

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04252

研究課題名（和文）構造相転移を電圧で制御する新規高機能マイクロアクチュエータの開発

研究課題名（英文）Development of a new high-performance microactuator with a structural phase transition controlled by voltage

研究代表者

横山 春喜（Yokoyama, Haruki）

鈴鹿工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：20583701

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではマグネトロンスパッタ法を用いて酸化バナジウム薄膜の作製を行い、熱処理による高品質化を行う。X線回折から作製した直後の薄膜はアモルファスまたは微結晶であることが分かった。熱処理は結晶化を促進する効果があり、400℃以上で熱処理を行うことによりV<sub>02</sub>とV<sub>205</sub>が形成することが分かった。また、抵抗比の温度変化評価から、400℃以上の熱処理を行った試料では、相転移が原因と思われる急激な抵抗率比の変化が65℃から75℃にかけて観測された。さらに、400℃以上で熱処理を行うことにより、バンドギャップの値がV<sub>02</sub>のバンドのバンドギャップの値に非常に近くなることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、マグネトロンスパッタ法を用いて作製した酸化バナジウム薄膜の高品質化を行うための最適な熱処理条件を把握することができた。本研究の実施期間とコロナ禍が重なったため、研究計画に大幅な遅れが生じたが、今後も研究を継続し、高品質の金属/V<sub>02</sub>薄膜/金属の積層構造作製技術、プロセス技術を構築し、V<sub>02</sub>の構造相転移を利用した電圧で駆動する新しい高機能マイクロアクチュエータを実現する。電圧制御で駆動するV<sub>02</sub>薄膜を利用したマイクロアクチュエータが実現すれば世界初の報告になり、マイクロロボティクスやバイオミメティクス分野へ大きな影響を与えると思われる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we fabricate a vanadium oxide thin films using magnetron sputtering and improve their quality by heat treatment. X-ray diffraction reveals that the as-deposited thin film is amorphous or microcrystalline. It is found that heat treatment has the effect of promoting crystallization, and that V<sub>02</sub> and V<sub>205</sub> are formed by heat treatment at 400℃ or higher. From the evaluation of temperature change in resistance ratio in samples heat-treated at 400℃ or higher, a rapid change in resistivity ratio which is thought to be caused by phase transition is observed from 65℃ to 75℃. Furthermore, the bandgap becomes very close to that of the band of V<sub>02</sub> by heat treatment at 400℃ or higher.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：マイクロアクチュエータ 構造相転移 二酸化バナジウム

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) は絶縁物から金属に  $67^\circ\text{C}$  付近で相転移する物質として知られている。 $\text{VO}_2$  薄膜の作製には、電子ビーム蒸着法<sup>(1)</sup>、パルスレーザー堆積法<sup>(2)</sup>、スパッタリング法<sup>(3)</sup>等が用いられる。また、ポストアニール (堆積後の熱処理) が相転移の特性を大きく向上することが知られている<sup>(3)</sup>。これは、堆積膜に熱エネルギーを加えることで  $\text{VO}_2$  への結晶化が進むことによる。スパッタリング法を用いて  $\text{VO}_2$  薄膜の作製を行う場合、ターゲットに金属バナジウム (V) を用いることが多い。 $\text{VO}_2$  薄膜はその相転移の特徴を利用して、電気的スイッチング素子<sup>(4)</sup>、光学的スイッチング素子<sup>(5)</sup>、ポロメータ<sup>(6)</sup>、サーモクロミック材料<sup>(7)</sup>等への応用が盛んに研究されている。さらに最近、この相転移を光<sup>(8)</sup>、電圧<sup>(9)</sup>、歪<sup>(10)</sup>で制御することが報告されている。絶縁体から金属への変化は結晶構造が単斜晶から立方晶に構造相転移することにより起きている。この構造相転移を利用して温度、光によって駆動するマイクロアクチュエータを試作した報告があり、その駆動量が、熱膨脹、形状記憶合金、圧電等を利用した従来のマイクロアクチュエータと比較して数倍から一桁以上大きくなることが報告されている<sup>(11)</sup>。

