

「酸化亜鉛基化合物」に関する研究
Study on Zinc oxide based compounds

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第8号

AML/NIMS Reports No. 8

目 次

英文アブストラクト

1. 研究概要および構成	
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループの構成員	2
1.4 電子セラミックス研究会	3
1.5 執筆担当	3
2. 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の作製	
2.1 はじめに	4
2.2 酸化亜鉛基化合物粉体の合成	5
2.3 含亜鉛ホモロガスの結晶化学	13
2.4 酸化亜鉛単結晶の作製	18
2.5 PLD・MBE 法による酸化亜鉛基化合物および関連化合物の成膜	21
2.6 MOCVD 法による酸化亜鉛基化合物の成膜	28
2.7 自己組織化膜テンプレートを用いた酸化亜鉛の水溶液中パターン析出	33
2.8 亜鉛フェライト・ナノ粒子の合成	41
2.9 イオンビームを用いた薄膜の低温合成に関する研究	46
3. 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の拡散と欠陥構造	
3.1 はじめに	51
3.2 酸化亜鉛の酸素拡散と欠陥構造	52
3.3 チタン酸バリウムの拡散と欠陥構造	57
3.4 チタン酸カルシウム薄膜中の非平衡酸素欠陥	62
4. 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の電氣的・光学的物性	
4.1 はじめに	67
4.2 酸化亜鉛バイクリスタルの電気特性	68
4.3 フォルステライトセラミックスの作製	71
4.4 ドープした ZnO 薄膜の構造と物性	77
4.5 ドープした酸化亜鉛の発光特性	82
5. 残された問題と将来の展望	86
6. 研究成果	
6.1 投稿論文	87
6.2 プロシーディングス	92
6.3 著書・解説	93
6.4 口頭発表件数	93
6.5 特許出願	94

Study on ZnO-based compounds [ZnO-M_xO_y]

Abstract

This document is the report on activity of the electroceramic research group which continued to exist from April 1, 1998 to March 31, 2003. During this term the several basic researches have been conducted on the “ZnO-based compounds [ZnO-M_xO_y]” and related compounds in expectation of their potential applications such as varistor, SAW device, phosphor materials, transparent electrode, photocatalyst, and so on. All the interesting research have been described in chapter 2 to 4.

The study of the synthesis of ZnO-based compounds (Chapter 2) be classified into powder preparation of zinc oxide, phase relation with zinc oxide, single crystal growth of zinc oxide, thin film deposition with MBE, PLD and MOCVD, patterning of zinc oxide, composite particles with a “core-shell” structure, crystallization with ion beam. Some positive results have been achieved within the period, e.g. high-crystalline thin films, direct sub-micron patterning from aqueous solutions, etc.

In the study of diffusion and defect structure of oxide ceramics and thin films (Chapter 3), we have focused on the issue of oxygen defect structure. There are some peroxide ions in zinc oxide ceramics, because the mechanism of oxygen ions diffused with an interstitialcy mechanism. Metastable oxygen defects played a significant role in oxide thin films.

As for physical properties, electric and optical have been mainly carried out. The measurements of the Hall coefficients revealed that the origin of donor is metastable oxygen vacancy in zinc oxide thin films made with a RF-sputtering method. Although the concentration of metastable defect decreased after annealing in oxidizing atmosphere, a part of them were remaining in thin films. The varistor action under the low voltage is needed. To respond to this need we tried to use zinc oxide bicrystals. Controlling the composition and grainboundary structure, we got the single boundary varistor with 30 of α value, i.e. a nonlinear coefficient for V-I characteristics. Zinc oxide is very useful for phosphor. We found a new method to control the UV-emission intensities in zinc oxide, using the pulse plasma. Furthermore white light-emitting zinc oxide was discovered with a co-doping method.

Hajime HANEDA, Koichiro TAKAHASHI, Shin-ichi HISHITA, Keiji OYOSHI, I sao SAKAGUCHI,
Naoki OHASHI, Masaki NAKAMURA, Noriko SAITO, Yutaka ADACHI
Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science
1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan
Correspondence to: HANEDA.Hajime@nims.go.jp
Tel: +81-29-858-5643
Fax: +81-29-855-1196

第1章 研究概要および構成

1. 1 はじめに

本報告は NIMS の物質研究所 (旧無機材質研究所) の電子セラミックスグループが「酸化亜鉛基化合物 ($ZnO-M_xO_y$)」を研究課題とし、平成10年4月から平成15年3月まで行った研究の概要である。研究成果の多くは既発表であるが、未発表のものも数多く残されており、これらは、漸次、論文あるいは特許として公表される予定である。

本研究で扱ってきた酸化亜鉛基化合物 ($ZnO-M_xO_y$) は、ペロブスカイト化合物と並んで電子セラミックス材料として双璧をなす材料である。応用範囲もゴム加硫促進補助剤及び増量剤等の古典的なものから、バリスター、表面弾性波フィルター、ガスセンサー等のファインセラミックスのカテゴリーに入るものまで多種多様である。さらに最近では、 ZnO が GaN と似た発光挙動を示すことから、注目を集めている。以上のように、 $ZnO-M_xO_y$ 化合物は非常に古くから研究されている系であるにも関わらず、新たな現象の発見や応用が期待できることから、研究課題として提案した。

当研究グループでは、粉体、単結晶、薄膜、多結晶を含んだ広義の意味でのセラミックスの合成とその性質を調べる事を目的とした。この際、いずれの形態の材料においても、合成法、構造・組織、特性の三者関係として材料を見ることを中心的な手法として採用している。構造・組織においては、単に結晶構造、組成に限ることなく、点欠陥構造、転位構造、表面構造、粒界構造を対象とし、それらと物性との関係について究明してきた。とりわけ、セラミックスの持つ非平衡を理解することは、それらの科学、技術の進展と直接結びついているとの認識から、特に力点をおいた。

研究過程を通して、 $ZnO-M_xO_y$ 化合物のできるだけ多くの形態を対象とする様心がけた。研究の効率化という意味では、重点化することも考えられるが、セラミックスの本質を理解するには、それが持つ多様性を手掛けないと最終的理解に達し得ない、とするのが私共の立場である。この様な広範な視点からの検討を行う場合、 $ZnO-M_xO_y$ 材質一本にしぼることは必ずしも適切ではない場合があり得る。この場合は ZnO にこだわらず、適宜、適切な材質を取りあげることにした。

1. 2 研究概要

本研究では合成法、構造・組織、特性の三者関係からセラミックスの本質に迫ろうとする物であり、本報告書もそれに沿った構成となっている。

本章に続く第2章は、合成を主体としている。序論に引き続き、高次構造が如何に制御いうるか、という観点で、合成に関する成果をまとめた。次元的には0次元に相当する粉体では、合成プロセスを制御することで、様々な形状を有する粉体の作製に成功しており、可視光応答する高効率光触媒用粉体を得ている (2. 2節)。また、本系では重要な位置を占めるホモロガス相の物質探索も精力的になされ、その結晶化学的な議論を展開した (2. 3節)。粉体の対極にある単結晶合成では、フラックス法により、様々な元素のドーピングを施した単結晶が得られた (2. 4節)。またこれらは、第4章の単粒界を作成する際に用いられている。さらに、フラックス法で問題となる不純物混入を解決すべく、気相法を用いた単結晶の育成も検討し、良質の単結晶を育成することができた。単結晶と粉体の中間的な二次元形態をとる薄膜についても、積極的に取り組んだ。成膜法としてMBE法、PLD法、CVD法、スパッタ法をそれぞれ目的に添って採用しているが、合成を目的とした2章では、特にMBE・PLD法 (2. 5節) とCVD法 (2. 6節) を取り上げ、詳述した。プロセスの違いにより、様々な結晶性・純度を有する薄膜が成膜できるようになったが、これらは3章および4章で取り上げるキャラクター化と物性評価に供された。以上の階層化した $ZnO-M_xO_y$ 基化合物の、さらに上位の構造化を目指した合成研究にも挑戦した。その一つが自己組織膜を利用したパターンニングである (2. 7節)。これは、 $ZnO-M_xO_y$ 基化合物を水溶液より直接パターンニングすることを可能とした方法であり、基礎的に興味深いばかりでなく、ディスプレイや傾向材料等応用に幅広く展開しうる。また、ナノ粉体の化学的不安定性を克服すべく、高次元化した粉体作製法の開発も手がけた (2. 8節)。以上の構造化において、共通項として結晶化という視点は極めて重要であり、この観点からの研究としてイオンビームを用いた薄膜合成にも取り組んだ (2. 9節)

合成と特性・物性を架け橋するものとしてキャラクター化が位置づけられる。本研究グループでは点欠陥のキャラクター化として、拡散測定を通してこれを行っていることが特徴となっており、この成果は第3章で記述されている。ZnO-M_xO_y基化合物自身の欠陥構造評価を目的として焼結体、単結晶中の酸素拡散係数を測定したが、その結果、格子間イオンも重要な役割を果たすことを明らかにした(3.2節)。さらに、物性と直接欠陥が関係する例としてチタン酸バリウム中の拡散も手がけたが、その結果、十分焼鈍したセラミックスにおいても非平衡的な振る舞いをする欠陥が存在することを明らかにした(3.3節)。この非平衡欠陥の性質を明らかにする目的で、多量に非平衡欠陥が存在する事が期待される薄膜試料の酸素拡散係数も評価した(3.4節)。その結果、予想通り非酸素平衡欠陥が存在し、単純酸化物の場合には、非平衡プロセスに伴う部分的な還元がその非平衡性を支配すること、複酸化物では非平衡な部分的還元によって発生する点欠陥に加え、陽イオン比の定比からの非平衡的なずれが大きな影響を与えることを明らかにした(3.5節)。

物性に関する研究は大部になるが、その一部を4章で報告している。電気的な物性から見るとセラミックスは絶縁体から金属的な伝導性を有するものが存在する。半導性の観点からは、ZnO-M_xO_y系多結晶において実用的に重要なバリスタ特性がある。この問題に関しては基礎的な面から、バイクリスタルを作製して検討した(4.2節)。その結果、商用の多結晶バリスタに匹敵する非線形性を有するI-V特性を有する材料が得られた。絶縁体としてのセラミックスの評価として、近年求められているマイクロ波領域での基板材料への応用を期待されるフォルステライト多結晶の合成条件と誘電的特性について検討した(4.3節)。その結果、組成とともに気孔が損失に影響を及ぼすことが明らかとなった。高伝導度を目指した研究として、ZnO-M_xO_y基薄膜の成膜条件と構造・電気伝導性との関係について究明した(4.4節)。その結果、亜粒界あるいは部分的な還元の伝導性への影響について明らかにすることができた。ZnO-M_xO_y基化合物の発光特性対し、基礎的な取り組みを行った(4.5節)。その結果、共ドーピングすることにより白色に近い発光

を示す材料を得ることができた。

以上本グループでは、ZnO-M_xO_y系の基礎的な知見が多く得られた。特に、複合化あるいは非平衡欠陥・固溶体を利用することで、その物性制御の自由度が増す事実を明らかにした点は今後の材料探索・開発に重要な視点を与えると結論できる(第5章)

1.3 研究グループの構成員

電子セラミックス「酸化亜鉛基化合物(ZnO-M_xO_y)」研究グループの構成員ならびに客員の官職、氏名及び任期は次に示すとおりである。

(昇格あるいは職名変更は→で示す)

グループ発足 平成10年4月発足

総合研究官→主幹研究員→ディレクター

羽田肇(平成10年4月～平成15年3月)

主任研究官

高橋絃一郎(平成10年4月～平成12年3月)

大吉啓司(平成10年4月～平成12年3月)

主任研究官→主任研究員→主席研究員

菱田俊一(平成10年4月～平成15年3月)

主任研究官→主任研究員

坂口勲(平成11年4月～平成15年3月)

大橋直樹(平成12年4月～平成15年3月)

研究員→主任研究員

齋藤紀子(平成10年4月～平成15年3月、平成14年3月昇格)

研究員

安達裕(平成10年4月～平成15年3月)

客員研究官→客員研究員

山村博(平成10年4月～平成13年3月)

河本邦仁(平成10年4月～平成12年3月)

幡野純(平成10年4月～平成13年3月)

客員研究員

松田伸一(平成13年4月～平成15年3月)

小林哲彦(平成13年4月～平成15年3月)

高橋貞行(平成13年4月～平成14年3月)

藤本正之(平成13年4月～平成15年3月)

竹中正(平成14年4月～平成15年3月)

山本泰生(平成14年4月～平成15年3月)

STAフェロー

Fabien GRASSET(平成12年5月～平成13年9月)

特別研究員

河野絹代(平成11年8月～平成13年3月)

高田吉昭(平成11年9月～平成15年3月)

李迪 (平成12年10月～平成15年3月)
大垣武 (平成14年4月～平成15年3月)
朴大出 (平成15年1月～平成15年3月)
重点研究支援員
小松学 (平成10年4月～平成12年12月)
朴大出 (平成13年1月～平成14年12月)
NIMSジュニア研究員
Zdenik STRYHAL (平成14年10月～平成15年3月)
外来研究員
永井貴 (平成10年4月～平成11年3月)
野沢星輝 (平成10年4月～平成11年3月)
伊東純一 (平成12年3月～平成14年3月)
佐野聡 (平成13年4月～平成15年3月)
荻野剛士 (平成10年4月～平成13年3月)
石井秀樹 (平成11年4月～平成12年3月)
晝間裕二 (平成12年4月～平成13年3月)
海老澤直樹 (平成13年4月～平成14年3月)
両見春樹 (平成13年4月～平成15年3月)
片岡研 (平成13年4月～平成15年3月)
藤井英明 (平成14年4月～平成15年3月)
福榮信一 (平成14年4月～平成15年3月)
津野大 (平成14年4月～平成15年3月)

1. 4 電子セラミックス研究会

第1回 平成10年7月23日
テーマ「新しいセラミックス合成プロセス」
目義雄 (金属材料技術研究所)
第2回 平成10年7月29日
テーマ「液相からの無機材質の析出反応」
出来成人 (神戸大学工学部)
第3回 平成10年12月3日
非公開
第4回 平成11年3月3日
非公開
第5回 平成11年6月10日
テーマ「ZnO, GaNの新しい機能を目指して」
一ノ瀬昇 (早稲田大学理工学部)
藤津悟 (湘南工大工学部)
桑野範之 (九州大学先端科学技術共同研究センター)
小林健吉郎 (静岡大学工学部)
第6回 平成11年7月21日
テーマ” The Valence Band Structure of ZnO”
Thomas C. Collins (Oklahoma State Univ.)
第7回 平成11年11月25日

テーマ「焼結プロセスとしてのマイクロ波の利用」
Dinesh K. Agrawal (ペンシルバニア州立大)
第8回 平成12年7月19日
テーマ「ドーピングによる酸化亜鉛の電子構造制御」
吉田博 (大阪大学産業科学研究所)
田畑仁 (大阪大学産業科学研究所)
第9回 平成12年7月28日
テーマ「電子セラミックスの積層化と複合化」
藤本正之 (太陽誘電)
鶴見敬章 (東京工業大学)
香山正憲 (大阪工業技術研究所)
第10回 平成13年1月30日
テーマ「酸化物セラミックスの欠陥構造」
Joachim Maier (マックスプランク研究所)
第11回 平成13年2月22日
テーマ「水溶液からの酸化亜鉛薄膜合成」
伊崎昌伸 (府立大阪工業研究所)
第12回 平成13年3月8日
テーマ「新しいセラミックス粒子配列技術」
河本邦仁 (名古屋大学工学部)
谷俊彦 (豊田中央研究所)
第13回 平成14年7月25日
テーマ「水溶液からの薄膜析出反応過程」
本間敬之 (早稲田大学理工学部)
第14回 平成14年10月4日
テーマ「酸化亜鉛等の発光材料の物理」
関口隆史 (ナノ研)
岩田拓也 (産総研)
南不二雄 (東京工業大学物性物理学専攻)
第15回 平成14年12月18日
テーマ「NANOSIMSを利用した元素マッピング」
Hilloin Francis (カメカインスツルメンツ)

1. 5 執筆担当

本報告書はグループ構成員が分担して執筆した。各分担区分は以下の通りである。
第1章 羽田, 第2章1節 菱田, 2節 李および山本, 3節 中村, 4節 大橋, 5節 安達, 6節 坂口, 7節 斎藤, 8節 Grasset (羽田訳), 9節 菱田, 第3章1節 坂口, 2節 羽田, 3節 伊東, 4節 羽田, 第3章1節 大橋, 2節 大橋, 3節 佐野, 4節 大垣, 5節 大橋, 第5章 羽田。

第2章 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の作製

2. 1 はじめに

物質・材料の研究において合成・キャラクタリゼーション・物性の三者関係を明らかにすることは、新たな材料開発を実現するための基本的な方策である。本章はその中の合成を主としたアプローチからの成果をまとめている。

セラミックス材料には、欠陥構造以外に、粒界、界面、表面等の高次構造が存在する。これらの高次構造は相互に関連しあい、物性と相まって様々な特性を創造する。そのために、キャラクタリゼーションとしては、いわゆる構造や組織だけでなく、これら高次構造のキャラクタライズが必要となる。一方、合成の観点からは如何に高次構造を制御するかが、特性向上・新機能発現に大きく影響することとなる。すなわち、先に述べた三者関係は、セラミックス材料の研究においては合成・高次構造・特性の三者関係と言い換えることもできるであろう。

高次構造の基本的要素として従来考慮されてきたものとして、点欠陥、転移、面欠陥等の欠陥構造、非平衡構造、粒界構造、析出・偏析構造、組成変動、界面構造、表面構造、粒子形状・粒度分布構造、等が挙げられる。一方、機能発現という面から見ると、薄膜化、パターン化、積層化等の空間次元的な材料形態の制御が新規の機能・特性発現で重要な役割を果たし始めていることが認識できる。

本章では、これらの高次構造が如何に制御され、いかなる高次構造が出現するかという視点を保ちながら、さらに特性との関連に留意して行った、各種材料の合成研究についてまとめている。

まず、本章の各節を作製試料の形状で分類すると第2、3、8節は粉体、第4節は単結晶、第5、6、7、9節は薄膜と分けられる。また、合成手法で分類すれば第2、4、7、8節は湿式化学法、第3節は乾式化学法、第5、9節は物理的気相法、第6節は化学的気相法と分けられる。これらバラエティに富んだ各種手法により出現・制御した高次構造とその概略は以下の通りとなる。第2節では各種前駆体及びその調整法により粉体の形状

を制御し、形状と粉体特性について検討している。第3節では乾式合成法により結晶化学的積層構造であるホモロガス構造を持つ亜鉛基化合物の相関係、結晶構造について検討している。第4節では、界面の欠陥・組成的な遷移状態を明らかにすることを目的として、各種不純物をドーピングした単結晶の合成について、湿式化学法により検討している。第5節では酸化物人工超格子の作製を目指し、物理的気相合成法の代表的手法であるMBE法及びPLD法を用いて検討している。MBE法ではイオン結晶材料の陽イオン層と陰イオン層の交互成長を、PLD法では酸化物クラスター層の交互成長を行うことにより積層構造を構築している。第6節では化学的気相法であるMOCVD法により薄膜を作製し、前駆体の化学反応を利用した薄膜特性の向上を検討している。第7節では自己組織膜を利用することにより2次元的なパターンング手法の開発について検討している。第8節では湿式化学法によりコアシェル構造を持つ粉体試料の合成とその特性について検討している。第9節ではイオンビームのエネルギーを利用することによる新規な薄膜形成法について検討している。

以上概略したように、本章では主に形状制御粉体材料と薄膜材料についての検討結果を報告している。粉体材料はその形状により気相物質との反応性や自身の焼結性が影響を受け、特性の向上・新機能の発現が期待される。一方、薄膜材料ではパターン化、積層化等により、空間単位当たりの特性の向上、機能の集積・集約による新規応用分野の開拓等が期待され、今後の進展が望める。

またこれらの各種形状を有する材料は、機能の本質となる物質間の相互作用解明のためのパラメータの明確化、界面現象解明のためのモデル系の構築、などの学理の探求にも資するもの考えられる。これらは酸化亜鉛基化合物だけでなく、広く機能性セラミックスの科学・技術の進展に大きく寄与するものとなると思われる。

2.2 酸化亜鉛基化合物粉体の合成

2.2.1 光触媒用酸化亜鉛粉体の合成

酸化亜鉛は、多機能性の白色の微粉末であり、古くから種々の用途に利用されてきた。自動車タイヤや電線等ゴムの加硫促進助剤、塗料や絵の具の白色顔料、消炎ハップ剤やベビーパウダー等の家庭医薬品の配合成分である。近年では、フェライト、バリスタ、ガスセンサー、圧電素子、電子写真感光剤等の電子材料、化学工業での脱硫剤、メタノール合成の触媒、サンケア化粧品等の紫外線防止剤、抗菌剤や脱臭剤としても使用される[1]。また、環境汚染物質除去用の光触媒として現在幅広く研究されている[2]。

酸化亜鉛の工業的な製造法は、金属亜鉛の直接酸化と各種の亜鉛塩を出発原料として直接熱分解又は水溶液中にアルカリを加えることより得られた沈殿物を熱分解する方法である。ラボ的な製法は非常に多いが、代表的な方法は塩基沈殿、水熱合成、有機亜鉛水分解、亜鉛塩の直接熱分解、噴霧熱分解等である[3]。ここで、強調しなければならないことが酸化亜鉛粉末粒子の形状は極めて複雑で、調製方法と条件に極めて敏感である。さらに、酸化亜鉛の性能はこれらの粒子の形状に強く依存している。

ここに、光触媒の応用を目的としての高機能性酸化亜鉛の開発を着想して、異なる粒子形状を持つ酸化亜鉛の合成、酸化亜鉛への窒素のドーピング、酸化亜鉛と他の半導体酸化物とのカップリング方法について説明する。また、これらの酸化亜鉛の特性と光触媒作用との関係を解明する。

塩基沈殿法(AP)

この方法は最も一般的な方法である。硝酸亜鉛

は熱分解温度が低く、硝酸イオンの残留の可能性が低いために、亜鉛源として使われた。アルカリは無機のアンモニア水、有機のトリエタノールアミンあるいはヘキサメチレンテトラミンを用いた。調製ステップは、室温で硝酸亜鉛水溶液とアルカリ水溶液の混合、一定な温度と時間での老化、濾過、乾燥を経て酸化亜鉛粉末を得た。具体的な調製条件と合成した酸化亜鉛の物理パラメータは Table 1 に示す。図 1(a-d)は塩基沈殿法により作製した酸化亜鉛粉体の SEM 写真である。アルカリの種類と濃度の変化によって、単分散の球状(SP, 図 1a)、楕円凝集体(EA, 図 1b)、棒状(RP, 図 1c)、針状凝集体(NA, 図 1d)粒子が得られた。酸化亜鉛粒子の形状は極めて複雑で、調製方法と条件に極めて敏感であることが分かった。

有機亜鉛水分解法(OZH)

亜鉛 *t*-ブタキシドを有機亜鉛源として用いた。それは、室温、窒素雰囲気下で、ジエチル亜鉛ヘキサノール溶液と *t*-ブタノールとの反応して生成したものである。加水分解は、298 K、窒素雰囲気下で、0.5 M H_2O エタノール溶液を 0.2 M 亜鉛 *t*-ブタキシドヘキサノール溶液にゆっくり滴下させる条件で行った。得た懸濁液は高速离心分離、真空乾燥を経て酸化亜鉛粉末を得た。図 1(e)は有機亜鉛水分解法により作製した酸化亜鉛粉体が 800°C、2 時間で焼成後の SEM 写真である。XRD から計算した結晶子サイズは SEM 写真で観察結果と一致することから、一つ粒子は一つ結晶子であることが分かった。

塩基沈殿法と有機亜鉛水分解法を用いて異なる形状を持つ酸化亜鉛を合成できた。ここに、酢酸

Table 1 Summary of ZnO synthesis

Method	Precursor	Synthesized conditions	BET ^a / m ² g ⁻¹	Particle morphology ^b (size)
AP	0.01M Zn(NO ₃) ₂ + 0.10 M TEA		7.3 ± 0.3	SP (3.5 ± 0.28 μm)
	0.01 M TEA	Aging at 363 K for 3.0 h	9.3 ± 0.3	EA (3.0 ± 0.22 μm)
	0.02 M HMT	Drying at 373 K for 48 h	12.1 ± 0.7	RP (0.8 ± 0.07 × 0.24 ± 0.05 μm)
	0.03 M NH ₄ OH		3.2 ± 0.2	NA (5.5 ± 0.35 μm)
OZH	0.05 M Zn[OC(CH ₃) ₃] ₂	At 298 K at Ar	40.3 ± 1.7	SC (0.14 ± 0.03 μm)
SP	0.05 M Zn(CH ₃ COO) ₂	873 ~ 1273 K	28.7 ± 0.9	IP (0.9 ± 0.09 μm)

^a As-synthesized samples; ^b SP: Spherical Particle; EA: Ellipsoidal Aggregate; RP: Rod-like Particle; NA: Needle Aggregate; SC: Single Crystallite particle; IP: Irregular Particle.

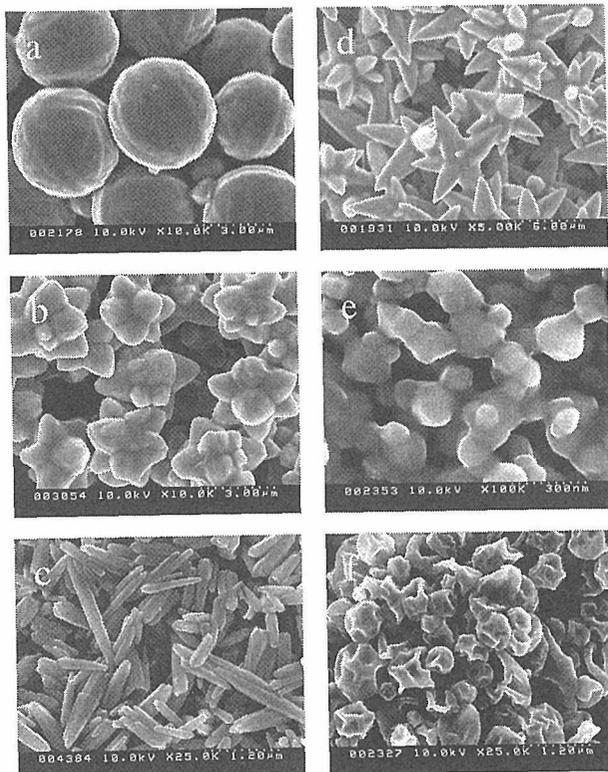


Fig. 1. SEM images of calcined ZnO powders: (a) SP-1073; (b) EA-873; (c) RP-873; (d) NA-873; (e) SC-1073; (f) IP-1073. The numbers represent the calcination temperature except IP-1073, in which the number refers to pyrolysis temperature.

亜鉛を用いて噴霧熱分解法(SP)により調製した酸化亜鉛(IP)を加えて(IPの詳細な調製方法とその特性は次の噴霧熱分解法部分で議論する、簡単な調製条件はTable 1にも示す)、全て6種類酸化亜鉛できた。これらの酸化亜鉛の表面光触媒反応性はアセトンアルデヒド光分解で評価された。

光触媒反応は、光触媒の表面に反応物質と作用して起す反応である。バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を半導体に照射した際、通常価電子帯にある電子が光のエネルギーを受けて伝導帯に上がって、電子(e⁻)と正孔(h⁺)という2つの電荷キャリアを生じる。これらのキャリアは、半導体の表面に拡散し、外部の物質に移行する場合がある。外部の物質が電子を受け取るとその物質は還元されたという。また、正孔と反応して外部の物質が電子を失うとその物質は酸化されたということである。

本研究には、光触媒性能は閉鎖循環系で行った。反応ガスは660 Torr CH₃CHO/He (780 ppm)と100

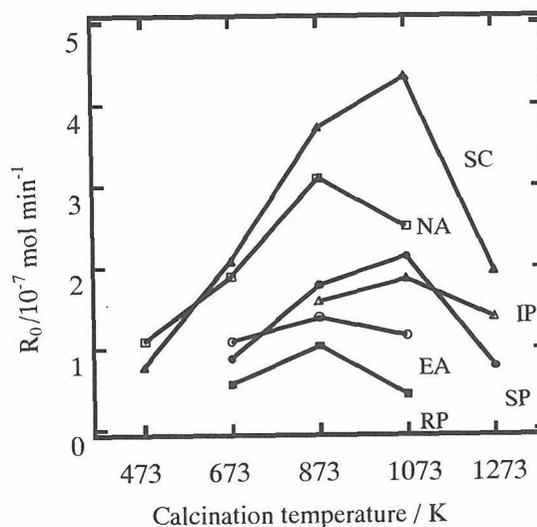


Fig. 2. Dependence of photocatalytic activity on calcination temperatures for ZnO powders

Torr O₂ の混合ガスを用いた。反応物と生成物濃度の経時変化をGCで測定した。

異なる形状を持つ酸化亜鉛を一定な温度で焼成した後、紫外光照射した光触媒の活性を評価した。その結果は図2で示す。ここに、光触媒の活性は二酸化炭素生成の初速度で表す。調製方法と焼成温度は光触媒活性に大きな影響を与えることが分かった。各試料における最大の光触媒活性の順番を並べると：SC-1073 > NA-873 > SP-1073 > IP-1073 > EA-873 > RP-873である。その原因を解明するために、光触媒活性と結晶度、BET表面積または粒子の形状との関係を調べた。結果として、同じ方法、同じ条件で調製した酸化亜鉛に対して、試料の結晶度はBET表面積より光触媒活性に与える影響が多きである。これに対して違う方法、同じ方法違う条件で調製した酸化亜鉛は光触媒活性と結晶度またはBET表面積の間に相関性ないことが観察された[3]。

一体、6種類酸化亜鉛光触媒活性の違いの原因は何でしょうか？異なる形状の酸化亜鉛粒子は粒子表面に暴露する結晶面または各結晶面の割合が違いという結論は文献で認められている。もし、これは正しければ、異なる形状の酸化亜鉛の吸着特性が違うはず。従って、各種酸化亜鉛におけるアセトンアルデヒドの吸着を測定した。結果は図3で示す。アセトンアルデヒドの吸着量の順番は光触媒活性の順番と全く同じである。以上の

結果から、異なる形状を持つ酸化亜鉛粒子は表面に暴露する結晶面または各結晶面の割合が異なるため、表面に反応物質の吸着性能が異なる。これは、6種類酸化亜鉛光触媒活性の違いの原因と考えられる。

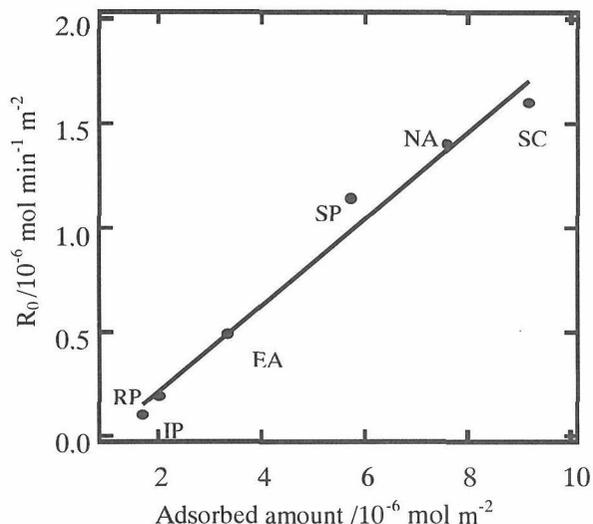


Fig. 3. Dependence of photocatalytic activity on adsorbed amount of acetaldehyde for ZnO powders.

噴霧熱分解法

噴霧熱分解法は、元々セラミックス作製の際によく使われた方法である。この方法で得られた複合粉体の特徴は各成分の分布は極めて均一である[4]。また、固体出発原料を直接熱分解して酸化物粉体を得る方法と異なり、噴霧熱分解法は、出発原料を含む溶液を霧化、溶媒蒸発、出発原料熱分解等プロセスを経て粉末を得る方法である[5,6]。分解温度、噴霧条件、反応の雰囲気も制御することで様々な形状の粉体を得られる[1,7]。

噴霧熱分解装置は図4で示すように構成である。酢酸亜鉛(spr-1)、硝酸亜鉛(spr-2)、アンモニア亜鉛錯体(spr-3)を亜鉛源として用いた、その水溶液は超音波によって霧化され、形成されるミストがアスピレーターの吸引によって高温の反応管を通過しながら溶媒の蒸発と出発原料の熱分解反応がわずかの時間内で進行する。形成された酸化亜鉛粉末はガラスフィルターで収集する。

図5に、噴霧熱分解により作製した酸化亜鉛粉体のSEM写真を示す。spr-1は酢酸亜鉛水溶液を出発物質としたもので中空、梅干状の特異な形状を有している。一方、spr-2は硝酸亜鉛水溶液を出発物質としたもので、密な球状に近い、大きな一

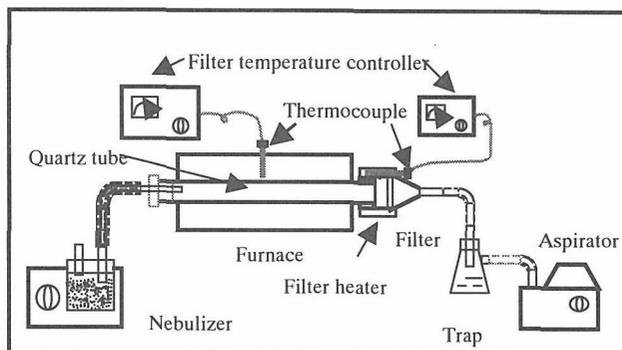


Fig. 4. Schematic of spray pyrolysis apparatus

次結晶が集合した構造を持っており、spr-1とは全く異なった形状である。酸化亜鉛は両性であり酸のみならずアルカリにも溶解しうる。spr-3は酸化亜鉛をアンモニア水溶液中に溶かしたものを出発原料としたもので、中空な構造になっている。

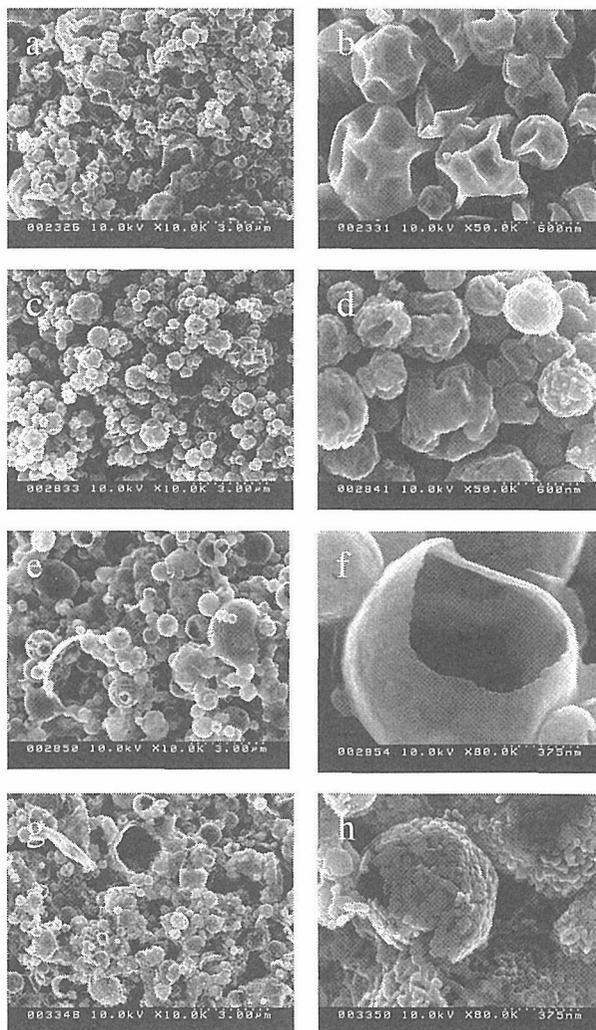


Fig. 5. SEM images of spr-1-800 (a,b); spr-2-800 (c,d); spr-3-400 (e,f) and spr-3-800 (g,h).

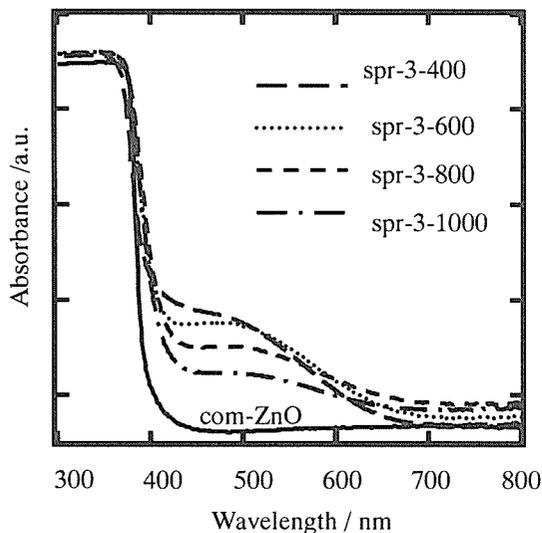


Fig. 6. UV/Vis adsorption spectra of spr-3 powders prepared at different pyrolysis temperatures.

この場合 800°Cの熱分解温度で得た粉体の壁は細かい一次粒子より構成されていることが明白であるが、400°Cの熱分解温度で得た粉体の壁は一見非常に滑らかに見える。これは一次結晶粒子が著しい小さいためである。これらの SEM 写真から分かるように、出発原料の種類と噴霧熱分解温度等条件をさまざま変化させえることで粒子形状と大きさを変化させることができる。

噴霧熱分解法により得た3種類粉末は目で見て大きい差異がある。spr-1、spr-2は通常の酸化亜鉛の白色で、spr-3は濃いオレンジ色である。これはspr-3 酸化亜鉛格子の酸素サイトに窒素をドーピングした結果と考えられる。元素分析により窒素の含有も証明された。図6には、窒素ドーピング酸化亜鉛粉末 spr-3 の紫外-可視光吸収スペクトルである。噴霧熱分解温度に関わらず、各スペクトルにおける二つの吸収端を見られた。一つは 387nm 付近、本来の酸化亜鉛と同じである。もう一つ吸収端は 490~510nm の間に、試料の熱分解温度によって少し違いますが、これは文献に報告された亜鉛オキシナトリウム膜の吸収端 500nm と同じことから、この吸収端は窒素ドーピングの結果と考えられる[8]。以上の結果から窒素ドーピング酸化亜鉛は酸化亜鉛本来の紫外線の吸収を維持したまま、一部分の可視光を吸収する。

酸化亜鉛はバンドギャップが紫外領域のエネルギーに相当し、太陽光のような可視領域の光源

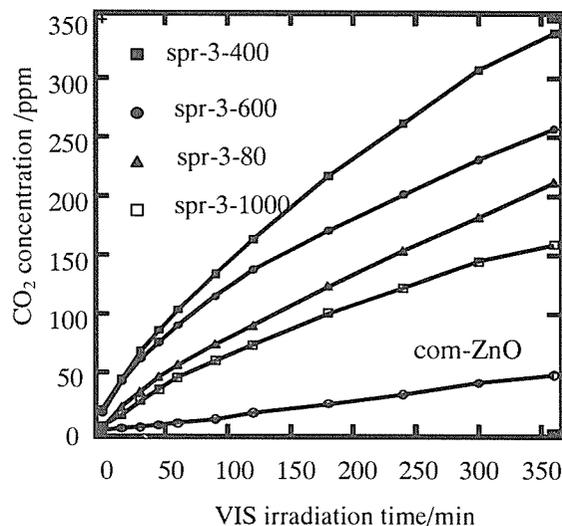


Fig. 7. Time-course of the CO₂ evolution during the VIS photodecomposition of acetaldehyde on spr-3.

