

## 合成領域の微細化による高品質 MOF 結晶の選択成長

東理大理<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>

○(M1)清水敦史<sup>1,2</sup>, 木下健太郎<sup>1</sup>, 中畝悠介<sup>1</sup>, 島久<sup>2</sup>, 高橋慎<sup>2</sup>, 内藤泰久<sup>2</sup>, 秋永広幸<sup>2</sup>

Selective growth of metal organic frameworks with high crystallinity on an artificially defined narrow synthesis-area

Tokyo Univ. of Science<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>

○A. Shimizu<sup>1,2</sup>, K. Kinoshita<sup>1</sup>, Y. Nakaune<sup>1</sup>, H. Shima<sup>2</sup>, M. Takahashi<sup>2</sup>, Y. Naitoh<sup>2</sup>, H. Akinaga<sup>2</sup>

E-mail: 1518524@ed.tus.ac.jp

【序論】金属有機構造体(MOF)は、有機配位子が金属イオンによって結合された、ジャングルジム状構造の物質であり、その内部には nm スケールの極細孔を有する。これを利用したガスの貯蔵や分離、ドラッグデリバリー機能等への応用を目指し、研究が進められている。一方、次世代半導体メモリーとして期待される CBRAM は、多結晶金属酸化膜(Poly-MO)の結晶粒界を金属原子が移動することで抵抗変化現象が生じると考えられている。Poly-MO を MOF に置き換え、規則性の高い MOF の細孔一つを一つのユニットセルとして利用できれば、素子間バラツキの低減と超高密度化を同時に実現できると期待される [1]。しかし、デバイス応用のためには、狙った箇所に高い結晶性で MOF を成長させる必要がある。本研究では、mm スケールの広い面積に亘って高品質な MOF エピタキシャル膜が合成された前例が無いことを踏まえ、微小領域における MOF の成長について実験し、合成領域の微細化による成長箇所の選択性と結晶性の向上を共に確認した。

【実験方法】MOF 合成用基板として、Cu/Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si 基板に SiO<sub>2</sub> を CVD で 20 nm 堆積させた。続いて、フォトリソグラフィで 5, 2, 1 μm 角の細孔 (ビア)を開け、Cu を露出させた (図 1)。DMF 5 mL とエタノール 5 mL の混合溶液に 1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸(BTC) 1g を溶かして 50°C に加熱、10 分間基板を浸した後、溶液中で 2 時間放置することで、代表的な MOF の一つである HKUST-1 を合成した。本合成手法は、基板から HKUST-1 を構成する金属イオン (銅イオン)を、溶液から有機配位子を、別々に供給することで、基板上の金属堆積箇所のみを選択的に HKUST-1 を成長させる狙いがある [2]。【結果及び考察】1 μm 角の細孔に合成された MOF の表面及び断面の SEM 画像を図 2(a)と(b)にそれぞれ示す。特筆すべきことは、(i) 微細加工で作製したビア部のみ MOF が成長している点、(ii) 数百 nm サイズの大きな MOF 結晶が成長している点、(iii) 合成された MOF と基板との高い密着性が確認された点、である。Cu が広面積で露出した基板では、任意の箇所でも核生成し、各箇所でも結晶成長が進む結果、隣り合う結晶が互いの成長を阻害し、今回観測されたような大きな結晶の成長は確認されない。微細加工により成長領域を絞り込んだ基板では、核生成が生じる箇所が制限されることで、結晶の大型化が実現したと考えられる。今回作製した基板のビアサイズは μm スケールであったが、今後、電子線リソグラフィを用いた 100 nm 以下のビア形成も視野に入れており、単一の MOF 単結晶で構成される CBRAM 或いは他の電子デバイスの作製が可能であると見込まれる。[1] 西村等, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-P5-9. [2] 村山等, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-1E-2.

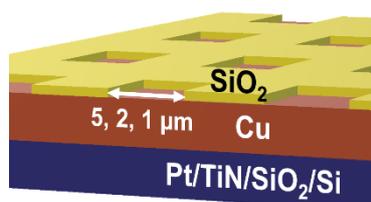


Fig.1 Cu/Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si with 1-5 μm size via

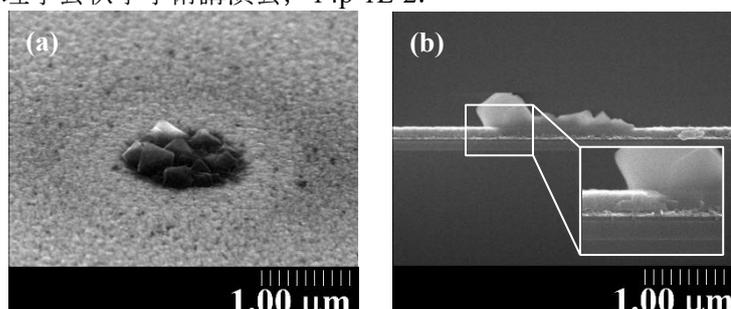


Fig.2 (a) Planar and (b) cross-sectional SEM images of HKUST-1 crystal grown on Cu/Pt/TiN/SiO<sub>2</sub>/Si with small area.