

氏名	吉本 護
所属機関	東京工業大学・大学院総合理工学研究科・物質科学創造専攻 教授
研究題目	ナノパターン基板上に堆積した非晶質酸化物薄膜における一軸圧縮下での固相結晶化による特異な核生成誘起と優れた電磁気特性を有する薄膜材料の創製

1. 研究の目的

本研究では、独自手法で表面ナノパターン加工されたガラスやポリマーなどの非晶質基板や原子ステップ単結晶基板上に、まず初めに低温で非晶質薄膜を堆積した後、高温下で一軸圧縮が可能なナノインプリント装置を使ったポストアニール(加熱)を行って、通常の熱的安定結晶相とは異なる結晶相を固相析出させることにより、従来にない優れた物性を持つ酸化物系薄膜新材料を探索・創製することを目的とする。

本研究の特徴は、酸化物系薄膜新材料の創製をめざすのに次の独自手段を駆使することにある:①独自開発のナノ表面加工されたガラスやポリマーなどの非晶質基板や原子ステップ単結晶基板の適用、および②非晶質薄膜の固相結晶化にナノインプリント加工用の一軸圧縮応力の適用、が挙げられる。

従来の結晶性酸化物薄膜の作製では、高温に加熱された基板上に結晶性薄膜を直接堆積することが多く、得られる結晶相は高温での熱力学的安定相が主となる。本研究では、熱的に固相結晶化を誘起する際に、非晶質膜の上下方向に一軸圧縮を印加することで、結晶核形成・成長の環境を通常とは大きく変化させ、準安定結晶核の析出や異方的成長促進の可能性を主に検討する。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

2-1. はじめにー研究背景などー

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加熱することで、下図1のように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。これは固相結晶化することで、薄膜内の結晶粒径を大きくし、キャリア移動度を増加させ、高性能な電子デバイス(薄膜トランジスタ)を作製するのに重要なプロセスとなっている。

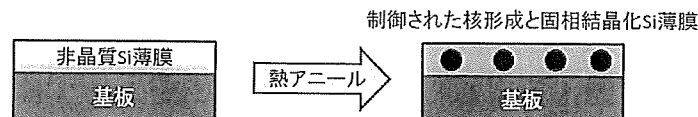


図1 非晶質薄膜相からの固相結晶化法の概略

図1のような薄膜材料における熱的固相結晶化法は、これまで半導体以外にも ZnO や ITO (スズドープ酸化インジウム) などの透明導電性酸化物薄膜、および GaN などの窒化物薄膜などでも行われ、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。

一方、本研究では近年注目されている固体表面の簡便で量産性に優れた表面ナノ加工プロセスである「ナノインプリント」(図2参照)技術を使って、ガラスやポリマーなどにおいて0.2nm程度の高さを有する単原子ステップを有するナノパターン基板(図3の原子間力顕微鏡像:AFM)を作製し、図4に示すような固相結晶化において、一軸圧縮応力下での基板上的特異な核形成を促進して、新規な薄膜材料の創製につなげることをめざした。