を有効に利用できない欠点があった。しかしながら、上記したように窒素をドーピングした酸化亜鉛では可視領域での光吸収があるので、可視光に反応する光触媒機能を持つ可能性があるということが予測される。図7は波長 390nm 以上の可視光を用いたアセトアルデヒド分解反応における CO₂ の生成濃度の経時変化である。噴霧触媒は市販の酸化亜鉛より高い触媒活性を示した。spr-3-600 は一番いい結果を得た。例えば、spr-3-600 の初速度は com-ZnO の 9.4 倍、6 時間での CO₂ の生成率又は量子収率は 6.4 倍である。窒素ドーピングにより酸化亜鉛の可視光化の可能性を見出しました。

噴霧熱分解法を用いて酸化亜鉛複合粉末の合成

以上の結果から、窒素ドーピングは光触媒の可視光化において有効な手段であることが分かった。しかし、半導体カプリングも光触媒の可視光化に対して簡単且つ有効な手段として認められた[9]。そして、噴霧熱分解法を用いて半導体カプリングと窒素ドーピングを統一して、可視光に反応する高機能性光触媒の開発は可能になるかという目的で金属酸化物を添加した窒素を含む酸化亜鉛粉末が合成した。

合成方法はアンモニア亜鉛錯体水溶液に金属酸化物の出発原料である Fe(NO₃)₃ または (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ を加えて噴霧溶液として使った。合成した光触媒は M_xNZnO-yyy (M=Fe,W) で表す。

“xx”は鉄またはタングステンの添加量(wt%)、
“yyy”は噴霧熱分解温度(°C)である。比較のため、金属酸化物を添加せず窒素のみを含む酸化亜鉛(NZnO-yyy)も合成した。

合成した MO_x -ZnO 複合粉末は窒素を含有するためオレンジ色であった。元素分析の結果、合成した複合粉末の窒素含有量は、鉄添加の場合に 500-1000 ppm、タングステン添加の場合に 500-2100ppm であった。UV-Vis 拡散反射スペクトル測定により、金属酸化物を添加した窒素を含む

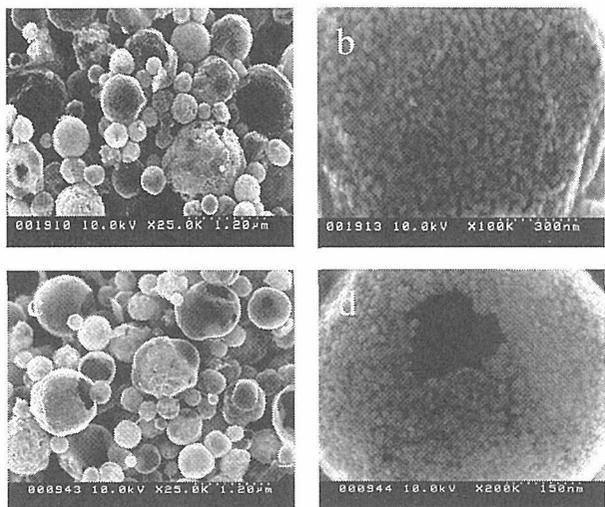


Fig. 8. SEM images of Fe_{0.7}NZnO-800 (a,b) and W_{5.8}NZnO-800 (c,d) powders

酸化亜鉛粉末は、酸化亜鉛本来の紫外線の吸収特性を維持したまま、可視光の一部を吸収することが判明した。図 8 は Fe_{0.7}NZnO-800 と W_{5.8}NZnO-800 の SEM 写真である。両方とも中空な球状粒子であり、粒子の壁は小さい結晶子で構成されていることが分かった。図 9 に合成した代表的な複合粉末と参考試料の可視光(>390 nm)照射下における光触媒性能を示す。市販の酸化亜鉛亜鉛(com-ZnO)、酸化鉄、酸化タングステンの光触媒活性は極めて低い、窒素を含む酸化亜鉛(NZnO-800)の光触媒活性は窒素を含まない com-ZnO より大きく向上した。特に、酸化タングステンを添加した W_{5.8}NZnO-800 光触媒において最大の光触媒活性が観察された。これに対して、酸化鉄の添加は窒素を含む酸化亜鉛の光触媒活性を低下させた。金属酸化物の添加による光触媒活性の促進と抑制効果は、半導体エネルギーバンド構造の理論で説明することができる[10]。

まとめ

塩基沈殿法、有機亜鉛水解法と噴霧熱分解法を用いて異なる形状を持つ酸化亜鉛の合成については説明した。粒子の形状は酸化亜鉛の光触媒作用に大きな影響を与えることが分かった。また、噴霧熱分解法による窒素を含む酸化亜鉛を合成できた。アセトアルデヒドの光分解反応に対し、

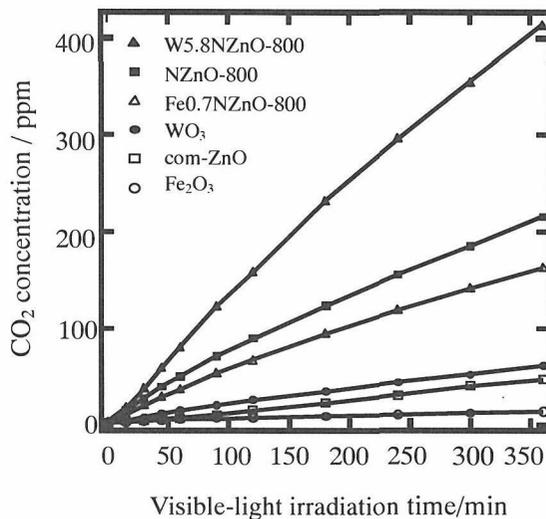


Fig. 9. Photocatalytic activity of some typical powders.

これらの粉末は可視光照射下において高い光触媒活性を持つことが示された。さらに、酸化タングステンを添加することにより窒素を含む酸化亜鉛光触媒機能は大きく改善された。この複合材料の実際応用は(例えば、脱臭、抗菌等方面)我々の現在の課題である。

文献

- [1] 羽田肇など、ケミカル・エンジニアリング 47 (2002) 628.
- [2] D. Li and H. Haneda et al., J. of Jpn. Soc. of Powder and Powder Metall. 48 (2001) 1044.
- [3] D. Li and H. Haneda, Chemosphere, in press.
- [4] S. Che et al., J. Aerosol Sci. 29 (3) (1998) 271.
- [5] D. Li et al., Appl. Catal. A: General, 172 (1998) 351.
- [6] D. Li et al., Appl. Catal. A: General, 180 (1999) 227.
- [7] D. Li and H. Haneda, J. Photochem. Photobio. A: Chem., in press.
- [8] M. Futsuhara, et al., Thin Solid Films 317 (1998) 322.
- [9] A.L. Linsebigler et al., Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [10] D. Li and H. Haneda, J. Photochem. Photobio. A: Chem., to be submitted.

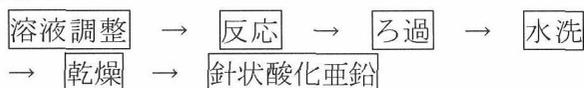
2. 2. 2 酸化亜鉛基粉体の粒子形態制御

2. 2. 2. 1 針状酸化亜鉛

酸化亜鉛は白色系フィラーとして、ゴム、塗料、樹脂、繊維等に混練して用いられている。一般には平均粒径 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の粉末が多くの場合に用いられている。これらの粒径は白色顔料として隠蔽性を発現させるのに適した粒径である¹⁾。然し、樹脂などの複合材料用のフィラーとして用いるとき、充填量の増加に伴って強度の低下が見られる。ところがフィラーの粒子形状が針状であると等形状に比べて補強性が飛躍的に向上し、混練性も良いことが知られている。また、導電性を持たせたフィラーとして利用する場合には、針状形状の方が導電ネットワークを組みやすいため、パーコレーションにより複合材料の導電性を向上させる効果があるので、望ましい粒子形状であると言える。特に針長 $1\sim 100\mu\text{m}$ で粒子形状の揃った酸化亜鉛が求められている。

従来法として、金属亜鉛蒸気を燃焼・酸化・急冷する方法、亜鉛粉末を加熱・酸化処理する方法、亜鉛酸アルカリを鉍酸で中和して得られる析出物を還元雰囲気中で焼成する方法等が知られている。しかし、これらの方法は量産に適さなかったり、塊状の粒子を含んだり、多量のアルカリと酸を必要として生産設備や副生塩類の処理に問題があったりする。

そこで粒子形状の揃った高純度の針状酸化亜鉛を簡単な設備で合成する方法を開発することを試みた。種々研究を重ねた結果、次の簡便な工程により、限られた条件下で操作を行うことにより、形状の揃った針状酸化亜鉛が得られることを見出した²⁾。この方法は、水溶性亜鉛塩と尿素を含む水溶液を加熱し、この水溶液より前駆体を経ることなく直接に針状酸化亜鉛を析出させることに要旨を有している。その工程は次のようになる：

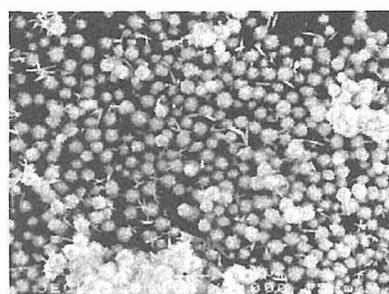


即ち、通常の湿式プロセスに見られる焼成などの高温工程を経ることが無いため、設備的にもまたエネルギー的にも簡便な工程となっている。

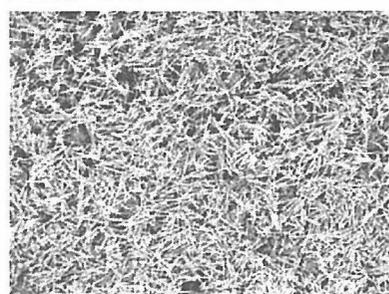
この方法を実施するに当たっては、水溶性亜鉛塩として、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛等を用

いることができるが、硝酸亜鉛が最も適している。水溶液の濃度は 0.01 モル/リットル未満とし、これと併用する尿素の濃度は 1 モル/リットル未満で行うことが好ましい。また、反応液のpHは中性付近が適当であり、加熱温度は、水溶液中での尿素の分解温度以上で当該水溶液の沸点以下、具体的には $70\sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $85\sim 95^\circ\text{C}$ の範囲で行うことにより、針状の酸化亜鉛を効率よく生成させることができることが分かった。

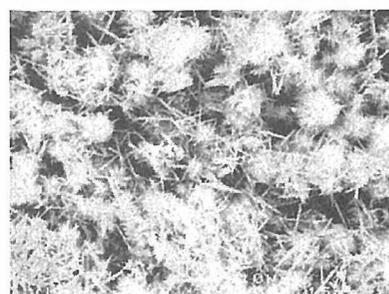
本工程は本質的には湿式法に属するものであるが、従来の湿式法と基本的に異なるのは、水系で炭酸亜鉛の如き不溶性亜鉛塩を前駆体として生成させた後にこれを焼成して酸化亜鉛に変えるのではなく、水系内で直接に針状酸化亜鉛を生成させる点にあり、特に反応系に尿素を共存させてやれば、水溶液を加熱処理するだけで、高純度で形状の揃った針状酸化亜鉛が簡単に得られるという新規知見に基づいている。



(a)
Initial stage
product:
BZC
(after 5 min)



(b)
Appropriate
stage product:
ZnO
(after 2 hr)



(c)
Overshoot
stage product:
BZC
(after 6 hr)

Fig. 2.1 Particle shape variation depending on reaction time at 95°C in aq. solution of zinc nitrate and urea. |——| $5\mu\text{m}$

また、反応時間も重要な制御要件であり、反応温度や濃度に応じて最適の反応時間を選定することが必要である。即ち、加熱反応の初期段階では塩基性炭酸亜鉛主体の粒状物が生成するが、攪拌状態で更に反応を進めると針状の酸化亜鉛に変化し、その後更に反応時間が経過すると、再び粒状の塩基性炭酸亜鉛に変化していく。例えば、Fig. 2.1 に示した粒子形態の変化は次の場合に観察された：硝酸亜鉛 0.001mol/l の水溶液に尿素 0.01mol/l を溶解し、アンモニア水で pH7.0 に調整した水溶液を、攪拌下に 95°C に加熱して反応を行う際に、反応時間の経過に伴う生成物の状況を観察したところ、反応の開始直後（5分後）に生成する析出物は粒状の塩基性炭酸亜鉛（BZC）が主体であるが、同温度で 2 時間反応を進めた後の生成物は、殆どが針状の酸化亜鉛となり、更に加熱反応を続けると徐々に粒状の塩基性炭酸亜鉛に変化し 6 時間経過後には殆どが粒状の塩基性炭酸亜鉛に変化した。

このように加熱反応の途中段階で針状酸化亜鉛の量が最も増大する時期が存在し、この時期は反応系の温度・濃度・pH などによっても変化するので、それら条件に応じて針状酸化亜鉛の生成率が最大となる反応時間を設定することにより、実質的に針状酸化亜鉛のみを生成させることができ、これをろ過・洗浄・乾燥することで、高純度の針状酸化亜鉛を得ることができる。

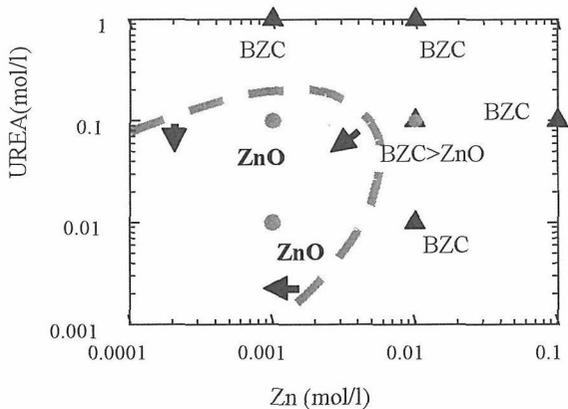


Fig. 2.2 Species of precipitation depending on concentration of aq. solutions. Zinc oxide with needle-like particle shape is prepared in low concentration region.

Fig. 2.2 に硝酸亜鉛と尿素の水溶液濃度に依存して得られる析出物の種類を図示した。亜鉛の水溶液濃度が 0.01mol/l より低く、かつ尿素の水溶液濃度が 0.1mol/l 以下の領域で針状酸化亜鉛が得られた。

このように低濃度で得られた針状酸化亜鉛は、SEM 写真を Fig.2.3 に示したように、細径 0.1~0.5 μm、長径 1~10 μm の形状の揃った針状粒子からなることが分かる。また、粉末 x 線回折チャートを Fig.2.4 に示した。比較のため一般の不定形の酸化亜鉛粒子についても併記した。針状の場合には 2θ ~34° 付近に見られる (0002) 面の反射が弱いことより、圧粉体試料を作製する際に粒子が配向し、また粒子の長軸が c 軸に沿っていることが分かる。

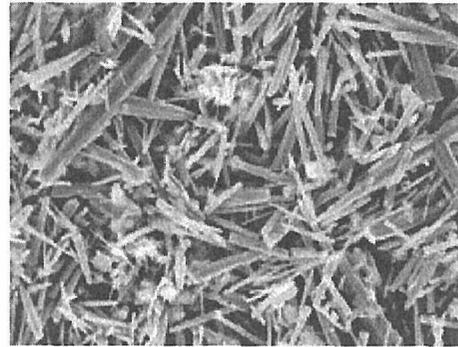


Fig. 2.3 SEM photograph of zinc oxide with needle-like particle shape. (|——| 2 μm)

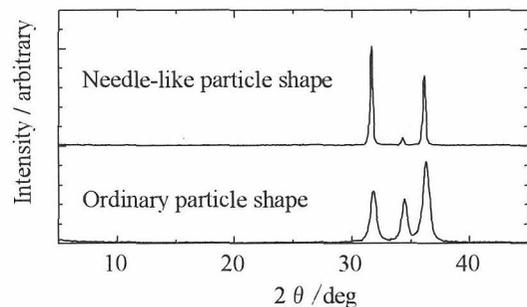


Fig. 2.4 Powder XRD chart for zinc oxides with needle-like (upper) or ordinary (lower) particle shape.

References

- 1) 山本泰生, 顔料, 第46巻 2881-2890 (2002)
- 2) 羽田肇, 他, 特開2002-274847

2. 2. 2. 2 フレーク針状酸化亜鉛

粉体粒子が扁平な板状を呈しているフレーク状の酸化亜鉛は、例えば、日焼け止め化粧料や紫外線遮蔽フィルムなどのように薄片状で紫外線遮蔽能を有効に発揮させたい用途には、扁平粒子の相互の重なり合いによって紫外線を有効に遮蔽し、かつ可視光に対しては透明性を有するので、極めて有用な材料として期待されている。

薄片状の酸化亜鉛を製造する方法としては、板状の水酸化亜鉛または塩基性硫酸亜鉛を焼成し、あるいは強アルカリ下で沈殿して得る方法が知られている。然し、これらの公知の方法によって得られる板状の水酸化亜鉛あるいは塩基性硫酸亜鉛は、粒子径が1~100 μm で粒子径のバラツキの大きいものであり、しかも、これらを焼成することによって得られる酸化亜鉛は板状の形状が崩壊したもので、粒子径バラツキは更に大きいものとなる。本研究は粒子の厚さが0.3 μm 以下、長径が1~10 μm と微細で形状の揃った高配向性のフレーク状酸化亜鉛を提供しようとするものである。化粧料、塗料、樹脂、等の用途の他に配向性を利用する電子材料等の分野への応用が期待される¹⁾。

本研究は、両性元素である亜鉛が強酸や強アルカリに溶解し、更にアンモニア水にも溶解するが、アミン類には溶解せずに塩基性亜鉛塩を沈殿することに着目し、各種の水溶性亜鉛塩と各種のアミンを組合せることにより遂行した。水溶性亜鉛塩としては、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛を用い、アミン類としては2-アミノエタノール、2,2'-イミノジエタノール、2,2',2''-ニトリロトリエタノール等の各種のアミノアルコールを用いた。水溶性亜鉛塩とアミノアルコールとの好ましい使用比率は、亜鉛塩1 molに対してアミノアルコール中のアミノ基が0.9~1.5 molが好ましい。濃度は生産性を考慮して0.1~0.5 mol/lを用いた。亜鉛塩水溶液とアミノアルコール水溶液を混合すると直ちに反応してヒドロキシ錯体を生成するが、この時のpHを7~9に調整することが好ましい。

代表的な反応例を述べると、硫酸亜鉛0.25 mol/l水溶液²⁾と2-アミノエタノール0.03 mol/l水溶液²⁾を混合して攪拌すると直ちに沈殿が生成し、こ

れを攪拌しつつ90 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱すると、pHは7.3となり、固液分離の容易な沈殿を得、これを水洗・乾燥して板状粒子から成る塩基性硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た：SEM写真Fig. 2.5。

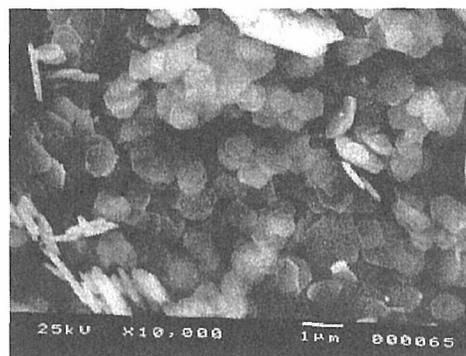


Fig. 2.5 SEM photograph of the planar particles of zinc sulfate hydroxide, prepared by reaction of zinc sulfate and 2-amino-ethylalcohol.

得られた塩基性硫酸亜鉛を850 $^{\circ}\text{C}$ で30分焼成すると平均粒径1 μm 、厚さ0.02 μm のフレーク状酸化亜鉛を得た。そのXRDチャートをFig. 2.6に示す。回折角 2θ が約34 $^{\circ}$ に見られる(0002)面の反射が比較的強くなっており、c軸配向の傾向が見られることが分かる。

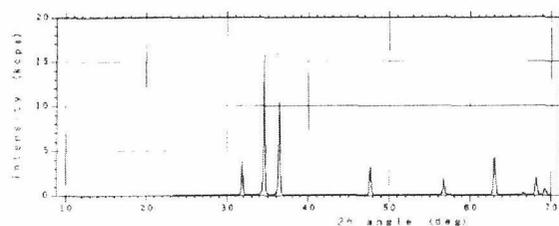


Fig. 2.6 Powder XRD chart for zinc oxide with flake-like particle shape.

ここで熱電変換デバイスに酸化亜鉛の配向を利用した例を紹介する²⁾。結晶配向材料のテンプレートとなる板状の塩基性硫酸亜鉛を In_2O_3 と混合し、配向性焼結体 $(\text{ZnO})_5 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ を作製したところ、無配向に比べて約20%高い熱電出力を得ている。異方性組織を利用して高効率を得た例である。

References

- 1) 戸田徳, 特開2001-220292
- 2) Toshihiko Tani, et al., J. Mater. Chem. 11, 2324-2328(2001).

2. 3 含亜鉛ホモロガスの結晶化学

この項では、含亜鉛ホモロガス化合物 $\text{InM}_3(\text{ZnO})_m$ ($M:\text{Fe(III)}, \text{Ga(III)}, \text{Al(III)}$) など三価もしくは Ti(IV) などの金属元素, m : 整数) の結晶化学的研究における新物質探索と含亜鉛ホモロガス化合物に観察されたイオンの周期的配列による変調について述べる。

2.3.1 新物質探索

固体酸化物において、酸化数三価のインジウムイオン In(III) は、配位数 4, 5, 6 とさまざまな配位を取ることのできるイオンである。インジウムを含む複合酸化物は、透明電極 ITO を代表としてさまざまな興味深い電氣的・光学的をもっている。

三価のインジウムイオン In(III) を含む $\text{In}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の相平衡および結晶構造について前回報告した¹⁾。さらに三価イオン $M(\text{III})$ を含む M_2O_3 を、四価イオン Ti(IV) を含む TiO_2 を端成分にした $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ 系および $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 系について報告したが、未知の結晶相 X1 と X2 の固溶域と結晶構造については推定したのみであった。

最初に、前回¹⁾の報告 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 系で推定した X1 相の相図上の固溶域および結晶構造について記述する。次に、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系の相平衡および X1 相結晶構造をもつ新化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ について記述する。最後に、X1 相結晶構造をもつ新化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ と $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ について紹介する。

2.3.1 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 系の相平衡

実験方法 出発物質の試薬として酸化インジウム In_2O_3 (純度 99.9%)、酸化チタン TiO_2 (試薬特級、ルチル型構造)、酸化マグネシウム MgO (試薬特級) を用いた。850℃で加熱したのち、目的とする混合物を作成し 1350℃または 1100℃で加熱した。試料は、電気炉から取り出して空气中で急冷し、粉碎して粉末 X 線回折法にて相の同定および格子定数の測定を行なった。

実験結果 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 系の 1350℃と 1100℃に於ける相平衡図を Fig. 2.3.1 と Fig. 2.3.2 に示した²⁾。

1350℃に於ける相平衡図の特徴

二成分系の $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系には In_2TiO_5 が、 $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ 系には Mg_2TiO_4 (スピネル構造) と MgTiO_3 (イルメナイト構造) と MgTi_2O_5 (擬ブルッカイト構造) とが、 $\text{MgO-In}_2\text{O}_3$ 系には MgIn_2O_4 (スピネル構造) が存在する。三成分の化合物として、スピネル構造の固溶体が Mg_2TiO_4 と MgIn_2O_4 との間に存在し、 In_2TiO_5 の固溶体が In_2TiO_5 から MgTi_2O_5 の方向に存在する。

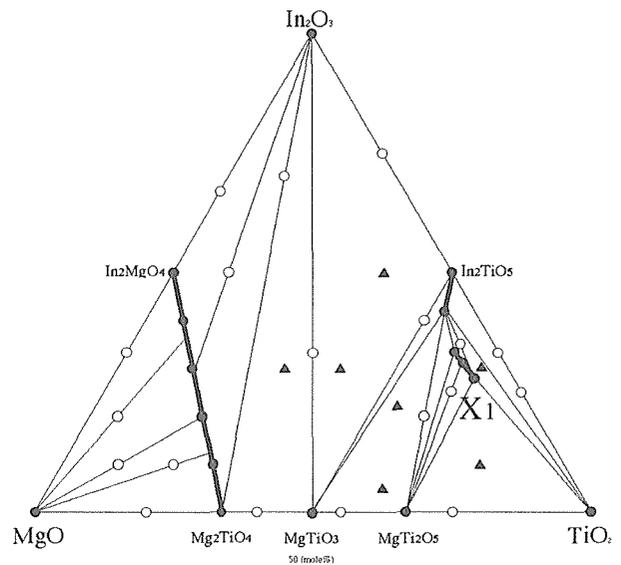


Fig.2.3.1.1 The phase relation in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1350℃ (symbols ● denotes that a single phase exists, ○ denotes that two phase coexist, and ▲ denotes that three phases coexist. Solid line denotes solid solution..)

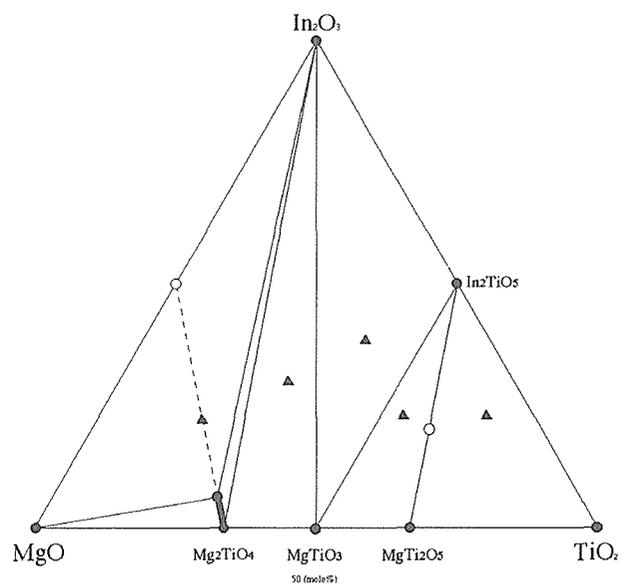


Fig.2.3.1.2 The phase relation in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1100℃ (symbols are same as Fig2.3.1.)

新化合物の $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{MgO}_{22}$ (X1 相) の固溶体が $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{MgO}_{22}$ から $\text{In}_2\text{Ti}_{17}\text{Mg}_3\text{O}_{67}$ までの間に存在する。

1110°Cに於ける相平衡図の特徴

二成分系の In_2O_3 - TiO_2 系には In_2TiO_5 が、 TiO_2 - MgO 系には Mg_2TiO_4 (スピネル構造) と MgTiO_3 (イルメナイト構造) と MgTi_2O_5 (擬ブルッカイト構造) とが存在する。 MgO - In_2O_3 系には複酸化物がない。三成分の化合物として、スピネル構造の固溶体が Mg_2TiO_4 から MgIn_2O_4 の方向に存在する。

2.3.2 In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 系 1100°Cの相平衡

In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 系の 1100°Cに於ける相平衡図を Fig. 2.3.2.1 に示した³⁾。

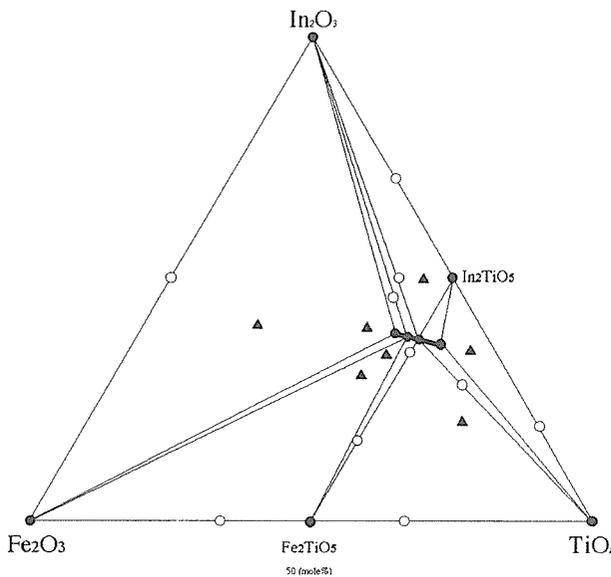


Fig.2.3.2 The phase relation in the system In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 at 1350°C (symbols ● denotes that a single phase exists, ○ denotes that two phase coexist, and ▲ denotes that three phases coexist. Solid line denotes solid solution..)

1100°Cに於ける相平衡図の特徴

二成分系の In_2O_3 - TiO_2 系には In_2TiO_5 が存在し、 TiO_2 - Fe_2O_3 系には MgTi_2O_5 (擬ブルッカイト構造) が存在する。 Fe_2O_3 - In_2O_3 系には、2成分の化合物がない。

三成分の化合物として、 In_2O_3 : Fe_2O_3 =1:1 (in mole) と In_2O_3 : TiO_2 =1:2 (in mole) とを結ぶ線上の $\text{In}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{15}$ から $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ までの間に新化合物 (X1 相) の固溶体が存在する。

2.3.3 新化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ と $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$

前節で述べた In_2O_3 - TiO_2 - MgO 系に存在する新化合物 (X1 相) $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ の一部のイオン Mg(II) を $\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ に置き換えた化合物 $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ を合成した。化合物の相図での位置を Fig. 2.3.3 に示した。

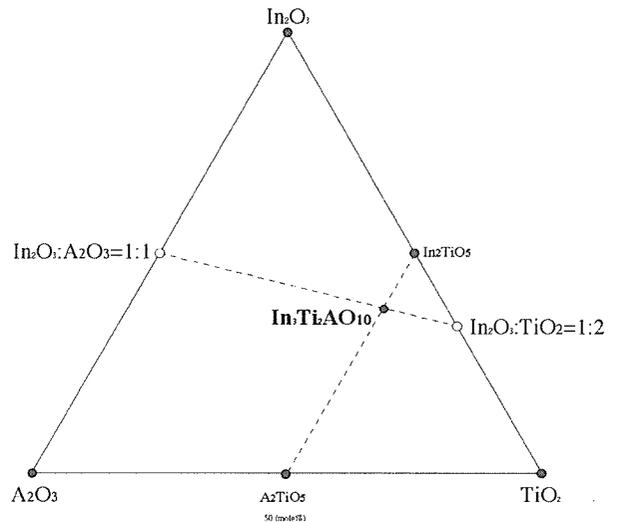


Fig.2.3.3.1 The phase relation in the system In_2O_3 - TiO_2 - A_2O_3 at 1350°C (symbols ● denotes that a single phase exists.)

In_2O_3 - TiO_2 - Fe_2O_3 系に存在する新化合物 (X1 相) $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{FeO}_{22}$ の一部のイオン Fe(III) を Al, Cr, Mn, Ga に置き換えた化合物 $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ を合成した。化合物の相図での位置を Fig. 2.3.3.2 に示した⁴⁾。

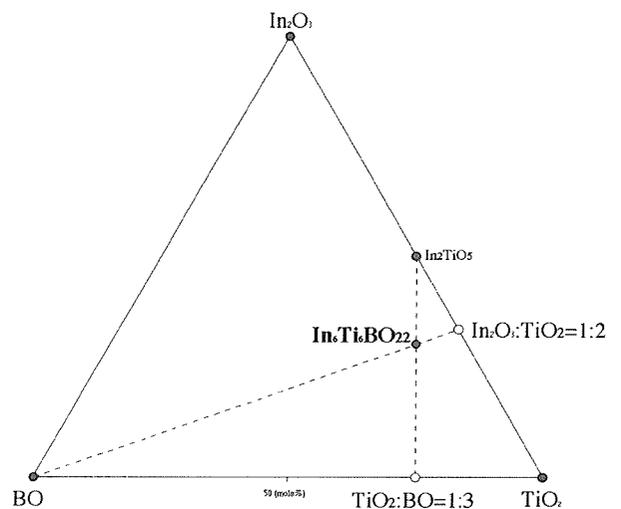


Fig.2.3.3.2 The phase relation in the system In_2O_3 - TiO_2 - BO at 1350°C (symbols ● denotes that a single phase exists.)

2.3.4 ホモロガス化合物の結晶構造

ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m : 自然数) は、六配位位置に In(III) が入った InO_2 層と五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層 ($M = (\text{Fe}, \text{Zn})$) との 2 種類の層が c 軸方向に重なった構造をしている⁵⁾。

$\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1, 4, 5, 6$) の単結晶構造解析の結果によると、五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層の内の Fe(III) と Zn(II) との配置はランダムになっている⁶⁾。Fig. 2.3.4.1 と Fig. 2.3.4.2 に $m=1$ と 4 の場合の $[110]$ 方向から見た図を示した。

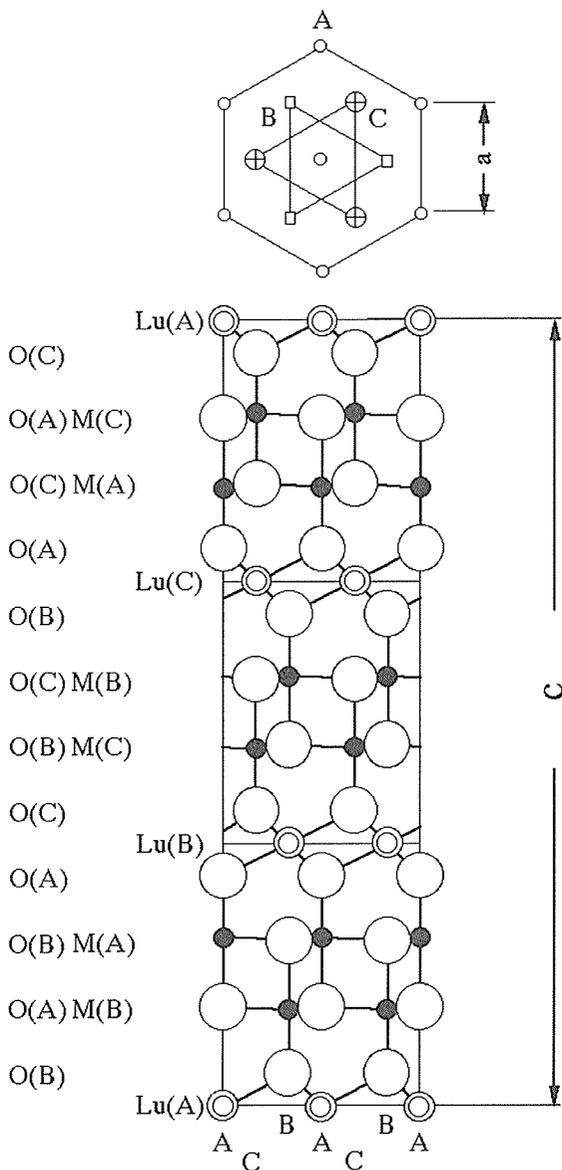


Fig. 2.3.4.1 Crystal structure of $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})$ projected 110 direction. A, B and C denotes a site in triangular lattice.

電子顕微鏡の結晶像によると、ホモロガス化合物 $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ (m : 自然数) の結晶を $[110]$ 方向よりみると、六配位位置に In(III) が入った InO_2 層と五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層のコントラスト以外に、 MO 層内に三角波の形をした強いコントラストが見つかった。この三角波コントラストは、分析電子顕微鏡により Fe(III) イオンがその三角波領域に集まっていることにより生じていることが判明している⁷⁾。

この三角波領域のコントラストが、イオン半径を代えた結晶を観察することによりどのように変化するかについて調べた。

結晶の逆格子像を観察すると変調構造を示す衛星反射が見られることから、どのような多次元空間群を取るかについて調べた。

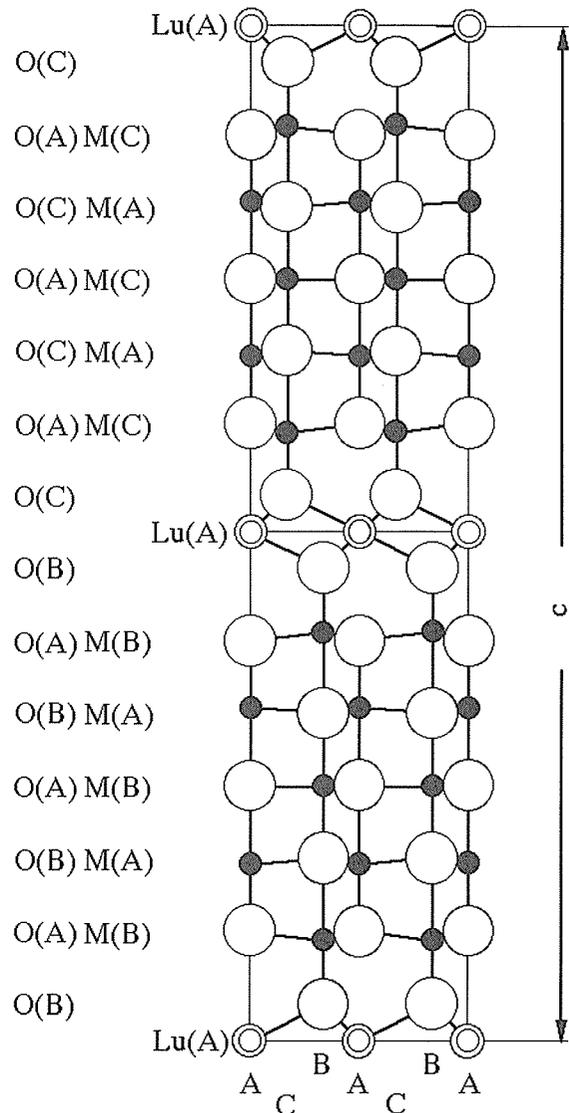


Fig. 2.3.4.2 Crystal structure of $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_4$

2.3.5 変調構造周期の構成イオン依存性

五配位位置に Fe(III) と Zn(II) が入った MO 層の構成イオンのうち、Fe(III) を Al, Ga, In, ($\text{In}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$), ($\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$) に置き換えた化合物 $\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ の観察を行い変調構造の有無・三角波の有無・三角波の周期について調べた。

$\text{InAlO}_3(\text{ZnO})_{13}$ の場合、三角波が現われなかった。その他の場合は変調構造と三角波が観測され、その三角波の周期は $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$, $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{13}$ の順に小さくなった。つまり MO 層の構成イオンの平均イオン半径が大きくなるほど周期が小さくなった。Fig. 2.3.5 にそのイオン半径 r_m と周期 T との関係を示した⁸⁾。

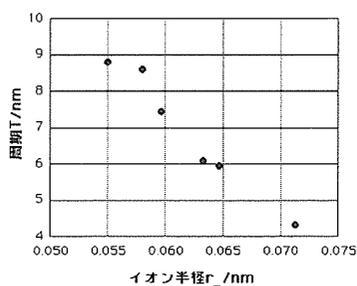


Fig. 2.3.5.1 The relation triangular wave period T and ionic radius of M ion in $(\text{Zn},\text{M})\text{O}$ layer of $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_{13}$

2.3.6 変調構造周期の枚数依存性

三角波の現われる MO 層の構成イオンの種類を変化させずに枚数を増やした場合の変調周期 T についても調べた。この場合、化合物 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ において m を増やすことになる。m と変調周期 T の関係を図 7.4 に示した。この図の意味は、三角波の傾き α (図を参照) は m に依らないことを示している。m=99 の場合の $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_{99}$ の場合にも同じ傾きが観察されたことから、三角波を構成するイオンによってその変調周期が決定すると推測される^{8*)}。

変調構造の空間群を決定するために、さまざまな領域から逆格子像を観察した。その結果、ある大きさ (200nm 程度) のドメインからなるもの

があつてそのドメイン内で 1 方向に変調が入っていることが判明した。したがつてこの結晶は 4 次元の空間群で記述できるとした。このドメインの大きさは化合物 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の場合 m が大きくなるにしたがつて大きくなる傾向が見られた⁹⁾。

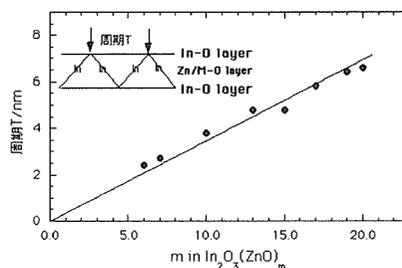


Fig. 2.3.5.2 The relation triangular wave period T and number of $(\text{Zn},\text{M})\text{O}$ layer in $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$

2.3.7 格子定数計算プログラム APPLEMAN の改良

指数および格子定数計算用プログラム APPLEMAN は、X線回折図形のピークサーチデータの 2θ 値と推定される格子の格子定数と指数から最小二乗法により精密な格子定数を計算する。プログラムが作成されたころ条件から、入力データに回折強度がないために計算値の結果に強度データが表示されない。このため計算値とピークサーチデータの両方を別々の表で保存していて、計算結果・指数付けの検討において煩雑な操作が必要であった。

データ保存を 1 つのファイルで一括に行なうための第一歩として計算用データファイルに強度データを追加し、かつ計算結果に強度と相対強度の印字および再計算用のデータファイルを自動生成するようにプログラムを改良した。これにより今まで計算と指数や格子定数の修正を行いつつ解析していた時間が半分程度に短縮されると期待している。プログラムの改良中に見つけたバグを次項に記した。

バグの修正 これまでのプログラムにおいて入力データ角度 2θ が小さい値から記入されていないデータを入力して計算するとデータエラーになってしまい計算不能であった。この原因は、SUBROUTINE RDHKL の d 値が大きい順にバグ

ルソートする部分のスイッチングの部分の変数が間違えて記入されかつ文の位置が正しくないためであると判明した。

もとのプログラム (SUBROUTINE RDHKL の一部分)

SWT=SW (J)

SW (J)= SW (J+1)

SW (J+1)=SWT

DO 75 K=1,3

HG(J,K)=HG(J+1,K)

75 HG(J+1,K)=H(K)

H(L)=HG(IGP,L)

80 CONTINUE

の7行目の変数を修正し、この文が DO 75 の次にくる必要がある。正しくは、以下のように代える。

修正プログラム (SUBROUTINE RDHKL の一部分)

SWT=SW (J)

SW (J)= SW (J+1)

SW (J+1)=SWT

DO 75 K=1,3

H(K)=HG(J,K)

HG(J,K)=HG(J+1,K)

75 HG(J+1,K)=H(K)

80 CONTINUE

もしくはプログラムのメンテナンスを容易にするには、以下のようにした方がこのサブルーチン内の他の文の形式と一致し可読性が向上する。

SWT=SW (J)

SW (J)= SW (J+1)

SW (J+1)=SWT

H(1)=HG(J,1)

H(2)=HG(J,2)

H(3)=HG(J,3)

HG(J,1) = HG(J+1,1)

HG(J,2) = HG(J+1,2)

HG(J,3) = HG(J+1,3)

HG(J+1,1) =H(1)

HG(J+1,2) =H(2)

HG(J+1,3) =H(3)

80 CONTINUE

References

1) 「未知物質の探索に関する研究(第1報)」

科学技術庁 無機材質研究所 研究報告書 第92号 (1996)

2) N.Kimizuka, F. Brown, M.J.R.Flores, M.Nakamura, Y.Michiue and T.Mohri, The Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ at 1100 and 1350°C, *J.Solid State Chem.* 150,276-280(2000).