マイクロアクチュエータを温度で制御する場合には、アクチュエータ全体の温度を変化させる必要があり、高速化が望めない。また、光で制御する場合には、光源を別に設ける必要があり小型化が困難になる。一方、高品質な金属/ $\text{VO}_2$  薄膜/金属の積層構造の作製を行い、この構造をベースにマイクロアクチュエータの作製を行った場合には、両電極に電圧を印加することで駆動制御が可能になり、高速化と小型化が可能になる。

## 2. 研究の目的

研究の目的は  $\text{VO}_2$  の構造相転移を利用した電圧で駆動する新しい高機能マイクロアクチュエータを実現することにある。マイクロアクチュエータの作製には、(i)高品質  $\text{VO}_2$  薄膜作製技術、(ii)金属/ $\text{VO}_2$  薄膜/金属の積層構造作製技術、(iii)プロセス技術を構築し、 $\text{VO}_2$  を含む積層構造をマイクロアクチュエータの形状に加工する必要がある。そこで、本研究においては、高品質  $\text{VO}_2$  薄膜作製技術を構築するため、マグネトロンスパッタ法を用いて作製した酸化バナジウム薄膜の膜質に及ぼす熱処理の影響を評価した。

## 3. 研究の方法

マグネトロンスパッタ法を用いて酸化バナジウム薄膜の作製を行った。基板には  $25\text{ mm} \times 75\text{ mm}$  の大きさのライドガラスを用い、ターゲットには金属バナジウムを用いた。組成を精密に制御するため、スパッタはアルゴン希釈の 10% 酸素ガスと 100% の Ar ガスを混合させて行い、アルゴンと酸素の比率が 0.92:0.08 で一定になるようにした。堆積時の圧力は  $1 \times 10^{-3}$  Torr、基板の自転速度は 20 rpm、成膜時間は 60 分間である。さらに、赤外線ランプ加熱装置を用いて、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  の温度で作製した試料を熱処理した。熱処理はアルゴンガス雰囲気中 1.5 Torr の減圧力下で、30 分間行った。

作製した試料の表面状態は走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いて観察し、結晶構造を X 線回折法 (XRD: X-ray Diffraction) で評価した。組成はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometry) を用いて分析した。さらに、相転移について調べるため抵抗の温度変化を測定した。試料表面にインジウムを用いて半径 0.5 mm の円形電極を 2 mm 間隔で作製した後、送風定温恒温器内に入れて、電極間抵抗の温度変化を測定した。また、可視・近赤外分光光度計を用いて試料の透過率を測定し、その結果をもとにバンドギャップの導出を行った。光源には重水素ランプ (紫外部) とタングステンランプ (可視近赤外部) を用いて波長を 300 nm から 2500 nm まで変化させた。

## 4. 研究成果

図 1(a)~(d) に作製した試料表面を 5 万倍で観測した時の SEM 画像を示す (画像中の白いスケールが 200 nm)。熱処理温度  $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  の表面は比較的平坦である。熱処理温度  $400^\circ\text{C}$  では、平坦であった部分に小さな粒状の構造物や凹凸が観測されるようになる。熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  では構造物が  $400^\circ\text{C}$  と比べて大きくなり、表面の凹凸がさらに明瞭に観測されるようになった。熱処理による表面状態の変化は、膜質が変化していることを示している。

