

# 集積デバイス応用に向けた VO<sub>2</sub> ナノワイヤの一次元配向成長と 一斉転写技術の開発

## One-dimensionally aligned growth and global transfer of VO<sub>2</sub> nanowires for integrated device applications

関西大学システム理工学部物理・応用物理学科 准教授 山本真人

Department of Pure and Applied Physics, Kansai University, Mahito Yamamoto

### 要旨

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は、約 67 °C において絶縁体から金属へと超高速に相転移を起こし、その結果、電気抵抗率や赤外線透過率が巨大に変化することから、エレクトロニクスやエネルギーなど多種多様な分野への応用が注目されている物質である。特に、ナノワイヤ形状の VO<sub>2</sub> は薄膜に比べて結晶性が高く、劇的な相転移挙動を示すことから超高速・低消費電力スイッチデバイスや超高感度赤外線センサーなどへの応用が期待されている。従来の VO<sub>2</sub> ナノワイヤデバイスは、まず、ナノワイヤを石英などの基板にランダムに気相成長させ、それを別デバイス基板に転写することで作製されてきた。しかし、この方法ではワイヤを一本ずつ選択して転写する必要があり、また、転写時に元基板をエッチングする必要もあるため、集積化に即したプロセスではなかった。本研究は、VO<sub>2</sub> ナノワイヤデバイスの将来的な実用展開に向け、層状絶縁体である六方晶窒化ホウ素を成長基板として利用することで、VO<sub>2</sub> ナノワイヤの一次元配向成長と一斉転写技術の確立を目的とした。

### 1. はじめに

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は、Fig. 1 に示すように約 67 °C において単斜晶絶縁体から正方晶金属へと結晶構造の変化を伴う相転移を起こし、その結果、電気抵抗率や赤外線透過率が大きく変化する物質である[1]。VO<sub>2</sub> における絶縁体—金属相転移は、温度変化に対して急峻、かつ超高速で起こることが知られており、この相転移現象を利用したエレクトロニクスデバイスの開発が期待されている[2, 3]。

これまでの研究では、薄膜やワイヤ、ナノ粒子など様々な形状の VO<sub>2</sub> の合成が報告されている。中でも、結晶性の高い VO<sub>2</sub> ナノワイヤは劇的な相転移挙動を示すことから、超高速・低消費電力スイッチデバイスや超高感度赤外線センサーなどへの応用が期待されている。従来

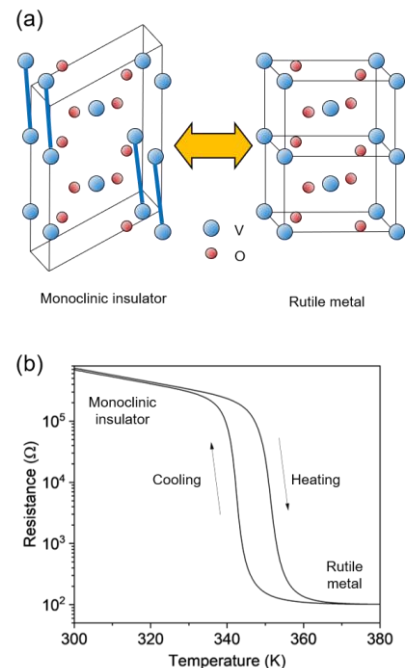


Fig. 1 (a) The crystal structure and (b) resistance-temperature characteristics of VO<sub>2</sub>.

の研究において、VO<sub>2</sub> ナノワイヤはシリコン(Si)や石英、サファイアなどの基板にランダムに化学気相成長(chemical vapor deposition; CVD)させ、それを別基板に転写することでデバイスが作製されてきた[4]。しかし、この方法ではVO<sub>2</sub> ナノワイヤを一本ずつ選択して転写する必要があり、また、転写時に元基板をエッチングする必要もあることから、集積化・実用化に即したプロセスではなかった。VO<sub>2</sub> ナノワイヤを集積デバイスへと応用展開させるためには、ナノワイヤを配向成長させ、一斉に転写する技術を開拓する必要がある。

