

氏名	吉松 公平
所属機関	東北大学
研究題目	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ナノ薄膜を用いた酸化物トランジスタ展開

## 1. 研究の目的

スマートフォンやパソコンの小型・高性能化は、集積回路の性能向上で実現されている。しかし、集積回路の性能向上は限界に近づいている。これまでシリコン(Si)半導体トランジスタをナノメートルサイズまで小さくし、集積度を向上させてきた。しかし、微細化限界や動作時のリーク電流は解決不能の問題となっている。そのため、情報社会のさらなる発展には Si を超える新たな材料で電子デバイスを創っていかねばならない。

代替材料として遷移金属酸化物が提案されている。そのトランジスタ動作には、材料が持つ金属と絶縁体間の相転移を利用する。電気を通す金属をオン状態に、通さない絶縁体をオフ状態にするメカニズムにより酸化物トランジスタは動作する。二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は多くの遷移金属酸化物の中で最も有力な相転移材料と考える研究者が多い。しかしながら、VO<sub>2</sub>には3点の深刻な問題、1)バナジウムが希少元素であり原料コストがかさむ、2)5価バナジウムが毒性を持つ、3)相転移の温度が低い、がある。私はこれら弱点を持たない Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>こそが真の酸化物代替材料になると考え、材料研究を進めている。

本研究では、次世代エレクトロニクスの中心となる遷移金属酸化物での電子デバイス実現のため、1)高い転移温度と大きな抵抗変化を示す Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の形成、2)ナノ薄膜を用いた酸化物トランジスタの実証を目的とする。そのため、高品質な Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の形成手法を確立し、微細加工によりデバイスパターンを形成する。また、イオン液体による電気二重層トランジスタを動作させる。電圧印加によりキャリアを誘起し、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の金属相と絶縁体相の間の相転移を可逆的に引き起こすトランジスタ動作を発現させ、デバイス応用へ向けた基盤技術を構築する。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

### 2.1: Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の合成

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜はパルスレーザ堆積法(PLD 法)を用いて作製した。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜を形成するに当たり通常の PLD 法からの工夫として、強還元の Ti<sup>3+</sup>状態を実現するために薄膜原料から還元した Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体を用いた。また、不活性な Ar ガスを導入することで装置内部に残留した大気中の酸素を極力排除した。合成条件の検討の結果、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜は基板温度 950°C、Ar 分圧 10<sup>-3</sup> Torr が最適であると見出した。図1に合成した Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の X線回折パターンを示す。c 面及び a 面のサファイア基板上に高品質な Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜が形成でき、基板の面方位を反映したエピタキシャル薄膜が合成された。薄膜の結晶性を表すロックングカーブ半値幅は 0.1° 以下であった。得られた薄膜の表面平坦性を原子間力顕微鏡により評価した。その結果を図1の挿入図に示す。両薄膜ともに非常に平坦な表面を持ち、c 面サファイア上の薄膜は六角形の c 面を反映したスパイラル成長[1]を、a 面サファイア上の薄膜は結晶方位の異方性を反映した異方的な成長をしている。これら得られた薄膜をトランジスタとするため、薄膜の微細加工を行った。

### 2.2 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜のデバイス作製

2.1 で得られた Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜をトランジスタとするため、フォトリソグラフィープロセスによるデバイス加工を行った。ネガ型のフォトレジストを用い、マスクアライナーにより微細なパターンを描画し、現像後に不要な部分の薄膜をエッチングした。硬い酸化チタンは Ar イオンミリングによる物理エッチングができないため、フッ素系ガスを用いた反応性イオンエッチングを採用した。物理エッチングと比較して 20 倍以上のレートを稼ぐことができ、綺麗なサイドゲート型のデバイスパターンが形成された。微細加工のプロセスとその際のサンプル写真を図 2 に示す。この Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜デバイスを用いてトランジスタ測定を行った。

## 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)

### 2.3 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の電気二重層トランジスタ測定

遷移金属酸化物を用いたデバイスとして一般的なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを適用した[2]。図2のデバイスパターンにイオン液体(DEME-TFSI)を滴下し、ゲート電圧を印可することで多量のキャリアをTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ薄膜に誘起した。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バルクの金属絶縁体転移が化学置換によるホールドーピングで実現されていることを考慮し[3]、負のゲート電圧印可によりチャネルへホールドーピングを行った。図3にゲート電圧を印可したTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ薄膜デバイスの抵抗率の温度依存性を示す。冷却過程では50 Kまではゲート電圧に依存せず、全く一致した抵抗率が得られた。対して50 K以下で~3桁の急激な抵抗の現象が観測された。抵抗変化の温度がゲート電圧に依存していることから、誘起したキャリア密度の大小により転移温度が変化したと考えられる。昇温過程でも同様の抵抗変化が観測され、転移温度が冷却過程よりも高いことから温度ヒステリシスを持つ相転移であると考えられる。また、正の電圧印可による電子ドーピングでは抵抗率の温度依存性に全く変化が見られなかった。