3) F. Brown, M.J.R.Flores, N.Kimizuka, Y.Michiue, M.Onoda, T.Mohri and M.Nakamura and N.Ishizawa, Phase Relations in the System $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 1100°C in Air, *J.Solid State Chem.* 144, 91-99(1999).

4) F. Brown, N.Kimizuka, Y.Michiue, T.Mohri, M.Nakamura, M.Orita, K.Morita, New Compounds $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, and Their Solid Solutions (A:Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B:Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): Synthesis and Crystal Structures, *J.Solid State Chem.* 147,438-449(1999).

5) M.Nakamura, N.Kimizuka, and T.Mohri, The phase relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{ZnO}_4\text{-ZnO}$ system at 1350°C, *J.Solid State Chem.* 86,16-40(1990)

6) M.Isobe, N.Kimizuka, M.Nakamura, and T.Mohri, Structures of $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$, *Acta Crystallogr. Sect.C* 50,332-336(1994).

7) N.Uchida, Y.Bando, M.Nakamura, N. Kimizuka, High-resolution electron microscopy of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$, *J. Electron Microsc.* 43,146-150(1994)

8) C. Li, Y.Bando, M.Nakamura and N.Kimizuka, High-resolution electron microscopy of a modulated structure in $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ (M=In, Fe, Ga, and Al; m=integer): effect of solid solution formation, *Z. Kristallogr.* 214,528-533(1999).

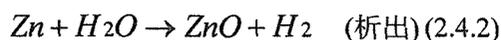
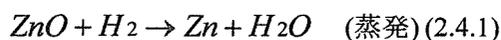
9) 李春飛, 板東義雄, 中村真佐樹, 君塚昇, ホモロガス化合物 $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ [R=In, Fe; M=In, Fe, Ga, Al ;m=自然数]の変調構造の電子顕微鏡観察, *固体物理*, 35, 23-32(2000).

2. 4 酸化亜鉛単結晶の作製

2. 4. 1 単結晶育成に関する既往の研究

亜鉛は高い蒸気圧をもつ金属であるため、酸化亜鉛(ZnO)の単結晶育成においては、ZnO 自体を高温で熔融した後に冷却して固化させる、という単結晶育成法を利用することが難しい。そのため、一般には、化学気相輸送法¹⁾、フラックス法²⁾、水熱法³⁾によって育成されてきた。

化学気相輸送法は、ZnO を高温下で還元性のガスにさらし、気化した ZnO を気流に乗せて結晶成長部に輸送して、析出・再結晶化させる方法である。例えば、水素ガスをキャリアーガスとして利用し、原料である ZnO を蒸発させて輸送し、逆に、結晶成長点においてはこの反応を逆行させ、によって、ZnO を再析出させる。



この方法では、針状の ZnO 単結晶が得られたとの報告例が多い。後述する他の方法に比べて、金属元素が混入する可能性が低いため、比較的高純度の単結晶が得られる可能性が高い。しかし、その集率が低いこと、核発生の制御が困難であること、等の問題が残される。

フラックス法は、ZnO を高濃度に溶解する融液に ZnO を溶解させ、この融液の温度を下げることで ZnO を再析出させる方法である。弗化鉛、塩化カリウム等の低融点無機化合物が利用される。融液の種類や育成条件によって、得られる単結晶の形状に差異が見られる。また、弗化鉛を利用する方法では、融液に温度勾配を付ける方法⁴⁾によって大型単結晶を育成した報告例も見られる。

水熱法は、高温・高圧に保持した水を利用することで、ZnO 単結晶を得る手法である。水熱法は水晶の結晶成長法として良く知られた方法である。ZnO の水熱合成にあたっては、一般に、高温高圧水中の亜鉛の溶解度を高めるために、リチウムやカリウムなどの添加物を溶媒となる水に対して添加する。このため、水溶液中のこれらの添加物が結晶中に取り込まれることによって、育成

された結晶中の陽イオン純度が損なわれるという欠点がある。しかし、一般に市販される ZnO 単結晶においては、この水熱合成法で得られた結晶の割合が高い。

2. 4. 2 特性と期待される用途

ZnO 単結晶の電気的特性、工学的特性はこれまでに、詳細に調べられている。例えば、Hagemark ら⁵⁾は、ZnO 単結晶の電子輸送特性についてホール測定によって詳細に検討し、不純物散乱、フォノン散乱などのキャリアー散乱機構について報告している。これらの報告によると、ZnO 単結晶では、室温で数百 $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ という電子移動度が実現され、また、これを低温にすることで、電子移動度は数千 $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ に達することがわかっている。透明導電体としての ZnO 薄膜の応用においては、これらの検討で得られた ZnO 単結晶の電子輸送特性を、薄膜でどこまで再現できるかが、重要な課題となっている。なお、ZnO 薄膜の電子輸送特性については、本報告書 2.5 節、2.6 節、及び、4.4 節において詳細を記載する。

また、光学的特性については、特に、その励起子発光特性についての詳細な検討がなされている。例えば、低温での蛍光測定によって、ZnO のバンド端発光について詳細な同定⁶⁾がなされ、また、この励起子発光と関係し、ZnO 単結晶から誘導放射が得られること⁷⁾が示されている。

近年になり、窒化ガリウム(GaN)系発光ダイオードの実現によって、短波長発光素子への注目が集まっており、ZnO も、短波長発光素子の関連材料として注目されている。ZnO の格子定数は、GaN と格子定数と極めて近い値を持つ。このため、ZnO 単結晶は、現在、GaN 系薄膜の基板として一般的に利用されているアルミナ基板に比べて格子整合性の高い基板材料として注目されている。さらに、ZnO 薄膜自身も、透明電子デバイスとして広い応用が期待されている。これまで、ZnO 単結晶は、高価であり、供給量が少ないことから、試験研究用が一般的であった。しかし、今後その需要が拡大してゆく可能性があると考えられている。

2. 4. 3 本課題での取り組み

本課題では、大別して2つの目的から ZnO 単結

晶の育成を実施した。まず、基礎物性の評価のための ZnO 単結晶が必要であることから、特に、添加物濃度、あるいは、結晶性を制御した ZnO 単結晶の育成を実施した。さらに、4.2 節において記述するように、ZnO 単結晶を利用したバイクリスタル素子開発の目的で、単結晶の育成を実施した。

単結晶の育成手法として、フラックス法、および、化学気相輸送法を選択した。特に、バイクリスタルバリスタ素子の開発に用いる ZnO 単結晶には、遷移金属元素を添加する必要がある。そのため、フラックス法は、遷移金属添加 ZnO 単結晶育成のために利用した。一方、化学気相輸送法は、高純度の ZnO 単結晶を育成するために実施した。

2. 4. 4 フラックス法による育成

既に報告されている ZnO/PbF₂ 系擬 2 元状態図 (Fig. 2.4.1)²⁾において、モル比で、ZnO/PbF₂ が 8/92 の付近に共有点を持つことが報告されている。また、PbF₂、ZnO ともに、揮発しやすい物質である。これらのことを考慮し、本研究では、仕込み組成として、モル比において ZnO/PbF₂=20/80 となるように原料を調整した。また、不純物による物性の変化を検討するため、原料中にアルミ、銅、コバルト、マンガン等の添加物を加えた。その際には、亜鉛を置換すると考えられる元素 X に対して、(Zn,X)O/PbF₂=20/80 として原料を調製した。

育成には、JIS25 サイズの白金坩堝を用い、坩堝には、白金製の蓋をのせることで、塵の混入を防止した。原料を満たした白金坩堝をアルミナ製の炉心管を備えた縦型管状炉に設置し、また、育成中は、結晶中の欠陥生成を抑制する目的で、炉心管内には、毎分 200 cm³ の酸素ガスを導入した。

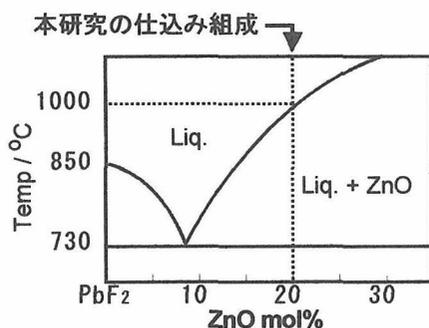


Fig. 2.4.1 Pseudo-binary phase diagram in the PbF₂-ZnO system.

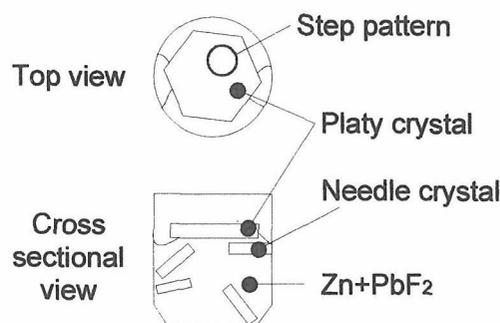


Fig. 2.4.2 Schematic drawing of the crucible for the flux growth and grown crystals after slow cooling.

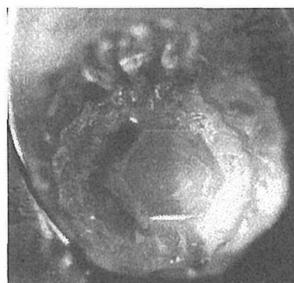


Fig. 2.4.3 Photograph of the crucible after crystal growth. The size of the crucible was 25 cc of JIS standard.

熔融時の保持温度は、状態図を参考に 1150°C とし、1~3 時間保持した後に、毎時 5~10°C の降温速度で共有点付近まで徐冷して結晶を析出させた。

Fig. 2.4.2 に育成後の坩堝の様子を概略図を示す。育成した ZnO 単結晶は、比重差によって、固化した PbF₂ フラックスの上面において回収された。育成された結晶の外観は六角形の板状であり、典型的には、長径方向で 20~25mm、厚さ方向で 0.3~0.8mm の大きさであった。結晶の写真を Fig. 2.4.3 に示す。フラックス法育成の詳細は、文献 8~10 を参照されたい。

2. 4. 5 化学気相輸送法による育成

化学気相輸送法では蒸発・輸送を担うガスとしてアルゴン/水素混合ガスを用い、再酸化・析出のためのガスとして酸素ガスを用いた。本課題では、原料および結晶析出部の温度 (1000-1350°C)、アルゴン/水素混合ガスの混合比と流量、さらに、酸素ガスの流量の効果について検討した。

効率的な育成を実現するための装置構成の改良を行った。Fig. 2.4.4 に本研究で開発した化学気

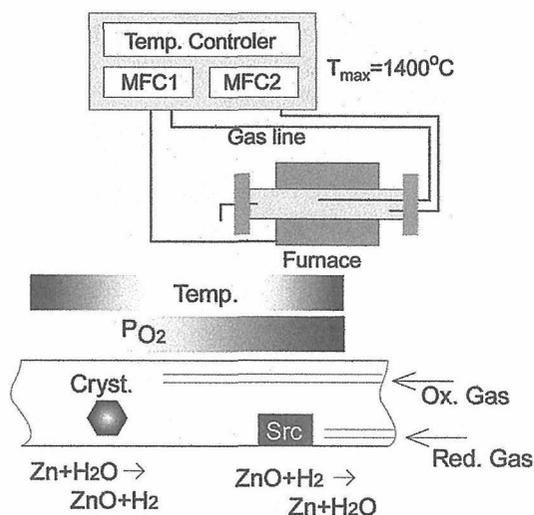


Fig. 2.4.4 Scheme of the chemical vapor transport growth apparatus.

相輸送法による ZnO 単結晶育成炉の概略図を示す。2台のマスフローコントローラーによって還元性のガスと酸化性のガスの流量を独立に制御し、かつ、そのガス組成を変化させることで、炉内の酸素分圧に傾斜を付け、これによって育成条件の最適化を図る構造になっている。さらに、温度分布と酸素分圧分布を独立に制御するシステムを備えている。また、実際の装置では、水蒸気分圧制御によって、先の反応式 2.4.1 と 2.4.2 の何れが進むかを制御する機構も付加した。

上記の装置を用いて育成条件の最適化を進めたところ、ZnO が結晶として析出する温度・ガス流量条件が極めて狭いことがわかった。すなわち、極めて狭い温度範囲でのみ結晶成長が起こり、高温側では反応式 2.4.1 が優勢であり、固相の ZnO が析出することはなく、また、低温側では熱エネルギーの不足によって、結晶成長が実現されず、粉末状、粉末状の結晶のみが得られた。

Fig. 2.4.5 に本研究で得られた ZnO 結晶の写真を示す。ここでは、特に種結晶を設置すること無しに成長させた ZnO 結晶の様子を示す。亜鉛蒸気圧が高められた条件下、すなわち、Fig. 2.4.4 で導入する酸化、あるいは、還元のためのガスの流量を減らし、対流のみで亜鉛が移動するような条件を実現することで、安定した成長が実現した。また、ZnO 単結晶基板を利用して、ホモエピタキシャル成長を試みたところ、より透明性の高い ZnO 単結晶が得られた。



Fig. 2.4.5 Crystal grown by chemical vapor transport method without seed crystal.

2. 4. 6 問題点と今後の課題

何れの成長方法も、一長一短を有し、決定的な高品質結晶の育成法が見つかっていない。純度の点からは気相法であるが、モザイク性を有し、結晶性では、水熱法、フラックス法がまさる。より高品質の結晶成長方法の開発に向けた努力が必要である。

Reference

- 1 D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Solid State Commun.*, **105** 399 (1998).
- 2 J. W. Nielsen and E. F. Dearborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** 1762 (1960)
- 3 N.Sakagami, M.Yamashita, T.Sekiguchi, S.Miyashita, K.Obara, T.Shishido, *J. Cryst. Growth* **229** 98-103 (2001)
- 4 A. B. Chase, and J. A. Osmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** 325 (1967)
- 5 K.J. Hagemark and L.C. Chaacka: *J. Solid State. Chem.* **15** 216 (1975).
- 6 E. Tomizg and R. Helbig, *J. Luminesc.*, **14** 403 (1976)
- 7 W. Wunstel and C. Klingshirn, *Opt. Commun.*, **32** 269 (1980)
- 8 N. Ohashi; Y. Terada, T. Ohgaki, S. Tanaka, T. Tsurumi, O. Fukunaga, H. Haneda and J. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** 5028 (1999)
- 9 N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Nakata, T. Tsurumi, T. Sekiguchi, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Korea, Phys. Soc.* **35** S287 (1999)
- 10 N. Ohashi, T. Sekiguchi, H. Haneda, Y. Terada, T. Ohgaki, T. Tsurumi, J. Tanaka and O. Fukunaga, *Key Eng. Mat.* **157-1**, 227 (1999)

2. 5 PLD・MBE法による酸化亜鉛基化合物および関連化合物の成膜

ZnO 薄膜の実用化は古く、その圧電特性を利用した表面弾性波(SAW : surface acoustic wave)フィルタが、1970 年代後半からテレビ、VTR の映像中間周波(VIF)フィルタとして利用されている 1)。VIF フィルタとして用いられている ZnO 薄膜は、ガラス基板上にスパッタ法で形成された c 軸配向膜である。ZnO 薄膜が実用化できた理由として、単金属の酸化物であることから組成の均一な薄膜が作製できたこと、また、安価なガラス基板上に容易に c 軸配向膜を得られたことなどが挙げられる。SAW フィルタとしての応用には、半導体のような高品質性は要求されなかった。

また、ドーパントとして Al を添加した ZnO 薄膜は透明導電性を有し、大気中で特性が安定であることから、1980 年代になって透明導電膜としての応用が検討されるようになった 2)。透明導電膜として工業的に最も多く生産されている Sn が添加された In_2O_3 (ITO)の主成分である In は希少金属であり高価であるが、Zn は資源として非常に豊富で安価であるという利点がある。また、ITO に比べて ZnO は耐還元性を有すること、テクスチャ構造を作製できることから太陽電池用の透明電極としても研究されてきた 3)。

1990 年代の前半になると ZnO 薄膜の新たな応用研究が盛んになってきた。ZnO は直接遷移型の半導体で、励起子結合エネルギーが室温で約 60meV と大きいことから、高効率な紫外発光素子への応用が期待され、そのための薄膜研究がなされるようになった。現在までに、レーザー励起によるナノ結晶 ZnO 薄膜紫外レーザーや 4)、p 型の導電性を示す透明導電酸化物 SrCu_2O_2 とのヘテロ接合による紫外発光ダイオード(UV-LED)の作製 5)などの報告がなされている。

また、抵抗率が制御可能なことから ZnO を用いた薄膜トランジスタ(TFT)の研究 7)などもなされており、新しい光・電子デバイス創製にも ZnO 薄膜は期待されている。

以上のように、ZnO 薄膜は古くから実用化に向けての研究が数多くなされてきた。薄膜研究の傾向としては、初期の単に c 軸配向しただけの多結晶薄膜による応用から、より高品質なエピタキシャル薄膜を用いた光・電子機能デバイスへの応用に向けて、研究開発がシフトしてきたといえる。

I 強酸化雰囲気中での ZnO 薄膜の作製

現在の光・電子デバイス応用への期待に応えるためには、まず、残留キャリア濃度が低く、高移動度である ZnO 薄膜の作製手法の確立が求められる。欠陥の少ない ZnO 薄膜を用いないと、光・電子物性制御のために添加したドーパントと欠陥との相互作用により、期待した特性が得られない可能性があるからである。

分子線エピタキシー(MBE)法 7,8)やパルスレーザーデポジション(PLD)法 9,10)は、スパッタ法 11)などに比べて高品質な薄膜を成長させられることが報告されている。MBE 法や PLD 法は量産化にはあまり適していないという欠点はあるが、高真空下での成膜が可能であることから反射高速電子線回折(RHEED)を用いた超格子構造の作製が可能で、新規材料開発研究にも非常に適している。

しかし、単結晶の電気特性と比較すると、現在までに報告されている薄膜の特性ではまだ十分とは言えない。そこで、残留キャリア濃度の低減とキャリア移動度の向上のために成膜時の強酸化雰囲気に着目した。ZnO は酸素欠陥や格子間亜鉛が生じやすく、それらの欠陥に起因してドナーが供給され、通常キャリアタイプが n 型の導電性を示す。強酸化雰囲気では薄膜作製を行えばこれらの欠陥が低減してキャリア濃度が減少し、それと併に移動度が向上する可能性がある。MBE 法ではラジカル酸素 7,8)が、PLD 法では 1×10^{-6} Torr の圧力の O_2 ガスが酸化源として用いられている 9,10)。MBE 法の場合は原理的にこれ以上の強酸化雰囲気にするのは困難であるが、PLD 法の場合は O_2 分圧を高くする、あるいはより強力な酸化源の使用により強酸化雰囲気にするのが可能である。

超格子の作製などを考えると、 O_2 分圧を高くするよりも、できるだけ高真空中での強酸化雰囲気による成膜が望ましい。高真空中で酸化物薄膜を作製するための酸化技術は超伝導酸化物薄膜の作製技術の進歩と併に開発されてきた。高周波プラズマなどで励起された活性酸素原子 O^* 、酸素イオン O^+/O_2^+ 、オゾン O_3 、亜酸化窒素 N_2O 、二酸化窒素 NO_2 などの使用である。

これらの酸化源のうち、まず、 NO_2 を選択した。 NO_2 はボンベからノズルにつないで真空チャンバー内に導入するだけで強力な酸化源として使用

することができるため、他の酸化源と比較して簡単に、そして安価に装置を構成することができるという利点がある。デメリットとしては高純度のガスが得にくい(3N程度)という点がある。

NO₂は150℃以上でNOとOに解離し始め、600℃で完全に解離する。この解離したOが活性酸素原子として働き、強力な酸化源として働く。NO₂を用いたZnO薄膜成長は、MBE法による作製が報告されているが(12)、PLD法による作製の報告はほとんどない。そこで、まず、NO₂を用いてZnO薄膜をPLD法で作製し、成長温度と薄膜の結晶性と電気特性との関係について調査した(13)。

薄膜の作製は背圧が 2×10^{-9} Torrの真空チャンバー内で行なった。装置の概略図を図2.5.1に示す。ターゲットは5NのZnO粉末を用いて固相反応法で作製した。基板には高品質なZnO薄膜を作製する際に一般的に用いられている α -Al₂O₃単結晶基板を用いた。ターゲットに照射するレーザーにはNd:YAGレーザーの4倍波(266nm、10Hz)を使用し、基板温度300~700℃で薄膜を堆積した。成膜中はノズルからNO₂ガス(3N)を成膜チャンバー内に導入し、チャンバー内の全圧が $2 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrとなるようにした。成膜終了後にNO₂ガスを止め、基板ヒーターの電源を切って室温まで冷却した。

作製した薄膜はすべてc軸配向したエピタキシャル薄膜であることがX線回折(XRD)により確認された。図2.5.2に α -Al₂O₃(0001)基板上に作製された厚さ約450nmのZnO薄膜(0002)の2 θ - ω スキャンおよび ω スキャンの半値幅を示した。基板温度が高くなるにつれて2 θ - ω および ω スキャンいずれの半値幅も小さくなり、ZnO薄膜の結晶性が改善されていくことがわかる。

図2.5.3にこれらの薄膜のホール測定結果を示す。作製した薄膜のキャリアタイプはすべてn型であった。キャリア濃度は基板温度が高くなるにつれ減少していく傾向が見られた。ZnO焼結体では焼成温度が高くなるにつれてキャリア濃度が増加していく傾向がある。これは焼成温度が高くなるにつれて酸素欠陥が生成されるようになるからである。今回作製した薄膜では焼結体の場合とは逆の傾向が現れている。その原因として非平衡欠陥の減少が考えられる。薄膜の場合、特に低温で成膜した場合には非平衡欠陥が生成されることが報告されている(14)。今回作製した薄膜

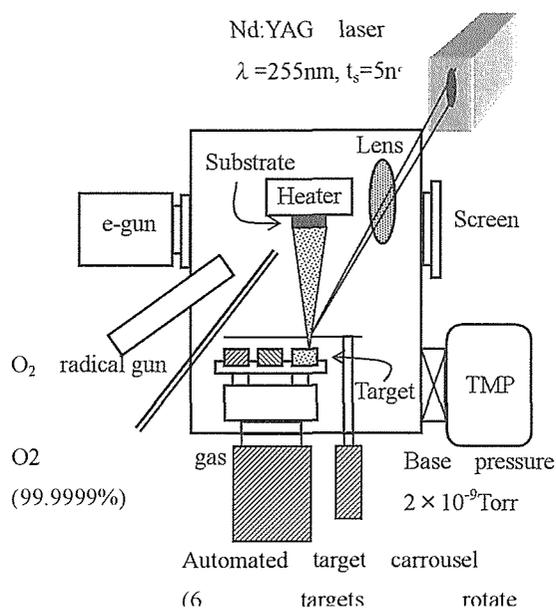


Fig. 2.5.1 Schematic diagram of PLD system.

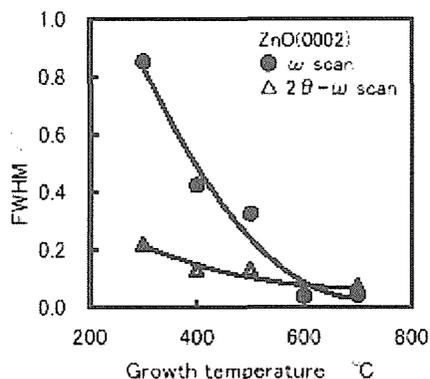


Fig. 2.5.2 Growth temperature dependence of FWHM of ZnO(0002) ω scan(●) and 2 θ - ω scan(△).

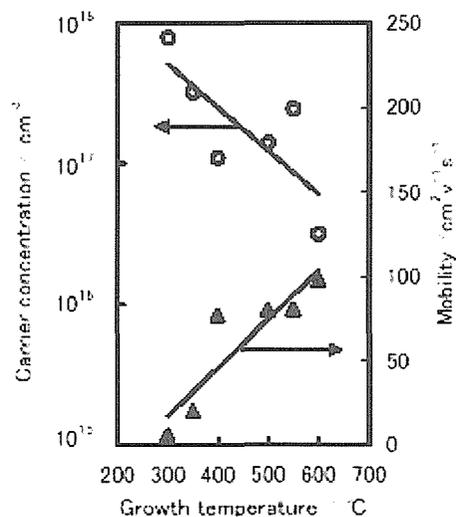


Fig. 2.5.3 Growth temperature dependence of carrier concentration and Hall mobility for ZnO films grown in NO₂.

の場合、成長温度が高温になるにつれて結晶性が向上し、それに伴ない非平衡欠陥が減少してキャリア濃度が減少したと思われる。

また、ホール移動度も基板温度が高くなるにつれて大きくなる傾向を示した。成長温度が高くなると ω スキンの半値幅が減少していく傾向とあわせて考えると、薄膜結晶のモザイク性が改善されることにより粒界の特性が改善され、そのため移動度が大きくなったと考えられる。600°Cで作製した薄膜は、半値幅が0.05°、ホール移動度は100cm²/V・sであり、最も高い移動度を有していた。

次に、酸化雰囲気の違いによる ZnO 薄膜への影響を検討するため、NO₂ 雰囲気で作製した ZnO 薄膜と O₂ 中で作製した薄膜の結晶性と電気特性の比較を行なった。また、RF ラジカル源により生成した活性酸素原子を照射しながら PLD 法により作製した薄膜とも比較を行なった。O₂、RF ラジカル、NO₂ 使用時のいずれも成長チャンバー内の圧力は2~5×10⁻⁵Torr となるようにし、RF ラジカル源は O₂ 流量 4sccm、RF パワー300W で使用した。

図 2.5.4 に各雰囲気で作製した ZnO 薄膜の(0002) ω スキンの結果を示す。基板温度 550°C では O₂ 中で作製した薄膜に較べて、NO₂ 中および RF ラジカル源を使用して作製した薄膜の半値幅は若干減少していた。このことは若干ではあるが強酸化性雰囲気での成膜は ZnO 薄膜のモザイク性が改善されることを示唆している。

低温ではこの効果はより明確になる。基板温度 350°C で作製した場合の ZnO(0002) ω スキンの結果を図 2.5.5 に示す。この場合 O₂ と NO₂ の半値幅はほぼ同じであったが、RF ラジカルを使用した ZnO 薄膜の半値幅はこれらにくらべて小さかった。NO₂ の場合、低温では NO₂ が NO と O に完全に解離しないため原子状酸素の放出が減少し、酸化力が低減して半値幅は O₂ 中で作製した薄膜とそれほど変わらなくなる。しかし、RF ラジカルの場合には放出される活性酸素原子の量は基板温度には依存しないため酸化力は変わらず、その酸化力の効果により O₂ 中や NO₂ 中で作製された薄膜よりもモザイク性が改善されていると思われる。以上のことから酸化雰囲気が ZnO 薄膜のモザイク性に影響を与えることは明らかであり、特に低温成長での強酸化雰囲気はモザイク性

の改善に顕著な効果を与えることがわかった。

表 2.5.1 に 550°C で作成した薄膜のホール測定結果を示す。キャリア濃度は O₂ 中で作製した薄膜が最も大きく、ついで NO₂ 中、RF ラジカルを照射したものが最も少なかった。強酸化源の使用によりドナー電子を供給する欠陥が減少したため、このような結果になったと思われる。

ホール移動度は RF ラジカル中で作製したものが最も大きく、次いで NO₂ 中、O₂ 中で作製したものが最も小さかった。結晶粒内の欠陥が減少した

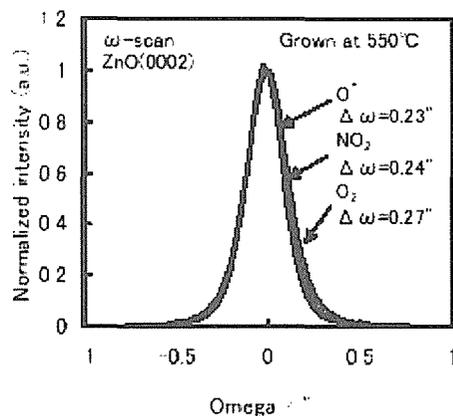


Fig. 2.5.4 XRD rocking curves of ZnO(0002) for films grown at 550°C in O₂, NO₂ and O^{*}.

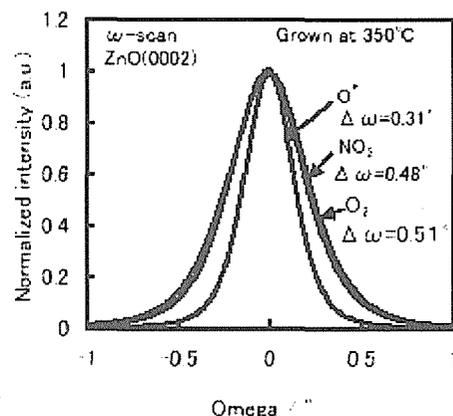


Fig. 2.5.5 XRD rocking curves of ZnO(0002) for films grown at 350°C in O₂, NO₂ and O^{*}.

Table 2.5.1 Electric properties of ZnO films grown in various atmosphere.

Atmosphere	Carrier type	Carrier concentration (cm ⁻³)	mobility (cm ² /V ^{1/2} s ^{1/2})	Resistivity (Ω cm)
O [*]	n	1.71E+17	96.5	3.77E-01
O ₂	n	6.36E+17	46.5	2.11E-01
NO ₂	n	2.42E+17	80.6	3.20E-01

ためか、あるいはモザイク性の改善により粒界での特性が向上したかのいずれかの原因が考えられるが、ZnO の場合、低キャリア濃度領域では粒界によるキャリアの散乱が支配的であるため、粒界の影響が大きいものと予想される。

以上の結果から、他の成膜条件が同じであれば、強酸化源の使用がキャリア濃度の減少と移動度の増大に効果があることが明らかになった。また、PLD 法により O₂ 中で移動度 100cm²/V-s 程度の薄膜を作製するには、900~1000℃の高温での成膜が必要であったが 10)、今回、強酸化源を使用することによって基板温度 550~600℃で高移動度の薄膜が得られており、高品質薄膜の低温成長が可能であることも明らかになった。

II (Al,Mg,Zn)O 薄膜

透明電子デバイス、あるいは透明電極などへの応用を考えると、ZnO の電気抵抗率のさらなる低減が要求される。透明導電膜としての ZnO 薄膜の電気抵抗率は、Al や Ga などのドナー不純物を添加することにより低減することができ、 $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率の薄膜作製が報告されている 15,16)。しかし、ITO 薄膜の電気抵抗率は $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ であり 17)、これと比較しても ZnO 薄膜の電気抵抗率は大きい。

電気抵抗率を低減化するためにはドーパントを多量に添加し、キャリア濃度を高める必要がある。しかし、キャリア濃度の増大は透明性に影響を与え、可視光に対して透明であるという条件を満たすためにはキャリア濃度は $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下に抑えられなければならない 18)。従って電気抵抗率を低減させるためには、キャリア濃度を上限である $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ まで増大させ、さらに移動度を向上させる必要がある。移動度はキャリアの結晶内での散乱機構によって決まり、このような高キャリア濃度領域では、イオン化したドーパントや結晶欠陥による散乱が重要であると考えられている 11)。このことは、移動度の向上には上限があることを意味する。成膜プロセスの改善により結晶欠陥を低減することは可能であっても、キャリア濃度を高めるため添加された多量のドーパントによって生成されるイオン化不純物中心は、低減させることが不可能であるからである。

変調ドーピングは高キャリア濃度と高移動度を同時に実現する手法の一つである。1978 年に

Dingle らは GaAs-(Ga,Al)As 系において、ドナー不純物を多量に添加した(Ga,Al)As 層とノンドープの GaAs 層を交互に積層して多層薄膜を作製し、高キャリア濃度と高移動度を同時に実現させた 19)。不純物を多量に添加した高キャリア濃度のキャリア供給層と、不純物が少なく移動度の大きいキャリア輸送層を空間的に分離することにより、高キャリア濃度と高移動度という相反する特性を同時に実現させている。ZnO にこの手法を適用すれば、高キャリア濃度と高移動度の両方が同時に実現され、超低抵抗透明導電膜ができる可能性がある。

ZnO 系にこの手法を適用して変調構造を作製するためには、キャリア輸送層として高移動度のノンドープ ZnO 薄膜の作製が要求され、これについては前節で述べた。また、キャリア供給層として、バンドギャップ制御されると同時に高キャリア濃度を有する ZnO 薄膜の作製が要求される。ZnO 薄膜のバンドギャップ制御に関しては、ZnO に MgO を固溶させた薄膜を合成することにより、バンドギャップを 3.9eV まで変化させられることが報告されている 20)。しかし、(Mg,Zn)O 混晶薄膜の電気特性に関する報告はなされていない。

そこで、まず、(Mg,Zn)O 混晶に Al を添加することにより、バンドギャップ制御された高キャリア濃度薄膜の作製を試みた 21)。

製膜は PLD 法で行った。ターゲットは固相反応法により作製した。Al₂O₃、Mg(OH)₂ および ZnO 粉末をそれぞれ任意の組成になるように秤量して混合し、仮焼した。その後本焼し、ターゲットとして用いた。基板には両面研磨された α

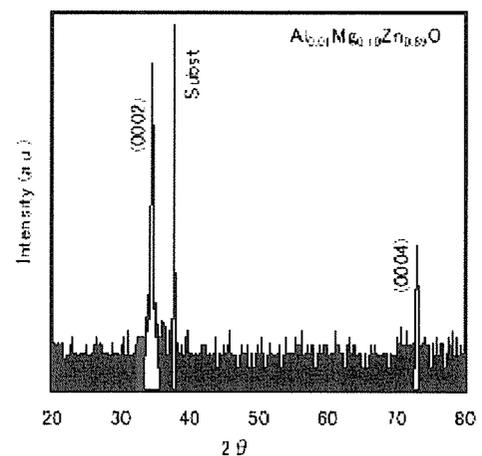


Fig. 2.5.6 XRD pattern of Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O film.

-Al₂O₃(1120)単結晶を用いた。成膜時の基板温度は700°Cとし、酸素分圧は1×10⁻⁴および1×10⁻²Torr中で行なった。成膜終了後、基板ヒーターの電源を切り、成膜時と同じ酸素分圧で室温まで冷却した。

図 2.5.6 に組成 Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O のターゲットを用いて酸素分圧 1×10⁻²Torr で作製した薄膜の 2θ-ω XRD パターンを示す。基板のピークと共に、ウルツァイト構造の(0002)と(0004)と思われるピークが観察された。Mg が 10mol%以下のターゲットを使用した場合、作製したすべての薄膜で同様な XRD パターンが得られた。この結果は、Mg20mol%以下のターゲットを使用した場合にc 軸配向した単相膜が成長していることを示している。また、Mg を 20mol%含むターゲットを使用したときには、(0002)および(0004)ピークと共に MgO(111)と思われるピークも観察され、単相膜の作製はできなかった。

図 2.5.7 にターゲット中の Mg 濃度と ICP 分析より求められた薄膜中の Mg 濃度の関係を示す。成膜時の酸素分圧にかかわらず、薄膜中の Mg 濃度はターゲット中の Mg 濃度よりも大きかった。酸素分圧 1×10⁻⁴Torr 中で作製された場合、薄膜中の Mg 濃度はターゲット中の Mg 濃度の約 1.6 倍であり、酸素分圧 1×10⁻²Torr 中で作製された薄膜の Mg 濃度はターゲットの Mg 濃度の約 1.2 倍であった。薄膜とターゲットの組成のずれは、ZnO および Zn と MgO および Mg の蒸気圧の違いに起因すると報告されている [20]。ZnO および Zn は MgO および Mg の蒸気圧より高いため、成膜中に基板表面に到達した ZnO および Zn は再蒸発しやすい。その結果、ターゲット組成に較べて薄膜中の Mg 濃度が大きくなったものと考えられる。また、酸素分圧が高くなると組成のずれが少なくなる傾向も示された。これは、基板表面に到達した ZnO および Zn の再蒸発が、酸素分圧が高くなると抑制されるためであると推察される。

得られた薄膜の透過率測定およびホール測定から、Mg の添加によりバンドギャップ制御が、Al の添加によりキャリア濃度の制御がなされていることが確認された。現在までに、バンドギャップエネルギーが 3.6eV まで増大した薄膜が得られており、その薄膜のキャリア濃度は 8×10¹⁹cm⁻³ まで高くなっていることが確認されている。これらの薄膜の諸物性は第 4 章で詳しく述べる。

III [ZnO/Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O]₁₀ 薄膜

前節でバンドギャップ制御された高キャリア濃度の薄膜が得られていることを述べた。そこで次に、Al が添加された(Mg,Zn)O 薄膜をキャリア供給層として、ノンドープの ZnO 薄膜をキャリア輸送層として用いた変調構造多層膜を作製した。

変調構造薄膜の作製はノンドープの ZnO ターゲットと組成 Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O のターゲットを交互にアブレーションすることにより行なった。各層の膜厚が約 8nm になるようにショット数を調整し、[ZnO/Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O]を 10 周期積層した。薄膜作製時の基板温度は 700°C、酸素分圧は 1×10⁻⁴Torr とした。

図 2.5.8 に[ZnO/Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O]₁₀ 薄膜の 2θ-ω XRD パターンを示す。2θ 34.4° の強いピークと共に、多層構造に起因するサテライトピークと

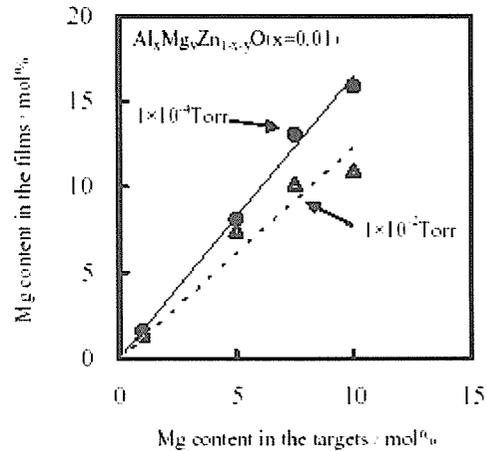


Fig. 2.5.7 Mg content in the Al_xMg_yZn_{1-x-y}O(x=0.01) films as a function of Mg content in the targets.

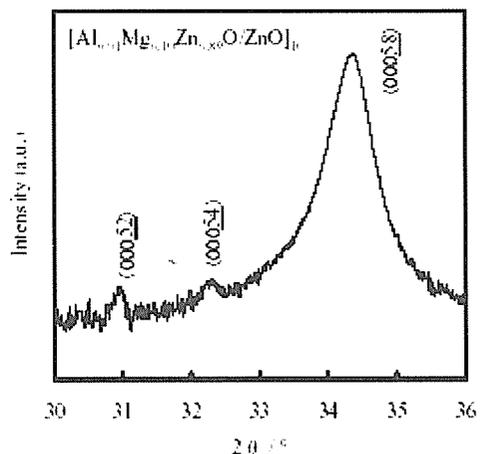


Fig. 2.5.8 XRD pattern of [ZnO/Al_{0.01}Mg_{0.10}Zn_{0.89}O]₁₀ films.