本研究では、どのような基板にも貼り付け、剥がすことのできる二次元層状物質を一次元パターン上に貼り付け、それを成長基板として利用することでVO<sub>2</sub> ナノワイヤの一次元配向成長とその一斉転写の実現を目指したものである。ここでは、目標達成に向けた第一段階として、二次元層状物質上におけるVO<sub>2</sub> ナノワイヤのCVD成長の結果を紹介する。

## 2. 実験方法

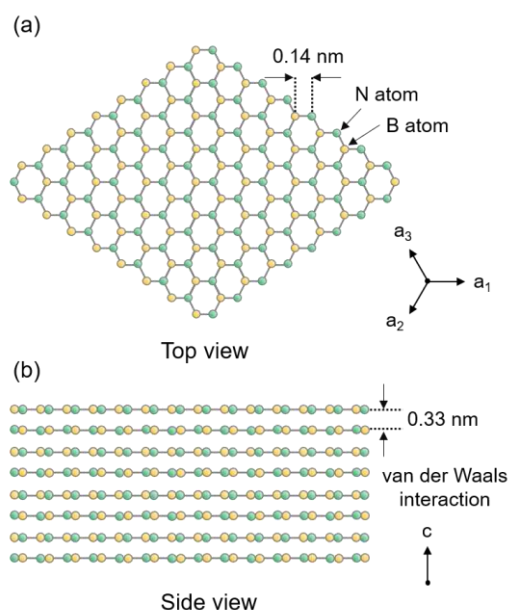


Fig. 2 The crystal structure of hBN.

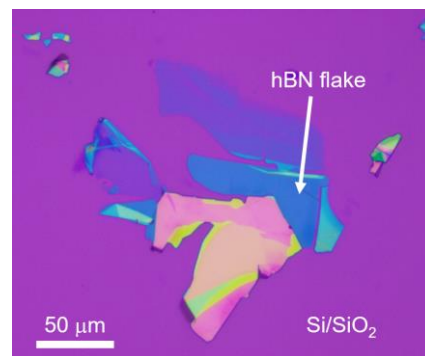


Fig. 3 Optical image of hBN flakes on Si/SiO<sub>2</sub>.

本研究では、層状絶縁体である六方晶窒化ホウ素(hexagonal boron nitride: hBN)上でのVO<sub>2</sub> ナノワイヤのCVD成長を試みた。hBNはFig. 2に示すように、蜂の巣構造をしたシート状結晶がファンデルワールス力で積層した層状結晶である。N原子とB原子の距離は~0.14 nmで、層間距離は~0.33 nmである。hBNは表面に未結合手を持たないことから化学的に非常に安定で、870°Cの高温化においても結晶構造が保たれることが知られている[5]。本研究では、高压合成によって得られた高品質hBNバルク単結晶をスコッチテープによって剥片化し[6]、それを厚さ285 nmの熱酸化膜付きシリコン(Si/SiO<sub>2</sub>)基板に押し付けることで二次元状のhBNを得た。このような層状物質の剥離方法を機械剥離と呼ぶ。Fig. 3に、hBNを機械剥離した後のSi/SiO<sub>2</sub>基板の光学顕微鏡像を示す。光学顕微鏡像におけるhBNの色の違いはhBNの厚さの違いを反映しており、hBNが薄くなるほど、hBNとSi/SiO<sub>2</sub>基板とのコントラストが小さくなることが報告されている[7]。

hBNをSi/SiO<sub>2</sub>基板上へ機械剥離後、Fig. 4で示すような2ゾーン式管状炉を用いてVO<sub>2</sub> ナノワイヤのCVD成長を行った。CVD成長の原料にはVO<sub>2</sub>粉末を用いた。VO<sub>2</sub>粉末とhBNを剥離したSi/SiO<sub>2</sub>基板をそれぞれアルミナポート上に置き、石英管状炉の2つあるヒーター部の中央にそれぞれ配置した。その後、油回転ポン

