

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600074

研究課題名(和文)機能性酸化物ナノ電気機械素子の作製と環境適応型超高感度センサ応用

研究課題名(英文)Construction of functional Oxide NEMS for environment adaptive sensor application.

研究代表者

田中 秀和 (Tanaka, Hidekazu)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：80294130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザーデポジション法とフォト/ナノインプリントリソグラフィーを融合し、VO₂マイクロ/ナノリースタANDING構造体の作製に成功した。サイズは幅5 μ m, 1 μ m, 400nmである。作製したフリースタANDING構造は、340K近傍にて薄膜とほぼ同等の3桁程度の抵抗変化を示し、基板に固定されたデバイスに比べて、2桁以上も小さな電力で金属-絶縁体相転移させることに成功した。幅400nmのデバイスにおいては、ナノ電子相ドメインのナノ構造への補足に起因する、さらに急峻な抵抗変化を確認した。今後の機能性酸化物NEMS分野の展開の基礎を示すことが出来たと判断される。

研究成果の概要(英文)：We investigated voltage bias-driven electronic phase switching from insulating to metallic states in the VO₂ thin films having freestanding structures (FSS) and non-freestanding structures (N-FSS), whose size is 5 μ m, 1 μ m, 400nm, respectively. By measuring the electrical power during switching under different thermal conditions, we found that the thermal coupling of the freestanding structures determined the spatial temperature distribution on the device and strongly affected the efficiency of the insulator-metal switching induced by the Joule effect. The power required for switching in the FSS was two orders lower than that for the N-FSS. This indicates that an appropriate design of the thermal flow is a fundamental issue for developing efficient switching and memristive devices.

研究分野：機能性酸化物エレクトロニクス

キーワード：MEMS 先端機能デバイス セラミックス 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

機能性酸化物は、その強い電子相関により圧力、熱、磁場、電場、光等の様々な外場に対して巨大性応答を示す次世代エレクトロニクスを担うキーマテリアルである。これらの物性を制御する方法として、格子定数が異なる基板の上にエピタキシャル極薄膜を形成し格子歪みを誘起することにより、金属-絶縁体転相転移温度をはじめとする物性を自由に制御する研究が盛んにおこなわれている。(La,Ba)MnO₃、VO₂ などでは歪薄膜を形成することにより転移温度をチューニングし、室温付近で非常に巨大な温度に対する抵抗変化が設計される。このような歪誘起特性を用いた赤外線センサ (ボロメータ) 素子作製により安全安心社会への寄与が期待されている。しかし応用展開する上で非常に重要な、発現した優れた機能物性を動的に制御する研究はこれまでなされていない。

2. 研究の目的

金属-絶縁体相転移 (MIT) に伴う 4 桁にも及ぶ電気伝導特性変化を室温付近で示す二酸化バナジウム (VO₂) は赤外線センサの有力な材料である。この物質を対象とし機能性酸化物 NEMS(Nano Electrical Mechanical System)作製技術を確認する。強相関電子系酸化物の一つである VO₂ は、様々な外場による MIT 制御が試みられており、その一つに 2 端子素子に電流を加えジュール熱効果によって MIT 制御を行う方法がある。フリースタANDING構造のマイクロヒーターは周りが空気で断熱されていることから低消費電力で高温に発熱できることが知られており、NEMS 技術の VO₂ フリースタANDING構造への適用は、電力-熱変換の高効率化による超低電力での MIT 制御が可能であると期待できる。さらにゲート電極を付与したフリースタANDING立体可動構造により、電圧で動的に VO₂ 層に機械的歪を誘起し、任意の温度において最高性能を発揮できる環境状態適応型超高感度センサ素子の創出を目指す。

3. 研究の方法

●パルスレーザー蒸着法によるエピタキシャル薄膜作製とフォトリソグラフィ- m ナノインプリントリソグラフィ-、犠牲層酸化物エッチング技術により、機能性酸化物 NEMS 構造を作成する。

●酸化物基板における異方性エッチングについて、これまで報告例はない。本研究では、酸化物薄膜の基板として広く用いられている MgO 基板の結晶異方性エッチングを試みる。静電引力による歪誘起電極層を併せ持つ、VO₂ フリースタANDING可動ナノ構造 (VO₂-NEMS) を作製する。

●NEMS 技術を VO₂ フリースタANDING構造作製に適用し、電力-熱変換の高効率化による超低電力での MIT 制御をデモンストレーションする。

●静電引力によりフリースタANDING立体可動構造体を曲げ、動的な歪を VO₂ 層に誘起し、リアルタイム電界印加による動的歪量-金属・絶縁体相転移温度の変調効果の相関を明らかにし、最高センサ感度発現温度がチューニング可能な、温度・赤外線センサ素子の動作デモンストレーションを行う

