

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14567

研究課題名（和文）高精度ナノ-マイクロVO₂立体構造支配によるマルチガスセンサ性能の創出研究課題名（英文）Creation of Multi-Gas Sensor Performance by Dominance of High-Precision Nano-Micro VO₂ Three-Dimensional Structure

研究代表者

大坂 藍 (Osaka, Ai)

兵庫県立大学・工学研究科・助教

研究者番号：70868299

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化バナジウム(VO₂)の伝導特性を組み合わせたマルチセンサ機能創出のため、成長下地基板の表面構造、試料の立体構造を系統的に変化させ、相転移特性の変化を評価した。独自表面処理技術によりSi基板の表面粗さをナノオーダーで作り分け、基板表面粗さが大きくなるほどVO₂薄膜の相転移温度が低下する傾向を明らかにした。一方マイクロレベルで試料構造を変化させたVO₂試料では、膜厚が一定の条件下では試料サイズを小さくするほど相転移温度は低下する傾向を明らかにした。これら成果に基づき、相転移温度を任意制御したVO₂試料を集積させることで、高感度マルチセンサ性能に資する物性を機能として抽出する方法論を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強相関金属酸化物の相転移物性は、魅力的であるが、制御が難しいという特徴がある。本研究は物性研究を加工学と融合させることで今まで外乱とされてきた構造因子を人為制御し、強相関金属酸化物の薄膜物性を制御する、いわば薄膜物性を基板に書き込むといった新たな制御手法のコンセプトを実証するものである。機能が書き込まれた基板上で試料サイズを作り分けることでさらに多様な物性制御が実現でき、今までの画一的な物性制御手法では実現不可能であったマルチ機能inモノ材料を実現する。これは多くの機能性酸化物薄膜に共通展開できる技術であり、将来応用としてセンサ、目盛り、人工知能デバイスなど、その波及効果は非常に大きい。

研究成果の概要（英文）：To create multi-sensor functionality by leveraging the conduction properties of vanadium dioxide (VO₂), the surface structure of growth substrates and the three-dimensional structure of VO₂ samples were systematically varied to evaluate changes in phase transition characteristics. Using proprietary surface treatment techniques, the surface roughness of Si substrates was controlled at the nanometer-scale. We clearly demonstrated that the phase transition temperature of VO₂ films decreased as the substrate surface roughness increased. Additionally, by altering the sample structure at the micro-level, we revealed that decline of the sample size resulted in a lower phase transition temperature for VO₂ samples, under constant film thickness conditions. Based on these findings, a methodology to integrate VO₂ samples with controllable phase transition temperatures was demonstrated, aiming to extract functional properties that contribute to high-sensitivity multi-sensor performance.

研究分野：物性物理、精密加工、酸化物エレクトロニクス

キーワード：表面加工 強相関電子系材料 二酸化バナジウム 相転移

1. 研究開始当初の背景

ガスセンサは窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく、疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野でも注目を集めている。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには混合ガスから特定のガスを高感度かつ短時間で検出できるマルチガスセンサとしての性能が求められている。高感度マルチセンシングの実現には、高い抵抗温度係数(TCR)、任意温度でのスイッチング性能を同時に達成するボロメータ材料の選定が重要である。強相関金属酸化物であるVO₂は温度を駆動力として室温近傍で金属絶縁体相転移を示す。相転移に伴う抵抗変化は数桁に及び、相転移温度は290 K~370 Kの広い温度範囲に分布することから、有力候補材料である。しかし、高感度ガスセンサの要求仕様である高いTCR(>10%/K)と転移温度の自在制御は両立できていない。

マルチセンサ機能を実現するためには、VO₂の相転移の機能発現の舞台であるマイクロスケールでの研究が必須である。VO₂に代表される強相関酸化物材料では温度や磁場等の僅かな外部刺激によって金属絶縁体相転移を示し、電気抵抗が~10⁴倍変化する性質を持つ。こうした性質は物質内に~マイクロメートルサイズで存在する電子相を反応単位としており、個々の電子相はそれぞれ、薄膜の結晶性に付随し、僅かに異なる物性を有する。これまで開発の主流である薄膜材料では電子相に対して試料サイズが大きすぎるため、VO₂本来の急峻な相転移特性、すなわち高いTCRを実現出来ていない。一方、VO₂の相転移温度を決めているのは軌道の重なり度合い(=強相関性)を生み出す原子間距離V-Vである。そのため、結晶中に導入されるひずみや欠陥量でVO₂の転移温度は大幅に変調される。しかし薄膜試料では基板の表面性情と格子定数によってひずみ・欠陥量が自動的に決定してしまい、制御は不可能であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は任意の相転移温度分布を持つVO₂立体ナノ構造試料創製によるマルチガスセンサ性能の創出である。具体的には以下2つの課題に取り組んだ。