#### 参考文献

- [1] I. Sunagawa *et al.*, J. Cryst. Growth **42**, 121 (1977).  
 [2] M. Nakano *et al.*, Nature **487**, 7408 (2012).  
 [3] M. Uchida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 066406 (2008).

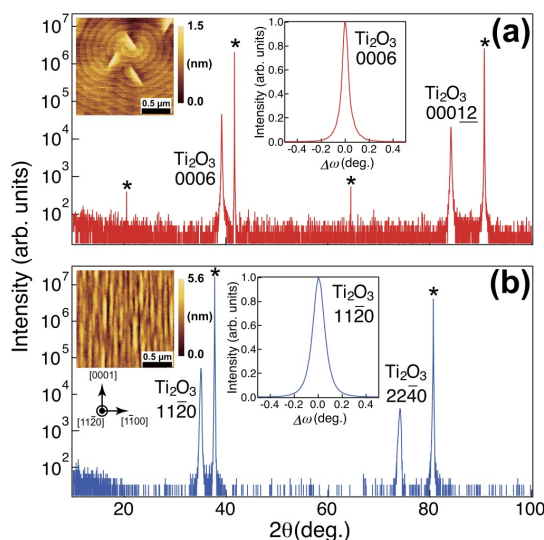


図1. (a) *c* 面、(b) *a* 面サファイア基板に作製したTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ薄膜のX線回折パターン。挿入図は原子間力顕微鏡により測定した表面形状像。

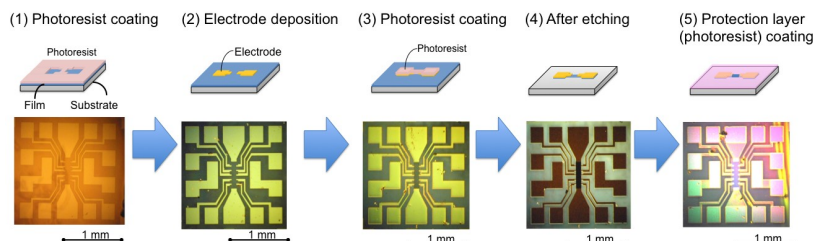


図2. 本研究で確立したTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜のデバイス加工プロセス。各パターンの写真を同時に示す。

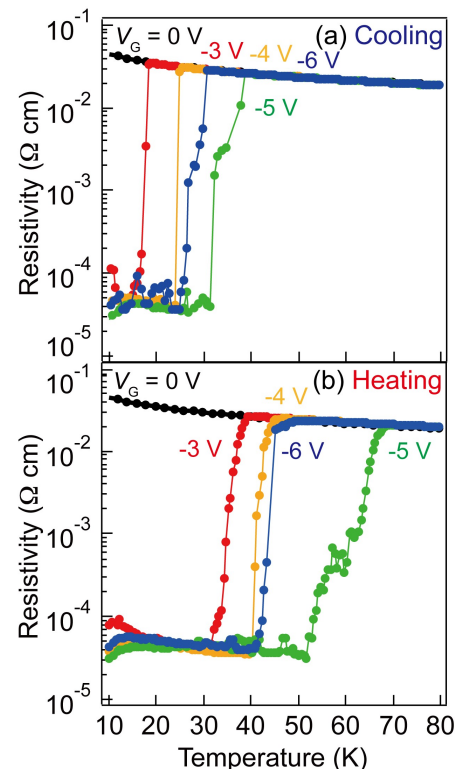


図3. イオン液体を用いた電気二重層トランジスタでのTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の抵抗率の温度依存性(a)が冷却、(b)が昇温過程を示す。図中の数値はゲート電圧を示す。

### 3. 研究の結論、今後の課題

#### 結論

本研究では、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の酸化物トランジスタ応用を目指し、1)PLD 法を用いた高品質な Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の合成、2) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の微細加工によるデバイス形成、3)イオン液体を用いた電気二重層トランジスタによる相転移観測を行った。

