

氏名	あらた ゆうた 新田 悠汰
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第1081号
学位授与の日付	令和5年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学位論文題目	酸化物薄膜の van der Waals epitaxy と曲げによる物性変調
審査委員	(主査)准教授 西中 浩之 教授 吉本 昌広 教授 野田 実 教授 武田 実

論文内容の要旨

本論文では、新しいセンサデバイスの開拓に向けて、van der Waals epitaxy による層状物質上への酸化物薄膜の成長技術に関する研究と、曲げ応力による酸化物薄膜の物性変調技術に関する研究を行い、新規センサデバイスの可能性を実証することを目的とした。IoT による便利な現代社会は、多種多様なセンサデバイスにより実現した。特に、あらゆる場所に形成できるフレキシブルセンサは、IoT の更なる発展に繋がるデバイスとして研究開発が進んだ。従来の多くのフレキシブルセンサは有機材料および多結晶・アモルファスの無機材料からなる。他方で、無機単結晶がもつ様々な物性は曲げによる歪みや結晶構造変化にセンシティブであるため、フレキシブル基板上に搭載できれば全く新しい曲げセンサの実現が期待できる。本研究では、無機材料の中でも酸化物に注目し、フレキシブルな層状物質基板上へ van der Waals epitaxy によるエピタキシャル成長を行った。そしてこれまでにない新たな曲げセンサの応用に向けて、エピタキシャル薄膜を曲げた状態で生じる物性変化を調査した。

本論文は全 6 章からなる。第 1 章の序論に続き、第 2 章では本研究で採用した成膜手法であるミスト CVD 法、および試料を曲げた状態での物性評価手法について詳細に述べた。そして第 3 章から第 5 章にかけて、様々な酸化物薄膜の van der Waals epitaxy、および曲げ応力による物性変化を評価した結果を記述した。

第 3 章では Ga_2O_3 、 NiO 、 In_2O_3 という 3 つの酸化物薄膜に注目し、ミスト CVD 法を用いて、これら酸化物薄膜の層状物質上へのエピタキシャル成長を行った。層状物質材料として、熱耐性および化学的安定性に優れる合成雲母を基板として採用した。 Ga_2O_3 をそのまま合成雲母上に成長させると、準安定 ϵ 相がエピタキシャル成長した。一方で、コランダム構造の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をバッファ層として導入することで、同じ結晶構造の準安定 α 相がエピタキシャル成長した。 NiO 薄膜は成長温度 400°C で(111)面配向して成長した。 φ スキヤンにより面内構造を分析すると、双晶ドメインを形成しながらエピタキシャル成長したことが分かった。 In_2O_3 薄膜は成長温度 500°C で成長することで、強い(111)面配向と弱い(100)面配向が混在した薄膜が成長した。 Sn ドーピングを行うことで、可視光透過性を維持したまま導電性制御させることに成功した。以上のように、ミスト CVD

法と van der Waals epitaxy を利用することで、魅力的な特性を持つ様々な酸化物薄膜をフレキシブル基板上にエピタキシャル成長させることができた。

第4章では、ZnO および Mg を混晶した ZnMgO 薄膜を合成雲母上にエピタキシャル成長し、曲げた状態での光学的特性評価を行うことで、Mg 混晶と曲げ応力が光学的特性に及ぼす効果を検証した。Mg を約 18% 混晶することにより、ZnO 薄膜の光学バンドギャップは 0.33 eV、室温における PL ピークエネルギーは 0.31 eV ブルーシフトした。また、合成雲母上にエピタキシャル成長した薄膜を曲げた状態で PL 測定を実施し、曲げ応力の効果を調査した。ZnO と ZnMgO の両方で、曲げ応力の印加による PL ピークエネルギーのレッドシフトが観測された。最小曲率半径 5 mm の曲げにより、最大で約 15 meV のレッドシフトを示した。曲げられた状態における表面 SEM 像において、ZnO および ZnMgO 薄膜表面にクラックは観察されず、曲げ応力を印加しても歪み緩和が生じないことを確かめた。このように、合成雲母基板上にエピタキシャル成長した薄膜に曲げ応力を印加することで、材料がもつ物性を変調できることを示した。