思われる微弱なピークが 30.1° と 32.3° に観察された。各層の膜厚が 8nm として 1 ユニットセルが 16nm と仮定すると、 30.1° 、 32.3° および 34.4° の各ピークはそれぞれ (00052)、(00054)、(00058) と指数付けすることができた。これらのことは各層の厚さ 8nm の多層薄膜が形成されていることを示している。この多層薄膜の諸物性については第 4 章で述べる。

IV 関連化合物薄膜

ZnO 薄膜応用への関連研究として酸化物超伝導薄膜の合成も行なった。酸化物超伝導薄膜はその表面抵抗が小さいことからマイクロ波フィルタとしての応用が期待されている。

マイクロ波フィルタを作製する場合、誘電率ができるだけ小さい基板に薄膜を形成する必要がある。SrTiO₃ 単結晶基板は銅系酸化物超伝導体との格子整合性が良く、高品質な薄膜成長が可能であるが、誘電率が高くマイクロ波フィルタ応用には適さない。そのため格子整合性は SrTiO₃ には劣るが、誘電率の小さい MgO が基板として検討されている (22)。

サファイヤ基板も誘電率が小さく、なおかつ MgO などに比べて安価であることから、バッファ層を介してサファイヤ基板上への酸化物超伝導薄膜の作製が試みられている (23)。バッファ層としては CeO₂ などが検討されているが、サファイヤ基板上に平滑な CeO₂ 薄膜の形成は難しく、高品質な酸化物超伝導薄膜の形成は容易ではない。そこで、誘電率が小さく、サファイヤ基板上に容易にエピタキシャル薄膜が形成できる ZnO 薄膜を、バッファ層として検討した。

ターゲットに ZnO および YBa₂Cu₃O_y (YBCO) 焼結体を用いて PLD 法により薄膜作製を行なった。 α -Al₂O₃(0001) 単結晶基板上に ZnO 薄膜を約 50nm 堆積させ、さらにその上に YBCO 薄膜を 300nm 堆積させた。

図 2.5.8 に得られた薄膜の XRD パターンを示す。基板のピークと共に、ZnO(000 l) および YBCO(000 l) のピークのみが観察された。これは c 軸配向した YBCO 薄膜が ZnO/Al₂O₃(0001) 基板上に成長していることを意味する。また、図中にこの薄膜の XRD 極点図測定の結果も示した。YBCO(103) を示す極点が 12 個示されており、 120° ずつ面内で回転した 3 つのドメインが存在

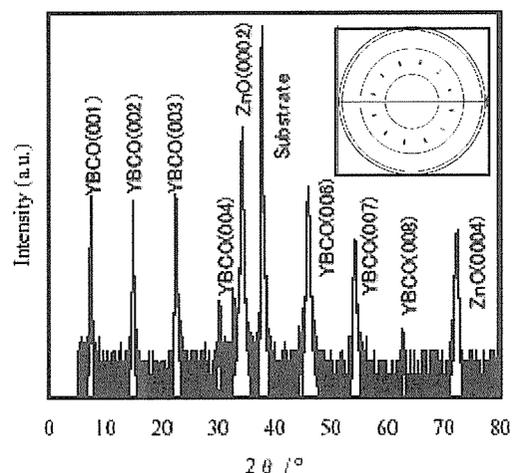


Fig. 2.5.9 $2\theta - \omega$ XRD pattern and (insert) pole figure result for YBCO(103) reflection for YBCO/ZnO/Al₂O₃ films.

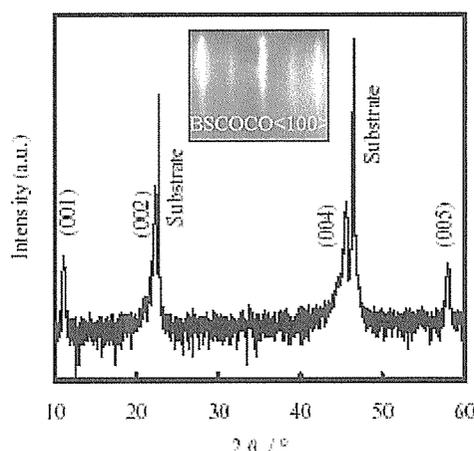


Fig. 2.5.10 XRD pattern and (insert) RHEED image for (Ba_xSr_{1-x})₂CuO₂(CO₃) ($x=1$) film.

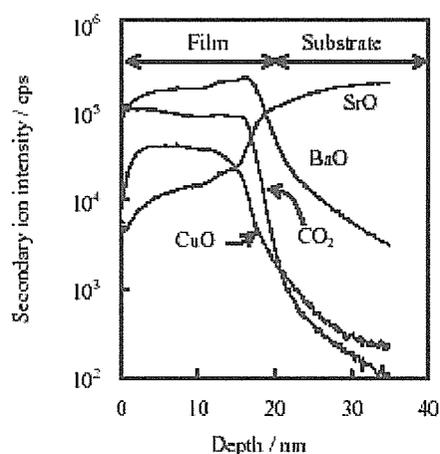


Fig. 2.5.11 Depth profile of (Ba_xSr_{1-x})₂CuO₂(CO₃) ($x=1$) film by SIMS.

していることがわかった。回転ドメインは超伝導特性を劣化させるため、面内の配向制御が ZnO をバッファ層として用いるための課題となる。

また、新規酸化物超伝導薄膜として炭酸系酸化物超伝導薄膜の合成も行なった(24-26)。炭酸基を含む超伝導体は O₂HIP 処理を用いて初めて合成され(27)、それ以後高压合成法により多数の炭酸系超伝導体が合成された(28)。臨界温度 T_c が 100k を越すものもあり、Tl や Hg などの有害な物質を含まないことから、実用上非常に重要な物質であると考えられる。しかし、高压合成法でしか合成できない準安定相であり、通常の固相反応法では作成できない。

そこで MBE 法を用いた CO₂ ガス雰囲気中での低温合成で、SrTiO₃(001) 基板上に (Ba_xSr_{1-x})₂CuO₂(CO₃) (BSCOCO) 薄膜の作製を試みた。図 2.5.10 に得られた薄膜の XRD および RHEED パターンを、図 2.5.11 に深さ方向の二次イオン質量分析(SIMS)結果を示す。これらの結果は BSCOCO 薄膜が成長していることを示しており、CO₂ 中での低温合成が炭酸基を含む酸化物薄膜の合成に有効であることが、以上の実験から明らかになった。

References

- 1) 政家公夫, エレクトロニク・セラミクス, 102 (1990) 57.
- 2) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, “透明導電膜の技術”, オーム社, (1999) 19.
- 3) T. Nakada, Y. Ohkubo and A. Kunioka, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 3344.
- 4) P. Zu, Z.-K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa : “”, J. Solid State Commun., 103 (1997) 459.
- 5) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono : “”, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 475.
- 6) Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban and Y. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 297.
- 7) P. fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara and M. Watanabe, J. Cryst. Growth, 209 (2000) 532.
- 8) K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger and S. Niki, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 250.
- 9) T. Tamura, A. Ohtomo, K. Saikusa, Y. Osaka, T. Makino, Y. Segawa, M. Sumiya, S. Fuke, H. Koinuma and M. Kawasaki, J. Cryst. Growth, 214/215 (2000) 59.
- 10) A. Ohtomo, H. Kimura, K. Sato, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, J. Cryst. Growth, 214/215 (2000) 284.
- 11) T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji and S. Takata, J. Cryst. Growth, 117 (1992) 370.
- 12) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2606.
- 13) Y. Adachi, H. Ryouken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda and T. Takenaka, Key Eng. Mater., submitted.
- 14) T. Ogino, M. Komatsu, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, T. Takenaka, K. Oki, N. Kuwano and H. Haneda, Key Eng. Mater., 181 (2000) 101.
- 15) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) 280.
- 16) A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto and M. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 56.
- 17) P. Nath and R. F. Bunshah, Thin Solid Films, 69 (1980) 63.
- 18) J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, J. Mater. Sci. Lett., 11 (1992) 263.
- 19) R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 665.
- 20) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 2466.
- 21) H. Ryouken, Y. Adachi, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda and T. Takenaka, Key Eng. Mater., submitted.
- 22) K. Chiba, S. Makino, M. Mukaida, M. Kusunoki and S. Ohshima, Physica C, 349 (2001) 35.
- 23) K. C. Develos, M. Mukaida, M. Kusunoki and S. Ohshima, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 1116.
- 24) 安達 裕、鶴田忠正、松井良夫、坂口 勲、羽田 肇、高橋 紘一郎、信学論、J84-C (2001) 207.
- 25) Y. ADACHI, I. Sakaguchi, H. HANEDA and K. TAKAHASHI, Thin Solid Films, 406 (2002) 224.
- 26) Y. Adachi, Y. Matsui, I. Sakaguchi, H. Haneda and K. Takahashi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 689 (2002) 187.
- 27) K. Kinoshita and T. Yamada, Nature, 357 (1992) 313.
- 28) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, Physica C, 224 (1994) 69.

2.6 MOCVD法による酸化亜鉛基化合物の成膜

2.6.1 はじめに

酸化亜鉛薄膜は多岐にわたる応用を目指して、スパッタ法、CVD法、分子線エピタキシー法で合成され、また、レーザーアブレーション法でも高品位の薄膜が報告されている。¹⁻⁴これらの手法の中でもCVD法は、大面積化、コスト面でその他の手法に比較して非常に有利である。CVD法による酸化亜鉛薄膜合成装置では、亜鉛源として有機金属のジエチル亜鉛が用いられ、酸素ガスと基板上で反応させ酸化亜鉛薄膜を得ている。⁵アシスト源を装置に搭載することで、薄膜の品位を向上させる方法も取られている。⁶これらの手法で合成した薄膜は、ガラス、アルミナ等の多くの基板でc-軸配向することが特徴である。最近では亜鉛源に亜鉛アセチルアセトナートを用いた実験がなされ、紫外発光などが報告されている。⁷今回、新しくCVD装置を開発し、酸化亜鉛薄膜の合成を試みた。

2.6.2.1 装置概略

本研究に使用したCVD装置は合成条件を広くサーチ出来るよう新しく設計、開発した。装置構成図は図1に示す。装置は合成室、有機金属蒸発室、可動式ECR源で構成されている。合成室は550lのターボ分子ポンプにより 2×10^{-9} Torrの真空まで減圧が可能である。亜鉛ソースは合成室内にセットされたリングインジェクターからサンプルホルダーに向け噴射する。酸素源として可動式のECRを採用した。ECR源はサンプルホルダー直上にセットした。有機金属亜鉛と酸素を基板上に噴射することで酸化亜鉛薄膜を合成することが可能である。

2.6.2.2 基板温度

サンプルホルダーにセットした基板の温度は、室温から1000℃まで制御可能である。白金ヒーターでサンプルを加熱し、基板直下の温度を熱電対でモニターしている。

2.6.2.3 亜鉛供給

亜鉛ソースは有機金属を温度制御可能な蒸発室にセットする。セットした後、ロータリーポ

ンプにより 1×10^{-3} Torr以下の真空にし、さらに合成室とのバルブを開け、合成室で見た場合の真空度が 5×10^{-8} Torrの真空まで待機する。本件では亜鉛ソースに亜鉛アセチルアセトナート

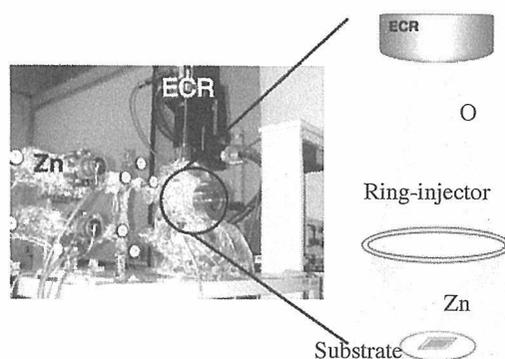


Fig. 1. Photo and illustration of a new CVD system for ZnO thin film deposition.

(融点：128℃)を使用した。蒸発室で発生した亜鉛アセチルアセトナートはマスフローで流量を制御したアルゴンと共に120℃で加熱したパイプを通り合成室へと流れる。そして、合成室にセットしたリングインジェクターからサンプルホルダーに噴射される。リングインジェクターとサンプルホルダーの距離は40mmで固定である。

2.6.2.4 酸素源

酸素流量は0.5から50sccmまで制御可能で、酸素分子、低速イオン、酸素ラジカルと選択可能である。ECR源とサンプルホルダーとの距離は6cmから18cmまで移動可能である。

2.6.2.5 最適値

開発したCVD装置は特殊であるために各部位の最適化を行った。有機金属の蒸発温度について、60℃から120℃の範囲で実験を行い、酸化亜鉛の成長速度と亜鉛の安定供給を考慮し、85℃を最適温度とした。リングインジェクターの形状と噴射のため穴の直径については、穴の直径0.4mmx8個が10x10mm基板に均一に酸化亜鉛が堆積する最適値であった。酸素流量については、流量を増加させると薄膜の膜厚が単調に減少する。またECR源とサンプルホルダーの距離を縮めると膜厚が減少し、均一性が無くなる傾向にあ

った。これらから、酸素流量は7sccmで、ECR源とサンプルホルダーの距離は15cmが最適とした。このような最適値を基本に酸化亜鉛薄膜を合成した。酸化亜鉛薄膜は基板温度に大きく依存したため、以下に温度依存に関する評価を示す。

2.6.3 実験

CVD法による酸化亜鉛の合成の基板として、ガラス、c-面、a-面アルミナ等を用いた。有機金属亜鉛の蒸発温度は85°Cで、3sccmのアルゴンと供にリングインジェクターから噴射した。酸素はECR源を通して供給する。基板上で有機金属亜鉛と酸素を反応させて酸化亜鉛薄膜を得る。ECR源の運転条件は、マイクロ波パワーを200Wとした。本報では基板の中でもa-面アルミナ基板を用い、酸化亜鉛薄膜の基板温度依存性を評価した結果を記載する。合成した酸化亜鉛薄膜は、XRDで配向性を評価し、AFMで表面形状を観した。また、SIMSで不純物である水素、炭素を評価した。これらの軽元素不純物の評価にあたり、SIMSの冷却システムを使用した。これによりSIMSの分析室内の水素のバックグラウンドを下げ、かつ安定にすることが可能になる。分析条件は1次イオンにセシウムを用い、負の極性を有する2次イオンを測定した。

2.6.4 結果

2.6.4.1 XRDによる配向性の評価

図2にXRDの結果を示す。この図で、酸化亜鉛の(002)と(004)のピークが存在する。また、これらのピーク強度は基板温度の上昇に伴い強くなる。酸化亜鉛薄膜のC-軸配向の容易さは、表面エネルギーの差によると考えられている⁸。図3に酸化亜鉛(002)のロックンクカーブとその半値幅の温度依存性を示す。ロックンクカーブの強度は基板温度の上昇と共に強くなり、酸化亜鉛の配向性が改善していることを示唆している。

(図3 (a)) これらのカーブの半値幅と基板温度の関係 (図3 (b)) は、温度上昇と共に減少している。基板温度が300°Cでは半値幅が3° であるのに対して、基板温度600°Cでは0.38° となり、酸化亜鉛の配向性が向上している。上記の傾向は酸化亜鉛薄膜では一般的な傾向である。

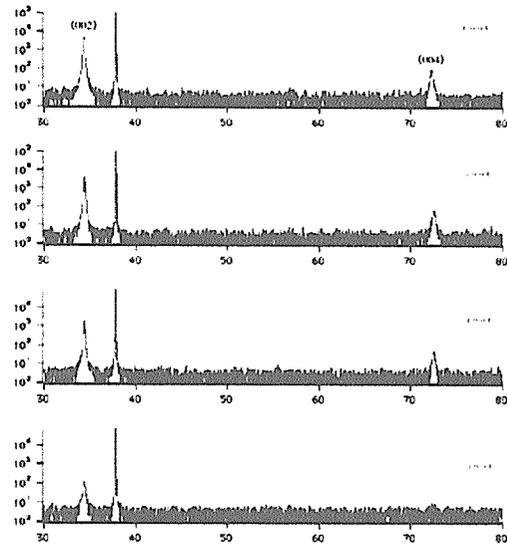


Fig. 2. XRD patterns of ZnO thin films deposited at different substrate temperature. The thickness of these films is 800nm.

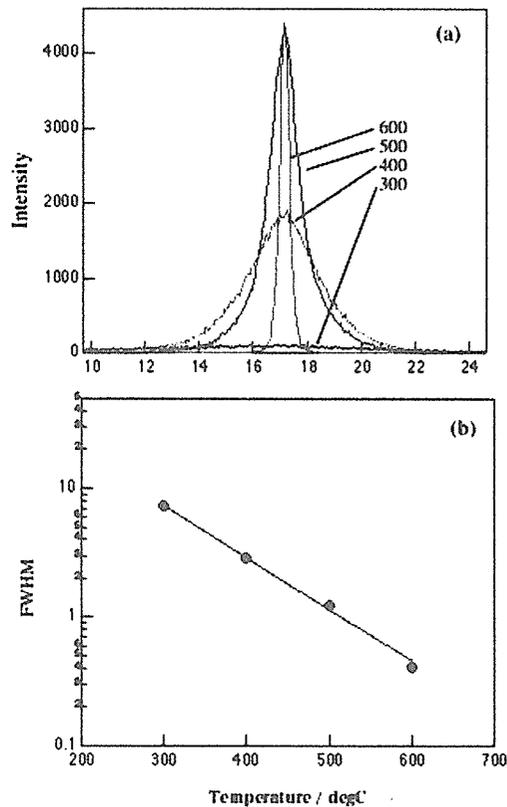


Fig. 3. Rocking curve of (002) peak and FWHM of ZnO thin films. (a) and (b) show the rocking curve and FWHM.

2.6.4.2 表面の評価

図4にこれらのサンプル表面をAFMで観察した結果を示す。これらのイメージにおいて酸化亜鉛粒子が観察される。

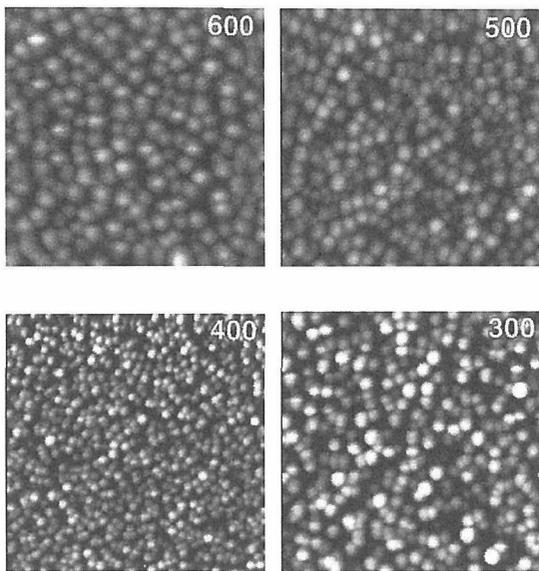


Fig. 4. AFM images of ZnO thin film.

酸化亜鉛粒子径は基板温度の上昇に伴い大きくなる傾向にある。基板温度が300°Cの薄膜はこの傾向から外れている。基板温度が400-600°Cでは温度の上昇に伴い酸化亜鉛粒子径が大きくなっている。また、XRDの評価と同様に、基板温度の高い方が、配向性が良いように見える。また、基板温度が300°Cでは、酸化亜鉛粒子が大きく、粒子間の隙間も見られる。この合成条件では有機金属の分解が十分ではなく、基板の束縛も弱いものと考えられる。

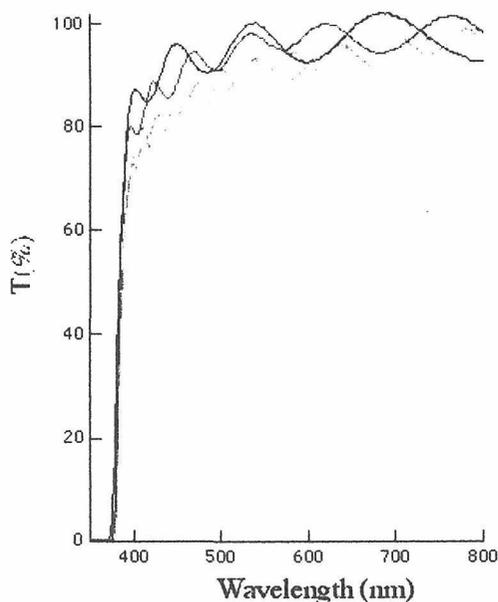


Fig. 4. transmittance spectra of ZnO thin films.

2.6.4.3 吸収特性

図4は300°Cから600°Cの間で合成した酸化亜鉛薄膜の室温での吸収スペクトルを示している。各スペクトルは、薄膜特有の干渉が見られ、酸化亜鉛のバンド端付近で急峻な吸収が見られる。また、可視光領域では透過は80%以上であり、不純物等の影響はなく高品位な薄膜であることがわかる。

2.6.4.4 蛍光特性

図5に酸化亜鉛薄膜の蛍光特性の温度依存性の結果を示す。基板温度が400°Cから600°Cで合成した酸化亜鉛薄膜では紫外発光と可視光発光が見られる。紫外発光は基板温度400°Cの薄膜が最強である。紫外発光は酸化亜鉛のバンド端発光である。また、基板温度が上昇すると可視光の発光の増加が見られる。基板温度が400°Cと500°Cで合成された酸化亜鉛薄膜の可視光発光ピークは520付近であり、この発光は酸素に関連した欠陥発光であると考えられている。^{9,10}基板温度が600°Cで合成した薄膜はより長波長側にピークが見られるが、その起源についてはよく分かっていない。これらに対して基板温度300°Cで合成した酸化亜鉛薄膜の発光強度は非常に弱い。

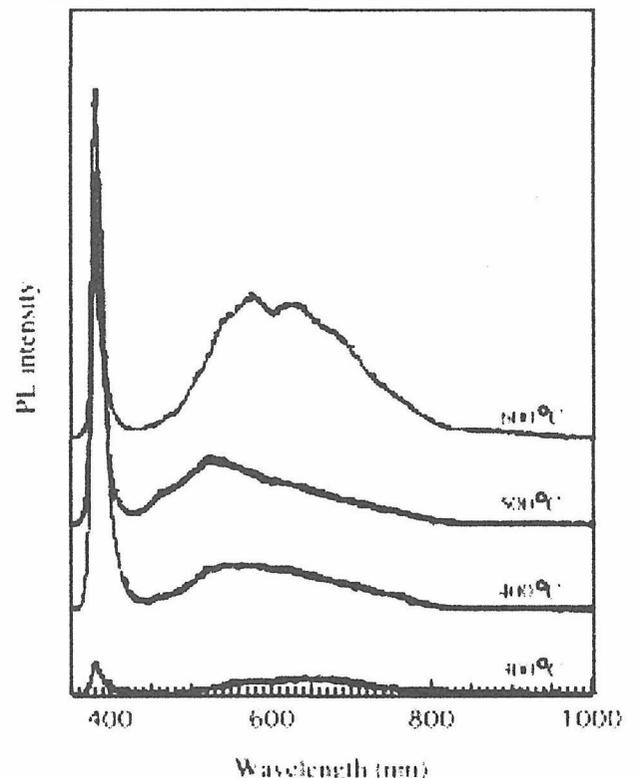


Fig. 5. Room temperature PL spectra.

この薄膜はXRDの結果で配向性の乱れが大きいことが分かっている。これらを合わせて考えれば、基板温度300℃では、有機金属亜鉛の分解、酸化亜鉛の生成反応が十分に起こらないことを示唆している。

図6に蛍光スペクトルの紫外領域を拡大した図を示す。紫外発光強度は基板温度が400℃から600℃の間では、基板温度が上昇すると強度が減少しているが、これは基板温度が上昇すると可視光領域の発光強度が増大することによる。これらのスペクトルから基板温度の上昇に伴い紫外領域での発光位置が短波長側にシフトすることが分かる。基板温度400℃では最強位置は380nmであり、基板温度500℃では同程度の強度を有する2つのピークが共存し、基板温度600℃では、最強位置が375nmになる。380nmの発光ピークは、高品位の粉体とEp社製の単結晶でのみ見られ、一方、375nmの発光はスパッタ法、PLD法等で合成された酸化亜鉛や酸化亜鉛焼結体で見られる。これらの発光は酸化亜鉛のバンド端近傍での発光ではあるが、明確な結論が出ているわけではない。

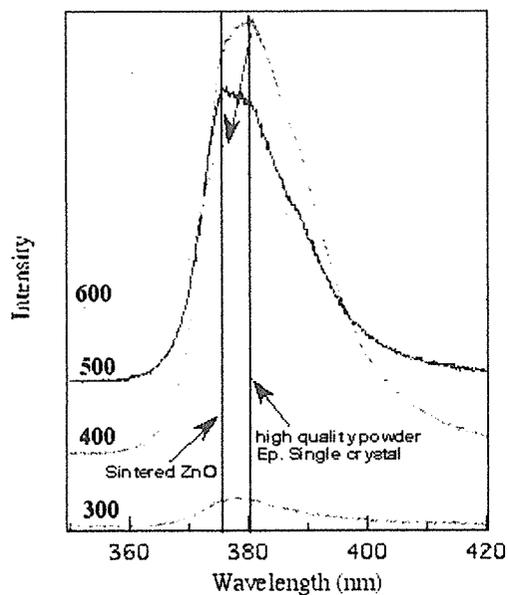


Fig. 6. RT-PL spectra of band emission.

2.6.4.5 SIMSによる不純物評価

有機金属を用いた薄膜合成では主な不純物は水素と炭素である。SIMSで測定するために酸化亜鉛の多層膜を合成した。合成順序は基板側か

ら600℃、500℃、400℃、で最後に300℃である。このように配向性の良い薄膜から基板上に堆積させることで、各温度本来の水素濃度を決定することが可能となる。図7にSIMSで得られた水素のプロファイルを示す。水素強度は基板から階段状に増加し、各温度の薄膜内では一定強度を示し、薄膜の境界ではシャープに変化している。水素濃度は、基板温度が600℃で $H/Zn=0.001$ であり、300℃では $H/Zn=0.0058$ になっている。これから、各温度での水素濃度が明らかになるばかりか、合成中に水素は薄膜内を拡散しないことを示唆している。

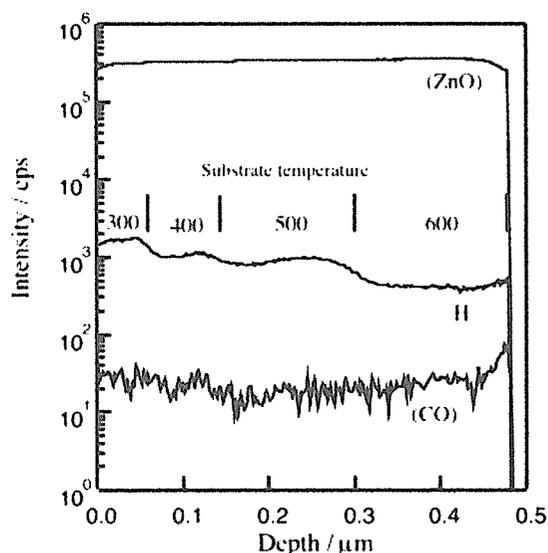


Fig. 7. Impurity depth profile in multi-layered ZnO thin films. The substrate temperature is shown in this figure.

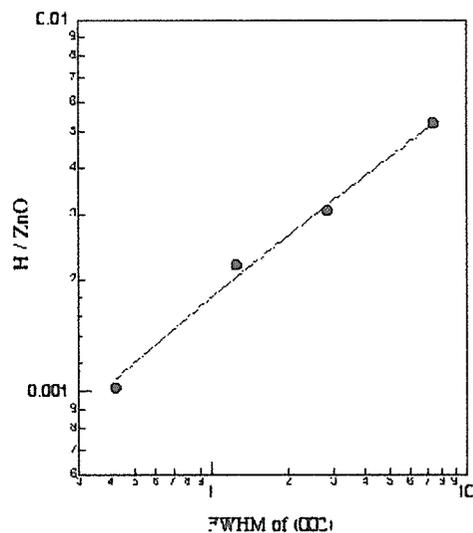


Fig. 8. The relationship of hydrogen vs. FWHM of (002) peaks.

水素濃度は基板温度の増加に減少する傾向を示す。さらに、水素濃度の傾向は酸化亜鉛薄膜を構成する粒子径ではなく、その配向性と良い相関が見られた。その結果を図8に示す。この相関から、酸化亜鉛薄膜に取り込まれている大部分の水素は、酸化亜鉛の粒子間に存在すると考えられ、粒子内の濃度は小さいと考えられる。この問題を解決するには、酸化亜鉛粒子サイズをマイクロオーダーまで制御する必要がある。

2.6.5 まとめ

新しい CVD 装置を開発し初期仕様での酸化亜鉛薄膜合成に最適化を行い応用した。これまでに 10x10mm 基板に均一な高配向酸化亜鉛薄膜を合成できた。発光特性において、紫外発光では最強波長が基板温度の上昇に伴い、380nm から 375nm にシフトし、可視光発光が増大した。薄膜には不純物として水素が含まれ、その量は基板温度の上昇に伴う配向性の向上に伴い、減少した。最後に、本装置の仕様では酸化亜鉛薄膜の成長速度は非常に遅く、30-50nm/h である。これは用いた亜鉛アセチルアセトンの分解反応が十分に起こらないことによるもので、十分な成長速度を得るためにはこの分解反応を促進することが必要である。

参考文献

- 1). P. Zu, K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid. State Commun.*, **103**, 459 (1997)
- 2). M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1205 (1999).
- 3). A. C. Jones, S. A. Rushworth, and J. Auld, *J. Cryst. Growth*, **146**, 503 (1995).
- 4). C. R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2595 (1999).
- 5). Y. Sato and S. Sato, *Thin solid films*, 281-282 (1996) 445.
- 6). X.T. hao, J. Ma, D.H. Zhang, Y.G. Yang, H.L. ma, C.F. Cheng, and X.D. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, B90 (2002) 50.
- 7). B.S. Li, Y.C. Liu, Z.Z. Zhi, D.Z. Shen, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, and X.W. Fan, *J. Cryst. Growth*, 240 (2002) 479.
- 8). N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, *J. Cryst. Growth* 130, 269 (1993).
- 9). K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983.
- 10). K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403.

2. 7 自己組織化膜テンプレートをを用いた酸化亜鉛の水溶液中パターン析出

2. 7. 1 はじめに

酸化亜鉛は、太陽電池やディスプレイの透明電極材料や蛍光体材料の有力な候補となっているほか、光触媒性、バリスタ特性などの多機能性セラミックス材料として多くの分野に用いられている。これらのマイクロデバイス化にあたっては、積層配列化が不可欠であり、パターニング技術の開発がブレークスルーになるものと考えられる。

従来の酸化亜鉛のパターニングは、まずスパッタリング法やレーザアブレーション法などにより作製した薄膜にレジストを介してエッチングすることによる。しかし通常、製膜時に加熱が必要なため、生産コストもかかるだけでなく基板は耐熱性かつエッチングで影響を受けない材質に限られていた。そこでエッチングではなく、はじめから任意の場所に選択的に析出させる直接パターン析出の方法が注目されており、レーザ光で析出を促進させての CVD 法¹⁾や基板上に付けた金触媒から VLS 成長させる方法²⁾などが報告されている。しかしこれらのプロセスもまた高温での製膜法によるものであり、基板の制限やコストの問題を考えると低温での直接合成技術が求められている。

そこでパターン化した自己組織化膜 (SAM) テンプレートをを用いて直接パターン析出させるプロセスの開発を行った³⁻⁹⁾。SAM テンプレートは基板上に形成した SAM に露光装置を使ってマスクパターンを投影し、紫外光を当てた部分の SAM を変性させて作製する。SAM テンプレートをを用意すると、表面官能基によって無機固体の析出速度が異なるので、反応性の差を利用して特定の部分

に選択的にセラミックス膜を成長させることが可能である。SAM は高温下や通電プロセスでは有機表面官能基部分が分解してしまうため、セラミックス膜の合成は低温で行う必要がある。

酸化亜鉛のパターン析出のためには、2つの水溶液プロセスを検討した。1つは錯化剤を用いて過飽和度を制御して水酸化物を析出させその後熱分解して酸化物とする方法^{5, 6)}、もう1つは触媒によって核生成を促進しての方法⁷⁻⁹⁾である。

2. 7. 2 フッ化アンモニウムを用いた無電解析出法での酸化亜鉛のパターニング^{5, 6)}

Si(100)基板を Phenyltrichlorosilane (PTCS)のトルエン溶液 (1 vol%) に 5 min 浸すことにより表面に自己組織化膜を形成させた。PTCS の Si-C 結合は、UV 光 (193 nm) 照射によって切ることができ、雰囲気中の水分と反応して OH 基に変えることができる。そこで基板上にフォトマスクを介して UV 照射することにより自己組織化膜を phenyl/OH 基にパターン化した。次に $ZnCl_2$ (0.05 M)、 NH_4F (0.45–0.9 M)、 $AgNO_3$ (5×10^{-6} M) の混合水溶液に NaOH 水溶液 (1 M) を加えて、pH を 6.5–8.5 に調整し、基板を浸した¹⁰⁾。反応は室温、反応時間は 1 min–3 h とした。

NH_4F がいない場合には少量の $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ を含んだアモルファス $Zn(OH)_2$ が pH > 6.6 で沈殿した。Table 1 には pH = 7.0–8.5 の場合について NH_4F 量の析出への影響についてまとめた。 NH_4F の濃度が低くて pH が高い場合は沈殿物が生じた。 NH_4F の濃度が少し高く pH が低い場合は基板状析出も起こった。 NH_4F の濃度がより高い場合には沈殿は起こらず、基板とビーカーの壁に析出しただけであった。XRD によりこれらの析出物は $ZnF(OH)$ と同定した。0.9 M NH_4F 、pH = 8.5 の条件

	NH ₄ F; 0.45 M		NH ₄ F; 0.675 M		NH ₄ F; 0.9 M	
	solution	substrate	solution	substrate	solution	substrate
pH=7	Precipitation (ZnF(OH))	Deposition (very slow)	Transparent	Deposition (ZnF(OH))	Transparent	Deposition (very slow)
pH=7.5	Precipitation (ZnF(OH))	No deposition	Precipitation (ZnF(OH))	Deposition (very slow)	Transparent	Deposition (ZnF(OH))
pH=8	Precipitation (ZnF(OH))	No deposition	Precipitation (ZnF(OH))	Deposition (very slow)	Transparent	Deposition (ZnF(OH))
pH=8.5	Precipitation (unknown)	No deposition	Precipitation (ZnF(OH))	No deposition	Transparent	No deposition

Table 1. Effect of NH_4F and pH on precipitation in solution and deposition on substrate.

では析出はなかった。pH=8.5、0.45 M NH₄F の条件での沈殿物は結晶性であったが同定できなかった。0.9 M NH₄F の条件が製膜に適していたので以後はこの条件で詳しく調べた。

Fig. 1 には OH 基と phenyl 基上での ZnF(OH)析出物 (pH=7.5) の SEM 写真を示した。表面官能基の効果は大きく、OH 基上に多くの粒子が観察された。ZnF(OH)は細かい繊維状の結晶子でできた球状粒子であった。この析出速度の違いを利用して ZnF(OH)の OH 基上での選択析出が実現できた。Fig. 2 に pH=7.7、反応時間 5 min でのパターン析出の写真を示した。この ZnF(OH)を 300°C で加熱して ZnO パターンを得た。

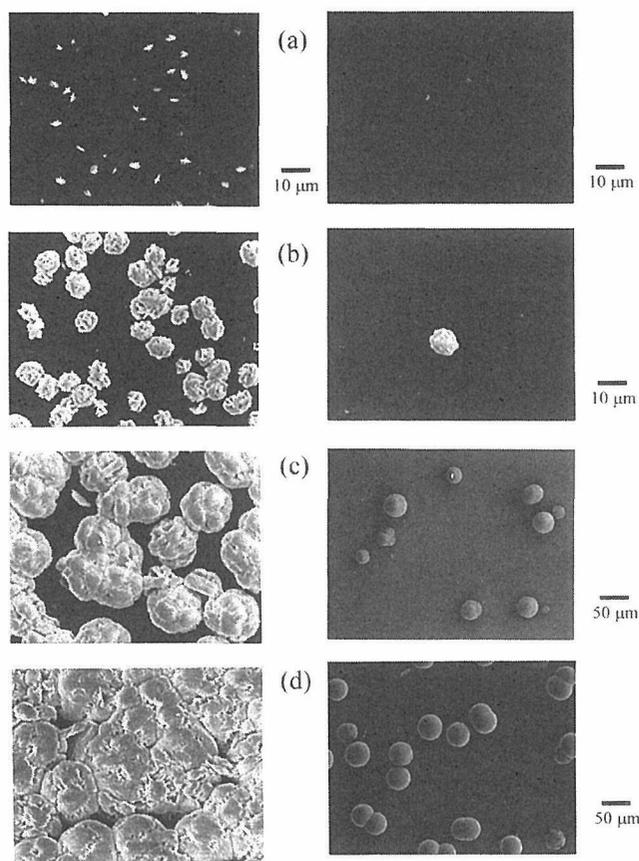


Fig. 1 SEM photographs of the as-deposited ZnF(OH) on the OH-surface (right) and the phenyl-surface (left) at pH=7.5 for the reaction time of (a) 5, (b) 15, (c) 60 and (d) 180 min

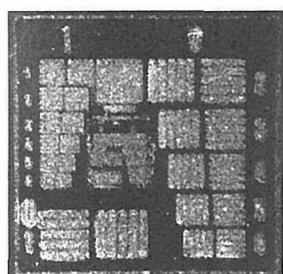


Fig. 2 Micropatterning of ZnF(OH) prepared at pH=7.7 for the reaction time of 5 min.

Fig. 3 には ZnF(OH)析出物の数密度の時間変化を示した。OH 基上には phenyl 基に比べて、多くの核生成が起きたことがわかる。また析出までの誘導時間は OH 基上の方が短かった。数密度は析出が始まってしばらくたつとほぼ一定になり、その後の核生成はほとんど起きなくなった。析出によって基板付近の過飽和度が低下したためと考えられる。OH 基上の粒子の数が減ったのは、粒子同士の結合のためと考えられる。Fig. 4 には ZnF(OH)粒子の粒径の時間変化を示した。phenyl 基上の粒子の方が OH 基上よりも若干大きかった。log d -log t プロットの傾きは 0.6 であった。

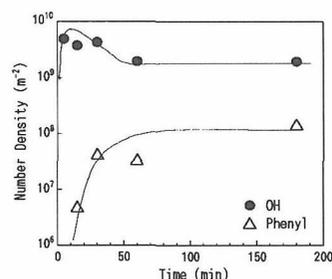


Fig. 3 Time dependence of the number density of ZnF(OH) particles at pH=7.5.

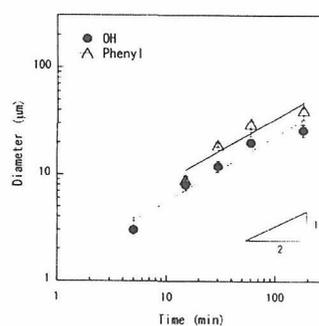


Fig. 4 Time dependence of the average particle diameter of ZnF(OH) particles at pH=7.5. Error bars with the standard deviations are attached to the data. The triangle indicates the relation of $d \propto t^{1/2}$.

Fig. 5, 6 には、数密度と粒径への pH の影響をそれぞれ示した。反応時間は 15 min のもので比較した。pH が 7.5–8.0 では、pH が高くなるにつれて、数密度は上がり、粒径は下がった。pH=7.2 では、30 min たつとわずかな析出が見られたが、15 min では観察されなかった。pH<7.0 または pH>8.5 では、析出は起こらなかった。

Fig. 7 には、pH=7.5、7.7での、ZnF(OH)の表面被覆率の時間変化を示した。被覆率は数密度と粒子

の平均断面積の積で計算したものである。被覆率の速度（時間変化率）はpHとともに上昇したが、OH基上の方がphenyl基上よりも速かった。phenyl基上で析出し始めるまでの時間はpHが高いと長くなった。OH基上では析出は反応すぐに起きた。

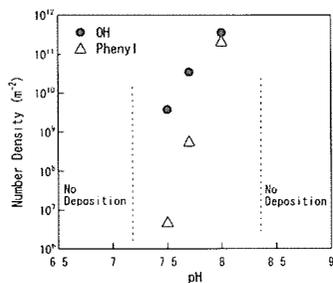


Fig. 5 Effect of pH on the number density of ZnF(OH) particles; the reaction time of 15 min.

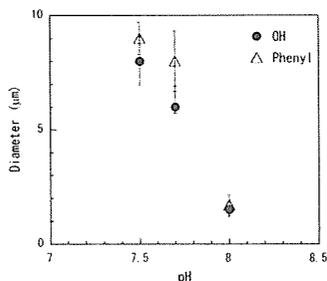
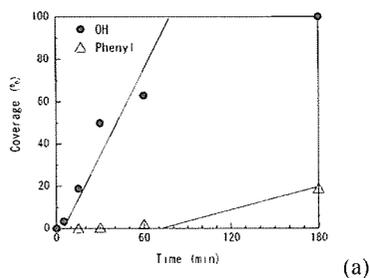
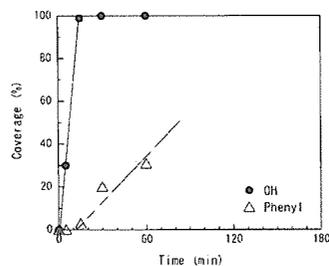


Fig. 6 Effect of pH on the average diameter of ZnF(OH) particles; the reaction time of 15 min. Error bars with the standard deviations are attached to the data.