成長下地基板の表面構造制御によるVO₂薄膜の相転移温度変調手法の確立：VO₂の相転移温度を決定する因子である結晶内ひずみや欠陥量を成長下地である基板表面構造を精密に作り分けることで制御した(図1)。VO₂の転移温度変調手法確立のため、基板表面構造とVO₂薄膜の結晶構造の相関を統計的に評価した。

TCR>10%の高TCR-VO₂マイクロ試料の集積構造の実現：試料サイズをナノ~マイクロオーダーで制御することで複数の相転移特性を持つVO₂試料の集積構造を実現した。

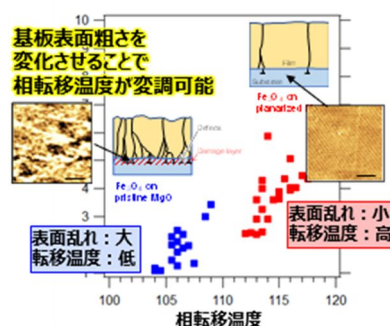


図1. 戦略:表面構造制御による相転移特性の変調を実現する。

3. 研究の方法

本研究では成長下地基板の表面構造を精密に制御するため、一般的な成長下地基板に観察される粗さや欠陥等の表面構造の乱れを独自開発した化学研磨法(Catalyst-referred etching; CARE)を基盤とした表面処理によって取り除いたSi基板を作製した。その後、プラズマCVM(Cheical Vapor Machining)法を用いることで、ナノメートルオーダーの任意粗さを付与した領域を作製した。表面構造を作り分けたSi基板に対し、パルスレーザーパルス堆積法により成長速度・酸素注入量等を制御して成長モードを規定したVO₂成長を行い、薄膜の相転移特性を評価した。さらに、VO₂薄膜から立体構造サイズを規定したマイクロ構造試料を作製し、そのサイズを系統的に変化させて相転移特性を評価することで試料サイズが物性に与える影響を定量的に評価した。

4. 研究成果

図2にCARE加工前後の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)像を示す。表面粗さは加工前後でそれぞれ0.7 nm rms, 0.03 nm rmsであり、原子単位で平滑な表面が実現されたことがわかる。また図3にはプラズマCVM処理後の表面を示す。加工条件を2種類(PCVM、PCVM)用意し付与する粗さを作り分けた。どちらの加工条件でもモザイク状の粗さ構造が付与されており、表面粗さは(a)、(b)でそれぞれ46 nm rms, 65 nm rmsであった。

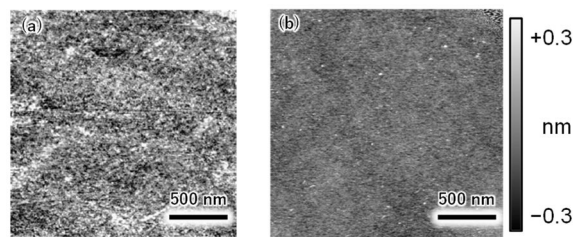


図2. Si(100)表面のAFM像。(a)CARE加工前、(b)CARE加工後。

CARE 加工後、PCVM、PCVM の 3 種類の異なる表面構造を持つ Si 基板に対しパルスレーザー堆積法(ArF, $\lambda=193$ nm)で基板温度を 460°C 、酸素分圧 1.0 Pa で膜厚 45 nm の VO_2 薄膜を成長させ、相転移特性を評価した。Si 基板の表面粗さと VO_2 薄膜の相転移温度の相関を図 4 に示す。基板表面粗さが大きくなるにしたがって相転移温度が下がる傾向が確認できた。同様の実験を VO_2 の膜厚を 15 nm、Si 基板の表面粗さを 0.11 nm、 5.4 nm、 8.6 nm rms の 3 種類で行ったが、この場合も図 4 同様、基板表面粗さが大きくなるにしたがって相転移温度が下がる傾向が確認できた。