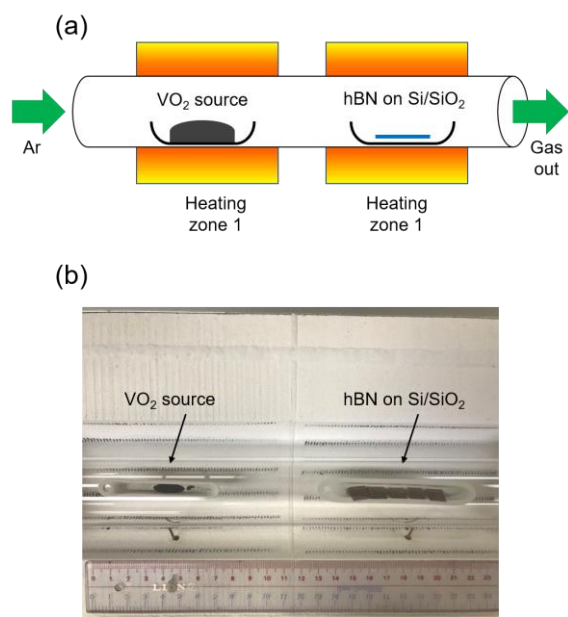


Fig. 4 (a) Schematic and (b) photograph of the CVD furnace.

プを用いた真空排気によって炉内を $\sim 10^{-1}$  Paまで減圧した。次に、キャリアガスとなる高純度アルゴン(Ar)を炉内に 30 sccm の流量で導入した。Ar 流入時の炉内の圧力は 30 Pa ほどであった。そして、VO<sub>2</sub>原料と基板をそれぞれ 700 °C で加熱して VO<sub>2</sub> ナノワイヤの成長を行った。加熱時間は 12 時間とした。室温から 700 °C までの昇温速度は 5 °C/min とし、700 °C から室温までは自然冷却した。

VO<sub>2</sub> ナノワイヤの成長後、得られた VO<sub>2</sub> ナノワイヤの結晶構造を決定するために室温で顕微ラマン分光測定を行った。ラマン分光測定における励起光には波長 532 nm の半導体レーザーを使用した。また、対物レンズは 100x、グレーティングは 2400/mm のものを用いた。

さらに、VO<sub>2</sub> ナノワイヤの電気伝導特性を調べるために、フォトリソグラフィによって電極パターンを作製し、抵抗加熱蒸着装置を用いて Ni(50 nm)と Au(90 nm)を蒸着することで電極を作製した。VO<sub>2</sub> ナノワイヤの電気伝導特性の測定は大気中で行った。

### 3. 実験結果

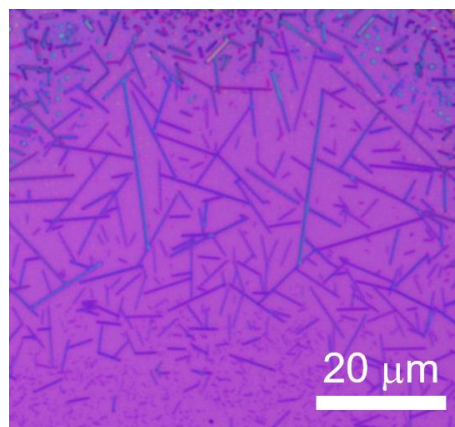


Fig. 5 Optical image of nanowires on Si/SiO<sub>2</sub>.

Fig. 5 の光学顕微鏡像に示すように、CVD プロセス後の Si/SiO<sub>2</sub> 基板には、ワイヤ状の生成物が観測された。ワイヤの長さは最長で 50 μm ほどであり幅は 1 μm 以下であった。ワイヤの成長方向に規則性は見られなかった。これは、成長基板である SiO<sub>2</sub> がアモルファスであるためと考えられる。

Si/SiO<sub>2</sub> 基板上で得られたワイヤの結晶構造を同定するためにラマン分光測定を行った。Fig. 6 はワイヤ上における顕微ラマン分光の結果を示している。ワイヤ上では 300 cm<sup>-1</sup> や 520 cm<sup>-1</sup> における Si に由来するラマンピークに加え、

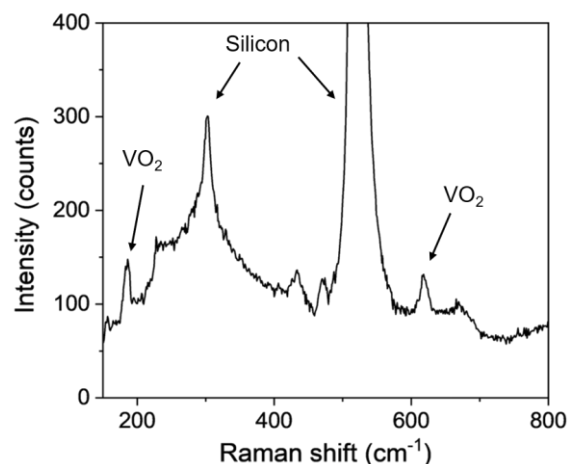


Fig. 6 Raman spectrum of a nanowire on Si/SiO<sub>2</sub>.