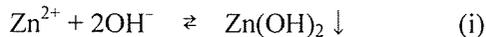
(a)



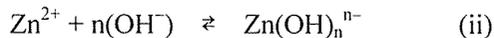
(b)

Fig. 7 Time dependence of the surface coverage of ZnF(OH) at (a) pH=7.5 and (b) pH=7.7.

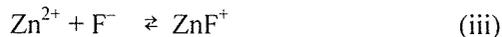
通常、亜鉛の酸性溶液では pH が ~6.5-11 で水酸化物の沈殿を生じる。



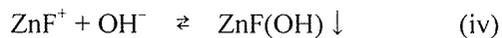
また、 Zn^{2+} は OH^- と錯形成もする。



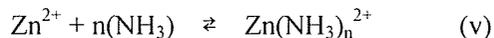
ここにフッ化物イオン F^- が存在すると、 Zn^{2+} イオンは F^- と錯形成する。



さらに ZnF^+ と OH^- が反応して、フッ化水酸化物が沈殿する。



また、pHが高い場合には、 Zn^{2+} イオンは NH_3 と錯体を作る。



ここで n は 1-4 で、また、 NH_3 は NH_4^+ と OH^- との平衡式



を満たす。

ところで、実験に用いた水溶液は濃厚なため、イオン強度が高い。例えば 0.9 M NH_4F 、0.05 M ZnCl_2 の溶液では 1~1 である。そのため、上記の化学反応の安定定数を正しく求めることができない。そこで、この実験のような濃厚溶液下で求めた安定定数を文献 (11)から得て、それを使い、定性的ではあるが、亜鉛の水溶液中での状態を計算することにした (Table 2)。

reaction number	stability constant
ii (n=1)	$K_{ii} = [\text{Zn}(\text{OH}^-)] / [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] = 10^{4.40}$
iii	$K_{iii} = [\text{ZnF}^+] / [\text{Zn}^{2+}][\text{F}^-] = 10^{0.77}$
v (n=1)	$K_{v1} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3] = 10^{2.59}$
(n=2)	$K_{v2} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2 = 10^{4.91}$
(n=3)	$K_{v3} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3 = 10^{6.92}$
(n=4)	$K_{v4} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4 = 10^{8.62}$
vi	$K_{vi} = [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = 10^{4.39}$

Table 2 Stability constants for Zn- NH_4F system used for the calculation of the state of zinc.

ここでの計算においては、NaOH 水溶液を加えた分の容積変化はないものとした。また、 $n \geq 2$ の OH^- との錯形成は、pH がそれほど高くない (<8.5) というので無視した。また、 F^- の HF との平衡も pH がそれほど低くない (>6.5) ので無視した。また、塩素の影響も多少あるが、実験的には ZnCl_2 の代わりに $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を用いても結果が変わらなかったため、この影響も無視した。

Fig. 8(a)に、pH=7.5の水溶液中での沈殿反応前の亜鉛イオン濃度のNH₄F量依存性についての計算結果を示した。NH₄F量が増えると[Zn²⁺]は減り、アンミン錯体の濃度は増えた。[ZnF⁺]はNH₄F量~0.4 Mまでは増えたが、それ以上では減った。しかし[Zn²⁺]よりは多かった。[Zn(OH)⁺]は4×10⁻⁴ M以下ではほんの少量であった。Fig. 8(b)に、沈殿反応後の亜鉛イオン濃度のNH₄F量依存性についての計算結果を示した。NH₄F~0.4 M以下ではZn(OH)₂が沈殿し、それ以上ではZnF(OH)が沈殿した。沈殿の量はNH₄Fが増えると減少し、~1.8 M以上では沈殿物はなくなった。

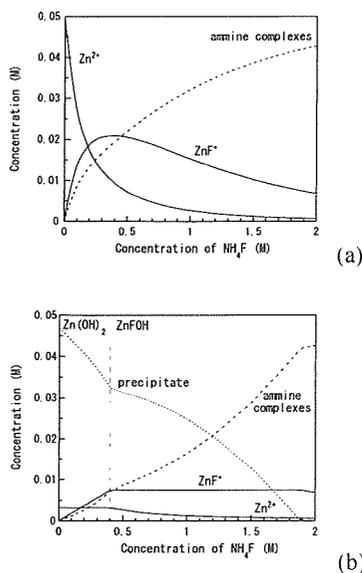


Fig. 8 Calculated NH₄F content dependence of the concentrations of zinc species in a Zn-NH₄F solution at pH=7.5, (a) before and (b) after precipitation.

Fig. 9(a)にNH₄F=0.9 Mでの沈殿反応前の亜鉛イオン濃度のpH依存性についての計算結果を示した。pHが上昇するに従って[ZnF⁺]は減り、アンミン錯体の濃度は増えた。Zn²⁺の濃度はこのNH₄F量では低いままであった。Fig. 9(b)に、沈殿反応後の亜鉛イオン濃度のpH依存性についての計算結果を示した。このNH₄F量(0.9 M)では、Zn(OH)₂ではなくてZnF(OH)が沈殿する。ZnF(OH)の沈殿量はpH~7.5で最大値をとりpH>7.9ではなくなった。pH<7.5での沈殿量の増加は、[OH⁻]が増えたことによる。pH>7.5での減少は、[OH⁻]の増加よりもアンミン錯体の増加による[ZnF⁺]の減少の効果が大きいためである。沈殿反応前における溶液の飽和度δは亜鉛の総量

(0.05 M)と溶けられる亜鉛の量(0.05 M マイナス沈殿するはずの量)との比で表される。

Fig. 10に過飽和度δ-1を示した。過飽和度はNH₄F量に伴って減少し、0.9 M NH₄FではpH~7.5で最大となった。

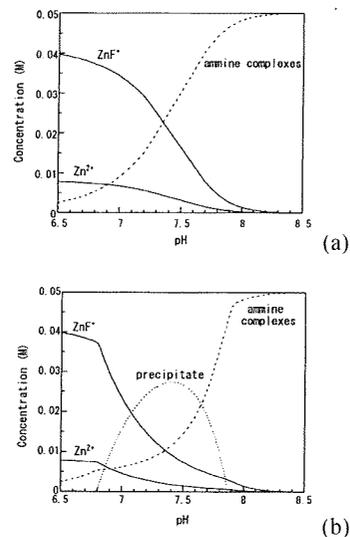


Fig. 9 Calculated pH dependence of the concentrations of zinc species in a Zn-NH₄F solution at 0.9 M NH₄F, (a) before and (b) after precipitation.

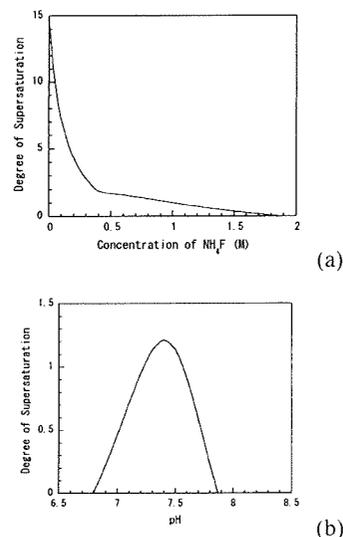


Fig. 10 Calculated supersaturation of Zn(OH)₂ or ZnF(OH) in a Zn-NH₄F solution, for (a) pH=7.5 and (b) 0.9 M NH₄F.

Table 1に示した実験結果は、(1) NH₄Fが少ない場合には沈殿が生じ、(2) NH₄Fが増えると不均一核生成が起こり、(3)析出量はpHに依存するということがあったが、これらはすべてNH₄F量に伴う過飽和度の低下 (Fig. 10(a)) で説明できる。結晶成

長の理論¹²⁾によれば、過飽和度が低い場合は核生成は起こらないが過飽和度が高い場合には溶液中で自発核生成（均一核生成）が起こる。その間の領域“window”では不均一核生成による薄膜合成が可能である (Fig. 8)。実験では0.9 M NH₄F の場合の方が0.45 M NH₄F の場合よりも広く window条件をとることができた。このことより NH₄F量が多いと過飽和度のpH変化を小さくとれるために制御しやすいということがわかる。

一般に金属の水酸化物は溶解度が低くその過飽和度を pH だけで制御するのは難しい。しかし NH₄F を用いることによって反応(ii)-(v)が成り立ち ZnF(OH)の過飽和度を制御することができ、不均一核生成による薄膜合成が可能となった。

析出物と基板との接触角 θ を用いた不均一核生成の理論¹³⁾によれば、不均一核生成のための自由エネルギー ΔG_s は不均一核生成のための自由エネルギー ΔG を用いて $\Delta G_s = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \Delta G/4$ と表される。ここで θ は関係式 $\cos\theta = (\sigma_2 - \sigma_3)/\sigma_1$ をみだす。 σ_1 は析出物の表面エネルギー、 σ_2 は基板の表面エネルギー、 σ_3 は基板と析出物の界面エネルギーである。核生成が Boltzman 分布に従うと仮定すると、核生成速度 dN/dt (N は核の数密度) は熱振動によって活性化エネルギーを越える確率に比例すると考えられる。よって $dN/dt \propto \exp(-\Delta G_s/kT)$ と書ける。ここで k は Boltzman 定数、 T は絶対温度である。析出物の基板に対する affinity σ_3 が高いと θ 、 ΔG_s は小さくなり、不均一核生成は起こりやすくなり、核の密度は高くなるはずである。Fig. 3 で示したように OH 基上では核の数密度が高い。これは ZnF(OH) は OH 基表面との方が界面エネルギーが低いということを示す。Phenyl 基上で誘導時間が長かったこともこのことを裏付ける。

核生成に続いて粒成長が起こった。Fig. 4 で見たように $\log d - \log t$ プロットでの傾きが 0.6 であったことは、粒成長は $d \propto t^{1/2}$ の式で表わされる機構によって進んだと言える。すなわち拡散律速のメカニズム¹⁴⁾で進んだことを示唆している。この場合、粒径 d の成長速度（時間微分）は $1/d$ に比例する。すなわち小さい粒子ほど成長しやすい。そのため粒子は比較的大きさがそろっていたものと思われる。また phenyl 基上では遅く生成した

のにもかかわらず大きく成長したことも説明できる。Phenyl 基上では OH 基上に比べて析出物の数密度が低かった。このことより、析出物付近のイオン濃度の低下は Phenyl 基上での方が少ないと考えられる。すなわち粒成長のための拡散 flux が多いということである。そのため Phenyl 基上では OH 基上に比べて ZnF(OH)粒子のサイズが大きくなったと考えられる。Fig. 5、6 での数密度と粒径との関係も同様に説明できる。またこれは拡散律速の粒成長メカニズムを支持する。

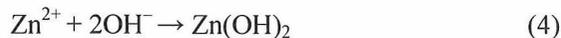
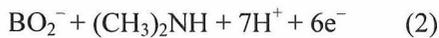
粒成長 $d \propto t^{1/2}$ によって進むことより、ZnF(OH) 粒子の基板表面被覆率 Γ は $\Gamma = \pi N d^2 / 4 \propto N t$ を満たす。従って析出物の数密度が一定になった後では Γ は時間と飽和数密度に比例する。また被覆率が増加し始めるまでの時間は数密度がある程度になるまでの時間ととらえることができる。これはほぼ析出物の数密度が一定になるまでの時間ととってよい。OH基とphenyl基上での被覆率の差は飽和数密度の差に対応すると考えられる。また被覆率が増加し始めるまでの時間は核生成速度に対応すると考えられる。被覆率の時間変化の図には、核生成エネルギーを反映したこの2つのファクターを含んでいる。ZnF(OH)の選択析出を目的としたとき、被覆率の時間変化（傾き）と析出までの時間の差が大きい組み合わせを選べばよいということになる。この違いが大きい官能基の組み合わせを探してさらに選択性の高いパターンニングが期待されることが示された。

2. 7. 3 触媒を用いた酸化亜鉛の直接析出パターンニングプロセス⁷⁻⁹⁾

低温での水溶液中で酸化亜鉛を直接パターン析出させるプロセス(Fig. 11)を開発した。加熱が不要のために経済的なコストを低減化できるばかりでなく、基板を選ばずにマイクロパターンニングが可能となった。

まず基板を膜物質、フェニルトリクロロシランのトルエン溶液に浸し、基板上に phenyl 基表面 SAM を形成する。次にフォトマスクを介して UV 照射して部分的に OH 基に変性させる。この基板をパラジウム触媒液に浸すと phenyl 基表面 SAM 部分にのみに触媒粒子を付着させることができる^{15, 16)}。酸化亜鉛の析出は伊崎らによって

開発された無電解析出法^{17,18)}によった。反応は次式のように考えられている。



基板をジメチルアミンボラン(DMAB)と硝酸亜鉛の混合水溶液に浸すと、DMABの酸化によって生じた電子によって硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元される。この反応にともなってpHが上昇し、酸化亜鉛を析出させることができる。この反応は触媒が付着した箇所でのみ局所的に進行するため、触媒を付けたSAMテンプレートを基板に用いると、酸化亜鉛を任意の位置に選択析出させることができる。硝酸亜鉛、DMABの濃度はそれぞれ0.05 M、0.01 Mとし、pHは約7、温度は55°C、反応時間は30 minとした。

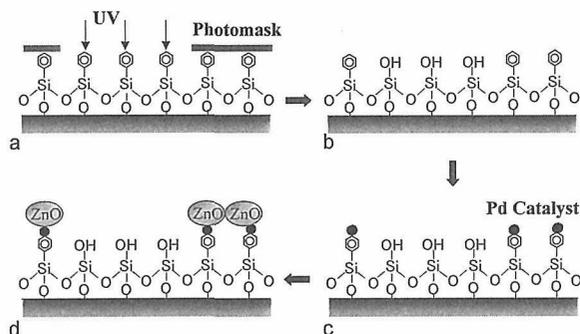


Fig. 11 Schematic diagram of selective electroless deposition of ZnO on PTCS SAM template

Fig. 12 に上記のプロセスにより作製した酸化亜鉛パターンのSEM写真を示す。白く見える部分が析出した酸化亜鉛であり、phenyl基上のみ析出する高い選択性が示されている。高倍率で見ると、粒径約0.2 μmの酸化亜鉛粒子より構成されていることが分かる。同図に見るような線幅では最小1 μmのラインパターンの描画に成功し、パターンの解像度は粒径の数個分相当と見積もられた。さらに条件を最適化することで粒径を小さくすればサブミクロン幅も可能であると考えている。

Fig. 13 にはX線回折の結果を示したが、多結晶の酸化亜鉛として析出していることが確かめら

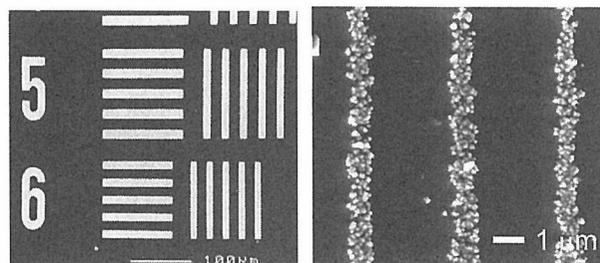


Fig. 12 SEM photographs of the patterned ZnO.

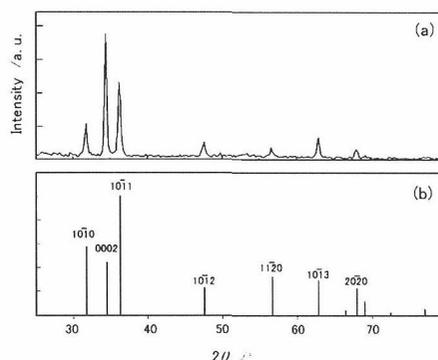


Fig. 13 X-ray diffraction pattern of (a) ZnO polycrystalline as-deposited film and (b) the JCPDS Card data (no. 36-1451).

れ、若干c軸方向に配向していることが分かった。

Fig. 14 にはAFMイメージを示した。粒子径(約0.2 μm)の範囲で平坦であることが分かる。

Fig. 15 には40 μm幅の酸化亜鉛ラインパターンの段差測定結果を示した。酸化亜鉛層の厚さは約0.1 μmであり、パターンの切れが良好であることが示された。

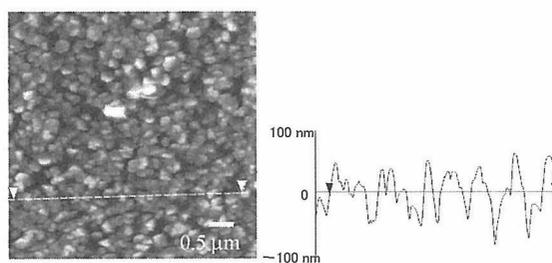


Fig. 14. AFM image of the surface of ZnO deposited on the catalyzed substrate and the cross section view.

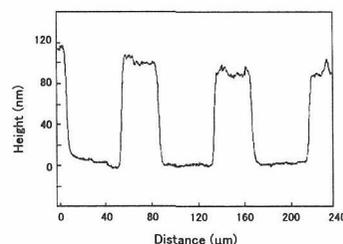


Fig. 15 Surface profilometry of 40 μm-width lines

Fig. 16 には試料断面の SEM 写真を示した。析出膜は単粒子膜であることが分かった。

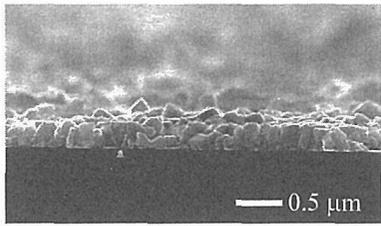


Fig. 16. Cross-sectional SEM photograph of ZnO deposited on the catalyzed substrate.

Fig. 17 には試料断面の TEM 写真を示した。シリコン基板上の自然酸化膜と自己組織化膜のアモルファス層 (約 6 nm) の上に直径 4 nm 程度の触媒粒子がついており、その上に酸化亜鉛が析出しているのが分かる。酸化亜鉛粒子は触媒基板に面接触しており、基板に密着して析出していた。また、粒子同士も接触して析出していた。

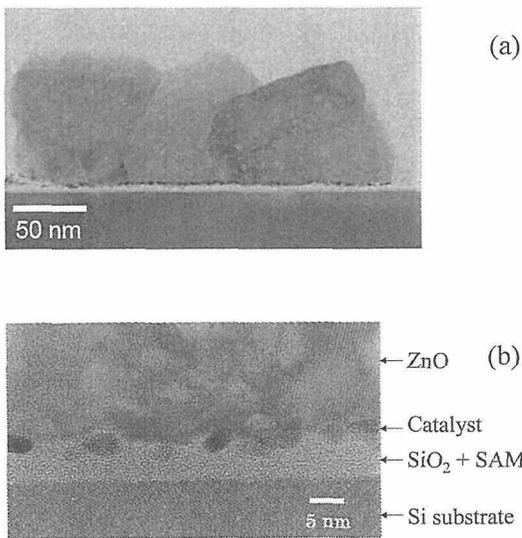


Fig. 17 (a) Low- and (b) high-resolution cross-sectional TEM images of the ZnO particulate film deposited on the catalyzed substrate.

Fig. 18 には EDX による元素分析の結果を示した。ZnO 粒子内では Zn と O のみが検出された。触媒層を含む基板界面では Pd と Sn も検出された。

また、いくつかの粒子について制限視野電子線回折を観察したところ、すべて単結晶粒子であることが分かった。Fig. 19 に 1 例を示した。

得られた酸化亜鉛パターンの蛍光特性をカソードルミネッセンス (CL) 法により評価した結果

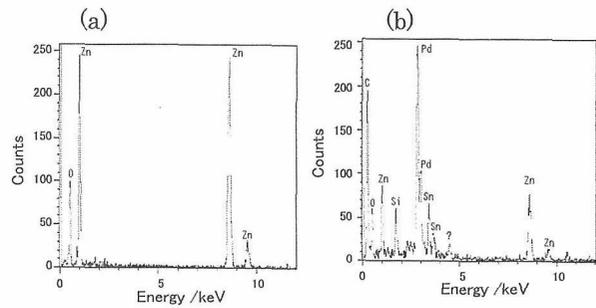


Fig. 18 EDX analysis results for the regions (a) in a ZnO particle and (b) around catalyst particles.

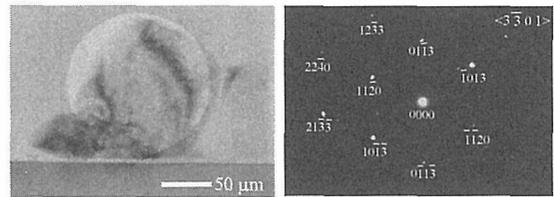


Fig. 19 Selected-area electron diffraction obtained for a ZnO particle. The incident beam was along $[3 -3 0 1]$.

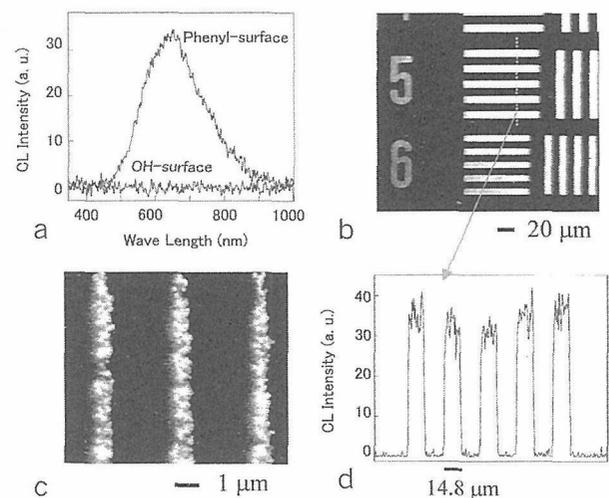


Fig. 20 a) Cathodoluminescence (CL) spectra measured from the phenyl- and OH-surfaces. b, c) Monochromatic 600 nm CL image for the patterned ZnO. d) Line profiling of the 600 nm CL intensity along the line indicated in b).

が Fig. 20 である。測定は室温、加速電圧 5 kV、電流 200 pA で行った。ルミネッセンススペクトルを(a)に示したが、アニールなしの試料であるにもかかわらず、酸化亜鉛の析出したフェニル基上で 500–800 nm の可視光発光が観測された。通常の酸化亜鉛のグリーン発光 (530 nm) よりも長波長の発光であったのは、今回の試料が低温の水溶液中で作製されたため、なんらかの欠陥を含んでいるためと考えられる。(b)-(c)には Fig. 12 に示し

た SEM 写真と同じパターンからの 600 nm 発光マップを示した。ほとんど SEM 写真と同じイメージが得られた。(c)を見ると一つ一つの酸化亜鉛粒子が発光しているのがわかる。(d)にはルミネッセンスのラインスキャンの結果を示した。酸化亜鉛パターンからの発光強度のむらは少なく、特性の点でも比較的均質な膜であることが確認された。

この酸化亜鉛パターンニング法では、これまでの高温環境下での薄膜作製—エッチングというプロセスとは異なり、約 50°C の低温、常圧、中性水溶液中という条件で直接パターン析出ができるため、簡単な装置で合成でき、経済的なコストが格段に低減化できるばかりでなく、基板の材料制約がほとんどないのが特徴である。有機基板への適用を試みることで、将来考えられている高分子を主体とした折り曲げ可能のフレキシブルディスプレイへの応用にも期待できる。SAM 上に付着させた触媒上で反応促進させるこの方法は、酸化亜鉛だけではなく他の酸化物セラミックスのパターン析出にも応用できる可能性も高く、セラミックスのインテグレーションの新手法として展開できると考えている

2. 7. 4 おわりに

ここで試みた自己組織化膜を用いたセラミックスのパターンニング法は、高分子集合体をテンプレートにしたバイオミメティック/インスパイアード合成プロセス^{19, 20)}の1つとして取り組んでいるものである。生物の体内では、化学反応、界面分子認識を巧みに用いて必要な箇所のみ必要な物質によって構造体を構築している。生体のテンプレティングというコンセプトを取り入れ、温和な合成条件下での人工無機物のマイクロ構造体の作製プロセスを提案してきた。

ここ数年で、セラミックスパターンニングの研究は、多種の物質に対して、多様な析出方法でもって実現されるようになってきた^{4, 21)}。今後は、高次構造化等の課題もあるが、構造体の作製にとどまらず、デバイスへの応用を意識した特性面での研究段階に進むことが期待されているように思う。また、表面反応をデザインするための指針について、さらに検討していく必要もあると考えている。

参考文献

- 1) G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kouroggi and M. Ohtsu, *Thin Solid Films*, 386, 117 (2001).
- 2) M. H. Huang *et al.*, *Science*, 292, 1897 (2001).
- 3) N. Saito and K. Koumoto, 日本油化学会誌, 49, 1253 (2000).
- 4) Y. Masuda, N. Saito and K. Koumoto, セラミックス, 37, 615 (2002).
- 5) N. Saito, H. Haneda, W. S. Seo and K. Koumoto, *Langmuir*, 17, 1461 (2001).
- 6) N. Saito, H. Haneda and K. Koumoto, *Key Eng. Mater.*, 214-215, 203 (2002).
- 7) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *Adv. Mater.*, 14, 418 (2002).
- 8) N. Saito, H. Haneda, D. Li and K. Koumoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, 335 (2002).
- 9) N. Saito, H. Haneda and K. Koumoto, *Key Eng. Mater.*, 228-229, 113 (2002).
- 10) D. Raviendra and J. K. Sharma, *J. Appl. Phys.*, 58, 838 (1985).
- 11) J. Bjerrum, *et al.*, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*; The Chemical Society: 1958.
- 12) K. Sawada, *Crystallization Process*, edited by H. Ohtaki, Wiley: Chichester, England, 1998.
- 13) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics, 2nd ed.*, 1975.
- 14) A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*; Pergamon Press: Oxford, 1964.
- 15) J. M. Calvert *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1967 (1992).
- 16) W. J. Dressick, J. M. Calvert, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 5829 (1993).
- 17) M. Izaki and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, 144, L3 (1997).
- 18) M. Izaki, J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 210 (2000).
- 19) K. Koumoto, 無機マテリアル, 3, 400 (1996).
- 20) S. Mann, "Biomimetic Materials Chemistry", VCH Pub., New York (1996).
- 21) N. Saito and K. Koumoto, マテリアルインテグレーション, in press (2003).

2. 8 亜鉛フェライト・ナノ粒子の合成

2. 8. 1 はじめに

ZnFe₂O₄ ナノ粒子は、磁気特性がバルクの場合と大きく異なっているため、過去近年数多くの研究なされている¹⁻²¹。バルクの ZnFe₂O₄ は、スピネルを一般式 (A_δB_{1-δ}) [A_{1-δ}B_δ]₂O₄ で記述すると δ= 1 相当する正スピネルである (δは逆スピネルパラメータで、丸括弧と角括弧はそれぞれ 4 面体 (A サイト) および 8 面体 (B サイト) サイトを表す)。すなわち反磁性の Zn²⁺ は A サイトのみに位置する。その結果、B サイトのすべての Fe³⁺ は、A サイトを通じた超交換相互作用によりカップリングされる。B-B 相互作用は非常に弱く、通常のスピネル ZnFe₂O₄ は、T_N 9-11 K を持つ長距離反強磁性を示している^{4, 12, 22}。最近、短距離および短距離秩序が共存することという報告もなされている^{4, 22}。短距離秩序の確率的な起源については、依然として議論があるところであるが、ナノ粒子の場合、陽イオン分布の逆スピネル性、サイズ効果、さらに非化学量論性も大きく異なっており、状況をさらに複雑にしている。

シリカで磁性酸化粒子をコーティングする方法として、微小コロイドの凝集²³、塩基性媒体で“可溶化”させたシリカ粒子を用い生成させたシリカ・オリゴマーの凝縮²⁴、アルコキシドからの析出²⁵、あるいは、マイクロエマルジョン法等が提案されている²⁶。最初の 3 つのプロセスでは、5nm から 100nm の範囲でのシリカ・ナノ粒子を得ることは困難である。したがって、本研究では、油中水型 (water-in-oil (W/O)) マイクロエマルジョン法を採用した。本報告では、コロイド懸濁液 (フェロ流体) を使ってナノ粒子を合成するユニークな方法を提案している。ここでは、本

方法で作製した ZnFe₂O₄ 粒子ならびに ZnFe₂O₄-SiO₂ コア・シェル構造を持つナノ粒子の化学的特性、構造特性に関する検討結果を報告する。

2. 8. 2 実験

本実験で用いた、Fe(NO₃)₃·9H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, アセトン, エタノール, n-ヘプタン, n-プロパノール, NH₄OH 溶液 (28%), ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), テトラエトキシシラン (TEOS), ビス [2-エチルヘキサン] スルホ琥珀酸ナトリウム (sodium salt (AOT)), ポリオキシエチレン (4) ラリルエチル (laurylether (Brij30)) の各試薬の純度は 99% 以上である。

水性コロイド懸濁液は、Massart により開発されたイオン性フェロ流体作製法によった²⁷。フェライト・ナノ粒子は、まず、沸騰した NaOH, Zn(NO₃)₂ と Fe(NO₃)₃ の水溶混合液 (濃度: 1 mol/L; Zn²⁺/Fe³⁺=0.5) で沈殿させることにより得た。さらに、共沈後、溶液を 90 分間沸騰させた。沈殿の後、安定な亜鉛フェライト水性コロイド分散を得るために、粒子表面に正電荷を付与する目的で、十分に攪拌された硝酸 (15 分/濃度: 2 mol/L) で処理し、分散させた。沈殿は、磁場や遠心力を利用することで (5000rpm/15 分) 分離し、さらにアセトン洗浄したものを純水中に分散させた。フェロ流体の pH 値は ≈ 2 であった。本コロイド溶液の一部は、15 分間真空に引いた後、8 時間空気中で過熱・乾燥した。残りは、マイクロエマルジョン過程に用いた。後者の場合、マイクロエマルジョン過程で使用される直前に、新たな酸処理により解膠 (二回解膠処理) し、さらにアセトンで洗浄した。また、適量の水を加え、フェロ流体の安定化を計った。

ZnFe₂O₄ をコアに持つシリカ系ナノ粒子は、我々

Table 1 Experimental Preparation of Microemulsions

microemulsion	surfactants(ratio wt %) wt%	Heptane wt%	FF/TEOS/ NH ₄ OH wt% ^a
1a	AOT 22.5	67.5	10
1b	AOT/Brij30 (50/50 wt %) 22.5	67.5	10
1c	Brij30 22.5	67.5	10
2	SDS/propanol (67/33 w%) 40	40	20

a With a percentage weight ratio for FF/TEOS/NH₄OH of 35/43/22

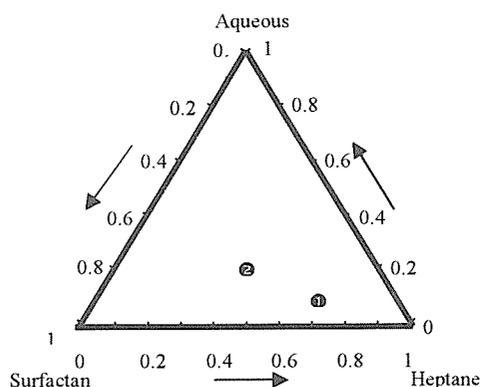


Fig 1 Pseudo-ternary phase diagram for surfactant/heptane/aqueous phase system. For detailed composition of ① and ② see Table 1.

が提案する W/O マイクロエマルジョン法により作製した。ここでは界面活性剤とともに、n-ヘプタンをオイル相とし、さらに所望の溶液相を使用した(表1および図1)。溶液相は、フェロ流体 (FF), TEOS, および NH4OH 溶液を含んでいる。TEOS をマイクロエマルジョンに追加することにより、シリカ系ナノ粒子を形成させた。TEOS を界面活性体 /ヘプタン /フェロ流体の混合体に加えた後、TEOS の析出を促す目的で、アンモニア (28%) を水滴中に滴下し pH を上昇させ、シリカ・シェルを形成した²⁸。我々の条件では、48 時間後、TEOS のほとんどは加水分解されており、SiO₂ の凝縮を伴い水滴に移行する²⁸。48 時間後、すべての試料は、n-ヘプタン、エタノール、および、アセトンで洗浄され、油分と界面活性体を除去し、その後で、15 分間の 5000rpm での遠心分離し、得られた粉末を 60°C の真空下で乾燥した。

粉末 X 線回折データの取得には、Philips PW 3020 を用いた。この際、使用した x 線は、Cu K α (40 kV, 30 mA) である。見かけの結晶子の大きさは ϵ_{β} , Fullprof プログラム (version 2.0, Nov 2001, LLB, Juan Rodriguez-Carvajal) を用い、回折線をトータルフィッティングすることで得た。この際、歪みの寄与は除いた。

シリカの形態とその大きさを評価する目的で Hitachi S-5000 による SEM 観察を行った。また、亜鉛フェライト・ナノ粒子の形態と大きさは、TEM (JEOL-2000 FX, 200kV) 観察により評価した。

各試料の BET 比表面積は、Micrometrics ASAP-200 を使って、標準的な N₂-吸着法に従い評価した。すなわち、試料を 175°C で 2 時間脱ガスし、77K における N₂ 吸収等温線により求めた。

亜鉛と鉄の分析には、ICP 原子発光分析法 (セイコー・インスツルメンツ社製 SPS1 700HVR) によった。波長には $\lambda_{(Zn)}=213.86$ nm と $\lambda_{(Fe)}=259.94$ nm を用いた。

2. 8. 3 結果および考察

2. 8. 3. 1 亜鉛フェライト ナノ粒子の形成

図 2 の a と b の部分は、乾燥直後一のフェロ流体、および 800°C で焼鈍した試料の典型的な X 線回折 (X-ray diffraction (XRD)) パターンを図 2 (a), (b) にそれぞれ示した。格子定数は、乾燥直後のフェロ流体で 0.8462 (5) nm, 焼鈍試料で 0.8443 (1) nm であった。x 線的な見かけ結晶子の大きさ (ϵ_{β}) は、乾燥直後のフェロ流体粉体で 4.1 nm, 800°C 焼鈍試料で 23.6 nm であった。図 3 には、亜鉛フェライト・ナノ粒子の電子顕微鏡写真を示した。TEM 観察からの平均粒子直径は、4 nm から 6 nm の範囲であり、X 線回折により評価された ϵ_{β} 値とはほぼ一致している。焼鈍粒子の化学分析を行った結果、亜鉛フェライトのナノ粒子は、Zn_{0.87}Fe_{2.09}X_{0.04}O₄ (X は空孔を示す) という化学式で表され、不定比性を持っている。

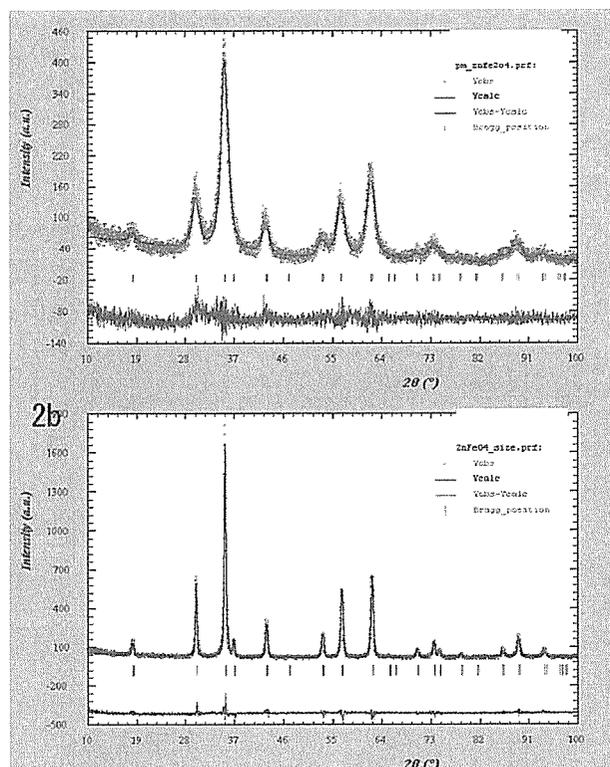


Fig 2 Observed (dots), calculated (full line) and difference X-ray powder diffraction profiles of zinc ferrite nanoparticles before (2a) and after annealing in air at 800°C for 8 hours (2b).

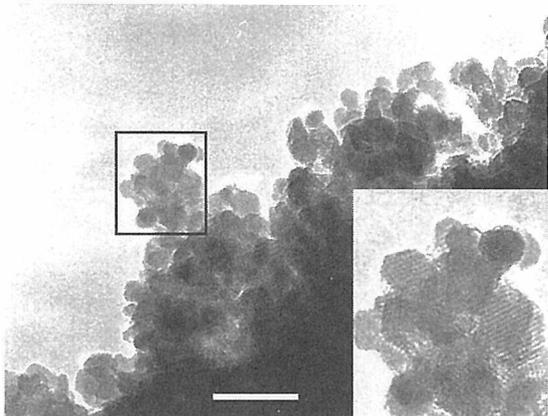


Fig 3 TEM image of zinc ferrite. The bar corresponds to 20 nm.

我々の方法では、29の文献とは異なり、酸性沈澱は、溶解・ゲル化防止のための水溶硝酸塩沸騰処理は行わず、二回解膠処理のみ行っている。この処理により、全く不純物相を形成することなく、かつ、ゲル化を数ヶ月間以上防ぐことに成功した。

コア・シェル構造を有する亜鉛フェライト系ナノ粒子を得るための我々のプロセスでは、水溶擬似相として金属酸化物のコロイド溶液を溶滴に加える。これによりコア・シェル構造ナノ粒子の合成前のマイクロエマルジョンを安定化させ、しかも金属濃度を高める事が可能である点が顕著な特長である。

亜鉛フェライト・ナノ粒子と比較すると、亜鉛フェライト・シリカ系コア・シェルナノ粒子（マイクロエマルジョン 1a）の XRD パターン（図 4）は、アモルファス・シリカの存在を反映して、 $15 < 2\theta < 33$ の広範囲にわたるブロードな回折ピークが観測される。

亜鉛フェライト・シリカ系コア・シェル構造を有するナノ粒子の SEM 写真を図 5a-d に示した。図 5a は、シリカ分子は、マイクロエマルジョン 1a では不定形である。（参照：表 1）。逆に、図 5b, c（それぞれマイクロエマルジョン 1b および 1c）で示したように、この組み合わせでは、比較的均一な粒子から構成されている。マイクロエマルジョン 1b と 1c 由来のシリカ・ナノ粒子の直径は、40-60nm の範囲内である。界面活性剤として AOT と Bri j30 の混合を使ったマイクロエマルジョン 1b（図 5b）は、最も均一で球形に近い粒子を与えた。

試料 1a と 1b の TEM 写真を、それぞれ図 6(a),

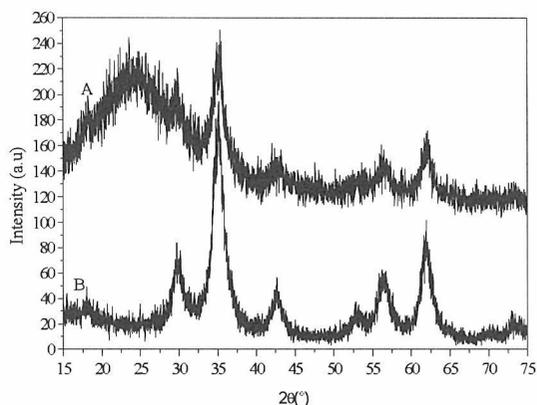


Fig 4 XRD patterns of zinc ferrite-silica core shell nanoparticles (A) and zinc ferrite nanoparticles (B).