4. 研究成果

パルスレーザーデポジション法により MgO(001)基板上にバッファー層となる TiO₂、及び VO₂ を各々 20nm、200nm 蒸着させた。その後、フォトリソグラフィ-とリアクティブイオンエッチングでパターンを作製しレジストを除去し、リン酸による MgO 犠牲層エッチングによりフリースタANDING構造を作製した。エッチング途中では図 1(a)のような形状を示し、さらにエッチングを進めると図 1(b)のマイクロスケールフリースタANDING構造体(長さ 20μm、幅 5μm)の作製に成功した。

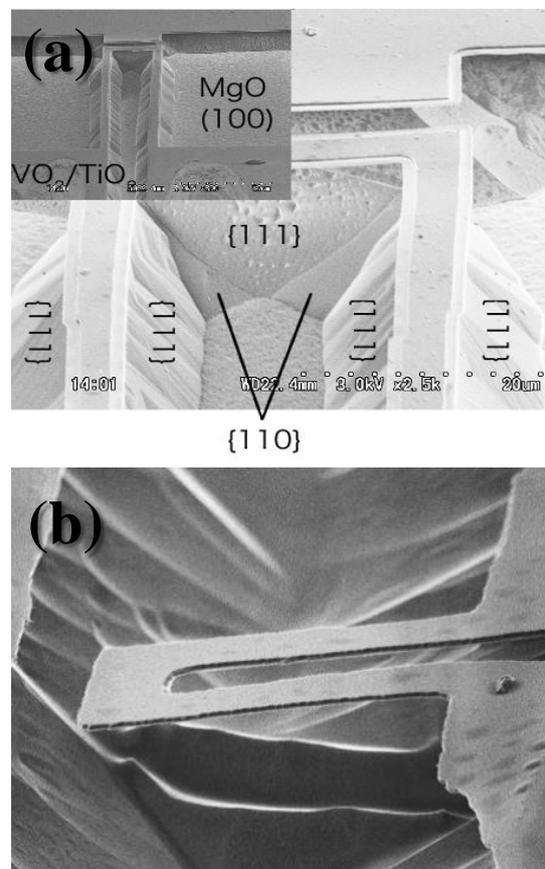


図 1 (a) エッチング途中の VO₂ マイクロ構造体の SEM 像, (b)エッチング後の VO₂ フリースタANDING構造の SEM 像

作製したフリースタANDING構造の電気伝導特性は、単結晶試料と同様、340K 付近で 3 桁以上抵抗変化する金属-絶縁体相転移を示し、このデバイスに電圧印加を行ったところ薄膜デバイスに比べて 2 桁以上も小さな電力で金属-絶縁体相転移させることに成功し、熱流シミュレーションでの結果と良い一

致を示した。(図2)

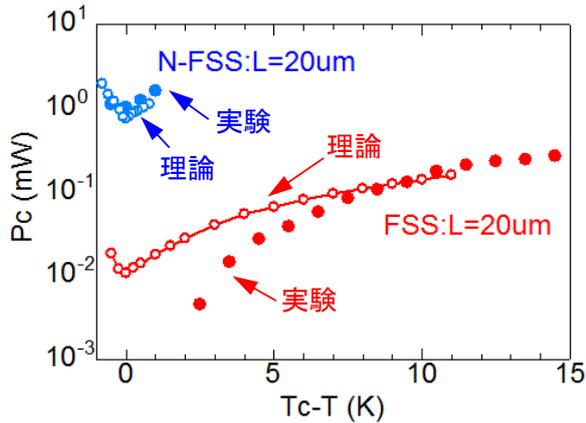


図2 電流誘起絶縁体-金属相転移に必要な電力の温度依存性。FSS(マイクロ VO₂ フリースタANDING構造、N-FSS (基板固定マイクロ構造))

次に MgO 基板の異方性エッチングの評価を行った。MgO(100)基板のエッチング途中の SEM 像である図1(a)において異方性エッチングに起因する形状を観察した。MgO(100)基板のエッチングは法線に対し角度 35.3 度で(111)面、45 度で(110)面が現れる In-plane エッチングが進むことが理論的に知られており、実際に図 1(a)から計算によって(110),(111)面が現れていることが確認できた。さらに詳しくエッチング特性を調べるため、代表的な面方位である(100)、(110)、(111) MgO 基板を用いてリン酸 8.5%水溶液によるエッチングを行い、MgO 単結晶面について、(110)>(100)>>(111)というエッチングレートの関係を得た。共有結合性の Si 基板では、定性的に表面のダングリングボンド数が多い面のエッチング速度が早い、イオン結合性結晶である MgO のエッチング速度は、ダングリングボンド数のみでは説明がつかず、極性面の存在を考慮する必要があると考えられる。