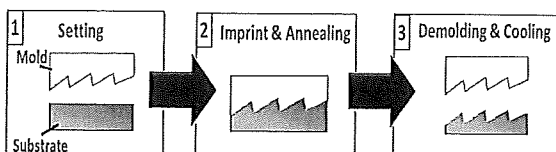


図2 熱ナノインプリント工程の概略図

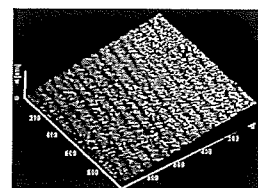


図3 0.2nm高さの単原子ステップ配列を有するガラス基板表面

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

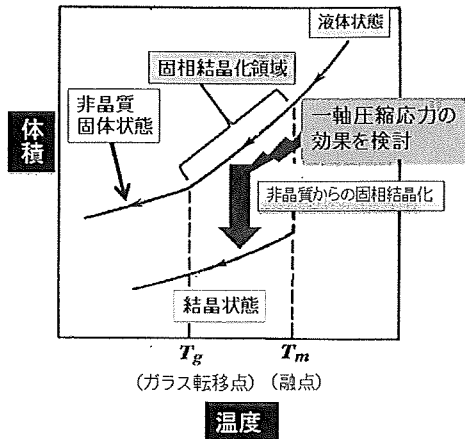


図4 非晶質からの固相結晶化における体積－温度の関係

図4に示すように、非晶質状態からの結晶化における温度－体積(比容)の関係図において、材料の融点以下の固相結晶化に及ぼす圧縮応力の印加は、物質拡散の抑制、形成結晶核の構造異方化、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。我々が独自に開発してき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、これまでにない特異な結晶核形成の誘起と結晶成長促進により、高配向性、巨大結晶粒径、および準安定相の創製などが期待される。

2-2. 実験

本研究での具体的な研究項目と手順を概略的に示したのが図5である。

- ・項目①：最適な条件での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。この際の表面形状や化学的特性を評価する。
- ・項目②：パルスレーザ成膜法(PLD)により、低温で非晶質酸化物系薄膜(ITO, VO_x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：固相結晶化薄膜の結晶構造や粒サイズ、および配向性などを評価する。
- ・項目⑤：薄膜材料の電子デバイス応用に向けた電気的特性などを調べる。
- ・フィードバック：項目①から項目⑤までの一連の研究成果をフィードバックして、優れた特性を有する薄膜材料の創出をめざす。

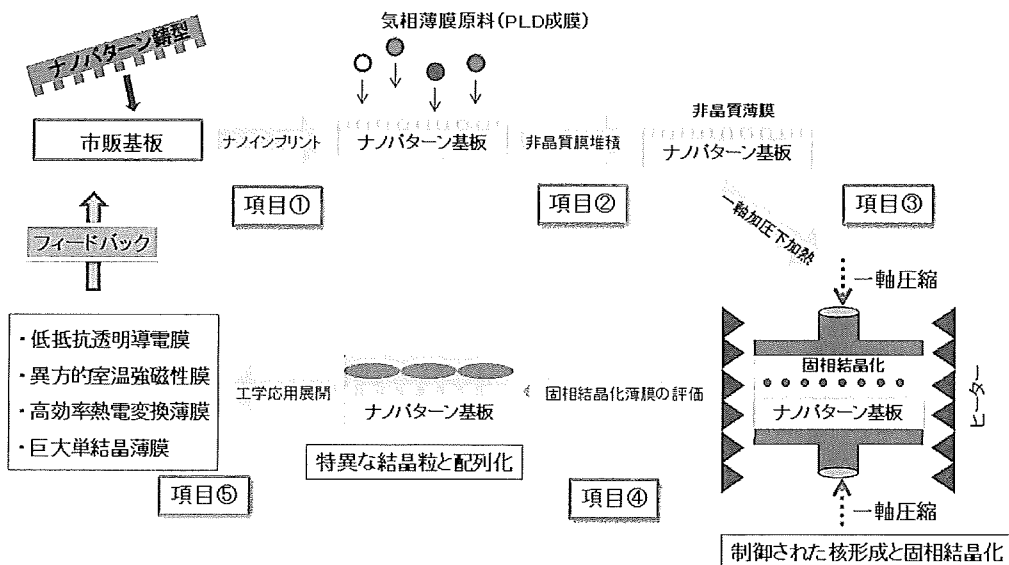


図5 実験行程概略図

2-3. 結果および考察

2-3-1. ナノパターン基板の作製

市販の鏡面研磨されたサファイア(0001)単結晶基板(c面)を、融点(約2000°C)よりも低い約1000°Cで3時間程度大気中熱処理すると、図6に示すような原子レベルで平坦な(0001)結晶面のテラス面と0.2nm高さの段差からなるナノスケール階段が形成される。平坦化現象は研磨面上の化学的に不安定な凸部先端にあるAlやO原子が、表面積を小さくして熱力学的により低い表面エネルギーを持つように優先的に移動・蒸発して平坦な表面になろうとする、いわゆる自己組織化現象から起きる。次に、ナノスケールでの型押し表面加工プロセスである熱ナノインプリント法により、ナノ階段を有するサファイア基板を鋳型として通常の窓ガラス用のソーダライムシリカガラス基板表面にナノパターン転写を施し、0.2nm段差ステップを持つナノパターンガラス表面が形成された(図7参照)。