第5章では、歪み・結晶構造変化にセンシティブな VO₂ の金属絶縁体転移特性に注目し、曲げ応力を用いて転移温度の変調を試みた。合成雲母の上にそのまま成長すると、VO₂ と V₂O₅ が混ざった多結晶薄膜が成長した。他方で、SnO₂ をバッファ層として挿入することで、(010)面配向した VO₂ 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。曲率半径 10 mm で曲げた状態で金属-絶縁体転移特性を測定すると、エピタキシャル VO₂ 薄膜では約 2°C の転移温度シフトを示したが、多結晶薄膜では転移温度は殆ど変化しなかった。更に、曲率半径 10 mm で 10⁴ 回曲げた後でも、エピタキシャル VO₂ 薄膜は金属-絶縁体転移特性を殆ど維持しており、また曲げによる転移温度の高温シフトも同様に観察された。またラマンスペクトルを測定することで、エピタキシャル VO₂ 薄膜を曲げた際に面内歪みが印加されていることを確かめた。このように、曲げ応力を用いて VO₂ の転移温度が繰り返し変調できること、またエピタキシャル薄膜と多結晶薄膜とで異なる曲げ応答を示すことを実証した。

以上の結果を第6章にて総括し、今後の展望を述べた。酸化物薄膜の van der Waals epitaxy を用い、曲げ応力を用いて物性変調に成功した本研究での結果を発展させることで、無機酸化物を用いた新たなフレキシブルセンサへの実現に繋がることを主張した。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文では、フレキシブル基板上へ様々な酸化物のエピタキシャル成長を行い、さらに曲げ応力による物性変調を実証した結果に関してまとめている。具体的には、van der Waals epitaxy を用いて Ga₂O₃、NiO、In₂O₃、ZnO、VO₂ といった魅力的な特性をもつ様々な酸化物をフレキシブル基板上にエピタキシャル成長した。これらの諸特性をまとめ、更にはバッファ層を用いた結晶構造制御や、不純物ドープや混晶が可能であることを示した成果は、無機材料のフレキシブルデバイス応用を推進する当該研究分野において新しい知見を与えたと評価できる。また、ZnO については光学的特性を、VO₂ については金属-絶縁体転移が生じる温度を、曲げ応力を用いて変調できることを実証した。エピタキシャル薄膜は歪みや結晶構造変化にセンシティブであるにもかかわらず、これまで曲げ安定性のみが殆ど注目されてきた。このような従来の研究に対して、

曲げ応力を用いて物性が変調できることを実証した本成果は、当該研究分野に大きなインパクトを与えたとともに、無機酸化物を用いた全く新しい曲げセンサの応用可能性についても提案した重要な研究成果であるといえる。

本論文の内容は、申請者が筆頭著者であり、査読を経て掲載された以下に示す4報の学術論文をもとに構成されている。

1. **Yuta Arata**, Hiroyuki Nishinaka, Daisuke Tahara and Masahiro Yoshimoto, “Van der Waals epitaxy of ferroelectric ϵ -gallium oxide thin film on flexible synthetic mica”, Japanese Journal of Applied Physics **59**, 025503 (2020). (5 pages)
2. **Yuta Arata**, Hiroyuki Nishinaka, Kazuki Shimazoe and Masahiro Yoshimoto, “Epitaxial Growth of Bendable Cubic NiO and In_2O_3 Thin Films on Synthetic Mica for p- and n-type Wide-Bandgap Semiconductor Oxides”, MRS Advances **5**, 1671–1679 (2020).
3. **Yuta Arata**, Hiroyuki Nishinaka, Kazuki Shimazoe and Masahiro Yoshimoto, “Growth of metastable α - Ga_2O_3 epitaxial thin film on flexible synthetic mica by insertion α - Fe_2O_3 buffer layer”, Journal of the Society of Material Science, Japan **70**, 10, 738–744 (2021).
4. **Yuta Arata**, Hiroyuki Nishinaka, Minoru Takeda, Kazutaka Kanegae and Masahiro Yoshimoto, “Strain-induced modulation of resistive switching temperature in epitaxial VO_2 thin films on flexible synthetic mica”, ACS Omega **7**, 41768–41774 (2022).

以上より、本学位申請論文では、研究全体を通じて、van der Waals epitaxy を用いた酸化物薄膜のフレキシブル基板上へのエピタキシャル成長および曲げ応力を利用した物性変調に対して広く検討しており、これまで未解明であった諸物性やその曲げ応答性について明らかにしたことは、酸化物薄膜のフレキシブル応用の更なる推進と新たな曲げセンサ応用への展開に繋がる基盤技術となり得る。したがって本学位申請論文を通じて得られた成果は、当該研究分野において学術的かつ産業的価値を有するものであると評価できる。