

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06804

研究課題名（和文）電気化学的酸化法による次世代電子デバイスに応用可能な絶縁体薄膜低温創製法の開発

研究課題名（英文）Development of a low temperature fabrication method of insulator films applicable to next generation electronic devices by the electrochemical oxidation method

研究代表者

高橋 昌男（TAKAHASHI, Masao）

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：00188054

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：室温の大気圧下、有機溶媒中の電気化学的酸化反応により基板金属表面に複合アニオン化合物薄膜層を形成でき、生成した絶縁膜が次世代メモリとして注目されている抵抗変化型メモリ（ReRAM）のような次世代電子デバイスに応用可能であることを見出した。水酸化テトラメチルアンモニウムのメタノール溶液中でタンタル（Ta）金属を電気化学的酸化する事で形成したTaOxNyを絶縁層に用いた<Al/TaOxNy/Ta>試料がReRAMに特徴的な電流-電圧（I-V）特性を示した。TaOxNyのアニオン欠損量を溶液中の水分濃度で制御できることを見出し、バイポーラ型のI-V特性を再現性良く発現する絶縁膜作製方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複合アニオン化合物を大気圧下で室温創製できる新しい合成方法の開発に成功した。有機溶液中で数Vの電圧印加の電気化学反応を用いた合成方法であり、生成する化合物中のアニオン欠損量を反応溶液の水分濃度で制御でき、生成層を絶縁膜に用いて抵抗変化型メモリ（ReRAM）デバイスを作製できることを見出した。低消費エネルギーの次世代型メモリデバイスであるReRAMの製造工程では、高真空装置の駆動などで絶縁膜作製に多くのエネルギーが使われている。本研究の成果をReRAMの絶縁膜製造工程に応用すれば、製造時のエネルギー消費量を圧倒的に低減でき、持続可能な社会の実現に大きく貢献できる。

研究成果の概要（英文）：The new method to form mixed-anion compound layers has been developed and the formed insulator layers are found to be applicable to the resistance random access memory (ReRAM), which is one of next generation electronic devices. The formation method consists of the electrochemical oxidation in organic solutions under atmospheric pressure at ambient temperature. TaOxNy layers were formed on Ta substrates by the electrochemical oxidation method in methanol solutions of tetramethyl ammonium hydroxide with applying +5 V (vs. Pt) to Ta substrates and the prepared <Al/TaOxNy/Ta> samples showed typical current-voltage (I-V) characteristics as the ReRAM devices. It was found that water concentrations in organic solutions are able to control the anion deficiency of formed compound layers. Furthermore, the method of producing insulating layers with a high cumulative probability of bipolar-type I-V characteristics has been developed.

研究分野：無機材料化学

キーワード：複合アニオン化合物薄膜 電気化学的酸化 低温薄膜創製 絶縁体薄膜 抵抗変化型メモリ 価電子制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスに用いられる絶縁膜の形成には膨大なエネルギーを必要とする。例えば電気炉などを用いた熱酸化法やゾル・ゲル法などの熱焼成では高温の電気炉の維持に、真空成膜法では高真空状態を保つために、製造工程におけるエネルギー消費量が多くなる。低消費電力不揮発性メモリとして近年注目されている抵抗変化型メモリ (ReRAM) は、絶縁膜を金属電極で挟み込んだ単純な構造の次世代デバイスである。絶縁膜製造時のエネルギー消費量を低減できれば、使用時のエネルギー消費量低減と合わせ持続可能な社会の実現に寄与でき、新しい発想の低温薄膜作製法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究課題では、低消費エネルギーで絶縁膜を形成できる電気化学的酸化法をベースにし、ReRAM などの電子デバイスへの実装可能な絶縁膜を形成できる新規の低温薄膜作製法を開発することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 金属基板を作用極にした三極系電気化学セルを用い、有機溶液中の電気化学酸化による金属/絶縁膜構造の低温形成を行う。有機溶液は極低濃度の無機塩 (例えば、ヘキサメチレンテトラミン、尿素、フッ化アンモニウムなど) を溶解する。有機溶媒として、メタノール、エタノールなどの極性プロトン性溶媒、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン性溶媒、ヘキサン、ベンゼンなどの無極性溶媒について検討する。サイクリックボルタモグラム測定や反応中の電量測定、電気化学インピーダンス分光法などの電気化学反応解析より、絶縁膜生成およびアニオン複合化 (固溶体生成) のメカニズムを解明する。

(2) 生成膜の化学状態解析には X 線回折、XPS、SEM、Raman、TG-DTA 分析などの分析手法を用いる。形成した絶縁膜上に真空蒸着により金属膜を形成して ReRAM の基本構造である <金属/絶縁膜/金属> 構造を作製し、電流 - 電圧特性の評価を行う。優れた ReRAM 特性を示す絶縁膜/金属構造の固体化学的評価をフィードバックし、新規の高機能絶縁膜の創製指針を創出する。

4. 研究成果

有機溶液中に含まれる極低濃度の水を電気分解して生成させた活性反応化学種の基板金属との直接反応に注目し、基板表面に窒化物イオンやフッ化物イオンを含んだ酸化物層を形成する薄膜作製と形成した絶縁膜層を用いたデバイスの特性解析を行い、種々の機能性をもつ複合アニオン化合物層の低温創製法を開発した。

