko, A. Matsuda and M. Yoshimoto
- ⑥ Materials Research Society (MRS: 米国材料学会) Fall Meeting (2014/11/30~12/5, USA/Boston), "Formation of 0.3 nm-High Atomically Stepped Polymer Sheets Applicable to Nanotemplate Substrates for Self-Assembly", G. Tan, T. Funabasama, Y. Nozawa, S. Kaneko, A. Matsuda, M. Yoshimoto
- ⑦ The 8th International Conference on

- the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-8) (2014/6/25~6/27 Yokohama), "Single-nano Surface Patterning of Glassy Materials by Nanoimprint Technique", T. Funabasama, G. Tan, H. Oi, M. Mita, S. Kaneko, A. Matsuda, and M. Yoshimoto
- ⑧ 13th Intl Conf. on Nanoimprint and Nanoprint Tech. (2014/10/23, Kyoto), "Nanoimprint Fabrication and Application of Subnano-Scale Surface-Patterned Glassy Substrates", G. Tan, Y. Nozawa, T. Funabasama, S. Kaneko, A. Matsuda and M. Yoshimoto
- ⑨ 応用物理学会秋季年会 (2014/9/17, 北大、札幌), 「熱ナノインプリント法によるガラス基板表面のシングルナノパターンニングと薄膜成長制御」, 野沢靖久, 譚 ゴオン, 船迫友之, 金子智, 松田晃史, 吉本護
- ⑩ 応用物理学会秋季年会 (2014/9/17, 北大、札幌) 「ECR-MBE 法で作製したグラフェン単層膜付/SiO₂/Si (001) 基板上 GaN 薄膜 (t~250nm) 成長におけるグラフェン単層膜の影響 (II)」 淀徳男, 楊楠, 石川智暁, 金子智, 塩尻大士, 松田晃史, 吉本護
- ⑪ The 8th Int'l Conf. on the Sci. and Tech. for Advanced Ceramics (2014/6/25, Yokohama), "Single-nano Surface Patterning of Glassy Materials by Nanoimprint Technique", T. Funabasama, G. Tan, H. Oi, M. Mita, S. Kaneko, A. Matsuda, and M. Yoshimoto

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.yoshimoto.iem.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 護 (YOSHIMOTO, Mamoru)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号: 20174998

(2) 研究分担者

淀 徳男 (YODO, Tokuo)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号: 70288752

(3) 連携研究者

松田 晃史 (MATSUDA, Akifumi)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師

研究者番号: 80621698