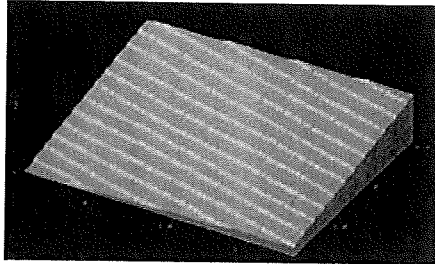


図6 サファイア基板のナノ階段 AFM 像 (2x1.5 μm²)

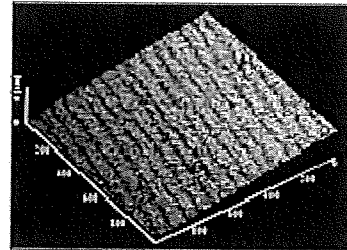


図7 0.2nm 段差のガラス表面 AFM 像 (1x1 μm²)

次に、図6の原子ステップサファイア基板のナノパターンを、アクリルポリマー(PMMA)シート(ナノインプリント条件:140°C、0.2MPaで5分間加圧)、および耐熱ポリイミドシート(ナノインプリント条件:260°C、0.2MPaで5分間加圧)に対して転写した。図8および図9にナノインプリント後の種々のナノパターンポリマー基板表面のAFM像を示す。

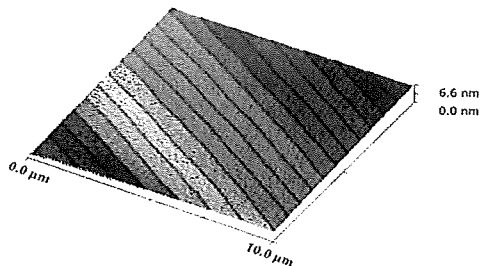


図8 0.3nm 段差のアクリルポリマー基板表面 AFM 像

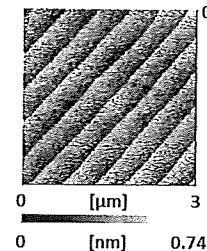


図9 0.3nm 段差のポリイミド基板の表面 AFM 像

2-3-2. ガラス基板上透明導電性スズドープ酸化インジウム膜(ITO)の一軸圧縮下での固相結晶化

図10は、通常ガラス基板上に堆積した非晶質ITO透明導電膜に、ナノインプリント装置を使って一軸圧縮下での固相結晶化を行い、その膜のX線回折パターンを示したものである。(a)は非晶質膜、(b)は350°Cで無加圧下、1時間熱処理、(c)は350°C、15MPa(150気圧)で1時間熱処理、(d)は350°C、30MPa(300気圧)で1時間熱処理したものである。これにより、一軸加圧下での固相結晶化は、原子等の物質拡散を抑制するものの、より大きな圧縮加圧は(222)配向性を向上させることがわかった。