フォトリソグラフィーを利用したマイクロ素子(MEMS)からナノ素子(NEMS)へと展開するため、一層に高精細リソグラフィーが可能なナノインプリントリソグラフィーへと構造形成法を変更し VO₂ フリースタANDING構造の創製を行った。フォトリソグラフィーとナノインプリントリソグラフィーで用いるレジストの違いから、ナノインプリントリソグラフィーで加工する薄膜は TiO₂ バッファ層を含め非常に薄い(~10nm)が求められる。この要請に対応する為、従来の MgO(100)単結晶基板上でなく、MgO(110)単結晶基板上に作成することで 3nm 膜厚 TiO₂ バッファ層上に 7nm 膜厚程度の VO₂ 極薄薄膜においても良好な金属-絶縁体転移を得ることに成功した。この知見を基に、パルスレーザーデポジション法により作製した VO₂ /TiO₂(buffer) on MgO(110)薄膜において、ナノインプリントリソグラフィーとリアクティ

ブイオンエッチングによりパターンを作製した後、リン酸による MgO 犠牲層エッチングを行うことで、線幅 400nm, 及び 1000 nm の VO₂ フリースタANDING構造の作製に成功した(図3 (a), (b))。作製したフリースタANDING構造の電気伝導特性は、340K 近傍にて薄膜とほぼ同等の3桁程度の抵抗変化を示し、1000nm 幅の細線において単ドメインの構造相転移に伴うステップ状の抵抗変化が起こり、400nm においては、VO₂ のナノ電子相ドメインのナノ構造への補足に起因する、さらに急峻な抵抗変化を確認した(図3(c))。

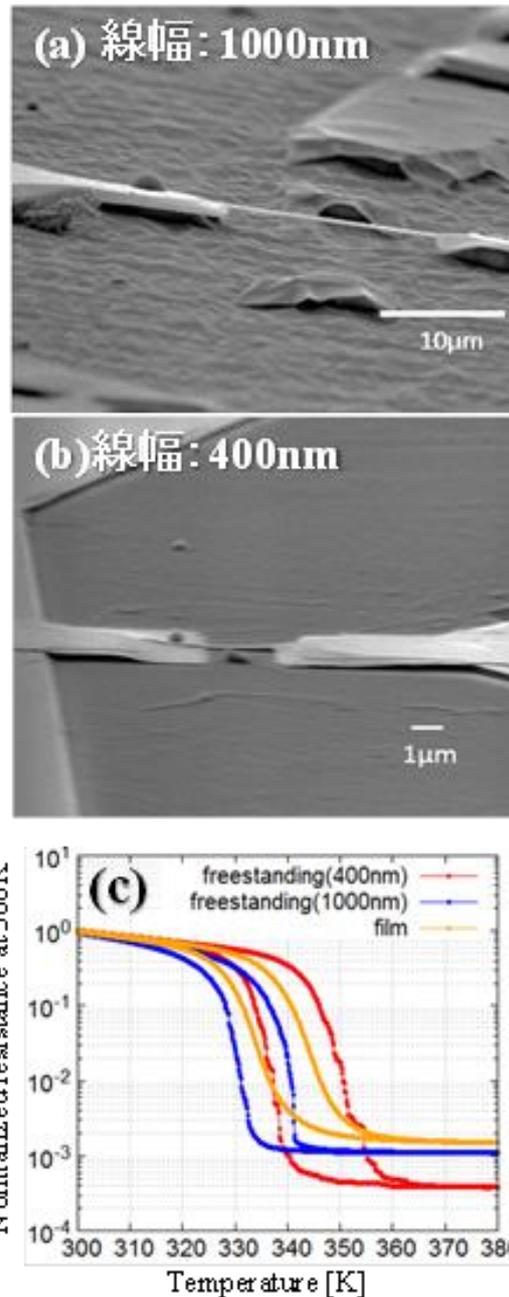


図3 (a) 1000nm 幅 VO₂ フリースタANDING構造デバイスの SEM 像、(b) 400nm 幅 VO₂ フリースタANDING構造デバイスの SEM 像、(c) フリースタANDINGデバイス(1000nm, 400nm および薄膜)の電気抵抗の温度依存性