1)の薄膜合成では c 面、a 面サファイア基板上に高品質な単結晶 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を得ることができた。AFM 像からは結晶成長方位に対応した特徴的な表面モフォロジーが得られた。2)のデバイス形成ではフォトリソグラフィを用いた微細加工プロセスにより、サイドゲート型のデバイスパターンの形成を実現した。3)の電気二重層トランジスタでは、負のゲート電圧印可により 50 K 以下の低温で急峻な抵抗変化が観測された。この抵抗変化温度は印可するゲート電圧に依存しており、キャリア誘起の転移であると示唆される。

#### 今後の課題

酸化物トランジスタは室温以上で金属絶縁体転移を示す材料を用いて、電界効果によるキャリアドープにより「室温」で相転移を発現させるものである。実際にバルク体の Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や本研究で合成した Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜も電気抵抗率の温度依存性からは室温を遥かに超える高温領域で相転移を示している[成果論文 No. 1 など]。しかしながらイオン液体を用いた電気二重層トランジスタでは、キャリア誘起による電気抵抗変化は低温領域でしか発現しなかった。これでは酸化物トランジスタの要件を満たしていない。誘起するキャリア密度や Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚などを最適化し、高温領域の相転移を電気二重層(ゲート電圧)で制御できるようにする必要がある。

一方で、図 3 で見られた低温の急峻な抵抗変化は、これまで Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で報告されたことはなく、物理的な観点でその起源は興味深い。特に転移後の抵抗率が  $10^{-5}$  Ωcm 台と通常の金属以下の低抵抗率であることから、薄膜の一部で超伝導が発現している可能性もある。コランダム型の酸化物で超伝導を示す物質は報告されておらず、その真偽や発現メカニズムについても今後の研究で明らかにしていければと考えている。

#### 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

遷移金属酸化物トランジスタが要求される社会的背景には、シリコン(Si)トランジスタの限界がある。現代の高度情報化社会のさらなる発展には、ムーアの法則に従ってトランジスタの微細化を続け、集積回路の高性能化を持続せねばならない。しかし Si トランジスタの微細化は限界が間近に迫っており、ムーアの法則に縛られない新たな動作原理を持つトランジスタの開発が渴望されている。遷移金属酸化物の金属絶縁体間の相転移を利用した「酸化物トランジスタ」はポスト Si デバイスの有力候補である。現状、VO<sub>2</sub>を用いて研究がなされてはいるものの材料に欠点があり、未だ研究は材料の選定段階にある。本研究では VO<sub>2</sub>で見られる欠点を持たない Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の新規材料を提案し、酸化物トランジスタ動作を実証するものである。本研究では、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ薄膜の形成から微細加工によるデバイスパターンの形成を達成した。目的とした室温でのトランジスタには至らなかったものの、低温で電界効果による電気抵抗変化を観測できた。よって、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をベースとした「酸化物トランジスタ」の基礎技術は着実に進歩したと言える。

##### 4. 2. 学術的価値

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はバルク体では 1950 年代にはすでに報告されている材料系ではある。近年発展している最先端の薄膜形成技術を活用することで金属状態と絶縁体状態間の相転移温度が上昇し、巨大な抵抗変化となることは申請者がごく最近に初めて発見・報告した。一般的には材料をナノ薄膜化すると本来持つ物性は劣化してしまうが、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合にナノ薄膜化により逆に基底状態の物性が増強されている。その起源を明らかにすることは、他の材料系で報告されているナノ薄膜形成時の自身が持つ物性劣化を抑制する知見を得ることができる。

チタン酸化物は二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)が色素増感太陽電池や光触媒材料として環境・エネルギー分野ですでに実用化されている。本研究は TiO<sub>2</sub> の類縁化合物である Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を対象としており、ナノ薄膜形成と物性制御の電子デバイスとしての知見を他分野の TiO<sub>2</sub> の研究に活用することができる。

当初の目的とは異なるものの、低温での抵抗変化という新たな現象が観測されており、そのメカニズムについて明らかにすることは、強相関酸化物の物理現象の観点で研究の価値がある。

##### 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. **K. Yoshimatsu**, H. Kurokawa, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, "Large anisotropy in conductivity of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films" APL Mater. 6, 101101 (2018).
2. S. Sekiguchi, T. Shiraishi, K. Miura, C. Kawashima, **K. Yoshimatsu**, A. Ohtomo, H. Kamioka, and H. Takahashi, "High-pressure study for superconductivity in Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> films" J. Phys. Soc. Jpn. 88, 035001 (2019).