186  $\text{cm}^{-1}$  や 615  $\text{cm}^{-1}$  の波数においてもラマンピークが観測された。これらのピークは単斜晶絶縁体  $\text{VO}_2$  に由来するものであり、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  上で得られたワイヤが  $\text{VO}_2$  であることが分かった。

次に、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  上で得られた  $\text{VO}_2$  ワイヤの電気伝導特性を評価した。Fig. 7a は電極を作製後の  $\text{VO}_2$  ワイヤの光学顕微鏡像である。Fig. 7b は、25  $^{\circ}\text{C}$  と 120  $^{\circ}\text{C}$  において二端子測定した  $\text{VO}_2$  ワイヤの電流-電圧特性を示している。測定温度を 25  $^{\circ}\text{C}$  から 120  $^{\circ}\text{C}$  に上昇させると電流値が 60 倍程度増加することが分かった。この電流値の増加は、合成した  $\text{VO}_2$  ワイヤが 25  $^{\circ}\text{C}$  において絶縁状態である一方で、120  $^{\circ}\text{C}$  では金属状態に相転移したことによると考えられる。

最後に、hBN 剥片上における  $\text{VO}_2$  の CVD 成長の結果を示す。Fig. 8a は、CVD プロセス後の  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上的 hBN 剥片の光学顕微鏡像であ

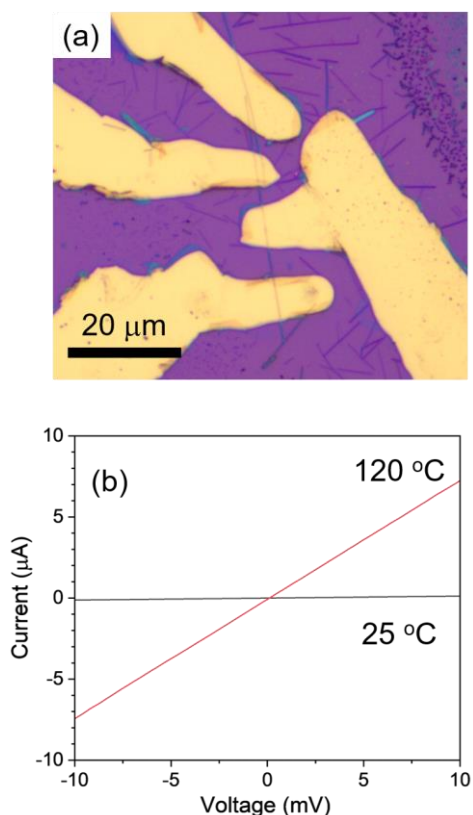


Fig. 7 (a) Optical image and (b) current-voltage curve of the  $\text{VO}_2$  nanowire.

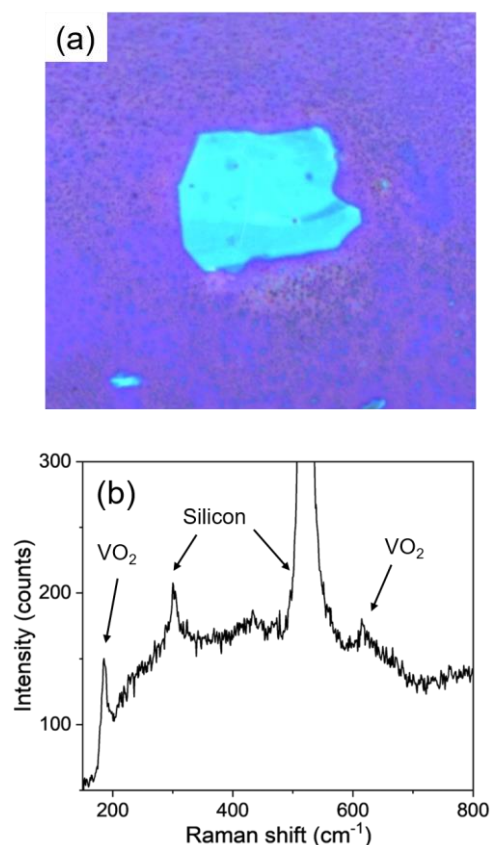


Fig. 8 (a) Optical image and (b) Raman spectrum of the  $\text{VO}_2$  on hBN.