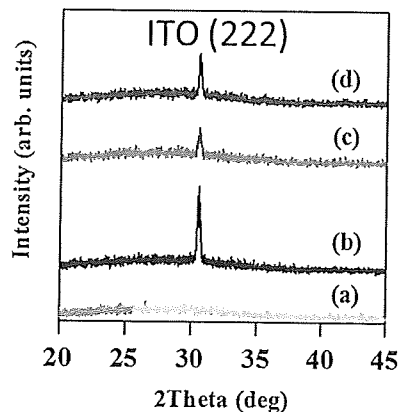


図10 種々の一軸加圧下での加熱による固相結晶化したITO薄膜のX線回折パターン

2-3-3. 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

酸化バナジウム (VO_x) は、金属-絶縁体相転移 (MIT; Metal Insulator Transition) や層状構造を利用して、ポロメータ型の赤外線センサーやイオン電池の正極材料としての応用が期待されている。しかし、VO_x は二酸化バナジウム (VO₂) や三酸化バナジウム (V₂O₃) など複数の酸化状態が存在し、それぞれの MIT 温度が大きく異なることや、MIT 挙動は薄膜の結晶配向性に大きく依存することから、VO_x 薄膜の価数および結晶配向性の制御は電子デバイス応用に向けて重要である。これまでに、ポストアニール時の酸化・還元雰囲気による相制御や、レーザー照射による結晶性および相制御が試みられてきたが、熱処理による固相結晶化において一軸圧縮力を印加することで、結晶核形成や結晶成長などに影響を与える可能性がある。

図 11 は、パルスレーザー堆積法により、非晶質 VO_x 薄膜をサファイア (α-Al₂O₃) (0001) 基板上に成膜後、熱ナノインプリント装置を使って一軸加圧下の熱処理を行って固相結晶化させた薄膜の X 線回折パターンを示している。熱処理条件は、印加圧力 0~30 MPa、真空中 (酸素分圧、~10⁻² Pa)、500℃、1 時間である。図 11 から分かるように、得られた結晶相は 1MPa では VO₂、10~30 MPa では V₂O₃ であることがわかり、一軸加圧によって相選択的な固相結晶化が達成できたことがわかった。また、薄膜の高速電子線回折 (RHEED) パターンや φ スキャン X 線回折測定から、得られた膜はエピタキシャル成長していることがわかった。

さらに図 12 は、一軸圧縮下で固相結晶化して得られたそれぞれのエピタキシャル VO_x 膜の電気抵抗 VS 温度曲線を示している。10MPa の加圧固相結晶化で得られた V₂O₃ エピタキシャル膜では金属-絶縁体相転移が 160K 付近で明瞭に観察された。

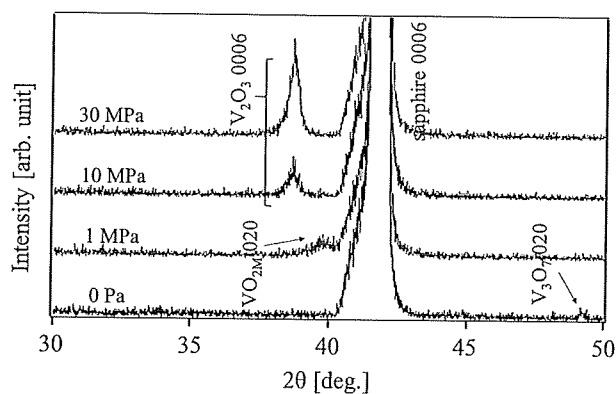


図 11 種々の一軸加圧下での加熱による固相結晶化した VO_x 薄膜の X 線回折結果

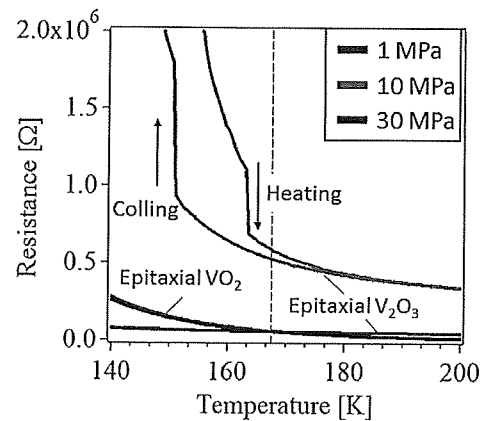


図 12 一軸圧縮固相結晶化で得られたエピタキシャル VO_x 膜の電気抵抗 VS 温度曲線

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、まず自己組織化による単原子ステップを有するサファイア単結晶基板の作製や、ナノインプリント手法によるガラスやポリマーなどの非晶質系ナノパターン基板の作製を行い、次にその基板上に PLD 堆積法により成膜した非晶質酸化物薄膜を対象として、一軸圧縮応力下でのポスト熱アニールという特異な環境場の固相結晶化を誘起して、通常の高温成膜とは異なる結晶核生成と結晶成長を促進し、新規な酸化物結晶相の創製や電磁気特性を創発することを目的として行った。その結果、下記の成果が得られた。