ナノインプリントで作製したフリースタANDING構造においても、線幅 1000nm のデバイスは、基板に固定された 1000nm 幅のデバイスに比して、2 桁以上も小さな電力で金属-絶縁体相転移させることに成功し (図 4)、熱流シミュレーションでの結果と良い一致を示した。

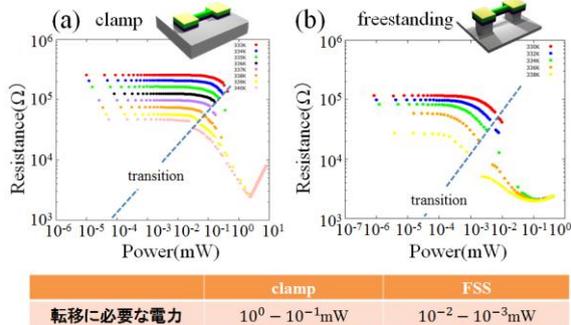


図4 1000nm 幅 VO₂フリースタANDINGデバイスと基板固定デバイスの抵抗変化の電力依存性

現在、400nm 幅 VO₂フリースタANDINGデバイス(NEMS)において、電流印加抵抗スイッチングの電力依存性の計測を進めており、1000nm 幅デバイスに比して、より低電力化が図られている予備データを得るとともに、ゲート電界印加用デバイスを作製を行っている。(フリースタANDINGで無い、基板に固定されたデバイスは作製済み: Ref. Electrochemical gating-induced reversible and drastic resistance switching in VO₂ nanowires, T. Sasaki, H. Ueda, T. Kanki and H. Tanaka, *Sci. Rep.* 5 (2015) 17080)

現時点で、ゲート電界を印加可能な 3 端子機能性酸化 NEMS 構造の形成には至っていないが、機能性酸化物における初めての NEMS 構造形成を実現し、2 端子デバイスでの熱管理による省エネルギー機能面での有効性を示すことが出来、今後の機能性酸化物 NEMS 分野の展開の基礎を示すことが出来たと判断される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

●Metal-insulator transition driven by low power Joule heating in free-standing VO₂/TiO₂ microstructures, S. Yamasaki, T. Kanki, N. Mancla, L. Pellegrino, D. Marre and H. Tanaka, *Appl. Phys. Exp.* 7 (2014) 023201

●Influence of thermal boundary conditions on the current-driven resistive transition in VO₂ microbridges, N. Manca, T. Kanki, H. Tanaka, D. Marre and L. Pellegrino, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 143509.

[学会発表] (計 7 件)

●山崎 翔太、神吉 輝夫、田中 秀和、N. Mancla, L. Pellegrino, D. Marre, 「リン酸を用いた MgO 基板の結晶異方性エッチング」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 3 月 13 日 (神奈川)

●田中 秀和、「機能性酸化物ナノ構造エレクトロニクス」、第 3 回シングルナノパターン研究グループ講演会(招待講演)、2014 年 7 月 15 日 (大阪) 【招待講演】
第 63 回応用物理学会春季学術講演会

●樋口 敬之、神吉 輝夫、田中 秀和、N. Mancla, L. Pellegrino, D. Marre, 「VO₂ フリースタANDINGナノ細線の作製と電気伝導特性評価」2015 年 3 月 21 日 (東京)

●T. Kanki, S. Yamasaki, L. Pellegrino, N. Manca, D. Marré and H. Tanaka, Low power-driven metal-insulator transition in free-standing VO₂ microstructures, 2015 年 12 月 2 日(ボストン, USA)

●田中 秀和、Nanostructured correlated oxides with sensitized phase transition phenomena, CEMS topical meeting on Oxide Interfaces 2015, 2015 年 11 月 5 日(埼玉) 【招待講演】

●田中 秀和、Strongly Correlated Oxides for Electronic Phase Change Electronics, 第 27 回相変化研究会シンポジウム(PCOS2015), 2015 年 11 月 26 日(静岡) 【招待講演】

●田中 秀和、電子相変化材料のナノ構造創製と次世代ナノデバイス展開、応用物理学会関西支部「表面・界面の顕微分析セミナー」、2016 年 3 月 3 日(大阪) 【招待講演】

[その他]

ホームページ:

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bis/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀和 (TANAKA Hidekazu)
大阪大学 産業科学研究所 教授
研究者番号: 80294130

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

神吉 輝夫 (KANKI Teruo)
大阪大学 産業科学研究所 准教授
研究者番号: 40448014