(1) 窒素含有酸化タンタル/Ta 構造の電気的特性

高々 5 mM の低濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を溶解したメタノール溶液中で数 V の電圧を印加するだけで、タンタル (Ta) 基板表面に窒素イオンを含んだ酸化物層 (TaO_xN_y) が形成でき、形成した TaO_xN_y 層を用いることで ReRAM に特徴的なバイポーラ型の I-V 特性を示すデバイス <Al/ TaO_xN_y /Ta> の作製に成功した。 TaO_xN_y 層はわずか 70 秒の電気化学的酸化で生成し、続く 20 分~30 分の電気化学酸化で形成した 14 nm 程度の膜厚の TaO_xN_y 層は、図 1 に示すように、1 V 以下の低電圧で ReRAM におけるセット・リセット動作することを見出した。

電気化学的酸化に与える有機溶液 (反応溶液) 中の水分濃度の影響を調べた結果、20 mM 以上の水分濃度で TaO_xN_y 層の膜厚が 1 nm 程度増加すること、20 mM 以上の水分濃度で Ta の原子価が +5 以下になりアニオン欠損が生じていること、水分濃度が 30 ~ 40 nm のときに TaO_xN_y 層の表面粗さが低減することを見出した。また、図 2 に示すように、水分濃度が増加すると <Al/ TaO_xN_y /Ta> 構造におけるバイポーラ型 I-V 特性の再現率が増大することを見出した。生成膜層の化学状態と I-V 特性特性から、30 mM の

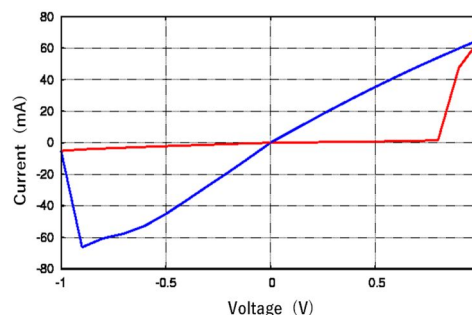


図 1 <Al/ TaO_xN_y /Ta> 試料の I-V 曲線。

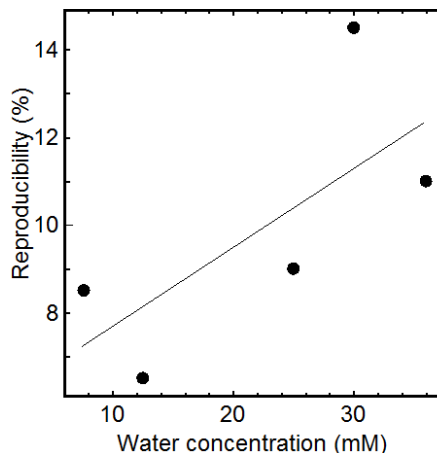


図 2 水分濃度に対してプロットした <Al/ TaO_xN_y /Ta> 試料のバイポーラ型 I-V 特性再現率

水分濃度の反応溶液中、5 V (vs. Pt) の電圧印加で電気化学的酸化して形成した TaO_xN_y 層が ReRAM デバイスに実装可能であり、製造時のエネルギー消費量を低減した、持続可能な社会の実現に向けた新規の薄膜作製法を開発できたと結論した。

(2) 室温創製したオキシ窒化タンタル薄膜の光学特性

室温で蛍光発光する TaO_xN_y 層の形成に成功した。1.5 mM の TMAH メタノール溶液中、5 V (vs. Pt) の酸化電圧で 30 分間の電気化学的酸化して形成した TaO_xN_y/Ta 構造の蛍光スペクトル測定を行った結果、265 nm の UV 光照射で図 3 に示す 586 nm 付近の発光を観測した。同じ試料の可視紫外反射スペクトル測定の結果、4.7 eV 付近に吸収極大が、さらに 2 eV 付近にも弱い吸収が観測された。バンドギャップは 4.2 eV であり、直接遷移形であることを見出した。バンドギャップの値は定比の Ta_2O_5 よりも小さく (Ta_2O_5 の報告値: 4.0~4.5 eV) 酸素欠損や窒素のドーピング効果と考えた。2 eV 付近の吸収が観測されていることおよび 586 nm の発光が観測されたことから、アニオン欠損あるいはアニオン複合化によるギャップ内準位を介した蛍光発光と考えた。電子ビーム蒸着法でシリコン基板上に作製した非晶質 TaO_x におけるギャップ内準位を介した PL 発光の報告があり、同様の発光体を室温で形成でき、室温で発光する酸化タンタル系蛍光体を室温の電気化学的酸化反応で作製できると結論した。