- ① 表面での自己組織化現象を利用して作製した 0.2~0.3nm 高さの単原子ステップ配列構造を有するサファイア（単結晶アルミナ）基板を鋳型にして、熱ナノインプリント（型押し表面加工）をソーダライムシリカガラス基板やアクリルポリマー基板、高耐熱ポリイミド基板に施し、世界で初めてガラスやポリマー基板上に、0.2~0.3nm という単原子レベルの原子ステップ配列構造を転写形成することに成功した。
- ② ガラス基板上に堆積した非晶質 ITO 透明導電膜に対して、熱ナノインプリント装置を使って、一軸加圧下での固相結晶化を行った結果、無加圧に比べて一軸加圧下での熱処理による固相結晶化では、原子等の物質拡散が抑制されるものの、より大きな一軸加圧は配向性を向上させることがわかった。
- ③ サファイア（ α -Al₂O₃）（0001）基板上に非晶質 VO_x 薄膜を成膜後、熱ナノインプリント装置を使って一軸加圧下の 500℃熱処理を行って固相結晶化させた薄膜の X 線回折を測定した結果、得られた結晶相は 1MPa では VO₂、10~30 MPa では V₂O₃ であることがわかり、一軸加圧によって相選択的な固相結晶化が達成された。また得られた薄膜はエピタキシャル成長していることがわかった。さらに、それぞれのエピタキシャル VO_x 膜の電気抵抗の温度依存性において、10MPa の一軸加圧での固相結晶化で得られた V₂O₃ エピタキシャル薄膜では、160K 付近で金属-絶縁体相転移が明瞭に観察された。

上記のように、本研究により、電子機能性薄膜の固相結晶化プロセスに新たなルートである「一軸圧縮下での物質拡散制御による固相結晶化」が提案され、その有効性が検証されるとともに、新規な素材創製の可能性が明らかにされた。今後は、この新規薄膜プロセスを、酸化物系のみならず、窒化物系や有機材料系にも拡大適用して、その可能性の探索と原子レベルでの機構解明を進めることが重要と思われる。現在、本研究で得られた単原子ステップ配列を有する高耐熱有機基板であるポリイミドシート上に、非晶質 ITO 膜を堆積してからポストアニールによる固相結晶化の研究を進めているが、今後は加圧下での固相結晶化にも取り組み、本プロセスがフレキシブル有機系基板上でも有効かどうか検討していく予定である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

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。これまでに、強誘電性、強磁性、電気絶縁性、透明性、などの優れた機能を利用して数多くの電子デバイスに応用されてきた。また近年、高温超伝導性や透明導電性にも注目が集まり、エネルギー関連新規電子デバイスの基幹要素材料として今後ますます重要になると期待されている。今後一層の酸化物新材料研究の深化は、エネルギー・環境問題の解決には不可欠であり、人類にとって未知の可能性がたくさん詰まった酸化物材料探索のチャレンジは必須である。

そこで本研究は、電子デバイス用の酸化物薄膜を対象に、一軸圧縮下での固相結晶化という特異な非平衡化学プロセスの開発、および原子レベル基板表面エンジニアリング要素技術の確立を目的にして、これまで誰も行っていない新材料合成プロセスの創製をめざす挑戦的な研究であり、安全安心な暮らしとエネルギー問題を解決する新材料を提供することをねらったものである。本研究成果として、エネルギー電子デバイス用の機能性酸化物薄膜の合成において、一軸圧縮下加熱で固相結晶化することにより、従来にはない異方的な結晶構造や非平衡相が出現することを見出すことができ、次世代の酸化物材料創製のための新規なルートに関する有用な知見を提供することができた。