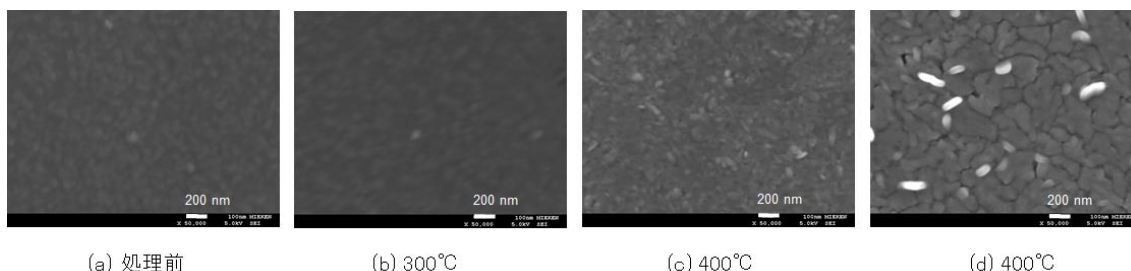


図 1 試料表面の SEM 像

次に、熱処理によりどのような結晶構造の変化が起きているか明らかにするため XRD 測定を行った。図 2 に XRD スペクトルを示す。熱処理前と熱処理温度 300°C の試料では特徴的なピークは観測できなかった。この結果は、これらの膜がアモルファスまたは微結晶であることを示している。熱処理温度 400°C の試料では、28°、29° 付近にピークが観測されるようになり、熱処理温度 500°C では 19°、28°、29°、39° に特徴的なピークが観測された。28°、39° は VO<sub>2</sub> の (011) と (020) のピークと推測できる<sup>(12)</sup>。一方、19° のピークは V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の (001) ピーク、29° は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (241) または VO<sub>2</sub> (B) (002) のピークと考えられる<sup>(13)</sup>。以上の結果から熱処理は結晶化を促進する効果があり、熱処理によって VO<sub>2</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶が形成することが分かった。EDX を用いて膜中の V と O の組成比を調べた結果を図 3 に示す。熱処理前の O/V 比は約 3 であり、熱処理によって O/V 比が減少する傾向が確認できる。しかしながら、熱処理温度 500°C では再び O/V 比は増加している。原因は明らかでないが、熱処理によって、表面の凹凸が増加する傾向があるので、吸着酸素が影響している可能性がある。

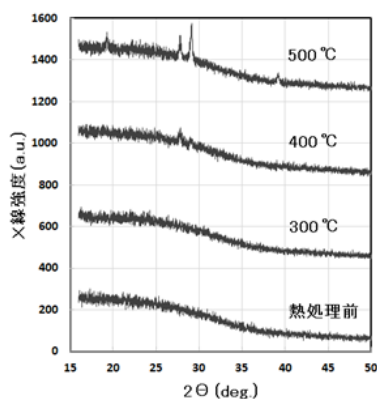


図 2 XRD スペクトル

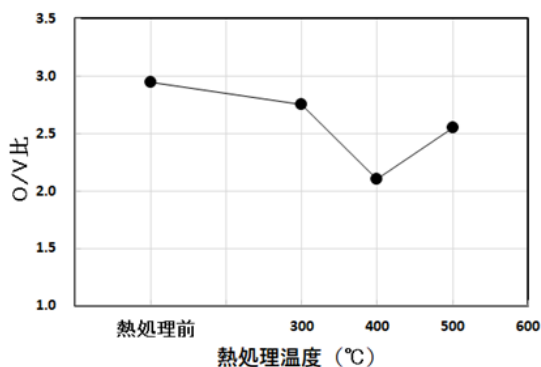


図 3 熱処理温度と O/V 比の関係

作製した薄膜の相転移を抵抗の温度変化により調べた結果を図 4 に示す。送風定温恒温器の温度を 30°C から 110°C まで 5°C 刻みで上げていき、それぞれの温度での抵抗値を測定した。縦軸は規格化した抵抗比で、 $R(T)$  は T°C における抵抗値、 $R(30^\circ\text{C})$  は 30°C における抵抗値である。熱処理前と熱処理温度 300°C の試料では温度上昇とともに、抵抗比は徐々に減少する。一方、熱処理温度 400°C と 500°C の試料では、70°C から 80°C 付近で急激に抵抗比が変化することが分かった。この急激な抵抗比の変化が相転移を示していると考えられる。熱処理温度 400°C と 500°C の試料で相転移の温度に差がみられるが、これは結晶中の VO<sub>2</sub> 成分量が異なるためと考えている。さらに、熱処理温度 500°C の試料について昇温時と降温時の抵抗比の変化を詳細に調べた結果を図 5 に示す。昇温時には急激な抵抗比変化が 70°C から 80°C 付近で観測されたが、降温時には急激な変化が 40°C から 60°C 付近で観測された。また、110°C における抵抗比は 0.13 であり、30°C まで温度を戻すと、抵抗比はほぼ 1 に戻ることが分かった。抵抗比の変化が 1/2 ( $R(T)/R(30^\circ\text{C}) = 0.565$ ) になる温度は昇温時が 74°C、降温時が 51°C で、23°C の温度差があることが分かった。このようなヒステリシスは他の論文でも報告<sup>(4) (12)</sup> されており、構造相転移の特徴と考えられる。