(b) に示した。XRD で確認されたフェライト・ナノ粒子が、存在していることがわかる。また、TEM ではシェルを形成するシリカの形状もよくわかる。しかし、マイクロエマルジョン 1a と 2 の場合、単一のコアよりなるナノ粒子とはなっていない。マイクロエマルジョン 1a については、シリカ・シェル内で複数の磁性体コアが観測され、マイクロエマルジョン 2 については、凝縮された空のシリカ・ナノ分子が形成している。1b のマイクロエマルジョンの写真である図 6b では、亜鉛フェライトの単一ナノ分子が、球形シリカ分子の中心近くに存在していると点に注意されたい。また、マイクロエマルジョン 1c も 1b と同様の結果を与えている。

2. 8. 4 結論

亜鉛フェライトの不定比ナノ粒子を、共沈プロセスにより作製した。しかし、磁気測定した結果、分子はフェロ流体内では化学平衡にはないことが判明した。我々は、低温 W/O マイクロエマルジョン法により $ZnFe_2O_4$ をコアに持つ、球形シリカ・ナノ分子を作製することに成功した。本方法で得られたナノ粒子については磁性も評価したが、コア・シェル構造を持たせることで、フェライトの表面構造を安定化させることができ、その結果、非常に安定な磁気特性を持つ粒子となることが判明している。この詳細については文献を参照されたい³⁰。

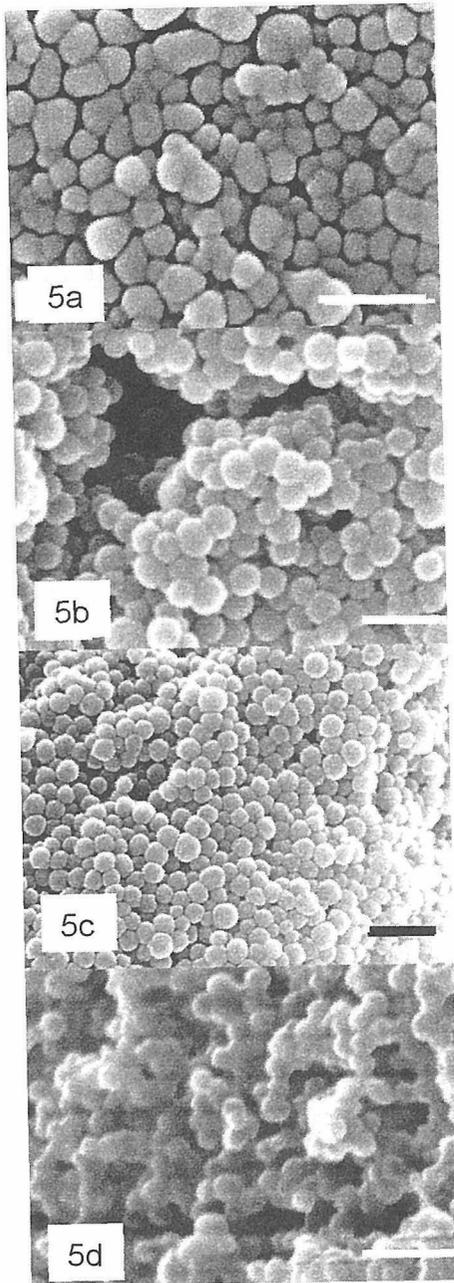


Fig.5. SEM image of zinc ferrite-silica nanoparticles (5a, 5b, 5c and 5d corresponding to microemulsions 1a, 1b, 1c and 2 respectively). The Bar corresponds to 150nm.

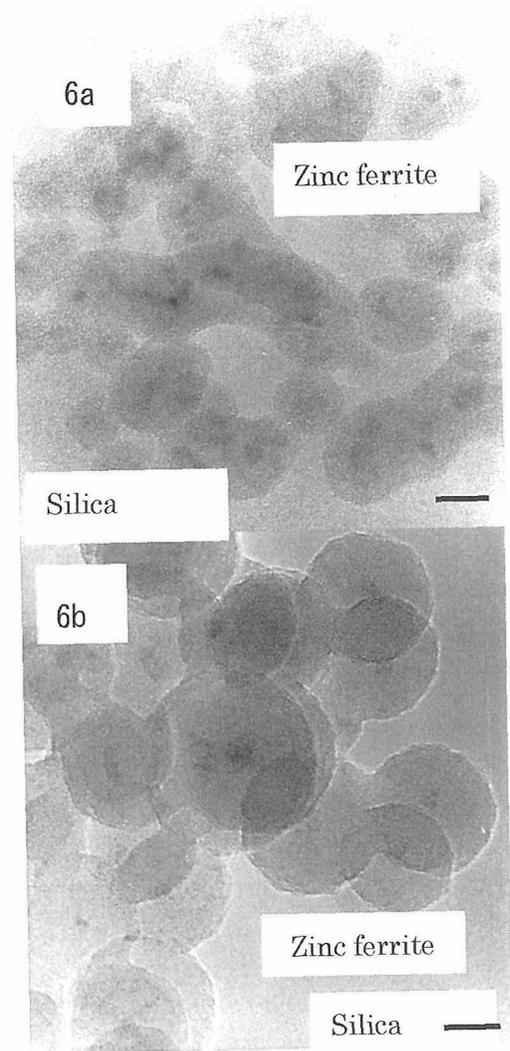


Fig 6 TEM images of zinc ferrite-silica nanoparticles. (6a and 6b are corresponding to microemulsions 1a, and 1b respectively). The bar corresponds to 20 nm.

References

- 1) Goya, G.; Rechenberg, H.; Chen, M.; Velon, W. J. Appl. Phys. 2000, 87, 8005-8007.
- 2) Yokoyama, M.; Oku, I.; Tanyama, T.; Sate, T.; Otita, E.; Sate, T.; I-lanecla, I.; Itoh, S.; Kurahashi, K.; Takecla, M. Physica B 1995, 213-214, 251-253.
- 3) (5) 1-lochepied, S.; Bonville, P.; Pileni, M. 3. Phys. (hent. BZOOO, 104, 905-912.
- 4) Burghart, F.; Potzel, W.; Kalvius, G.; Srhreier, E.; Crosse, G.; Nonkes, D.; Schafer, W.; Kockeitnaun, W.; Campbell, S.; Kaczmarek, W.; Martin, A.; Krause, M. Physica B 2000, 289-290, 286-290. 10.1021/1a020322h C
- 5) Goya, G.; Rechenhei'g, H. 3. Alaga. Magn. A-late,, 1999, 196-197, 191-192.

- 6) Chinnasamy. C.: Narayanasamy, A.: Ponpandian. N.; Chattopadhyay, K.: Guerault, I-I.; Greneche. J. 3. Ph vs.: C-ondens. Mar,erZOOO.12. 7795-7805.
- 7) Sepelak. V.: Steinike, U.: Uecker, D.; Wibmann. S.: Becker. K. J.Solid State C/win. 1998, 135, 52-58.
- 8) Andres-Verges, M.: Martinez. M.: Matijevic. E. J. Mater. Res.1993. 8, 29i6-2920
- 9) Goya, G.: Rechenberg. H. J. Maga. Maga. Mate.; i999, 203, 141- 142.
- 10)Hamdeh. H.: I-ic, J.; Olive,-, S.: Willey. R.: Oliveri. G.: Busca. C.J. Appl. Phj's. 1997. 81. 185 1-1857.
- 11) Oliver. S.; l-lards, V.: Hamdeh. I-i.; Ho, J. Appl. Phys. Lerr. 2000. 76. 2761-2763.
- 12)l-lo.J.:Hamdelt.i-l.: Chen, Y.:Lin. S.: Yao.Y.; WilleyR.: Oliver, S. Phys. Rev. B 1995. 52. 10122-10126.
- 13) Oliver. S.: Hamdeh, I-I.; Ho. J. Ph3's. Rev. B 1999. 60. 3400-3405.
- 14)Hamdeh, I-I.: Ho, S.: Oliver, S.; Willey. R.: Kramer, J.; Chen. Y.:Lin, S.: Yan. Y.: Daturi. M.: Busca. C. IEEE Trans. Magn. 1995, 31, 3808-3810.
- 15)Jeysdevan, B.: Told, K.; Nakatsuka. K. 3. App). PAYS. 1994. 76. 6325-6327.
- 16) Zhihao. Y.: Lide, Z. A'latae,; Res. Bull. 1998, 33,1587-1592.
- 17)Morals. P.; Da Silva. S.: Soler, M.: Sousa. M.: Tourinhr, F. J. Alagii. A.iagn. Alater. 1999. 201. 105-109.
- 18) Ananthat-anian, M.; Jagailtesan, S.; Malini. K.: Sindhu. S.: Narayanasanty, A.: Chinnasaniy. C.: Jacobs. J.: Reline, S.; Sesitan. K.: Smith. R.: Brotggerma. H. 3. A a it, Magn. Male,; 1998. 189. 83-88.
- 19) Ciack.T.: Eveans, B. 1EE~ Trans. Maga. 1997. 33.3745-3747.
- 20) Andres-Verges. M.: de Juliati. C.: Gonzalez. J.: Serna. C. 5. 3. ,Wate,; Sd. 1993. 28. 2962-2966.
- 21)Kamlyama. T.; l-laneda, K.: Sate. T.: Ikeda. S.: Asano, I-I. Solid Sra,e Gammon. 1992. 81. 563-566.
- 22) Schiessl, W.: Poizel. W.: Kar-zel. I-I.: Steiner, M.; Kalvius, C.:Martin, A.: Krause, M.: Halevy, I.: Gal, J.: Schafer W.: Will, G.:Hillberg, M.: Wapping. R. Phys. Rev: B 1996, 53, 9143-9152.
- 23)Homola, A. P.; Lorentz, M. R.; Suusner, H.; Rice, S., J. Appl. Phys. 1987, 61, 3898.
- 24) Philips, A. P.; Van Brugge, M. P. B.: Pathmanianoharan. C., Langmuir 1994, 10, 92.
- 25)Klotz, M.: Ayril. A.; Guizard, C.: Menagei-, C.: Cabuil. V., J. Colloid Interface Sci., 1999, 220, 357-361.
- 26)Handbook of microemulsjon science and technology, Kumar, P., Mittal, K. L., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1999.
- 27)Zins, D.: Cabuil, V.; Massart, R., J. Mol. Liq. 1999,83.217-232.
- 28)Arriagada, F. J.: Osseo-Asare. K. Colloids Surf, A, 1999, 154, 311- 326.
- 29)Sousa, M.: Tourinho, F.: Depeyrot, l.: Da Silva, C.: Lara, M., J. Phys. Chem. B 2001, 105,1168-1175.
- 30)F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D.C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, and J. Etourney, Langumuir,, 18, 8209-16 (2002).

2. 9 イオンビームを用いた薄膜の低温合成に関する研究

2. 9. 1 はじめに

セラミック半導体材料はいわゆるワイドギャップ半導体に分類され、シリコンを凌ぐ、高パワー、高周波、高温用素子材料として期待されている。代表的材料として、酸化亜鉛(ZnO)、窒化ガリウム(GaN)、炭化ケイ素(SiC)、ダイヤモンド(C)等が知られ、それぞれ精力的に研究されている。特に、期待される応用分野を考えてこれら材料の薄膜形成に関する研究が盛んに行われている。

薄膜形成に関しては、いくつもの克服すべき問題点があるが、もっとも本質的な課題の一つは薄膜形成温度の低温化であろう。多機能・高機能化が求められ複雑化するシステムの中で、これら材料は既存のシリコン系システムと共存・補完しあうことが容易に予想されることから、従来プロセス温度との調和、すなわちより低温での形成が求められるのである。

一方、我々はイオンビームを用いた薄膜合成において、イオンの持つ電子阻止能によると考えられる銅/SrTiO₃系での低温エピタキシャル成長¹⁾

についてすでに報告している。

本報告では、ワイドギャップ半導体材料中で報告されている薄膜形成温度が最も高い材料の一つである SiC 薄膜の低温形成について報告する。

SiC は各種ワイドギャップ半導体材料の中で、もっとも p、n 両伝導型の制御が容易な材料であり、耐熱特性にも優れた特徴も持っている。シリコン基板上でのエピタキシャル薄膜成長に関しては、基板温度 1023-1623K での CDV 合成²⁻⁵⁾、1123K での反応性スパッタリング⁶⁾、1073-1273K での C₆₀ によるシリコンの炭化⁷⁻⁹⁾、等の報告がある。シリコン上での SiC 形成においては、20% の格子ミスマッチ及び 8% の熱膨張係数差が成膜温度の低温化をより重大な課題となしている。

ここでは、イオンビームを用いることによる Si(100)上でのエピタキシャル SiC 薄膜の室温合成と、その形成機構についての検討結果¹⁰⁻¹²⁾を報告する。

2. 9. 2 実験

実験は荷電粒子応用特殊実験装置 (図 2.9.1) の超高真空実験部 (MBE、XPS、RBS 及び Transfer

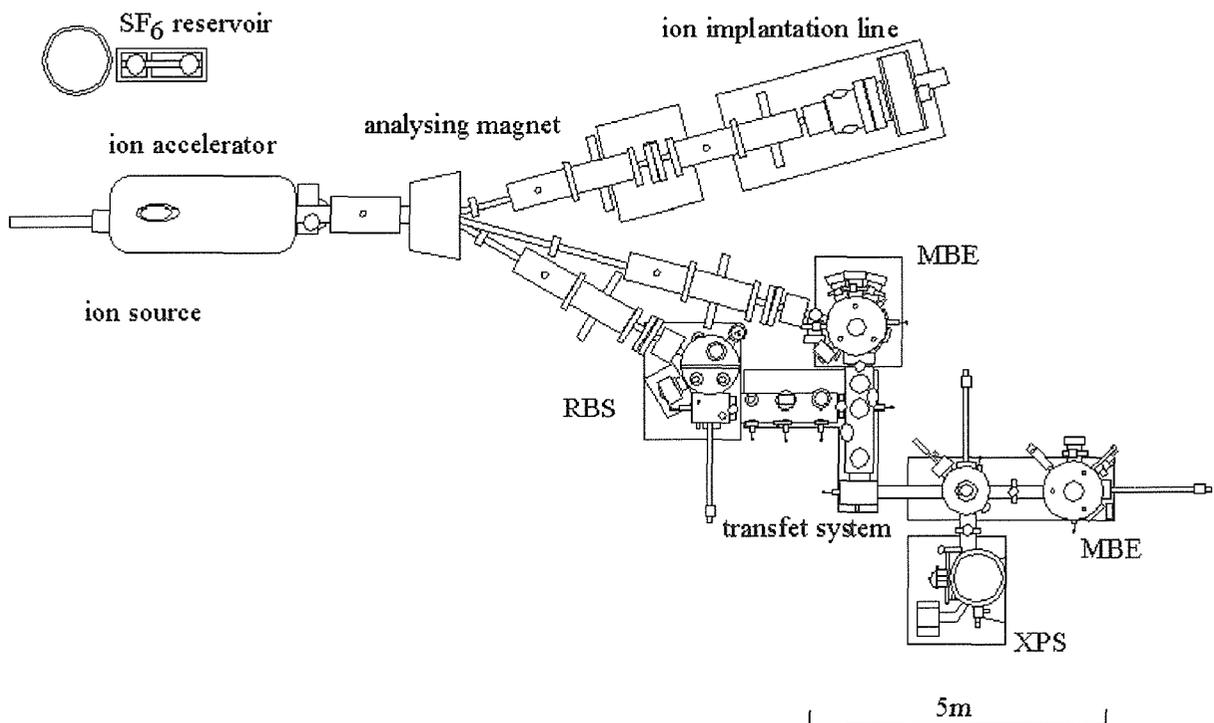


Fig. 2.9.1. Schematics of the Accelerator Linked Instrument for Synthesis and Analysis.

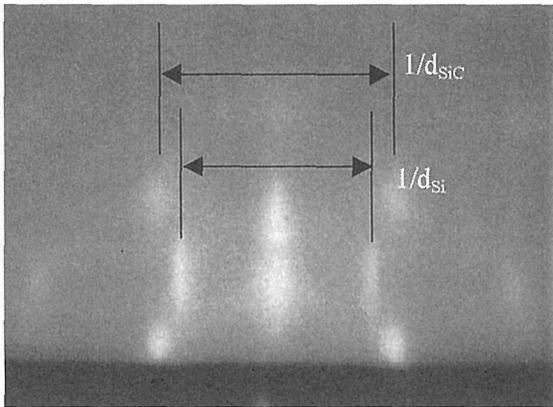


Fig. 2.9.2. RHEED pattern of the Ar⁺ irradiated sample. The azimuth of the incident electron beam was [110] direction of the Si substrate. The initial carbon thickness was about 0.1 nm, and the ion dose was 2.8×10^{20} ions/m².

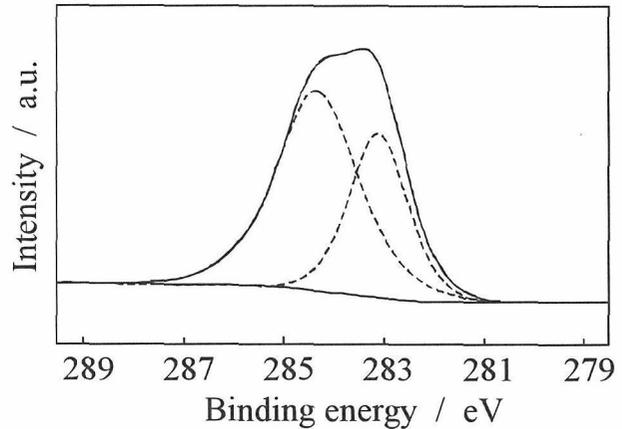


Fig. 2.9.3. C 1s XPS spectrum of the Ar⁺ irradiated sample. The thickness of the initial carbon film was about 0.9 nm. The ion dose was 5.6×10^{19} ions/m². Solid line is the measured spectrum, and dashed are the resolved ones.

System) を用いて行った。これらは通常 5×10^{-8} Pa 以下の真空度を保ち、電子線蒸着装置、15keV RHEED、背面 LEED、電子線加熱装置を備えている。イオン照射は 2MeV のイオン加速器を用い、作動排気システムにより、MBE 部はイオン導入時でも 1×10^{-7} Pa を達成していた。XPS 測定は Mg K α 線を用い、Si(100)単結晶からのバルク Si 2p ピークの結合エネルギーを 99.3eV¹³⁾としてエネルギー校正した。6H-SiC 単結晶も標準物質として用いた。

薄膜形成用基板として無添加の Si(100)単結晶を用いた。清浄表面を得るために、通常の脱脂処理後、 5×10^{-7} Pa 以下の真空度で 1473°C 1 分間の電子線加熱を行った。清浄化は RHEED、LEED による 2×1 構造の観察と XPS による不純物分析により確認した。

炭素膜は清浄化 Si 基板上に、非黒鉛化炭素を原料とし電子線蒸着により、基板温度 300K で、厚さ 0.05-50nm の非晶質膜として形成した。膜厚は C 1s と Si 2p の XPS ピーク強度比を、UHV-RBS スペクトルの RUMP 解析¹⁴⁾と、Ni(111)上のモノレイヤーグラファイト¹⁵⁾からの XPS C 1s 強度の絶対値で検定することにより求めた。

この Si 基板上的 C に対してイオンを照射することにより SiC の合成を行った。照射イオン電流

密度はイオン種により $10\text{-}20\text{mA/m}^2$ の範囲で変動した。この最大電流電流密度での基板温度の上昇は試料ホルダーに取り付けた熱電対から約 50°C と見積もられたことから、イオン種の効果を比較するときには基板温度を 623K に制御した。ただし、Ar⁺イオン照射による SiC 形成において、その基板温度依存性はこの温度範囲内では認められなかった。

2. 9. 3 結果と考察

2MeV のイオンの照射により、イオン種に対して適切な炭素膜厚を選ぶことにより、用いたすべてのイオン種で、非晶質の炭素と基板シリコンの反応による SiC の合成及びそのエピタキシャル成長に室温で成功した。図 2.9.2、2.9.3 に 2MeV の Ar⁺イオン照射によるエピタキシャル SiC の生成の証拠を示す。

RHEED 回折図は fcc 結晶がエピタキシャルに成長していることを示し、かすかに見える基板からの回折点の間隔から見積もられる格子定数は 0.43nm であり、3C-SiC の 0.43589nm と一致した。また、C 1s の XPS ピークは 2 つにピーク分離可能で、それぞれ 284.3 eV の非晶質 C と 283.2 eV の Si と結合した C (SiC 炭素) と同定された。これらの結果から、イオン照射によりシリコン基板

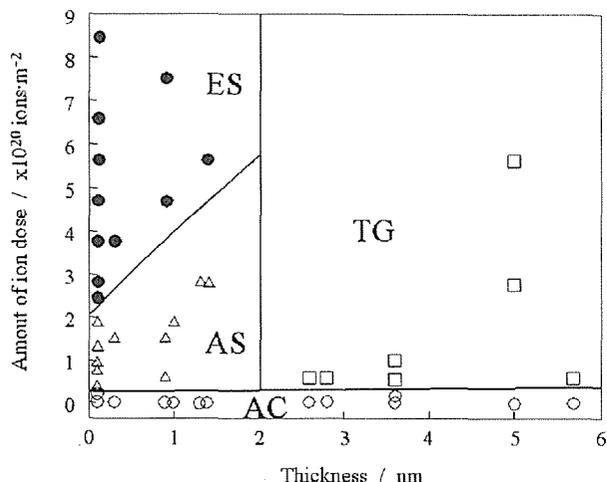


Fig. 2.9.4. Effect of the carbon film thickness and the ion dose amount on the formed film structure. ●: Epitaxial SiC (ES), △: Non-epitaxial SiC (NS), □: Turbostratic Graphite (TG), ○: Amorphous Carbon (AC).

表面のシリコン原子と炭素原子の反応が励起され、室温で(3C-)SiCのエピタキシャル薄膜の合成に成功したと結論した。エピタキシャル関係は、 $(100)_{\text{SiC}} // (100)_{\text{Si}}$, $[001]_{\text{SiC}} // [001]_{\text{Si}}$ であった。

蒸着炭素薄膜の厚さとイオン照射量、形成薄膜の形態との関係は照射イオン種により変化した。図 2.9.4 に Ar^+ の例を示す。エピタキシャル SiC 薄膜が形成可能な炭素膜厚はイオン種が軽くなるに従い減少し、 He^+ イオンでは 0.07nm 以下の炭素膜でエピタキシャル SiC が形成されたが、0.08nm 以上では非晶質であった。また図 2.9.4 中に示した Turbostratic Graphite^{1,6)} の形成は He^+ イオン照射の場合は観測されなかった。

イオン照射による SiC 形成機構について考察するために、イオン照射量と SiC 形成量の関係について検討した。SiC 形成量は XPS スペクトルから計算した。図 2.9.3 に示したように C 1s スペクトルは非晶質 C と SiC 炭素に分けることが可能である。この分けられたピーク面積強度比から、炭素原子の膜厚補正係数が炭素薄膜と SiC 薄膜で等しいと仮定して、SiC 薄膜の膜厚を計算した。図 2.9.5 - 2.9.7 に各イオン種でのイオン照射量と形成 SiC 膜厚の結果を示す。 He^+ の場合 (図 2.9.5) は反応が 2 段階であることが分かる。SiC 薄膜は 0.08nm までは急激に形成され、その後ゆっくりと約 0.13nm に飽和していく。このことは 2MeV の He^+

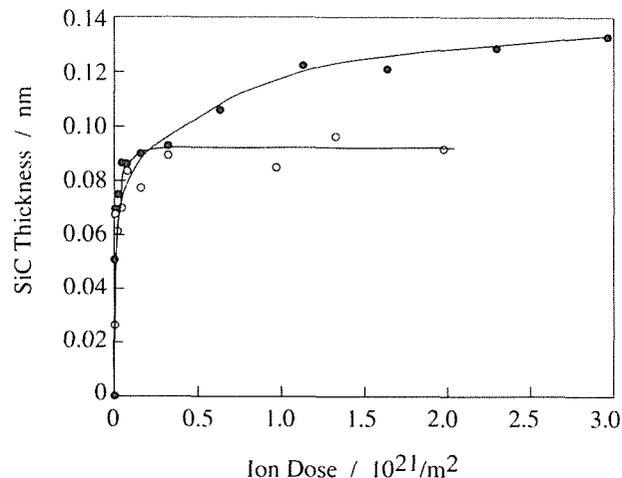


Fig. 2.9.5. He^+ ion dose dependence of SiC film thickness. The initial carbon thickness is 0.17 nm for solid circle, 0.08 nm for open circle, respectively.

では約 0.13nm の厚さまでの炭素膜しか基板 Si と反応できないことを示している。0.13nm の炭素薄膜はこの炭素膜の密度がグラファイトの密度と同等であると仮定すると $\text{Si}(100)$ のモノレイヤー原子密度 $1.8 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^2$ と等しい。 Ne^+ の場合 (図 2.9.6) は SiC 薄膜の膜厚は 3 段階に変化した。SiC 薄膜の膜厚が約 1nm までは急激に増加し、その後緩やかに増加を続けた後、直線的に減少し始めた。 Ar^+ イオンの場合 (図 2.9.7) は 2 段階のように変化した。SiC 薄膜の膜厚は最初急激に増加し、その後減少した。 Ar^+ イオンの照射量の他のイオンとの比較から、 Ar^+ イオン照射において、イオン量の実験的な分解が不足しているために、SiC 膜厚の増加段階を詳細に検出できず、そのために膜厚増加が 1 段階のように見えていたと考えられた。すなわち Ar^+ イオン照射においても、初期の SiC 膜厚の増加は He^+ 、 N^+ イオン照射と同様に 2 段階で進んでいると考えられた。イオン照射による SiC 薄膜の膜厚変化は、急激な膜厚増加 (以後 G1 過程と記述)、それに続く比較的遅い増加 (G2)、及び直線的な減少の 3 段階からなると考えられた。3 段階目の減少過程では全炭素膜量も減少していた。このことから減少過程はスパッタリングによるものと考えた。

SiC 薄膜の形成エネルギーは照射イオンから供給されているはずである。照射イオンから系に供

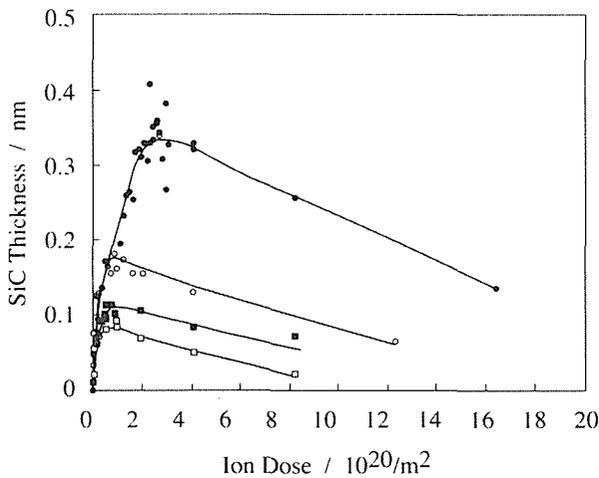


Fig. 2.9.6. Ne⁺ ion dose dependence of SiC film thickness. The initial carbon thickness is 0.85 nm for solid circle, 0.25 nm for open circle, 0.15 nm for solid square, 0.1 nm for open square, respectively.

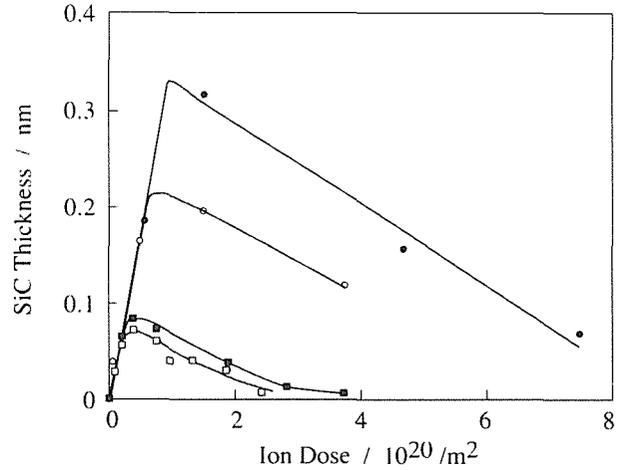


Fig. 2.9.7. Ar⁺ ion dose dependence of SiC film thickness. The initial carbon thickness is 0.9 nm for solid circle, 0.6 nm for open circle, 0.13 nm for solid square, 0.1 nm for open square, respectively.

給されるエネルギーは、弾性衝突 (Nuclear energy transfer) と非弾性衝突 (Electronic energy transfer) による。スパッタリングは弾性衝突と関係し、非弾性衝突は Si-C 結合の形成反応の励起に直接関係していると予想される。C-Si 系に対しイオンから移行するエネルギー量について、モンテカルロコード TRIM¹⁷⁾ を用いて計算した。計算条件はバルク Si として厚さ 10 μm の Si 上に膜厚 1nm の炭素膜が載っているとした。計算結果を表 2.9.1 に示す。スパッタ率は C の変位エネルギーを 28eV、Si を 15eV とし、格子結合エネルギーを 3eV と仮定して計算した。

スパッタ率の計算結果は図 2.9.5-2.9.7 に示した結果と良く一致している。すなわち He⁺ではほとんどスパッタされず、Ar⁺では Ne⁺より数倍速くスパッタされたことと対応している。図 2.9.8 に

SiC 薄膜の成長速度と各過程による移行エネルギー量の関係を示した。SiC 薄膜の成長速度は図 2.9.5-2.9.7 の G1、G2 領域からスパッタによる減少を補正して計算した。Ar⁺照射では G1=G2 とした。He⁺照射では炭素膜が十分薄い場合には SiC のエピタキシャル膜を形成することが可能であった。これは非弾性衝突により系に与えられるエネルギーだけで C-Si 系における SiC 反応の励起・SiC の形成及びエピタキシャル成長が可能であることを示している。図 2.9.8 の G1 が良い直線性を示していることはこのことと良く対応している。G1 過程では非弾性衝突が反応を支配していると考えられる。しかし G2 過程においては弾性衝突も大きな寄与を持っていると考えられる。

以上のことから、イオン照射による C-Si 系における SiC エピタキシャル膜の成長機構は次のよう

Table 2.9.1. The energy value transferred from one 2 MeV-ion and the sputtering rate.

	Electronic energy to (eV/nm)		Nuclear energy to (eV/nm)		Sputtering rate for (N/nm)	
	C	Si	C	Si	C	SiC
He ⁺	313	243	0.262	0.241	0.0008	0.0002
Ne ⁺	1974	1765	21.6	20.0	0.1	0.02
Ar ⁺	2099	1963	101	99.5	0.3	0.08

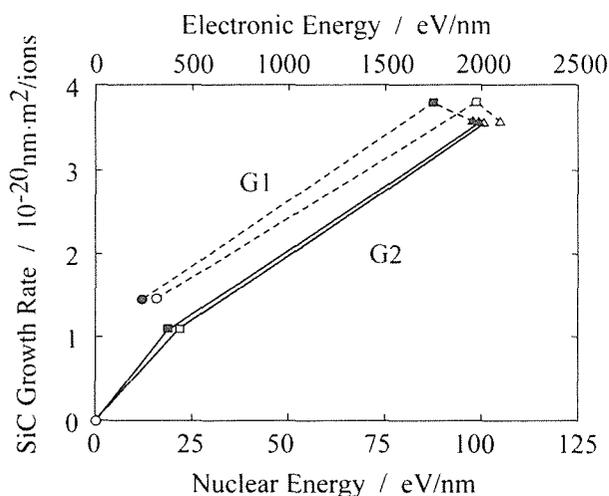


Fig. 2.9.8. Relationship between the SiC growth rate and the transferred energy. The solid line (G2) is the plot for the nuclear energy transfer. The broken line is one for the electronic energy transfer. The solid symbols are for Si, and the opens are for C. The circles are for He⁺, the triangles are for Ne⁺, and the squares are for Ar⁺, respectively.

に考えられた。シリコン基板にある炭素薄膜はイオン照射による非弾性衝突によりエネルギーを受け、C原子及びSi原子は励起状態に移行する。このとき隣り合ったC、Si原子はSi-C結合を形成しSiCとなる。(この過程がG1過程である。)このSiC形成は基板SiとC膜の界面でのみ起きる。炭素膜の膜厚が大きくなると互いに隣接していないC、Siが増大し、Si-C結合を作るためには互いに拡散しなければならなくなる。この拡散のエネルギーは弾性衝突により容易に供給される(G2過程)。すなわちこの過程ではSiC形成は拡散により支配される。Turbostratic Graphite¹⁶⁾の形成はG1過程の別種の緩和過程と考えられる。すなわち拡散過程を経てもSi隣接できなかった励起されたC原子がC-C結合を形成しグラファイト化したものと考えられた。

2. 9. 4 まとめ

イオンビーム照射によりC-Si系において、室温でシリコン基板に対してエピタキシャルなSiC薄膜を合成することに成功した。薄膜形成速度のイオン種依存性から、SiC薄膜の形成機構は非弾性衝突による反応励起によりSiC形成が行われるが、

膜厚増加には弾性衝突による拡散の寄与があると考えられた。

References

- 1) S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, and T. Aizawa, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B121**, 157 (1997).
- 2) Koji Takahashi, Shigehiro Nishino, and Junji Saraie, J. Electrochem. Soc. **139**, 565 (1992).
- 3) Wook Bahng and Hyeong Joon Kim, Thin Solid Films **289-291**, 181 (1996).
- 4) K.-W. Lee, K.-S. Yu, J.-H. Boo, Y. Kim, T. Hatayama, T. Kimoto, and H. Matsunami, J. Electrochem. Soc. **144**, 1474 (1997).
- 5) Y.H. Seo, K.S. Nahm, E.-K. Suh, H.J. Lee, and Y.G. Hwang, J. Vac. Sci. Technol. **A15**, 2226 (1997).
- 6) Q. Wahab, R.C. Glass, I.P. Ivanov, J. Birch, J.-E. Sundgren, and M. Willander, J. Appl. Phys. **74**, 1663 (1993).
- 7) A.V. Hamz, M. Balooch, and M. Moalem, Surf. Sci. **317**, L1129 (1994).
- 8) S. Henke, B. Stritzker, and B. Rauschenbach, J. Appl. Phys. **78**, 2070 (1995).
- 9) D. Chen, R. Workman, and D. Sarid, Surf. Sci. **344**, 23 (1995).
- 10) Shunichi Hishita, Keiji Oyoshi, Shigeru Suehara, and Takashi Aizawa, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B148**, 549 (1999).
- 11) S. Hishita, K. Oyoshi, S. Suehara, and T. Aizawa, Key Eng. Mater. **169-170**, 179 (1999).
- 12) Shunichi Hishita, Takashi Aizawa, Shigeru Suehara, and Hajime Haneda, Appl. Surf. Sci. **169-170**, 296 (2001).
- 13) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy* (Physical Electronics, Minnesota 1995).
- 14) L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B9**, 344 (1985).
- 15) T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, and C. Oshima, Surf. Sci. **237**, 194 (1990).
- 16) S.S. Kim, S. Hishita, T.S. Cho, and J.H. Je, J. Appl. Phys., **88**, 55 (2000).
- 17) J.F. Ziegler and J.P. Biersack, SRIM 2000.10 (1999).

第3章 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の拡散と欠陥構造

3.1 はじめに

酸化亜鉛は3.3eVのバンドギャップを有するn-型半導体として知られ、電子材料を含め多くの分野で利用される物質である。その中で、電子セラミックスとしては酸化亜鉛バリスタとして知られている。この発現には粒界相と酸化亜鉛の酸素欠陥が関係すると考えられている。バリスタ特性に代表されるとおり、酸化亜鉛の電氣的・光学的な特性はその起源が格子間亜鉛や酸素空孔のようなネイティブな欠陥に帰されることが多く、それらの欠陥について理解を深める研究は、酸化亜鉛を材料として応用して行く場合、その材料設計に大いに貢献することが期待できる¹⁾。しかしながら、酸化亜鉛のネイティブな欠陥のうち、格子間亜鉛と酸素空孔のどちらが特性に効果的かなどの問題解決は非常に困難な問題である。

一般に物質内の欠陥を直接的に研究する手段の1つとして拡散測定がある。これを行うことで拡散に寄与する主な欠陥構造を決定することが可能である。これまでの研究で酸化亜鉛中の亜鉛は格子間機構で拡散すると考えられている。一方、酸化亜鉛の酸素拡散の報告は多く、これらをまとめ、拡散の活性化エネルギーと Pre-exponential factor が直線関係を示すことから酸化亜鉛中の酸素拡散の拡散機構は1つであると提案されている²⁾。現在においても酸素拡散機構は空孔機構や準格子間機構³⁾の両方が提案されており、未だに結論は出ていない。酸化亜鉛の場合の拡散研究の難しさは、
高い蒸気圧、
酢酸の結晶方位依存（異方性）、
酸素分圧依存性、
等が考えられる。酸化亜鉛の融点は約1800°C程度と高温であるが、その高い蒸気圧のために高温（1000°C以上）での拡散を決定するには、実験的な困難が伴う。そのため、拡散実験は1000°C程度以下の温度範囲で行われている。酸素拡散の方位依存性では単結晶を用いて、最大で約10倍程度の差があることが示されている。²⁾拡散の異方

性はセラミックス試料を用いる上での難しさを意味し、その測定においてはマイクロビームを用いた微小領域での測定の必要性を意味する。また、酸素欠陥構造を考える上で、各種添加物を含んだ試料を用いることが有効な研究手段であり⁴⁾、欠陥構造と特性の関係を理解するために用いられる。

電子セラミックス材料で酸素欠陥と特性が関係する他の材料は、ペロブスカイト構造を有する一連の酸化物である。本章ではこの中でも最も基本的なチタン酸カルシウムとチタン酸バリウムを取り上げる。特にチタン酸バリウムは添加物により様々な特性を発現する。上述の添加試料での酸素欠陥化学の構築には酸化亜鉛と同様に欠くことのできない代表的な材料である。特に希土類元素の添加はその特性向上に欠かせなが、それが酸素欠陥に及ぼす影響は十分に理解できてはいない。

本章では添加物を含む試料での酸素欠陥に注目し、その欠陥化学の構築を目指すことを目的とし、酸化亜鉛、チタン酸カルシウムとチタン酸バリウムについての一連の研究を行った。

- 1). D. Clark, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 485.
- 2). G. W. Tomlins, J. L. Routbort, and T. O. Mason, J. Am. Ceram. Soc., 81, 869 (1998).
- 3.) J. W. Hoffman and I. Lauder, Trans. Faraday Soc., 66, 2346 (1970).
- 4). H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, J Electroceram 4 Suppl. 1999 41.

3. 2 酸化亜鉛の酸素拡散と欠陥構造

3. 2. 1. はじめに

酸化亜鉛バリスタとしての特性は、結晶粒のサイズや組成、粒界相や偏析の状況に強く依存しているが、障壁の原因が明らかになっているばかりでなく、粒界における伝導機構に関してすら議論の余地が残されている^{1,2}。酸化亜鉛の半導性を利用した材料であること、焼成した後、粒界を再酸化することは必須の条件とされていることから、本現象の本質を理解するには、粒界を含めた欠陥化学的な情報が不可欠である。

酸化亜鉛は、 $Zn_{1-x}O$ と記述されるべき典型的な非化学量論化合物である。過剰亜鉛は、格子間イオン、あるいは酸素空孔を発生させ、これが伝導電子のドナーとなっている。ドナーとなるようなアルミニウムあるいはアクセプターとして作用するリチウムの様な添加物は、純粋な材料が本来持つ欠陥との関係で作用することとなる。

一方、拡散係数は拡散が関与する欠陥の濃度に比例する性質を持っており、様々な処理をした際の欠陥の消長を知るには非常に優れた手段である。さらに、バリスタの理解には酸素の粒界拡散係数を知ることが不可欠となっている。以上の理由から、我々は酸化亜鉛の酸素拡散に取り組んできたが、酸素が準格子間機構によって拡散する可能性が示されるなど、予想外の結果が得られた。

3. 2. 2. 実験

本研究では単結晶と多結晶を用いたが、単結晶にはハクスイテック (株) より提供された試料を用いた。二次イオン質量分析計 (CAMECA, IMS4f) により分析したところ、数 ppm の Al が主な不純物であった。これらの単結晶は数 mm 角であるが、c 軸に平行な面と垂直な面の二種を切り出し、鏡面研磨し、拡散用試料とした。これらの拡散試料を研磨損傷を除く目的で、1073K, 1h 空気中で焼鈍した試料および無処理の試料も使用したが、結果的には両者には大きな差は見られなかった。

多結晶試料には熱間静水圧プレス (HIP) により高密度・無気孔化した試料を用いた³。この原料には 4N 級 (ハクスイテック) の酸化亜鉛粉体を用いた。添加効果を見る目的で、無添加試料の他、Co, Mn, Al, Li を陽イオンに対して 0.3at.% 添加した試料も用いた。

酸素拡散係数の評価は気相-固相交換法によった⁴。洗浄し清浄化した試料が内部にある白金のつぼを白金坩堝に吊し、 O^{18} 濃度を 80%程度まで濃縮した酸素 5kPa 中で高周波加熱を所定時間行い、酸素同位体 (O^{18}) を拡散させた。

同位体分析には SIMS (CAMECA, IMS4f) を用いたが、この際、一次イオンとして 10kV で加速した Cs^+ を使用した。二次イオンの検出器は主に二次電子増倍管を用いたが、粒界を含んだ三次元解析を行う場合には、二次元検出器を用いた (Resistive Anode Encoder: RAE, Charze Evans 社製)

t 時間拡散後の、深さ x における同位体の濃度は次式より求めた。

$$c(x, t) = \frac{I(^{18}O)}{I(^{18}O) + I(^{16}O)} \quad (1)$$

ここで $I(^{18}O)$ と $I(^{16}O)$ はそれぞれの酸素同位体の二次イオン強度である。表面の同位体濃度が一定と仮定できる場合、体積拡散係数 (格子拡散)、 D_V は次式の誤差関数より求めることできる⁵。

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_g - c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_V \cdot t}} \right) \quad (2)$$

ここで c_0 は拡散焼鈍前の固相中の同位体濃度で 0.2% である。また c_g は表面濃度であるが、本式の場合、気相の同位体濃度に相当する。また $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ で、 erf は誤差関数である。

多結晶体の場合、粒界が高速拡散路として機能する事が予想される。その場合、粒界拡散係数、 D' 単独の形では求まらないが、次式のように粒界厚さ δ との積の形式で求めることが可能である⁶。

$$D' \cdot \delta = 0.66(4D_V / t)^{1/2} \left[-\frac{\partial \ln(c(x, t))}{\partial x^{6/5}} \right]^{-5/3} \quad (3)$$

すなわち $(4D_V / t)^{1/2}$ の値が判れば、濃度の対数を $x^{6/5}$ に対してプロットすればその傾きより粒界拡散特性を評価することができる。実際には、 $(4D_V / t)^{1/2}$ の値は表面近傍のデータより算出され、深部の粒界からの寄与部分のデータより評価される。

3. 2. 3. 結果と考察

(a) 体積拡散

酸化亜鉛はウルツァイト構造を有する六方晶

に属することから、c-軸が主軸であり、これに平行した拡散係数、 D_{zz} と垂直な方向の拡散係数、 $D_{xx}=D_{yy}$ の二つの拡散係数で完全に異方性も記述しうる。図1にc軸に平行な方向(すなわちc面に垂直、 D_{zz})と垂直な方向(すなわちc面方向、 $D_{xx}=D_{yy}$)の ^{18}O 同位体の拡散プロファイルを示した。また、本図から得られた D_{zz} と D_{xx} のアレニウスポットを図2に示した。本図にはHallingらの単

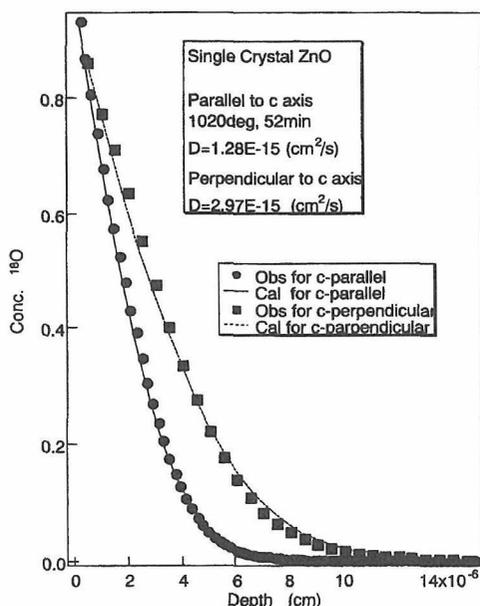


Fig.1. Oxygen 18 diffusion profiles in single crystal zinc oxides. Closed circles and solid line, observed and calculated values for c-parallel direction. Closed rectangular and dashed line, c-perpendicular diffusion, respectively.