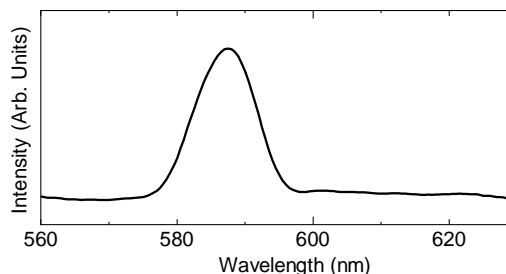


図 3 TaO_xN_y/Ta 試料の蛍光スペクトル。励起波長は 265 nm。

(3) フッ素/窒素ドーパした酸化チタン/Ti 構造の光触媒特性

電気化学的酸化法によるチタン (Ti) 基板表面への光触媒機能の付与に成功した。フッ化アンモニウム (NH_4F) のメタノール溶液中で Ti 基板を +3.0 V (vs. Pt) で電気化学的酸化することで、X 線回折測定からルチル型あるいはアナターゼ型の TiO_2 に帰属できる化合物層が形成できた。また、X 線光電子分光 (XPS) 測定から窒化物イオンとフッ化物イオンを含んだ酸化層が生成していることを見出した。Ti2p 領域の XPS スペクトルから生成化合物層の厚さは ~20 nm であり、生成膜厚は電解質として溶解した NH_4F 濃度に依存し、 NH_4F 濃度が 20 mM のときに最大の膜厚が得られた。SEM 観察の結果から $TiO_xN_yF_z$ 層の微細構造も電解質 NH_4F 濃度に依存することを見出した。100 mM の濃度の NH_4F 濃度では表面に細孔が観察され、20 mM の溶液では細孔が観察されない滑らかな表面であり、より低濃度の 10 mM の溶液ではポーラス構造が形成され、5 mM の溶液では表面荒れが生じていた。

作製した $TiO_xN_yF_z/Ti$ 試料をメチレンブルー水溶液に浸漬し、352 nm の UV 光を照射して光触媒特性を調べた。一定の照射時間ごとに測定した溶液の可視紫外吸収スペクトルから、290 nm と 660 nm の吸収強度が減少し、作製試料が光触媒機能を持つことを見出した。照射時間に対する分解効率 (UV 光照射開始前のピーク強度を 100% とし、照射時間毎のピーク強度との差分を $TiO_xN_yF_z$ 層の膜厚で規格化した値) をプロットした図 4 に示すように、電気化学的酸化を行っていない Ti 基板に対して 7~8 倍の分解効率を有していることが分かる。電気化学的酸化を行っていない Ti 基板でも光分解効率が観測されることは、Ti 基板表面の自然酸化膜による光触媒機能と考えた。

作製した $TiO_xN_yF_z/Ti$ 試料は様々な色調を示し (図 5) この色調は反応溶液の調製で変化できることを見出した。

有機溶液中の電気化学的酸化法により室温で光触媒機能を付与した複合アニオン化合物層を形成でき、光触媒材料の新規低温創製法として有効であると結論した。

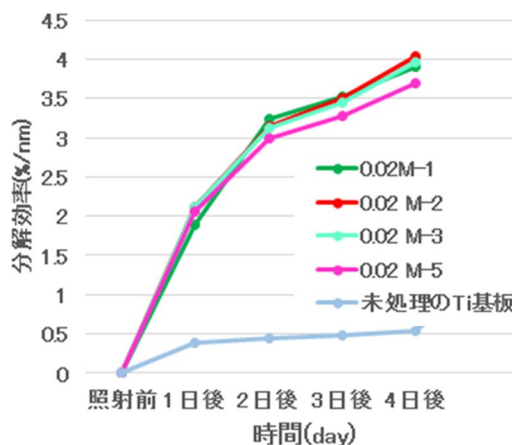


図 4 $TiO_xN_yF_z/Ti$ 構造によるメチレンブルーの色素分解効率。分解効率は生成物層の膜厚で規格化した値。

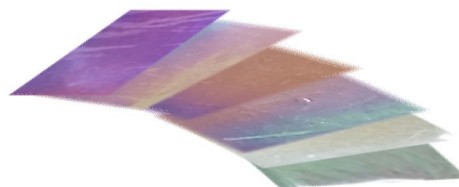


図 5 $TiO_xN_yF_z/Ti$ 試料の色調。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋昌男, 横山千香子
2. 発表標題 電気化学的酸化法によるオキシ窒化タンタル薄膜の室温創製
3. 学会等名 日本材料学会第69期学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 任イリュウ, 高橋昌男
2. 発表標題 GaやTaを添加した酸化スズ薄膜の化学状態
3. 学会等名 日本材料学会 セラミック材料部門委員会 学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋昌男, 川崎貴嗣
2. 発表標題 電気化学的酸化膜形成法で作製した酸化チタン / チタン基板構造の色素分解特性
3. 学会等名 日本材料学会 セラミック材料部門委員会 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋昌男, 横山千香子
2. 発表標題 電気化学的酸化法によるオキシ窒化タンタル薄膜の室温創製
3. 学会等名 日本材料学会 第69期学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋昌男、田村清高、白鳥綾菜
2. 発表標題 電気化学的酸化法で形成した複合アニオン化合物層の生体親和性：ポスト溶液化学処理の効果
3. 学会等名 日本材料学会 セラミック材料部門委員会 学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	茂庭 昌弘 (MONIWA Masahiro) (50704623)	東京工科大学・工学部・教授 (32692)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------