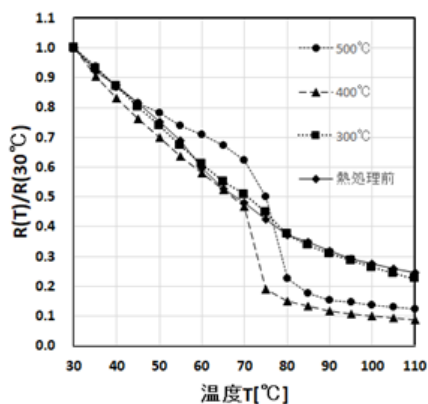


図 4 抵抗比の温度変化 (昇温)

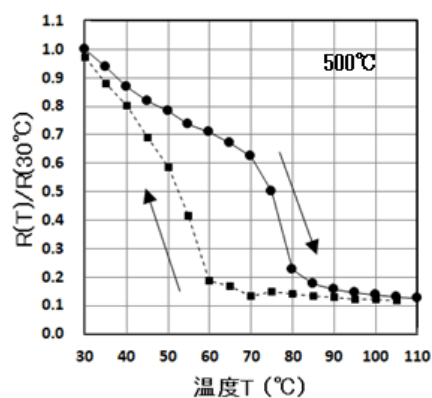


図 5 抵抗比の温度変化 (昇温と降温)

VO<sub>2</sub> は間接遷移型の物質であり、一般に間接遷移型の吸収係数は、

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (1)$$

で表される。図 3 は透過率測定の結果をもとに横軸に光のエネルギー  $h\nu$ 、縦軸に吸収係数  $\alpha$  と  $h\nu$  の積を 1/2 乗した値をプロットしたグラフである。

図 3 の熱処理温度 500°C のグラフにおいて、 $h\nu = 2.5 \sim 2.9 \text{ eV}$  の範囲における直線部分に接

線を引くと  $h\nu \approx 2\text{ eV}$  で接線が横軸と交わった。この値は室温における  $\text{VO}_2$  の  $\pi$  バンドのバンドギャップ<sup>(14)</sup> に対応していると考えられる(図4参照)。

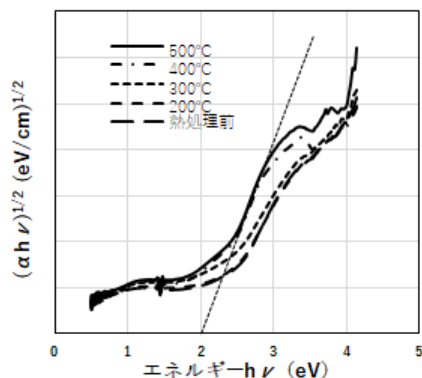


図6  $h\nu$  に対する  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  の変化

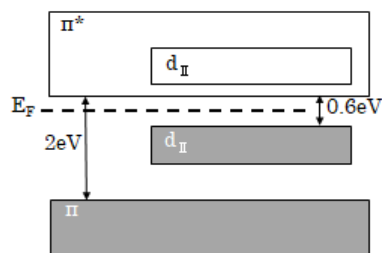


図7 室温における  $\text{VO}_2$  のバンド図

以上のように、マグネトロンスパッタ法で作製した薄膜はアモルファスまたは微結晶であること、熱処理は結晶化を促進する効果があり、 $400^\circ\text{C}$ 以上の熱処理で  $\text{VO}_2$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  が形成することが分かった。また、抵抗率比の温度変化評価から、 $400^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を行った試料では、相転移が原因と思われる急激な抵抗率比の減少が  $65^\circ\text{C}$ から  $75^\circ\text{C}$ にかけて観測された。さらに、 $400^\circ\text{C}$ 以上で熱処理を行うことにより、バンドギャップの値が  $\text{VO}_2$  の  $\pi$  バンドのバンドギャップの値に非常に近くなった。

本研究の実施期間とコロナ禍が重なったため、研究計画に大幅な遅れが生じた。今後も研究を継続し、高品質の金属/ $\text{VO}_2$  薄膜/金属の積層構造作製技術、プロセス技術を構築し、 $\text{VO}_2$  の構造相転移を利用した電圧で駆動する新しい高機能マイクロアクチュエータを実現する。