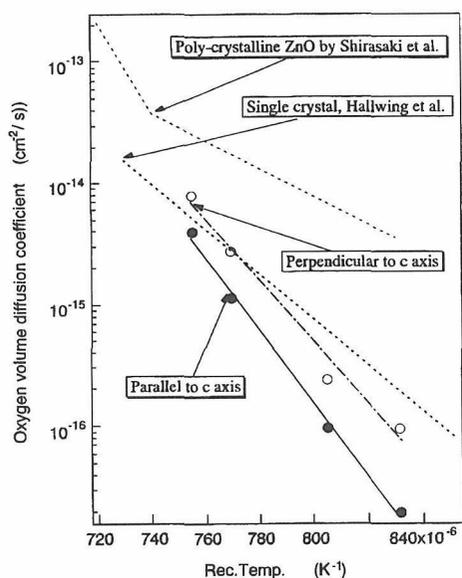


Fig.2. Arrhenius plots for single crystals (present study and Ref[7]) and poly crystals Ref[14].

結晶データ⁷も同時に示したが、ほぼ同様の拡散係数レベルであるものの、活性化エネルギーは、本研究で得られたものの方が大きな値を示しており、Shirasaki¹⁴らの高温側の値に近い。両拡散係数の温度依存性は以下の通りである。

$$D_{zz} = 1.2 \times 10^8 \exp\left(\frac{-571(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

$$D_{xx} = 1.5 \times 10^5 \exp\left(\frac{-491(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (5)$$

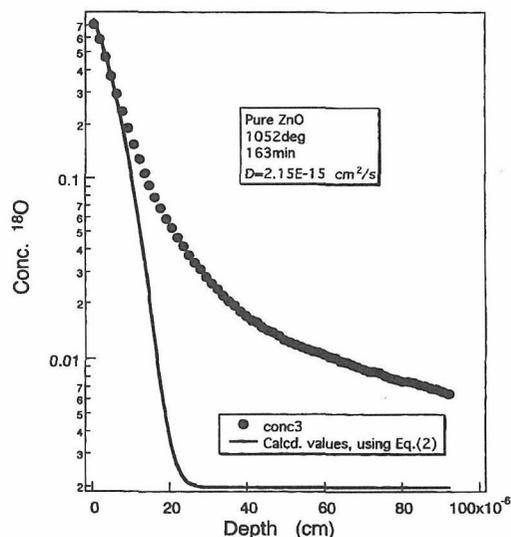


Fig.3. Oxygen 18 depth profile in un-doped ZnO polycrystal, diffusion annealed at 1325K for 163min. Closed circles, observed values. Solid line, calculated values with Eq.(2), assuming only volume diffusion contribution.

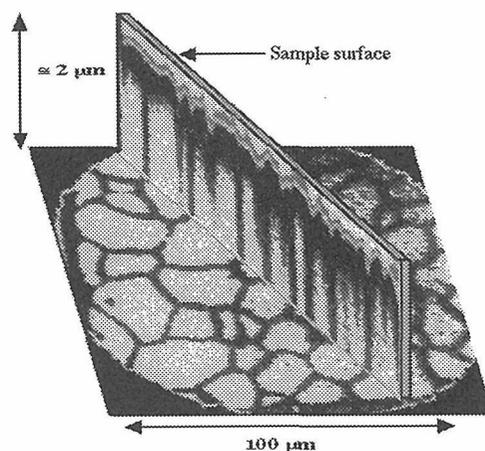


Fig.4. 3D diffusion image of oxygen 18 in un-doped ZnO polycrystal, diffusion annealed at 1325K for 163min.

図3には典型的な多結晶試料の ^{18}O 同位体の拡散プロファイルを示した。表面近傍は(2)式で表しうる表面濃度一定の条件下での拡散と同様の変化をしている。この計算値を同図の実線で示した。この計算値より、酸素の体積拡散係数(格子拡散係数)が求まる。三次元での同位体の分布を図4に示したが、深部で粒界の形状が明瞭に観察されることから、図3の深部での計算値からのずれは粒界拡散の寄与を示していることが実証された。これについては後に議論する。

多結晶体の各試料の拡散係数の結果を図5に示し、温度依存性をまとめたものを表1に示した。図5に見るように、Al添加試料が最も大きな拡散係数を示し、Li添加試料が最も小さな値となっている。この差は2桁に及ぶことから異方性によるものではなく、添加物の種類によって拡散が関与する欠陥濃度が大幅に変化していることを示している。すなわち、拡散係数は欠陥濃度に比例することから、酸素拡散の関与する欠陥濃度はAl添加試料の方がLi添加試料のより二桁多い事を示している。言い換えれば、2価の亜鉛イオンに比して大きな価数を持つものは酸素拡散が関与する欠陥数を増大させ、小さな価数の添加物は減少させる傾向にある。

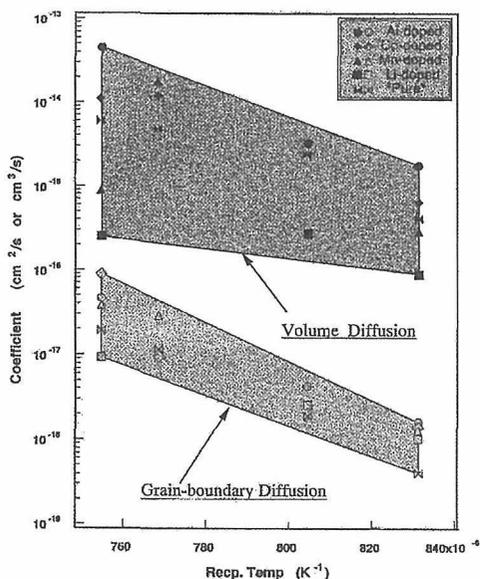
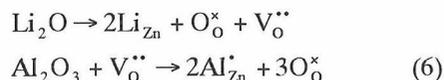


Fig.5. Temperature dependence of oxygen volume diffusion coefficients and grainboundary coefficients multiplied by grain boundary width, d in various ZnO polycrystals.

一般的には、ウルツァイト構造の酸素イオンは格子中で最密充填構造をとるため、酸素イオンは格子間を拡散するより、イオン空孔を経て拡散するものと信じられている。この場合、各添加物の酸素イオン空孔に対する寄与は次のように記述される。

Vacancy model:



この場合、Li添加で拡散係数は増加し、Al添加では減少することが予測されるが、実際には逆になっている。一方、もし格子間酸素イオン、 $\text{O}_\text{i}^{\bullet\bullet}$ が関与する機構(準格子間)が許されるならば、欠陥の添加物による消長は次式のように記述できる。

Table1. Oxygen diffusion parameter in single- and polycrystalline zinc oxides

Sample	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔH (kJ/mol)
Single, D_z	1.5E5	491 ± 50
Single, D_{xx}	1.2E8	571 ± 28
Poly, Pure	5E-3	298 ± 91
Poly, Al-doped	7E0	361 ± 75
Poly, Co-doped	2E-1	332 ± 77
Poly, Mn-doped	1E-8	165 ± 28
Poly, Li-doped	2E-11	123 ± 27

$$* D_v = D_0 \cdot \exp(-\Delta H / RT)$$

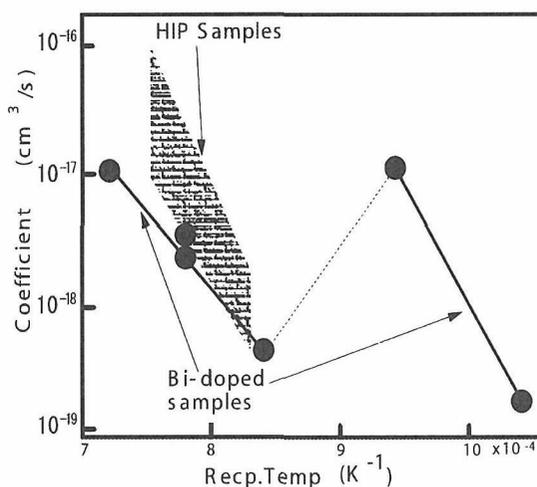
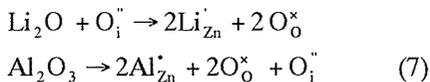


Fig.6. Oxygen diffusivity along grainboundary in Bi-doped and HIPed zinc oxide ceramics.

Interstitialcy model:



この場合、Li 添加で拡散係数は減少し、Al 添加では増加することが予測され、実験結果と良く一致している。すなわち、我々の結果は一般的な考えに反して、多結晶体の酸素イオンは準格子間で拡散すること示している。

酸化亜鉛については、過去にいくつかの酸素拡散係数が報告されている⁷⁻¹⁰。お互いに値は一致しているものとは考えられず、従ってこの温度領域では酸化亜鉛中の酸素イオンは外因的な領域にあることは、我々の結果とも一致している。拡散係数の酸素分圧依存性を調べる事は、添加物依存性を見るのと同様、拡散機構を確定するために有効な手段である。Moore らはこれについて評価しているが⁸、酸素分圧の対数に対して拡散係数の対数は0.5の係数を持って分圧を高くすると大きくなる傾向にある。この事は、酸素イオンが準格子間機構で拡散することを示しており、我々の結果を支持した結果となっている。同様の酸素分圧依存性が酸化コバルト中の酸素拡散係数においても確認されている¹⁵。この場合、高酸素分圧側では正の依存性を持つが、低酸素分圧では負の依存性となっている。すなわち、無添加 CoO 中では、高酸素分圧では準格子間、低酸素分圧では空孔機構で酸素イオンは拡散する、とされている。また、ダンベル型の酸素イオンを仮定すれば、最密充填構造であっても過剰な酸素が存在しうることが、格子力学計算によって示されている¹⁶。ダンベル型のイオンは、化学的には過酸化イオンというべきものであり、BaO₂ 中では安定に存在していることはよく知られている。この種のイオンはアクセプターとなり可能性があり、これが微量であっても格子中に存在する事が示されたことは、界面準位のアクセプターの起源を考える上でも興味深い。

一方、表1に見るように多結晶体では、単結晶に比して小さな活性化エネルギーを持っていることに着目したい。高い活性化エネルギーは一般的な空孔の拡散に見られる値に近く、低い活性化エネルギーは格子間イオンの拡散に近い値である¹⁷。すなわち、単結晶では酸素イオンは空孔を経て拡散する可能性が強い。Shirasaki らの二つ

の温度域に分かれるデータ¹⁴も、準格子間機構から空孔機構に転移したものと理解することもできる。以上のことをまとめると、多結晶体中では酸素は準格子間で拡散するが、これは必ずしも、酸化亜鉛中の酸素欠陥がダンベル型の酸素であることを示しているわけではない。低い活性化エネルギーを持つため、マイナーな欠陥であっても拡散には支配的になる場合に相当すると考えており、酸化亜鉛が全体的には亜鉛イオン過剰であるという事実と矛盾するものではない。

(b) 粒界拡散

図4のに見るような粒界拡散の寄与は全ての試料で観測された。(3)式を用いて D' を求めることができる。これらの結果を図5に体積拡散係数と共に示した。両者を比較すると粒界拡散係数と粒界幅の積のばらつきの方が、体積拡散のばらつきよりも遙かに少ない。同位体の拡散係数の基本に立ち返ると、この値は関与する欠陥の拡散係数と欠陥濃度の積に比例するものである。従って、上記のばらつきの少ない点は、粒界拡散に関しては体積拡散に比して遙かに欠陥濃度の差が少ない事を示している。

粒界の構造は転位が列に並んだ構造と考えることができる。粒界においては、それぞれの転位のコアの空間を利用してイオンが拡散するものと理解できる。すなわち、体積拡散の欠陥濃度に相当するものは、粒界の構造もしくは転位の構造に依存した値であると考えられる。従って濃度としては限りなく1に近いものと考えた方が妥当で、粒界拡散が格子内に比して遙かに早い拡散係数を持つ原因の一つはここにある。すなわち粒界拡散においては、異種イオンが欠陥濃度に相当する粒界構造を大幅に変化させるものではない、と結論される。

粒界拡散係数と粒界幅の積が、体積拡散係数より小さい値であることに、注意されたい。これは、体積拡散係数が、粒界拡散係数より小さいことを意味しているわけではない。粒界幅で割った値を比較することで初めて拡散の容易さを比較することが可能である。この値は、セラミックス材料において求められた例は極めて希有で、Atkinson らが NiO 中の Ni イオンで実測された例が唯一である¹¹。彼らによればこの値は 1nm 程度で、金属で言われている値と一致している、また、我々が

電顕等で見える格子の乱れもこの程度の範囲でしかないことから、セラミックス材料においても妥当な値であろう。この値で割ってみると、粒界拡散係数そのものは、体積拡散係数に比して4~5桁大きな値となっている。

図5における体積拡散と粒界拡散の比較において、もう一つ特徴的な事は、全体的に見て粒界拡散係数の方が体積拡散係数より大ききな活性化エネルギーとなっていることである。一般的には、粒界拡散係数が低い活性化エネルギーを持っているとされており、粒界拡散が優勢な一つの理由とされている¹⁷。多結晶体酸化亜鉛の体積拡散係数の活性化エネルギーは準格子間機構のそれであり、単結晶で見られた2倍以上の高い活性化エネルギーが空孔機構のそれであると既に考察した。以上の点を総合すると、粒界拡散は空孔機構的な拡散機構によっていると解釈すれば、活性化エネルギーの差を矛盾無く理解できると考えている。

最初に述べたようにバリスタ現象は、粒界の再酸化が必須のプロセスとなっている。従ってバリスタ特性を示すのは粒界拡散が容易な系であるという考え方が、一般的である。本研究の場合、非線形的なI-V特性は唯一Mn添加試料で得られている¹²。すなわち本研究の結果では、バリスタ現象と粒界拡散現象との関係は必ずしも明快ではなかった¹⁸。一方、Biイオンは優れたバリスタ特性を与えるイオンであることはよく知られている¹³。この系での粒界拡散係数の挙度を図6に示した¹⁸。この場合、ちょうどバリスタ現象が失われる温度域で粒界拡散のジャンプが観測され、それ以上の温度では一桁ほど小さくなり、これまで述べてきた値と同様のレンジに入っている。現在のところ、この温度域でのジャンプは粒界構造に変化があったため(粒界構造転移)と解釈しており、低温での高い拡散係数が、界面準位の要因となるアクセプターを導入するものと考えている。

4. 結言

単結晶および多結晶の酸素拡散係数を計測した結果、単結晶中では空孔機構、多結晶中では準格子間機構で、酸素イオンが拡散することが明らかになった。さらに、粒界拡散はAl, Mn, Li, Coの添加では大きな変化は見られなかったが、高

いバリスタ特性を示すBiイオンでは粒界構造相転移を示すような粒界拡散係数のジャンプが見られ、これらの構造変化がバリスタの界面準位と関係があることが示唆された。

References

- 1) G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 80 (1978).
- 2) T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
- 3) A. Watanabe, J. Tanaka, Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, and T. Yamamoto, in *Hot isostatic pressing: theory and applications*, edited by M. Koizumi (Elsevier Science Publications Essex, 1992), p. 105.
- 4) Y. Qishi and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33**, 905 (1960).
- 5) J. Crank, in *The Mathematics of Diffusion* (Oxford University Press, London, 1957) P. 30.
- 6) A. D. Le Claire, *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 351-6 (1963).
- 7) D. Haliwig and H. G. Sockel, *Reactivity of Solids* (Plenum, New York, 1977) p. 631.
- 8) W. J. Moore and E. L. Williams, *Disc. Faraday Soc.*, **28**, 86 (1959).
- 9) J. W. Hoffman and J. Laurer, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2346 (1970).
- 10) R. Robin, A. R. Cooper, and A. H. Heuer, *J. Appl. Phys.*, **44**, 3770 (1983).
- 11) A. Atkinson and R. I. Taylor, *Phil. Mag. A*, **43**, 999-1015 (1981).
- 12) A. Watanabe, private communication.
- 13) K. Kostic, O. Milosevic, and D. Uskokovic, *Sinter' 85* (1985) p. 301.
- 14) S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, H. Yamamura, H. Haneda, K. Kakegawa, K. Manabe, and M. Ogawa, *Zairyo* **31**, 850 (1982)(in Japanese).
- 15) R.J. Tarento and C. Monty, *Sol. St. Ionics*, **28-30**, 1221 (1998).
- 16) R.J. Tarento, *Revue Phys. Appl.*, **24**, 643 (1989).
- 17) D. Turnbull, in "Atom Movement," p.129, ASM, Cleveland (1951).
- 18) H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki, J. Tanaka, *J. Electroceram.* **4**:S1, 41-8 (1999).
- 19) H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, M. Komatsu and S. Tanaka, in *Proceeding XII Int. Nat. Conf. on SIMS*, ed. by A. Benninghoven, P. Bertrand, H.N. Migeon and H.W. Werner, pp879-82 (Elsevier, Amsterdam, 2000)

3. 3 チタン酸バリウムの拡散と欠陥構造

3.3.1 はじめに

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、ペロブスカイト構造を有する強誘電体化合物で、代表的な電子セラミックスの一つである。近年では、携帯電話など情報端末機器に数多く搭載される積層セラミックスコンデンサー (MLCC) の誘電体材料として、需要が伸び続けている。

高容量・多積層化が進む MLCC は、低コスト化のため、内部電極材に貴金属系ではなく安価な卑金属の Ni を用いた Ni-MLCC が主流となった。元来、MLCC は電極と誘電体を同時焼成して製造されており、Ni 電極の酸化を抑制するには、低酸素分圧下 ($P_{\text{O}_2} < 10^{-6} \text{Pa}$) での焼成が必要となる。そのため、誘電体には耐還元性の付与が要求された。当初、耐還元性には BaTiO_3 に MgO や CaO の添加が効果的であるとされたが、¹⁾ その一方で寿命劣化の問題が生じた。その後、さらに研究が進み、希土類酸化物の添加が長寿命化に有効であることを見出され、なかでも Y, Dy, Ho 等のイオン半径の比較的小さい元素 (中～重希土) に著しい長寿命化が認められた。^{2,3)} 現在では、これらの希土類元素を添加した誘電体が、Ni-MLCC に実用されている。

これら希土類元素を添加した BaTiO_3 基化合物に関する研究は、半世紀近くに及び数多く報告されている。しかしながら、電子物性に大きく影響を及ぼす欠陥構造の変化は、電気伝導度や電子顕微鏡による間接的な評価から論じられている。それ故、希土類元素の役割は未だ不明な点が多い。

我々は、二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて希土類添加した BaTiO_3 焼結体の陽イオン及び陰イオンの体積拡散係数を測定した。体積拡散係数は欠陥濃度に比例する性質を持っているため、欠陥濃度を直接的に評価することができる。 BaTiO_3 中では、酸素の拡散係数は陽イオンのそれより 5 桁以上も大きいことが明らかとなり、電気特性の変化に対して酸素欠陥濃度がより重要な因子であることを示唆した。^{4,5)} そこで、重希土 Ho を添加した BaTiO_3 (Ho-doped BTO) と軽希土 La を添加した BaTiO_3 (La-doped BTO) の酸素拡散の評価を行い、欠陥化学の立場から希土類の

誘電体中における役割について考察した。

3.3.2 実験方法

BaTiO_3 基化合物の合成には、水熱合成 BaTiO_3 粉 (BT-05, 堺化学) を主原料とし、 BaCO_3 (堺化学)、 TiO_2 (石原産業)、 La_2O_3 (和光純薬)、 Ho_2O_3 (日本イットリウム) を添加物に用いて所望の組成に調整した。組成 $(\text{BaR}_x)(\text{Ti}_{1+x})\text{O}_{3+\delta}$ は Ba-site/Ti-site 比 (A/B) = 1、希土類 R の添加量を $x=0 - 0.04$ とした。出発原料を湿式混合したスラリーの乾燥粉末に、バインダーとしてポリビニルアルコール (1wt%) を加え、一軸成型 (60MPa) したペレット (10mm ϕ x 1.4mm t) を空气中 1400°C で 1 時間焼成した。焼成プロセスは焼結体の欠陥構造に大きく影響することから、Fig.1 のフローで示す 2 つのプロセス、即ち 1250°C から 700°C までの冷却速度を 100°C/hr (A-process) と 1°C/hr (B-process) で行った。

これらのプロセスで焼成した焼結体の相対密度は 95% 以上であった。焼結体の主な不純物は、 $\text{SrO} < 0.02\%$ 、 $\text{SiO}_2 < 20\text{ppm}$ 、その他 CaO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 は、10ppm 以下であった。

酸素拡散の評価には、酸素の安定同位体である ^{18}O をトレーサーとした気相 (^{18}O)-固相 (^{16}O) 交換法で行った。⁶⁾ 表面を鏡面研磨した試料小片を Pt 坩堝に入れ石英ガラス容器中にセットした。ガラス容器内を $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 程の真空状態に保った後、 $^{18}\text{O}_2$ ガスを $1.20 \times 10^{-2} \text{MPa}$ 程度まで導入した。拡散アニールは、高周波加熱による急速昇温で、所定温度 (700 - 1350°C)、10-20 分間行った。拡散温度の測定には放射温度計 (サーモータ TR630, シルク) を用いた。

拡散プロファイルの測定は、拡散アニールしたサンプルを二次イオン質量分析計 (SIMS, CAMECA IMS-4f) により評価した。⁷⁾ SIMS 分析

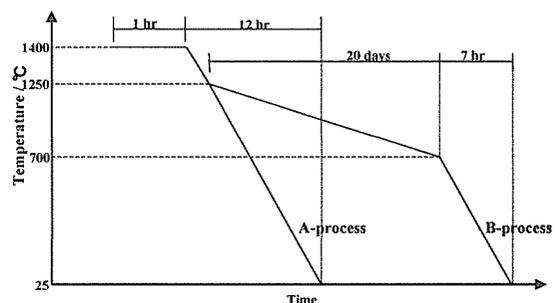


Fig.1 Cooling process during the fabrication

では10kVで加速した $^{133}\text{Cs}^+$ を一次イオンとして、サンプル表面に $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ で走査させた。クレータ中心40%の範囲から得られた ^{16}O と ^{18}O の二次イオン強度を測定した。この条件で、クレータ・エッジ効果を取り除くことができた。なお、サンプル表面での定電場維持のためAu膜(厚さ200Å)を蒸着し、さらに分析中は帯電除去のために電子ビームを試料表面に照射した。

SIMS分析後、クレータ深さを触針式表面粗計(Dektak 3030)により計測した。一次イオンによるスパッタレートは一定であったため、スパッタ時間を深さに換算することで、 ^{18}O の深さ方向に対する拡散プロファイルを得た。

SIMSによる拡散プロファイルは、深さ方向に対する ^{18}O の相対イオン濃度 C から得られた。

$$C = I(^{18}\text{O}) / [I(^{16}\text{O}) + I(^{18}\text{O})] \quad (1)$$

ここで、 $I(^{18}\text{O})$ 、 $I(^{16}\text{O})$ はそれぞれ ^{18}O 、 ^{16}O の二次イオン強度である。

拡散プロファイルを(2)式に従ってフィッティングすることで、 ^{18}O の体積拡散係数 D_V を算出した⁸⁾。

$$\frac{C - C_{bg}}{C_s - C_{bg}} = \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_V t}}\right) \quad (2)$$

ここで、 C は表面からの深さ x での ^{18}O イオン濃度、 C_{bg} はバックグラウンド強度、 C_s は ^{18}O の表面濃度、 t は拡散アニール時間である。

拡散係数 D_V の温度依存性は、Arrhenius式 $D_V = D_0 \exp(-\Delta H/RT)$ で示される。

3.3.3 結果

(a) 酸素拡散係数のLa及びHo添加量依存性^{9,10)}

二次イオン質量分析計(SIMS)により、トレーサーである ^{18}O の拡散プロファイルを得た。Fig.2に、undoped BTO ($x=0$; 825°Cアニール)とLa-doped BTO ($x=0.001-0.02$; 850°Cアニール)の拡散プロファイルを示す。La添加量 x が増加するに従い、 ^{18}O の深部への浸透が抑制されることが観測された。(2)式を適用し、酸素拡散係数のArrheniusプロットをFig.3に示した。Laを添加した系には、 $1/T = 8 \times 10^4$ (1/K), $T=970^\circ\text{C}$ 付近を境に、活性化エネルギーが低く抑えられた低温域と活性化エネルギーが急激に増大する高温域の2

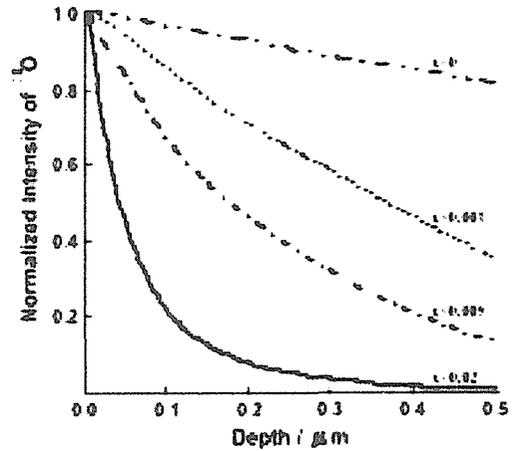


Fig.2 Diffusion profile of ^{18}O for $(\text{BaLa}_x)(\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3+\delta}$ annealed at 825 - 850°C for 20 min.

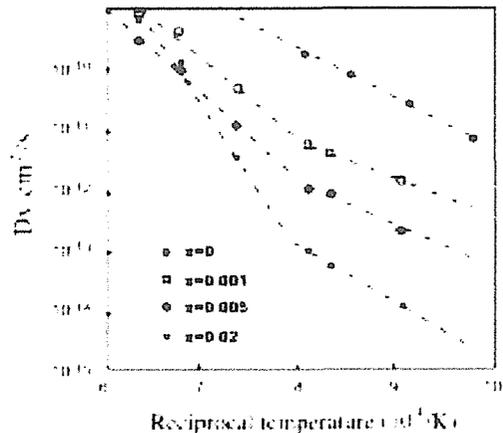


Fig.3 Arrhenius plot of ^{18}O diffusion coefficients (D_V) for $(\text{BaLa}_x)(\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3+\delta}$.

つの温度領域が存在した。またLa添加量 x が増加するに伴って拡散係数が減少することが認められた。

Ho-doped BTO ($x=0-0.02$; 825°Cアニール)の拡散プロファイルとArrheniusプロットをFig.4, 5に示す。Hoの添加により酸素拡散係数は著しく減少した。しかし、 $x=0.001$ 以上ではHo添加量の依存性がないことを特徴として挙げられる。また、La添加系で観測されたようなArrheniusプロットでの2つの温度領域は認められず、実験温度範囲で一つのArrhenius式に従うことがわかる。

Fig.6に、850°Cでの酸素拡散係数におけるLa及びHo添加量の依存性について整理した。La-

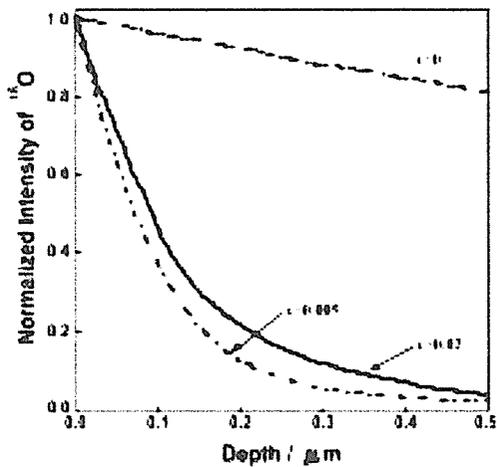


Fig. 4 Diffusion profile of ^{18}O for $(\text{BaHo}_x)(\text{Ti}_{1+x})\text{O}_{3+\delta}$ annealed at 825 - 850°C for 20 min.

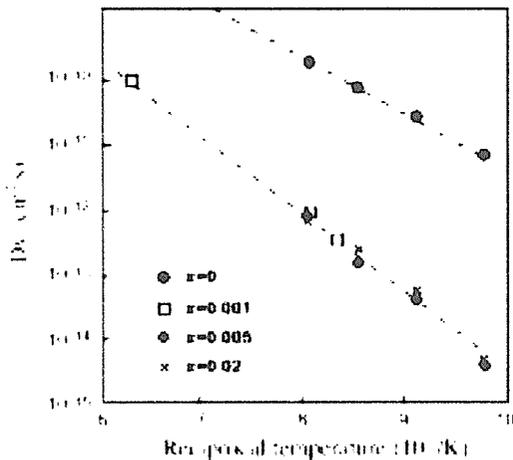


Fig. 5 Arrhenius plot of ^{18}O diffusion coefficients (D_V) for $(\text{BaHo}_x)(\text{Ti}_{1+x})\text{O}_{3+\delta}$.

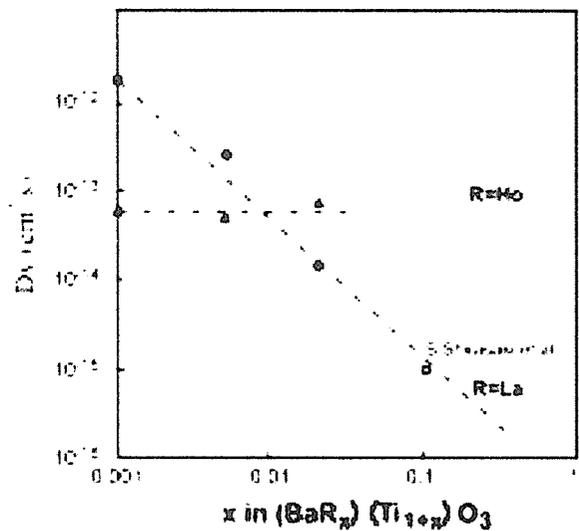


Fig. 6 Dependence of the oxygen diffusion coefficients (D_V) at 850°C as a function of x for La- and Ho-doped BaTiO_3 fabricated by A-process.

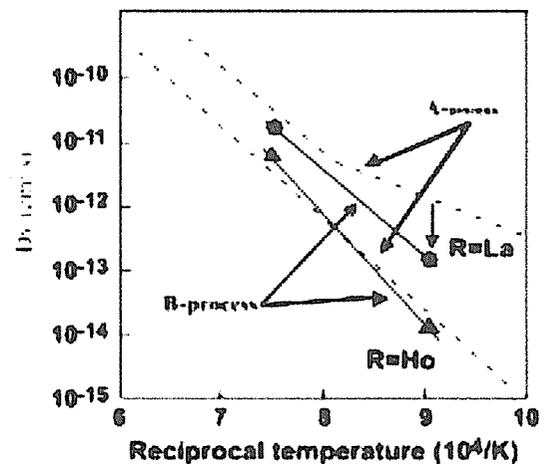


Fig. 7 Arrhenius plot of ^{18}O diffusion coefficients (D_V) for La- and Ho-doped BaTiO_3 ($x=0.001$) fabricated by A- and B-process.

doped BTO では、 x と酸素拡散係数を両対数でプロットすると直線的関係となり、酸素拡散係数は x に大きく依存する結果となった。また、Shirasaki らの結果¹¹⁾をプロットしても我々のデータと同一直線上に並んだ。一方、Ho-doped BTO においては、酸素拡散係数は x が増加しても変化がなく、前述の通り添加量依存性を示さない。つまり、La-doped BTO と Ho-doped BTO で、酸素拡散の x 依存性に異なる特徴を有し、La-doped BTO の酸素拡散係数は広範囲で x に依存性をもつことが認められた。

(b) 冷却速度の違いによる酸素拡散への影響

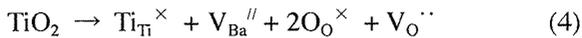
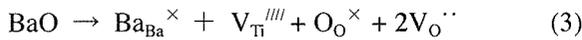
焼成過程で昇温後の冷却速度により、高温域で生じた格子欠陥が低温域で凍結される場合がある。Fig. 7 に冷却速度の速い A-process と遅い B-process の酸素拡散係数を Arrhenius プロットで比較した。B-process の La-doped BTO では、低温域で拡散係数が A-process に対して著しく減少した。また、高温域の拡散係数はほぼ同じ値であったため、A-process のような 2 つの温度領域をもたず、一つの Arrhenius 式に従うことが示唆された。即ち、低温域では冷却速度の違いにより拡散係数が大きく変化する結果を得た。一方、Ho-doped BTO の場合には、A-process と B-process の間で拡散係数に大きな差異はなく、拡散挙動

に変化は認められなかった。

3.3.4. 考察

(a) BaTiO₃ 中の希土類元素の固溶効果

BaTiO₃ の状態図¹²⁾で示されるとおり、厳密に制御された化学両論組成の undoped BaTiO₃ を合成することは困難で、A-site 過剰組成では(3)式、B-site 過剰組成では(4)式に従って、酸素欠陥を含有することになる。¹³⁾



酸素の欠陥濃度 $[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ は、(5)式のように酸素の体積拡散係数 D_V と比例関係にある。¹⁴⁾

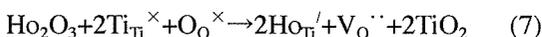
$$D_V \propto [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \quad (5)$$

undoped BTO($x=0$)に対し、La や Ho を添加すると酸素拡散係数が減少するのは、希土類元素は BaTiO₃ に固溶すると酸素欠陥を減少させる働きがある。酸素欠陥を抑制するメカニズムは、次式によって示すことができる。



ここで、R は希土類元素を表す。希土類 R が Ba サイト(A-site)の一部を置換すれば、BaTiO₃ に含まれる酸素欠陥を消費する反応が起こるものと考えられる。この反応は、La や Ho の元素種類に関係なく同一で、他の希土類元素にも適用できるものと予測する。

次に、La-doped BTO と Ho-doped BTO の添加量の依存性の違いに関して、La は添加量の増加に従って連続的に酸素拡散係数が減少していることから、添加した La は A-site へ逐次的に固溶が促進していると考えれば、(6)式に従って酸素欠陥濃度の減少が進むことがわかる。それに対し、Ho-doped BTO の酸素拡散係数は添加量依存性がなく、 D_V は添加量に対してほぼ一定であった。Ho の場合、La イオンよりイオン半径が小さいため、一般に A,B の両サイトを占有する元素と考えられている。³⁾ Ho イオンが B-site に占有すれば、次の欠陥反応式で表される。



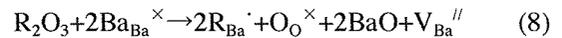
この場合、酸素欠陥は増加することになる。 $x=0.001$ 以上で拡散係数が一定であるのは、(6)式と(7)式の反応が同時に起こると考えればよい。

ところで、Fig.6 の 850°C での $x=0.001$ における

拡散係数は、La-doped BTO より Ho-doped BTO の方が小さくなっている。これまでの論理に従えば、拡散係数は Ho-doped BTO の方が La-doped BTO より大きいのか、少なくとも同レベルでなければならない。しかし実際には逆の現象が起きている。このことについては、後述する非平衡欠陥の存在が原因であると推察している。

(b) 非平衡欠陥が及ぼす酸素拡散の影響

Fig.3 の結果で、970°C 付近から急激に酸素拡散係数の増加が認められることから、この温度以上で酸素欠陥濃度が著しく増加しているといえる。この欠陥濃度の増加は、高温域で起こる酸素の熱解離によるものである。Shirasaki らは A-site に陽イオン欠陥を含まない A-site 過剰の undoped BTO や La-doped BTO においては、Arrhenius プロットで低温側の extrinsic 領域と高温側の intrinsic 領域の 2 領域に分かれることはなく、一つの Arrhenius 式に従うと指摘している。¹¹⁾ (6)式で示したように、希土類元素が BaTiO₃ に固溶することで酸素欠陥量は減少する。しかし、通常は(8)式のような陽イオン欠陥の生成も他方で起こっているものと考えべきである。¹⁵⁾



La が Ba サイトに固溶して陽イオン欠陥が生成すると、陽イオン欠陥に隣接する Ti-O₆ の結合強度が低下する。故に温度が 1000°C 付近まで上昇すると酸素を熱解離して酸素欠陥濃度が大きくなる。酸素の熱解離により生成した高濃度の酸素欠陥が室温まで有限の速度で冷却される際、高温で熱平衡状態にあった欠陥は、冷却速度に追従できずに非平衡な欠陥として格子中に残る。その結果、熱平衡濃度より高い濃度の欠陥が存在することになる。Fig.3 の低温領域は、このような非平衡欠陥が存在することで、その温度での熱平衡状態における酸素拡散係数より高い値を示す。一方の Ho-doped BTO には、A-process と B-process の違い、即ち冷却速度による違いによって酸素拡散挙動に変化は認められない。Ho-doped BTO の場合には、La-doped BTO で観察されたような非平衡な欠陥が存在しない或いは非常に少ないものと解釈できる。これは、Ho-doped BTO の Arrhenius プロットは実験温度範囲内で 2 つの領域に分かれることなく、一つの Arrhenius

式に従うことから、Ho-doped BTO 中には陽イオン欠陥が極めて少ないと考えられる。そのため、酸素の熱解離が抑制され、非平衡性を示さないものと推察する。Ho は先に述べたとおり両サイト占有元素であるため、酸素欠陥量の抑制に寄与する一方で、陽イオン欠陥の増加も抑えている可能性がある。

誘電体中の酸素欠陥と MLCC 素子の電気的特性との関係を考慮した場合、酸素欠陥は電界印加時にマイグレーションし、絶縁劣化の原因となる。¹⁶⁾ 希土類の添加によって酸素欠陥の生成を抑制することは、長寿命化の寄与につながるものと解釈できる。即ち、誘電体中における希土類の役割は、酸素欠陥の生成を抑制することであり、また添加材として相応しい希土類は、Ho のように非平衡な欠陥を生成しない元素であるといえる。

3.3.5 結論

希土類添加チタン酸バリウムの酸素拡散を評価したところ、次のことが明らかとなった。

- 1) 希土類を添加することで酸素拡散係数が減少する。BaTiO₃ 中への希土類元素の固溶は格子内の酸素欠陥を抑制する効果がある。
- 2) La は BaTiO₃ ペロブスカイト構造の A-site を優先的に占有する元素であり、Ho は BaTiO₃ の両サイトへ占有可能な元素であることが、酸素拡散係数の変化からも確認できた。
- 3) 焼成過程で冷却速度を速めると、La 添加系は非平衡な欠陥を生じやすく、Ho 添加系に比べ非平衡性の強い材料である。

本研究により、MLCC 誘電体の添加材として La より Ho が相応しい理由を欠陥化学的に理解した。Ho は微量の添加で酸素欠陥量を減少させる。またプロセスでの制御が難しい非平衡欠陥の生成を抑制する特徴を有し、添加材として優れた効果を発揮するものと考えられる。

参考文献

- 1) Y.Sakabe, *Ceramics*, **25**(1990)1051 [in Japanese].
- 2) S.Sato, Y.Nakano, A.Sato and T.Nomura, *J.Eur.Ceram.Soc.*, **19**(1999)1061.
- 3) Y.Okino, H.Shizuno, S.Kusumi and H.Kishi, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **33**(1994)5393-5396.
- 4) J.Itoh, I.Yashima, N.Ohashi, I.Sakaguchi, H.Haneda and J.Tanaka, *J.Ceram.Soc. Japan*, **109**(2001)955.
- 5) J.Itoh, D.C.Park, N.Ohashi, I.Sakaguchi, I.Yashima, H.Haneda and J.Tanaka, *J.Jpn.Soc.Powder & Powder Metall.*, **42**(1995)557 [in Japanese].
- 6) Y.Oishi and W.D.Kingery, *J.Chem.Phys.*, **33**(1960) 480.
- 7) I.Sakaguchi and H.Haneda, *J.Solid State Chem.*, **124**(1996)195.
- 8) J.Crank, Oxford University Press, London, 1975, p.414.
- 9) J.Itoh, D.C.Park, N.Ohashi, I.Sakaguchi, I.Yashima, H.Haneda and J.Tanaka, *J.Ceram.Soc. Japan*, **49**(2002)626.
- 10) J.Itoh, D.C.Park, N.Ohashi, I.Sakaguchi, I.Yashima, H.Haneda and J.Tanaka, *Jpn.J.Appl. Phys.*, **41**(2002)3798.
- 11) S.Shirasaki, M.Tsukioka, H.Yamamura and H.Oshima, *Solid State Commun.*, **19**(1976)721.
- 12) D.E.Rase and R.Roy, *J.Am.Ceram.Soc.*, **38**(1955) 102.
- 13) J.H.Hwang and Y.H.Han, *Electrochemistry*, **68**(2000) 423.
- 14) H.Haneda, Y.Miyazawa and S.Shirasaki: "Oxygen Diffusion in Single Crystal Yttrium Aluminum Garnet", *J.Cryst.Growth* **68**(1984) 581-588.
- 15) J.Daniels, K.H.Hartel, D.Hennings and R.Wernicke, *Philip Res. Rep.*, **31**(1976)489.
- 16) R.Waser, T.Baiatu and K.-H.Hardtl, *J.Am.Ceram. Soc.*, **76**(1990)1645.