$\text{VO}_2/\text{CARE-Si}$ 、 $\text{VO}_2/\text{PCVM-Si}$ の X 線回折パターンを図 5 に示す。今回作製した VO_2 薄膜は主に $[110]$ 、 $[100]$ に配向していた。 $\text{VO}_2/\text{PCVM-Si}$ に比べて $\text{VO}_2/\text{CARE-Si}$ では $\text{VO}_2(011)$ のピークが広角側にシフトしていたことから、粗さを付与することで $[110]$ 方向への圧縮が緩和されたことがわかった。また、 $[100]$ 方向についてはピークシフトはほとんど観察されなかった。これは、結晶構造に乱れが無い、つまり、Si 基板の表面粗さが小さいほど基板から薄膜への拘束条件が厳しくなり、挿入される引張応力が大きくなった結果であると考えられる。 VO_2 の相転移は主に結晶中の $[001]$ 方向の V 原子ペアの配置変化に由来して生じ、この方向に引張応力がかかると相転移温度は高くなり、圧縮応力がかかると相転移温度は低下する。 $[100]$ 方向への変位が拘束された状態で $[110]$ 方向への圧縮が緩和された結果、 $[001]$ 方向の引張応力が緩和され、相転移温度が低下したと考察できる。つまり、基板表面処理によって任意の粗さ構造を付与することで薄膜内歪みが制御でき、任意の転移温度を有する VO_2 薄膜が設計できるということを明らかにした。以上得られた結果から、基板の表面状態は VO_2 の相転移特性を決定づける主要因の 1 つといえる。本結果は従来同一基板内では作り分けが困難であった相転移温度を下地基板の表面加工によって制御可能であることを明示しており、薄膜物性を基板に書き込むといった新たな制御手法のコンセプトを実証するものである。

図 6 には $\text{TiO}_2(001)$ 基板上に成長させた VO_2 薄膜から膜厚 (t)、サイズ(試料幅: w)をそれぞれ $20\sim 25$ nm、 $200\sim 1000$ nm の間で変化させ、電極間ギャップを $2\ \mu\text{m}$ として作製した立体試料の相転移特性を示す。いずれの試料も急峻なステップ状の抵抗変化を示し、 10% 以上の高い TCR 値を示した。これは、試料サイズが VO_2/TiO_2 の電子相ドメイン相当であることを示唆している。さらに統計的に試料サイズを変化させて相転移特性を評価した結果、膜厚が一定の条件下では試料サイズを小さくするほど相転移温度は低下する傾向が観察された。相転移温度の低下は VO_2 の $[001]$ 方向への圧縮に起因すると考えられ、言い換えると $[100]$ 軸方向への引っ張り、つまり、 $\text{VO}_2(001)/\text{TiO}_2(001)$ 試料では面内方向への引っ張りが生じていると考えられる。 $\text{VO}_2(a=0.455\ \text{nm})$ と $\text{TiO}_2(a=0.459\ \text{nm})$ では TiO_2 の方が格子定数が大きいので VO_2 は基本的に基板からの拘束を受けて引っ張られた状態で成長する成長モードが存在する。一方で、引っ張りによるエネルギーを緩和するために結晶欠陥を生成する成長モードが存在する[Glas F., *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 121302]と考えられる。この 2 つの成長モードを規定するのは試料の立体構造であり、膜厚一定の場合、試料の面内方向のサイズに依存して成長モードは変化する。この系では面内試料サイズが小さくなるほど許容できるエネルギー値が大きくなり、欠陥を生成せずに引っ張られた状態で結晶が成長する。つまり、試料サイズが小さいほど試料面内方向、 $\text{VO}_2[100]$ 方向への引っ張りが大きくなるため、相転移温度が低下したと考察した。これは本研究で得られた実験結果を理論的にサポートするものであり、また、本結果は試料内歪み量が試料サイズという構造因子で制御可能であることを実証している。

以上得られた結果から、基板の表面状態、及び試料の立体構造が VO_2 の相転移特性を決定づける制御因子であることを明らかにした。これら成果を組み合わせることで任意点で転移する VO_2 試料を高度に集積させたチップ基板が作製でき、高感度マルチセンサ性能に資する物性を機能として抽出する方法論が確立できた。