る。hBN 剥片上では、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上で観られたようなマイクロスケールの  $\text{VO}_2$  ワイヤは観察されなかった。そこで、実際に hBN 上で  $\text{VO}_2$  が成長しているかどうかを確認するために、hBN 上で顕微ラマン分光測定を行った。Fig. 8b に示すように、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上的  $\text{VO}_2$  ワイヤと同様に hBN 上においても 186  $\text{cm}^{-1}$  や 615  $\text{cm}^{-1}$  の波数において単斜晶絶縁体の  $\text{VO}_2$  に由来するラマンピークが観察された。このことは、hBN 上でも  $\text{VO}_2$  が生成されていることを意味している。しかし、hBN 上ではワイヤ状の結晶を光学顕微鏡で確認できなかったことから、hBN 上では  $\text{VO}_2$  ワイヤの成長が進行せず、 $\text{VO}_2$  のサイズは光学顕微鏡の回折限界以下であることが分かった。また、今回の研究で hBN 上  $\text{VO}_2$  の配向性を明らかにすることは出来なかった。



#### 4. まとめ

本研究は、VO<sub>2</sub> ナノワイヤの集積デバイス化を視野に入れ、二次元層状物質である hBN 上における VO<sub>2</sub> ナノワイヤの配向成長とその一斉転写の実現を目指して行ったものである。本研究では、この目標達成に向けた第一段階として、まず Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に機械剥離した hBN 剥片上での CVD 成長を試みた。その結果、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上において優れた絶縁体-金属相転移特性を示す、最長 50 μm ほどの VO<sub>2</sub> ナノワイヤを成長させることができた。また、hBN 剥片上においても顕微ラマン分光法によって VO<sub>2</sub> の成長を確認することができた。しかし、hBN 上 VO<sub>2</sub> は Si/SiO<sub>2</sub> 基板上の VO<sub>2</sub> ワイヤに比べて小さく、回折限界以下のサイズであったため、デバイス化することが困難であった。hBN 上の VO<sub>2</sub> 結晶のサイズが小さい原因としては、hBN 表面は SiO<sub>2</sub> 表面とは異なり未結合手を持たず反応性が乏しいため、VO<sub>2</sub> の成長が十分に進行しなかったことによると考えられる。したがって、今後は反応温度を増加したり、管状炉における VO<sub>2</sub> 試料と基板との距離を短くしたりすることで、hBN 上における VO<sub>2</sub> 成長の促進を図る。hBN 上においてマイクロスケールの VO<sub>2</sub> ワイヤの成長を実現した後は、それを転写することで集積デバイスの作製を目指す。

#### 謝辞

本研究は、関西大学システム理工学部の後藤新悟氏、稲田貢教授、谷弘詞教授、物質・材料研究機構の渡邊賢司主席研究員、谷口尚フェローとの共同で行ったものです。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] Z. Shao, X. Cao, H. Luo, P. Jin, *NPG Asia Mater*, **10**, 581 (2018).
- [2] K. Liu, S. Lee, S. Yang, O. Delaire, J. Wu, *Materials Today*, **21**, 875 (2018).
- [3] Y. Ke, S. Wang, G. Liu, M. Li, T. J. White, Y. Long, *Small*, **14**, 1802025 (2018).
- [4] E. Strelcov, Y. Lilach, A. Kolmakov, *Nano Lett.*, **9**, 2322 (2009).
- [5] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, *ACS Nano*, **8**, 1457 (2014).
- [6] T. Taniguchi, K. Watanabe, *J. Cryst. Growth*, **303**, 525 (2007).
- [7] Y. Anzai, M. Yamamoto, S. Genchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Ichikawa, Y. Fujiwara, H. Tanaka, *Appl. Phys. Express*, **12**, 055007 (2019).