〈参考文献〉

- (1) Moon-Hee Lee and Myoung-Geun Kim, "RTA and stoichiometry effect on the thermochromism of  $\text{VO}_2$  thin films", Thin Solid Films, Vol. 286, pp.219-222(1996).
- (2) D. H. Kim and H. S. Kwok, "Pulsed laser deposition of  $\text{VO}_2$  thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, pp.3188-3190(1994).
- (3) Sihai Chen, Jianjun Lai, Jun Dai, Hong Ma, Hongchen Wang and Xinjian Yi, "Characterization of nanostructured  $\text{VO}_2$  thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method", Optics Express, Vol. 17, pp.24153-24161(2009).
- (4) Md. Suruz Mian, Kunio Okimura and Joe Sakai, "Self-oscillation up to 9 MHz based on voltage triggered switching in  $\text{VO}_2/\text{TiN}$  point contact junctions", J. Appl. Phys., Vol. 117, 215305(2015).
- (5) F. Bêteille and J. Livage, "Optical switching in  $\text{VO}_2$  thin films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 13, pp.915-921(1998).
- (6) Changhong Chen, Xinjian Yi, Jing Zhang and Bifeng Xiong, "Micromachined uncooled IR bolometer linear array using  $\text{VO}_2$  thin films", Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Vol. 22, pp.53-58(2001).
- (7) 小山博和, 山本昌一, 熊谷丈範, "サーモクロミックフィルムの開発", KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT, Vol.14, pp.108-112(2017).
- (8) A. Cavalleri, Cs. Toth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Raksi, P. Forget and J. C. Kieffer, "Femtosecond structural dynamics in  $\text{VO}_2$  during an ultrafast solid-solid phase transition", Phys. Rev. Lett., Vol. 87, 237401(2001).
- (9) You Zhou, Xiaonan Chen, Changyun Ko, Zheng Yang, Candra Mouli and Shriram Ramanathan, "Voltage-triggered ultrafast phase transition in vanadium dioxide switches", Electron Device Lett., Vol.34, pp.220-222(2013).
- (10) Y. Muraoka and Z. Hiroi, "Metal-insulator transition of  $\text{VO}_2$  thin films grown on  $\text{TiO}_2(001)$  and  $(110)$  substrates", Appl. Phys. Lett., Vol.80, pp.583-585(2002).
- (11) Kai Liu, Chun Cheng, Zhenting Cheng, Kevin Wang, Ramamoorthy Ramesh and Junqiao Wu, "Giant-amplitude, high-work density microactuators with phase transition activated nanolayer bimorphs", Nano Lett., Vol.12, pp.6302-6308(2012).
- (12) Tiegui Lin, Jian Wang, Gang Liu, Langping Wang, Xiaofeng Wang and Yufen Zhang, "Influence of discharge current on phase transition properties of high quality polycrystalline  $\text{VO}_2$  thin film fabricated by HiPIMS", Materials, Vol.10, 633(2017).
- (13) Yuza Shigesato, Mikiko Enomoto and Hidehumi Odaka, "Thermochromic  $\text{VO}_2$  films deposited by RF magnetron sputtering using  $\text{V}_2\text{O}_3$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$  targets", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, pp.6016-6024(2000).
- (14) Meng Jiang, Yamei Li, Shaotang Li, Huaijuan Zhou, Xun Cao, Shanhu Bao, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, and Ping Jin, "Room temperature optical constants and band gap evolution of phase pure M1- $\text{VO}_2$  thin films deposited at different oxygen partial pressures by reactive magnetron sputtering", Journal of Nanomaterials, Article ID 183954 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 伊藤 滉悟, 横山 春喜	4. 巻 43
2. 論文標題 スパッタリング法により作製した酸化バナジウム薄膜の電氣的・光学的特性に及ぼす熱処理効果	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 教育工学論文集	6. 最初と最後の頁 55, 57
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤 滉悟, 上嶋 悠, 介浦村 匠, 横山 春喜
2. 発表標題 スパッタリング法により作製した酸化バナジウム薄膜の電氣的・光学的特性評価
3. 学会等名 第168回教育工学研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------