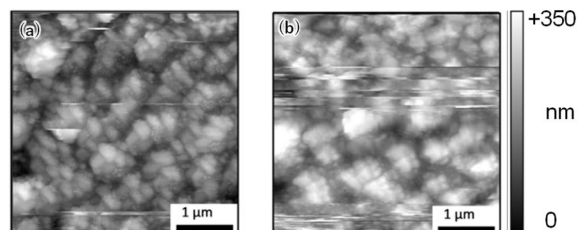


図 3. PCVM 加工後の Si(100)表面の AFM 観察像。(a)PCVM、(b)PCVM。

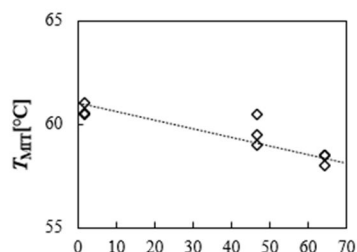


図 4. VO_2/Si における基板表面粗さと相転移温度の相関

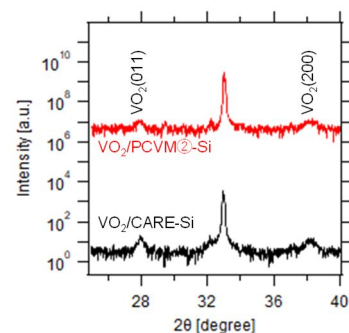


図 5. $\text{VO}_2/\text{CARE-Si}$ 、 $\text{VO}_2/\text{PCVM-Si}$ の X 線回折パ

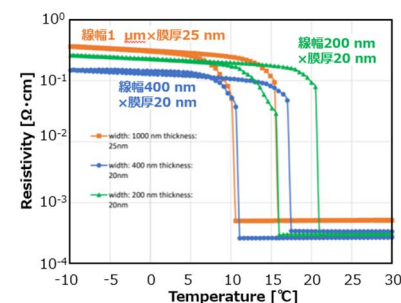


図 6. 試料サイズを変化させた VO_2/TiO_2 の相転移特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 大坂藍, 永井正也, 玄地真悟, 任慧, 田中秀和, 服部梓 |
| 2. 発表標題 Si基板上のVO ₂ マイクロチャネルにおける金属相の不均一分布が導く非線形THz電場増強 |
| 3. 学会等名 第8回材料WEEK「材料シンポジウムワークショップ」 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 A. I. Osaka, D. Toh, K. Itagaki, H. Yamasaki, Y. Morikawa, A. N. Hattori and K. Yamauchi |
| 2. 発表標題 First-principles calculations for the etching mechanism of function materials in pure water assisted by Pt catalyst |
| 3. 学会等名 18th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 S. S. MANE, A. N. HATTORI, A. I. OSAKA, H. TANAKA |
| 2. 発表標題 Metal-insulator transition property modulation of strongly correlated VO ₂ by strain gradient |
| 3. 学会等名 The 26th SANKEN International Symposium |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 A. I. Osaka, D. Toh, K. Kayao, K. Itagaki, H. Yamasaki, Y. Morikawa, K. Yamauchi, Y. Sano |
| 2. 発表標題 First-principles calculations for the etching of Si in pure water assisted due to the catalysis of Pt. |
| 3. 学会等名 International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics 2023 (ICNAAM 2023) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大坂 藍, Liliang N. Pamsi, 服部 賢, 郭 方准, 田中秀和, 服部 梓 |
| 2. 発表標題 VO2マイクロチャンネルで顕在化した結晶配向に依存した特異な相転移特性 |
| 3. 学会等名 第9回材料WEEK「材料シンポジウムワークショップ」 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 服部梓, 永井正也, 大坂藍, 玄地真悟, 任慧, 田中秀和 |
| 2. 発表標題 高強度THz波によるVO ₂ 金属ナノ不均一構造での非線形電場増強 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮下寛規, Sharad Sunil Mane, 大坂藍, 服部梓, 中嶋誠二, 藤沢浩訓 |
| 2. 発表標題 基板の表面粗さ制御によるVO ₂ 薄膜の相転移温度の変調 |
| 3. 学会等名 第85回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ai I. Osaka*, Masaya Nagai, Hui Ren, Shingo Genchi, Boyuan Yu, Hidekazu Tanaka, and Azusa N. Hattori |
| 2. 発表標題 Nonlinear Electric Field Enhancement in the THz Range by Self-organized Metal Networks through Phase Transition of the VO ₂ . |
| 3. 学会等名 2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2024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 |
|---------|---------|
|---------|---------|