4. 2. 学術的価値

従来、結晶性酸化物薄膜は加熱基板上に直接堆積され、得られる結晶相は高温での熱力学的安定相が主となる。これに対し本研究では、新規な酸化物薄膜材料創製の観点から、核生成と結晶成長の様式を大きく変調すべく、まず初めに独自に表面ナノパターン加工された基板に低温で非晶質薄膜を堆積後に、薄膜面の上下方向に一軸圧縮応力を印加しながらポストアニール(加熱)を行って、熱的安定結晶相とは異なる結晶相を析出させることをめざすという特徴がある。融点以下での固相結晶化に及ぼす外部からの圧縮応力などの効果は未解明であり、圧力印加により、物質拡散の異方的抑制、安定結晶核の形状・構造の変化、結晶・非晶質界面での薄膜構成原子の急激な濃度変調などが期待され、本研究結果からもこれらの一部が明らかになった。まとめると本研究成果により、下記のような学術的知見が見出された。

- ① ガラスやポリマーなどの非晶質基板上的周期的な原子レベル凹凸が薄膜固相結晶化に及ぼす異方的効果の一端が明らかになり、結晶化学分野に有用な知見を提供することができた。
- ② 一軸圧縮応力下での基板上的ナノ凹凸空間を利用した核形成の自己配列現象の解明につながり、階層的原子群創製機構に新たな知見を与え、ナノ機能創発化学の展開に貢献することが期待される。
- ③ 異方的圧縮下での核形成と結晶成長の制御因子の部分的ではあるが、ある程度の定性的解明により、バルク固体とは違って表面効果が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提供することができた。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. "Room-temperature synthesis of epitaxial oxide thin films for development of unequilibrium structure and novel electronic functionalization", Mamoru YOSHIMOTO, Ryosuke YAMAUCHI, Daishi SHIOJIRI, Geng TAN, Satoru KANEKO and Akifumi MATSUDA, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.121 (2013) pp1-9.
2. "Formation of 0.3-nm-High Stepped Polymer Surface by Thermal Nanoimprinting", Geng Tan, Naoya Inoue, Tomoyuki Funabasama, Masahiro Mita, Norimichi Okuda, Junichi Mori, Koji Koyama, Satoru Kaneko, Masaru Nakagawa, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto, *Appl. Phys. Exp.* (APEX), Vol.7 [5] (2014) 055202(1)-(3).
3. "Effect of Atomically-stepped Single Crystal Substrates on Formation of Surface Nanogroove Arrays after Annealing of Epitaxial Thin Films Grown at Room-temperature by Pulsed Laser Deposition", Akifumi Matsuda, Masayasu Kasahara, and Mamoru Yoshimoto, *Inst. Elect. Eng. Jpn. Trans.*, Vol.135[9] (2015) 1096-1097.
4. "Room-temperature Selective Epitaxial Growth of CoO (111) and Co3O4 (111) Thin Films with Atomic Steps by Pulsed Laser Deposition", Akifumi Matsuda, Ryosuke Yamauchi, Daishi Shiojiri, Geng Tan, Satoru Kaneko, and Mamoru Yoshimoto, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.349 (2015) 78-82.
5. "Subnano-scale nanoimprint fabrication of atomically stepped glassy substrates of silicate glass and acryl polymer", Mamoru Yoshimoto, *Applied Physics A* (2015) (online publication).
6. "Atomic Step Patterning on Quartz Glass via Thermal Nanoimprinting", Osamu Suga, Mamoru Yoshimoto, Chieko Okuyama, Akifumi Matsuda, Hiroshi Hiroshima, and Masaharu Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.54 (2015) 098001(1)-(3).
7. "Atomic-scale Thermal Behavior of Nano-imprinted 0.3-nm-High Step Patterns on PMMA Polymer Sheets", Goon Tan, Yasuhisa Nozawa, Tomoyuki Funabasama, Koji Koyama, Masahiro Mita, Satoru Kaneko, Motonori Komura, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto, *Polymer Journal* (2015) (in press).