3. 4 チタン酸カルシウム薄膜中の非平衡酸素欠陥

3. 4. 1 はじめに

チタン酸塩ペロブスカイトは、強誘電的な特性を有する物質が数多く存在し、実用的にも多方面で利用されているため、結晶化学的な観点のみならず技術的な点から見ても、非常に重要な材質のひとつである。これら一群の材料は、異種元素の添加により超伝導体を生み出したことからわかるように、電気的な性質は欠陥や不純物に非常に敏感である。そのため、この分野での多くの研究がなされている¹。しかしながら、欠陥の様々な効果が完全に理解されているとはいえない。例えばチタン酸バリウムにカルシウムイオンを添加することで難還元性の材料が得られるが、この現象は、欠陥化学の立場から十分には理解されていない。この原因の一つとして、酸化物中の非平衡欠陥の解析や理論的な取扱が不十分な事が挙げられる。とりわけ、ペロブスカイト構造中には非平衡欠陥を内在しやすく²、この効果を抜きにしては語れない。

一方、薄膜プロセスで作製されたペロブスカイト材料では、陽イオンサイトにおける非化学量論性(A-site / B-site ratio)も強く表れる。従って、大量の準安定な欠陥が導入される。チタン酸バリウムのバルク材料においては、陽イオン比はほとんど1と見なして良い^{3,4}。比較的ずれの多いチタン酸カルシウムにでも、そのずれは1%程度である⁵。以上の理由により、陽イオン比や準安定欠陥の効果を見るには、比較的、キャラクタリゼーションの容易なチタン酸カルシウムが適当である。本報告では非平衡欠陥の評価や役割の究明の一環として、単結晶チタン酸カルシウムと薄膜チタン酸カルシウム中の非平衡酸素欠陥の消長について検討した結果について述べる。さらに、比較のために、酸化亜鉛のスパッタ膜の結果も併せて報告する。以上の解析により、非平衡欠陥の本質に迫る一助としたい。

3. 4. 2 実験

チタン酸カルシウム薄膜は RF マグネトロンスパッタにより成膜した。この際、ターゲットと基板間の距離は3 cmである。スパッタリングターゲットはCaCO₃とTiO₂の出発粉体を所定量混合し、

通常のセラミックス作製法により焼結した。また、基板としては単結晶チタン酸ストロンチウムの(100)面を鏡面まで研磨したものをを用いた。スパッタリングの詳細については文献6を参照されたい。成膜されたチタン酸カルシウム薄膜は、二次イオン質量分析計(SIMS, CAMECA IMS-4f), RBS, SEMおよびXRDによりキャラクタリゼーションを行った。一部の試料は欠陥の消長を見る目的で、酸素中において様々な温度で焼鈍を施した。

酸素イオンの拡散係数は気相-固相交換法によった⁷。すなわち¹⁸Oを濃縮した5kPaの圧力の酸素ガス中で拡散焼鈍した後、SIMSにより¹⁸Oの拡散プロファイルを求めた。この際、一次イオンには5~20nAの¹³³Cs⁺イオンを10kVで加速したビームを用いた。本測定の詳細は文献を参照されたい⁸。拡散係数の算出には次に示す二重層の拡散解析解を用いた⁹。この際、 D_1 は薄膜の拡散係数であり、 D_2 は基板の拡散係数に相当する。

$$0 \leq x \leq -l$$

$$\frac{c(x,t) - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1) \cdot l + x}{2\sqrt{D_1 \cdot t}} \right] - \alpha \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1) \cdot l - x}{2\sqrt{D_1 \cdot t}} \right] \right\}$$

$$-l \leq x \leq \infty$$

$$\frac{c(x,t) - c_1}{c_0 - c_1} = \frac{2k}{(k-1)} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1) \cdot l + kx}{2\sqrt{D_1 \cdot t}} \right] \right\}$$

ここで

$$k = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1/2}, \quad \alpha = \frac{1-k}{1+k} \quad (1)$$

ここで t は拡散時間、 x の後の表面からの深さ x における¹⁸O酸素同位体の濃度である。また c_0 はガス相の同位体濃度、 c_1 は同位体の自然存在比(0.204%)であり、 l は薄膜の厚み、 $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ (erf は誤差関数)である。

3. 4. 3 結果および考察

(a) 薄膜のキャラクタリゼーション

結晶構造ならびにその方位関係はXRDの他、RBSやSEMの電子線チャネリングによった。室温近辺に基板温度を設定した場合、薄膜は非晶質であつ

た．一方，基板を 873K に保持すると，構造は非常に配向性の高いペロブスカイトとなった．結晶性の試料表面は図 1 に見るように非常にスムーズである．また，エピタキシャル的な成長を示している事が確認されている¹⁰．さらに，注目すべき事として，ほぼ立方晶的に成長していた点をあげたい．チタン酸ストロンチウムの(100)面にはチタン酸カルシウムの(101)あるいは(020)が相当するが，その両者ともチタン酸ストロンチウムの(100)を挟んで2%程度の格子ミスマッチしかない．

SEM を用いたエネルギー分散x線分光分析によれば(EDS) 出発ターゲットの組成から数%Ti 側にずれた組成となっていた．しかしながら，タ

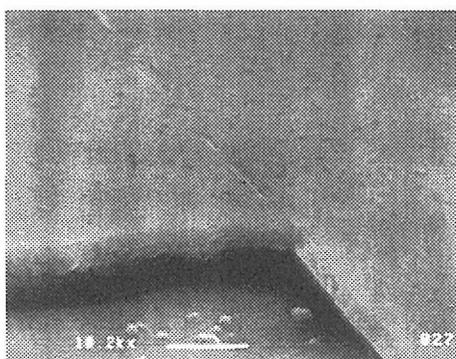


Fig.1. SEM image of CT films. Bar, 1 μ m.

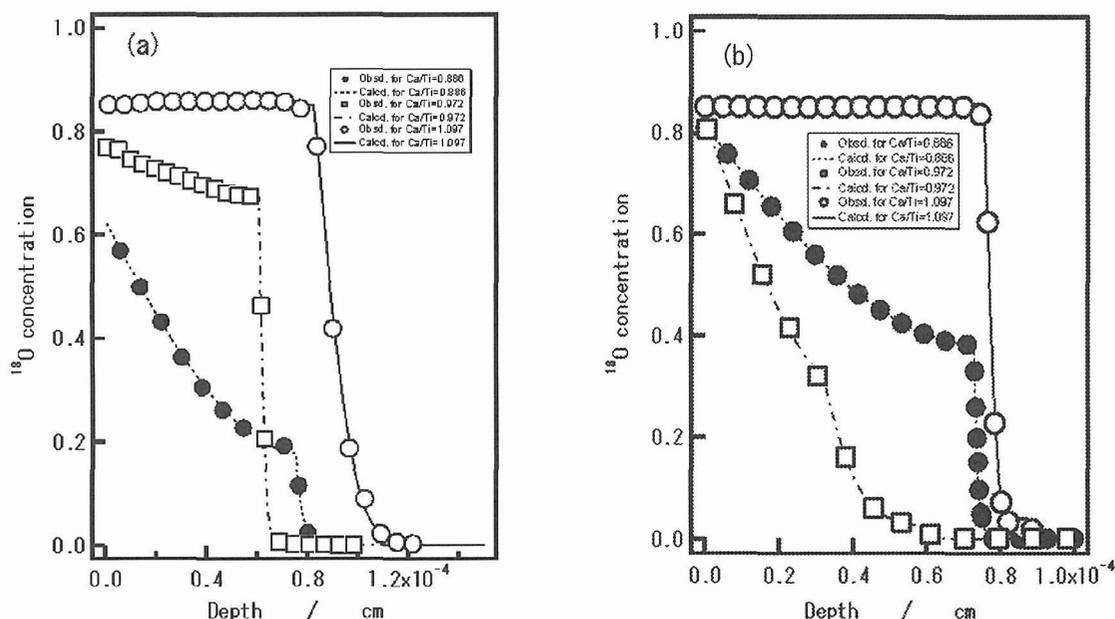


Fig.2. Typical diffusion profiles of ^{18}O ions in calcium titanate thin films with various composition.

(a): non-annealed. (b): annealed at 873K. Closed circles: observed data for $\text{Ca}/\text{Ti}=0.886$, open rectangulars: observed data for $\text{Ca}/\text{Ti}=0.972$, and open circles: observed data for $\text{Ca}/\text{Ti}=1.097$, respectively.

ーゲット組成， $\text{Ca}/\text{Ti}=0.9$ から $\text{Ca}/\text{Ti}=1.1$ に至るまで，二次相の XRD ピークは全く観測されず，格子定数も完全に Vegard 則に則った変化を示した．多くの系のチタン酸ペロブスカイトの場合，平衡状態では陽イオン比のずれは%を超えることが無く，明らかに薄膜は平衡状態とは異なった異常な振る舞いをとっていることが特徴である．定比からのずれは，当然，点欠陥を伴うが，その量の増加と共に x 線のロックンカーブの幅は広くなり RBS のチャネリングの谷も浅くなることが確認された．すなわち，多量の点欠陥は結晶性の低下を招いていることが，改めて確認された¹¹．

(b)酸素イオン拡散係数．

表面からの深さ方向に対する典型的な ^{18}O 同位体の拡散プロファイルを図 2 に示した．図 2 (a) は，1176K で 5 分間酸素 ^{18}O 同位体を拡散させた場合の，陽イオン比， Ca/Ti の拡散プロファイルに対する影響を示している．酸素の拡散性は， Ca/Ti の増加に伴って大きくなっている．成膜後熱処理した試料については，図 2 (b) に見るように定比に近い組成で，拡散性が小さくなる傾向が見られた．図 2 の結果を (1) 式で整理したものを図中を実線で示したが，この解析によって薄膜中の拡散係数を得ることができる．

酸素イオンの拡散特性に対する組成依存性を

さらに明確にするため、図3に、陽イオン比、Ca/Ti に対する拡散係数をプロットした図を掲げた。先に述べたように、成膜後無処理の試料は、Ca/Ti 比の増加に伴って拡散係数は単調増加するが、拡散焼鈍前に 1073K で 5h 酸素中で焼鈍した試料では定比に近いところで極小となっていることが明らかである。一方、擬立方晶とした場合の(200)面の d 値を図4に示したが、先に述べたように無処理の試料では全ての組成領域で Vegrad 則に則っている。しかし、その値は全ての試料で、バルクの格子体積から予測される d-値より遙かに大きい。他方、拡散焼鈍前に熱処理した試料では、定比付近で極小となることが判った。以上の結果より、無処理の試料では Ca/Ti 比の増加に従って多量の酸素空孔が導入され、d-値は欠陥の増加と共に大きな値となることが明らかとなった。すなわち、d-値の平衡的な値からのずれは導入された酸素空孔に原因があり、この酸素空孔は熱力学的に非平衡な状態にある事を示している。また、拡散焼鈍前の試料で定比近傍で極小をとることから、定比を挟んで組成の両側で、酸素欠陥が、焼鈍後においても、まだ多量に存在することを示している。ここで注意しておきたいことは、この熱処理後に置いても XRD 的には一相であることである。

Sakaguchi らはペロブスカイトチタン酸カルシ

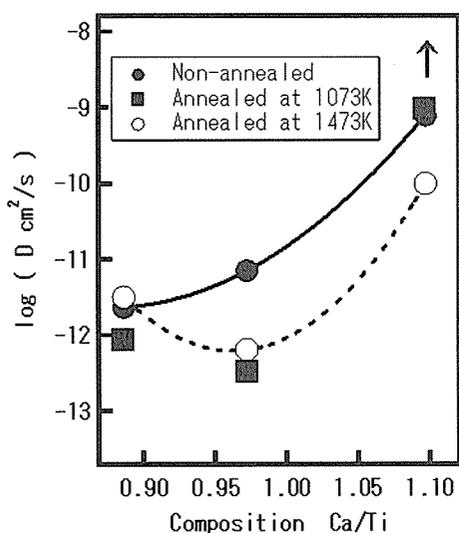


Fig.3. Diffusion coefficients vs. compositional ratio, Ca/Ti, of oxide ions in calcium titanate thin films. Closed circles: non-annealed, open circles: pre-annealed at 1073K, closed rectangles: pre-annealed at 1473K, respectively.

ウム単結晶中の、1120K から 1316K の温度範囲における酸素拡散係数の測定結果を報告している¹²。彼らの結果によれば、その活性化エネルギーは 385kJ/mol であり、酸素空孔機構での酸素イオンの移動のエネルギーに相当している。薄膜中の酸素イオン拡散係数の温度依存性を、彼らの単結晶の結果と共に、図5に示した。薄膜中拡散係数は単結晶の値を低温への外挿値より遙かに大きな値をとっており、どの薄膜でも遙かに多くの酸素空孔が導入されていることが明らかである。ここでの単結晶の値を平衡的な値に相当すると考えると、過剰の空孔は明らかに非平衡状態にあると断定される。図5から更に明らかのように、焼鈍することによりこの非平衡酸素空孔は減少する。しかし、十分焼鈍した後でも、多量の空孔が残っていることに注意されたい。すなわち、十分な焼鈍によっても薄膜は平衡には達しない事を示している。

熱処理の空孔減少効果を更に明確にする目的で、酸素の拡散係数の拡散焼鈍前の熱処理温度依存性を調べてみた。図6がその結果である。熱処理効果は単純ではない。すなわち、1073K の熱処理で極小をとっている。熱処理による拡散係数の減少は、熱処理により非平衡性が減じた、と考えれば説明がつく。上昇に転じた理由であるが、これは基板と薄膜間での相互拡散の影響がある、と

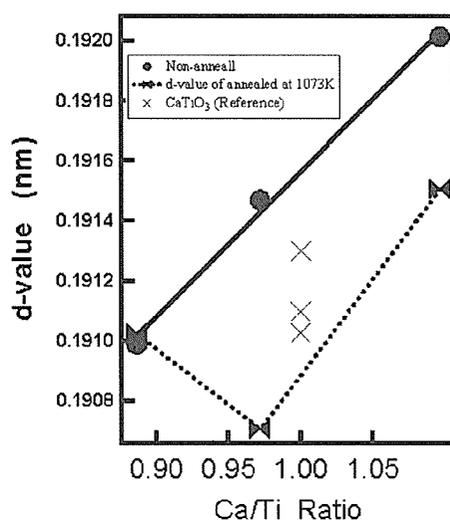
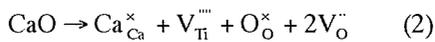


Fig.4. The d-values of (200) of calcium titanate thin films in pseudo-cubic system. Closed circle non-annealed, hollow drum symbols: annealed at 1073K, and crosses: data for CaTiO₃ in JCPDS card(42-423)14). All thin films, deposited at 873K.

考えている。この相互拡散によって結晶性が却って悪化することはx線のロッキングカーブの熱処理依存性で明らかである。この結果も図6に示した。図に見るように、ロッキングカーブの半値幅（すなわち結晶性）と拡散係数の相関は明らかであり、先に述べた相互拡散により再び酸素イオンが導入されたという考え方を支持している。

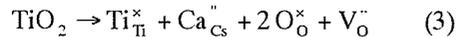
(c)非平衡酸素空孔の欠陥モデル

チタン酸カルシウム薄膜は、そもそも平衡では考えられないCa/Ti比の範囲で、一相となっている。この組成比のずれが非平衡酸素空孔の原因の一つと考えられる。カルシウムイオンがCa/Ti=1の完全結晶中に固溶した場合、格子間イオンの存在が難しいと仮定すれば、次のような欠陥式が考えられる。



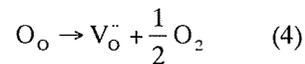
すなわち、過剰のカルシウムイオンの固溶は必ず酸素空孔の発生を伴う。これは、ペロブスカイトの平均原子価、3より小さな価数のイオンを導入した場合に相当しており、常識的な変化である。一方、チタンを過剰に固溶させると、次の欠陥

式となる。



すなわち、陽イオン位置の交換が無い限り、高価数であっても酸素空孔を発生しうる。

以上の説明では定比に近い組成では、拡散係数は低くなるはずである。事実、熱処理した試料では、この傾向にあり、組成比の非平衡性が、非平衡酸素空孔の原因となっている、と考えられる。しかしながら、無熱処理試料のCa/Ti比の増加にともなって、単純に、拡散係数が増大する傾向を説明することはできない。さらに過剰な酸素空孔は、次のような非平衡的な部分還元により生じている、と考えると説明がつく。



すなわち、高温での還元状態が低温において凍結されている、と考えられる。

上記の部分的な還元機構が働くとすると、複合酸化物以外の単純酸化物にもこの効果が現れは

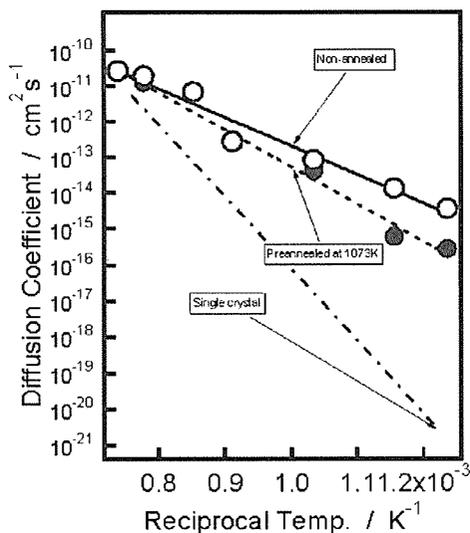


Fig.5. Arrhenius plots for various calcium titanates near stoichiometric compositions. Open circles and solid lines for non-annealed samples deposited at 73K, closed circles and dashed line for pre-annealed ones deposited at 873K, and solid line for extrapolated values for single crystal, respectively.

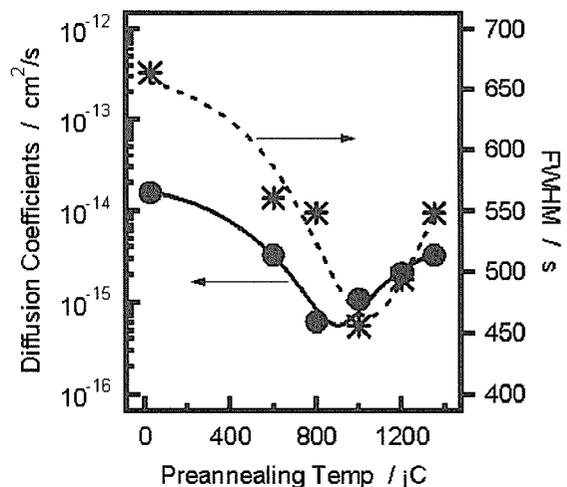


Fig.6. Diffusion coefficients and FWHM of the x-ray rocking curve vs. pre-annealing temperature. Closed circles and solid line: Diffusion coefficients, and stars and dashed line: FWHM, respectively.

ずである。この効果の有無を確かめるため、酸化亜鉛薄膜について検討した。本薄膜は、チタン酸カルシウム薄膜同様、RFスパッタリング法により作製した。この際、基板にはサファイアのc面を用いたが、チタン酸カルシウム同様、エピタキシャル的な成長モードを示した。酸素拡散実験も、チタン酸カルシウムと同様である。その結果が、図7である。図中の実線は、本報告書の無添加酸化亜鉛セラミックスの結果であり、点線はそれを低温まで外挿した値で、これについては、本章2節を参照されたい。一方、二点差線と黒丸は無処理の酸化亜鉛薄膜の酸素拡散係数を示しているが、やはり、薄膜中には多量の酸素欠陥が導入されている事を反映して大きな拡散係数となっている。この非平衡な拡散係数は、黒四角と破線で

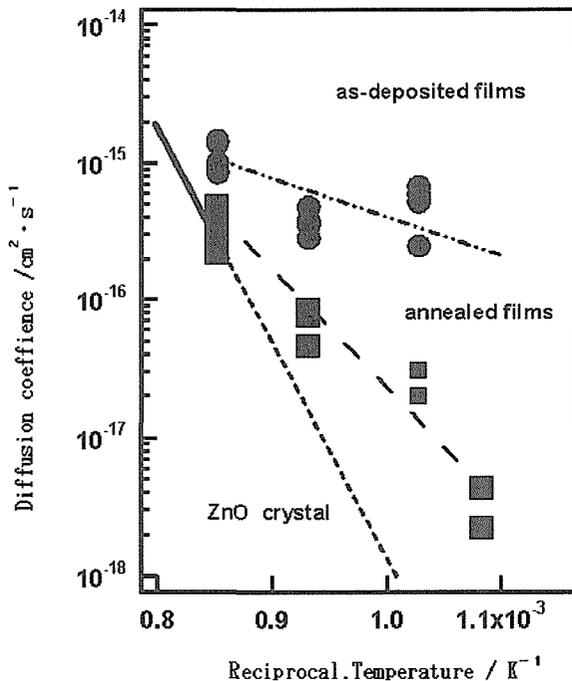


Fig.7. Diffusion coefficients in zinc oxides vs. temperature. Closed circles: diffusion coefficients in as-sputtered thin films, closed rectangulars: in annealed thin films, and solid and dashed lines: in bulk crystals, respectively.

示したように、焼鈍により、急激に、平衡的な値である点線に近い値となっている。以上のように、無処理のチタン酸カルシウム薄膜中においても、部分的な還元による非平衡酸素空孔が存在することが示された¹³。

3. 4. 3 結論

ペロブスカイトチタン酸カルシウム中の酸素拡散係数を計測した。その結果、成膜プロセス中に多量の酸素空孔が導入されることが明らかとなった。この非平衡酸素空孔は、焼鈍により減少するが、決して平衡値とはならないことが示された。また、相互拡散により結晶性の低下を招くが、これも酸素空孔導入の一因となる事が示された。非平衡酸素空孔は、組成比の非平衡的なずれと共に、部分的な還元により発生した空孔の凍結が原因となることが明らかとなった。

References

- 1) e.g., J.Daniels and K.H.Hardlt, Philips Res.Repts., 31, 516 (1976).
- 2) I.Sakaguchi, H.Haneda, A.Watanabe, S.Hishita and J.Tanaka, Nucl.Instr. and Meth. in Phys. Res., B94, 411 (1994).
- 3) R.K.Sharma, N.H.Chan, and D.M.Smyth, J.Am.Ceram.Soc., 64, 448 (1981).
- 4) Y.H.Hu, H.P.Harmer, and D.M.Smyth, J.Am.Ceram.Soc., 68, 372 (1985).
- 5) Y.H.Han, M.P.Harmer, Y.H.Hu, and D.M.Smyth, pp.73-85 in "transport in Nonstoichiometric Compounds," ed. G.Simkovich and V.S.Stubican (Plenum Press, New York, 1985).
- 6) S. S. Kim, S. Hishita, Y. M. Kang, and S. Baik, J. Appl. Phys., 78, 5604-608 (1995).
- 7) Y.Oishi and W.D.Kingery, J.Chem.Phys., 33, 905 (1960).
- 8) H.Haneda, H.Yamamura, A.Watanabe and S.Shirasaki, J.Sol.State Chem., 68 (1986) 273-84.
- 9) J.Crank, "The Mathematics of Diffusion," p.30 (Oxford Academic Press, 1955).
- 10) H.Haneda, I.Sakaguchi, S.Hishita, T.Ishigaki, and J.Tanaka, Proc. of the 6th Tohwa University International Symposium(Oct.24-27, 1996, at Fukuoka, (pp251-256, Tohwa Univ. Press 1996).
- 11) E.V.Monakhov, A.Nylandsted Larsen, Nucl. Instr. and Meth. in Phys.Res., B108, 399 (1996).
- 12) I.Sakaguchi and H.Haneda, J.Sol.State Chem., 124, 195-7 (1996).
- 13) H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Ishigaki, T. Mitsuhashi, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60, 675-81(2000).

第4章 酸化亜鉛基化合物および関連化合物の電氣的・光学的物性

4.1 はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、3.3 eVのバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体である。直接遷移であることから、バンドギャップに対応した紫外線の発光が得られること¹⁾が古くから知られていた。また、ZnOは、添加物を加えることにより、絶縁体から金属的な伝導までを実現できる材料であり、また、圧電性を有する材料であり、広く、電気・電子工学分野で利用されてきている。そこで、ZnOの光学的、電氣的性質について、欠陥と界面という視点から検討した。

窒化ガリウム(GaN)系発光ダイオード(LED)素子²⁾の実現によって、短波長の固体発光素子が注目集めている。GaNと似た性質を示すZnOは、GaN同様に短波長発光素子となる可能性が有るため、近年、その光学的特性が検討されている。特に、ZnOは、その励起子結合エネルギーが約60 meV³⁾と大きいこと、誘導放出のための励起閾値が低いこと⁴⁾、また原料が安価なこと、等の多くの優位性をもつ。また、ZnO中の欠陥による可視発光、特に緑色発光は、低い励起強度で高い発光効率を示し、真空蛍光表示管⁵⁾などに古くから利用されている。本課題においても、ZnOの発光機構、発光制御を大きな研究課題とした。

また、情報化(IT)社会においては、情報の可視化は重要であり、コンピュータ端末用ディスプレイ装置が大きな産業となってきた。また、デジタル放送やDVDなどの高画質映像メディアの発達に伴い、家庭用テレビ受像器も高解像度化、大型化、薄型化が進められている。現在、陰極線管(いわゆるブラウン管)から平面表示板(フラットパネルディスプレイ、FPD)への移行が進んでいる。FPD装置では、可視光を透過し、かつ導電性の材料、いわゆる透明電極⁶⁾が重要である。透明電極には、インジウム錫酸化物(ITO)⁷⁾が広く利用されているが、原料コストが高いこと、また、インジウムが希少元素であることから、安価で、かつ高い伝導性と透明性を持った材料の出現が望まれる。ZnOは、紫外域にバンドギャップを持ち、また、ドーピングによって電気伝導性を制御でき

るため、透明導電体としても応用される。加えて、透明導電体の技術は、ディスプレイのみならず、太陽電池の高性能化においても、必要な材料であり、IT、地球環境という重要な課題に対して欠かせない材料となっている。近年は、導線としてのパッシブな用途ではなく、トランジスタ等のアクティブな素子に透明導電体を利用しようとする動きも盛んである。透明なアクティブ素子を作製するには、キャパシタ、インダクタ、基板等の回路要素が透明であることが望まれる。本課題では、透明導電体としてのZnOに加えて、低誘電率で透明性のある基板材料の検討も実施した。

さらに、ワイドギャップ半導体としてのZnOの特徴を利用した素子として、セラミックバリスタ⁸⁾やセンサーがある。これらは、セラミック粒界に生じる界面準位を利用した素子である。原料論的には、粒界に形成される2重ショットキー障壁⁹⁾によってその機能が説明される。しかし、その化学組成と特性の関係など、不明な点が多数残されている。そこで、これらの素子の動作機構を解析し、その機能高度化を図るため、特に、ZnO単結晶の接合によるバイクリスタルバリスタ素子の再現を試みた。

References

- 1 S. Iwai and S. Namba, *Appl. Phys. Lett.*, **16** 354 (1970).
- 2 S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **34**, L1332 (1995).
- 3 D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solid*, **15** 86 (1960).
- 4 D. C. Reynolds, D. C. Looka and B. Jogaia, *Solid State Commun.*, **99** 873-875 (1996)
- 5 K. Morimoto "Phosphors for vacuum fluorescent displays and field emission displays", Chap 8, section 1 and 2, p561, in "Phosphor Handbook" (Ed. S. Shionoya and W. M. Yen, Pub. CRC press, FL, USA)
- 6 大橋 直樹, 安達 裕, 高松 敦, *セラミックス*, **37**, 672 (2002)
- 7 中島 光一, *セラミックス*, **37**, 675 (2002)
- 8 M. Matsuoka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** 736, (1971)
- 9 G. Blatter and F. Greuter, *Phys. Rev. B*, **B33** 3952 (1986)

4. 2 酸化亜鉛バイクリスタルの電気特性

4. 2. 1 酸化亜鉛バリスタ

酸化亜鉛(ZnO)バリスタ^{1,2)}は添加物を加えて焼成した ZnO 多結晶体であり、その電流-電圧(I-V)特性に強い非線形性がみられるため、サージ電圧から回路を保護するための素子として利用されている。一般に、ビスマス、あるいはプラセオジウム³⁾が粒界添加物として加えられ、さらに、遷移金属元素のコバルトやマンガンが加えられている。ZnO バリスタ素子の性能を表す指標のひとつに α 値がある。この値は、バリスタに印加する電圧をV、それによって生じる電流をIとし、Cを定数としたとき、式4.1.1で定義される。

$$I = CV^\alpha \quad (4.1.1)$$

一般的なバリスタでは、 α 値が30~50にもなる。

これまでに、酸化亜鉛バリスタに関する多くの研究がなされ、その物理的な描像は、現象論的には明らかになりつつある。すなわち、添加物を加えた結果として何らかの形で粒界に界面準位が形成され、この界面準位によって空乏層を伴った粒界障壁が形成され、これによって非線形な電流-電圧特性が発生するという機構である。少なくとも、空乏層の存在や、界面準位の寄与を否定するような研究結果は報告されておらず、粒界の基本的な電子状態は、Fig. 4.2.1の略図の様になっていると考えられる。しかし、実際に α 値が数十にも及ぶブレークダウン時の電荷輸送機構については、必ずしも定説が得られてない。すなわち、ブレークダウン近傍の高い電圧が加えられた際に、粒界を越える電流が運ばれる機構については、諸説がある。例えば、Greuterら⁴⁾は界面近傍では電子とともにZnO中の正孔が電荷輸送に大きな寄与をしているとしている。しかし、ZnOバリスタの伝導性の温度依存性の観点からは、ブレークダウン後の伝導機構は、フィールドエミッションによる、との見方も可能である。

また、ZnOバリスタでは、先に述べたビスマス、プラセオジウムという粒界添加物と、遷移金属添加物が必須と考えられている。例えば、田中等⁵⁾は、添加物の組み合わせによって、ZnOバリスタセラミックス中の個々の粒界でのI-V特性の非線形性が向上することを示している。しかし、添加する

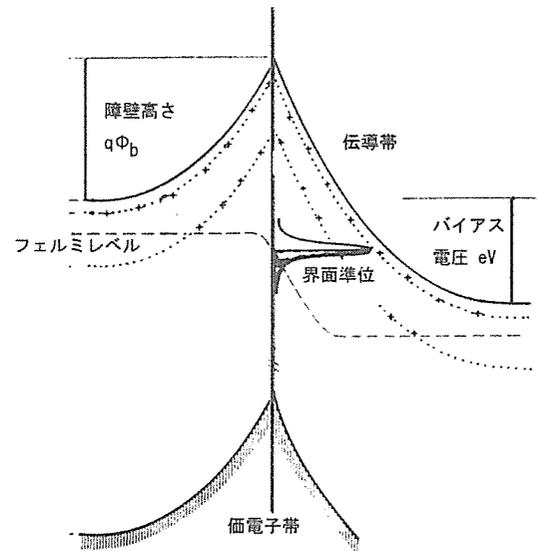


Fig. 4.2.1 A schematic illustration of the interfacial current transport in ZnO varistors.

マンガンやコバルトなどの遷移金属元素が酸化亜鉛の電子状態、特にバリスタ特性の発現に対してどのように寄与しているかについては、全く明らかになっていない。これまでも、ZnOバリスタの特性を電子論的に明らかにすることを目的として、いくつかの研究^{6,7)}がなされているが、まだ、確定的な結論を見出すには至っていない。バリスタの研究の難しさは、いわゆるバリスタ特性が焼結体でしか実現されておらず、その物理的、化学的評価に困難さがあるためである。ZnOバリスタ中の酸化亜鉛粒子は、数十ミクロン程度であり、個々の粒界を詳細に調べることは大変難しい。

一方、近年のIT化、電子化の流れによって、これまでの避雷器としての重電分野での応用に加えて、軽電、特に小型電子機器用のバリスタの需要が高まっている。例えば、15V程度の低電圧のサージを吸収するためのバリスタ素子である。ZnOバリスタでは、一般に粒界1個あたりのブレークダウン電圧は約3V⁵⁾であるため、例えば、15Vでブレークダウンするバリスタを得るには、バリスタ素子の電極間に5個の粒界が存在するセラミックスを得なければならない。そのため、シート成型技術を応用した積層型のバリスタが低電圧バリスタの主流となっている。言い換えると、単粒界のバリスタ素子が得られた場合、3Vを単位として任意のブレークダウン電圧を持つバリスタ素子を構成することが可能になる。

そこで、本研究では、バリスタ特性発現機構の解明、および、高性能、かつブレークダウン電圧が設計可能なバリスタ素子を実現するための手段として、マクロサイズの粒界を有するバイクリスタル ZnO を作製した。特に、商用の ZnO バリスタに近い高性能のバイクリスタルバリスタ素子を実現し、これを詳細に解析することで、バリスタ特性発現機構の解明が可能になると考えた。

4. 2. 2 研究手順

単粒界 ZnO の合成方法として、2つの手段を執った。ひとつは、ZnO 単結晶を高温で圧着・接合して、バイクリスタルを形成する方法である。他方は、ZnO 単結晶に ZnO 薄膜を堆積させることでホモエピタキシャル薄膜を合成する方法である。前者の場合、単結晶同志の結晶方位を変化させてねじれ粒界を形成したり、あるいは、接合界面に異相を導入して粒界相を介在させたりすることで、明瞭な粒界を持つ接合体を得ることが可能である。後者では、純粋な ZnO 単結晶上に純粋な ZnO 薄膜を堆積した場合には、理想的には粒界が形成されないため、基板となる ZnO 単結晶とその上に形成する ZnO 薄膜との間で遷移金属添加物の濃度や組成をかえることで、粒界を形成した。

バイクリスタルの作製方法は、以下の通りである。単結晶には、先の第2章で述べたフラックス育成の ZnO 多結晶や市販されている水熱合成 ZnO 単結晶を用いた。フラックス合成結晶では、育成時に、原料中にコバルト、マンガンを追加することで、遷移金属添加 ZnO 単結晶を得た。一方、水熱合成 ZnO 単結晶では、遷移金属を添加するため、遷移金属を含む焼結体と水熱合成単結晶を接触させ、熱拡散させることで予め遷移金属を水熱合成単結晶中に添加して、バイクリスタル作製に用いた。バイクリスタルは対向した ZnO 単結晶を 1000~1200℃の高温で熱処理することによって作製した。この際、一部の試料においては、酸化ビスマススを主成分とする酸化物粉末を ZnO 単結晶の間に挿んだサンドイッチ構造としてから熱処理を施した。

ホモエピタキシャル成長による粒界作製は、スパッタ法によって行った。フラックス法で成長した遷移金属を添加した ZnO 単結晶に対して、スパ

ッタ法によって、約1ミクロンの厚さの無添加 ZnO を堆積させ、これによって、遷移金属組成において界面を有する ZnO 単結晶を得た。

得られた試料の評価は、電流-電圧(I-V)特性、静電容量-電圧(C-V)測定、過渡容量測定によって電氣的に評価した。また、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、光学顕微鏡などにより、特に、接合界面部の状態について、評価した。

4. 2. 3 実験結果と考察

コバルト拡散処理、あるいは、コバルトを添加した結晶成長によって、緑色に着色した ZnO 単結晶が得られた。この着色は、コバルトの多重項遷移によるもの⁸であると同定されている。

バイクリスタル素子の写真を Fig. 4.2.2 に示す。ここでは、対向する ZnO 単結晶の間にビスマスを含む酸化物相を介在させたバイクリスタルが示されている。

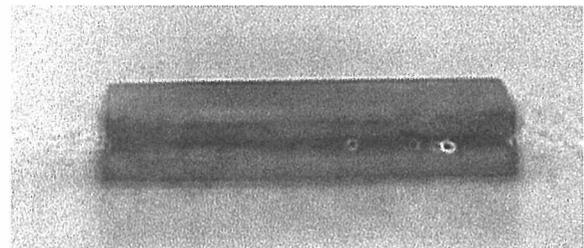


Fig. 4.2.2 Photograph of bicrystal with bismuth oxide based interfacial layer.

バイクリスタルの接着強度は、粒界相の有無、および、粒界相の材質に依存し、最も強度が高かったのは粒界相として酸化ビスマス系のガラス相を用いた場合であり、酸化ビスマス系の結晶相を粒界相とした場合、接着後のハンドリングによって剥離することがあった。粒界相を用いない試料では、接着自身の再現性が低く、熱処理後に結晶間の結合が得られないことがあった。この実験で用いたガラス相は、酸化亜鉛に対して塗れ性に優れているという特徴を持つため、これが理由となって、ガラス相を用いたバイクリスタルで、強い接着強度が得られたと考えられる。

こうして得られたバイクリスタルの I-V 特性は 4 つに大別された。ひとつは、無添加の酸化亜鉛同志を粒界相無しに接合した場合で、この場合に

は、界面の高抵抗化は認められず、ほぼ、本来の単結晶に近い電気抵抗を示した。同じく粒界相を介在させないバイクリスタルでも、遷移金属を添加した単結晶同志を接合した場合、I-V 特性において、界面抵抗の上昇と弱い非線形性の発現が認められた。しかし、いわゆる一般的な多結晶 ZnO バリスタに見られるような強い非線形性は認められなかった。界面層を含まない酸化亜鉛バイクリスタルに関しては、文献9を参照されたい。

コバルト等の遷移金属を添加せずにビスマス系粒界相を挿んで接合されたバイクリスタルでも、ビスマス層の抵抗に由来する界面抵抗の上昇が認められたが、I-V 特性の非線形性は弱かった。しかし、ビスマス系粒界相を介在させて、コバルトを添加した単結晶を接合した場合、Fig. 4.2.3 に示す強い非線形性が確認された。ブレークダウン電圧は約 3V であった。この I-V 特性から、非線形性の指標である α 値は約 25 と算出され、市販されている一般的なバリスタ素子に匹敵する非線形性が再現された。上記の結果から、I-V 特性における高い非線形性の発現には、コバルト(遷移金属)の添加と、粒界における粒界層の介在が必要条件であることが確認された。

得られた試料の C-V 測定の結果は、I-V 特性とよく対応していた。すなわち、粒界相による高抵抗化が起こったが非線形性が弱い試料では、C-V 特性はフラットであり、接合部位に空乏層が形成されておらず、単に粒界相を挿むことが、抵抗を直列接続したことと同等になっていることが示

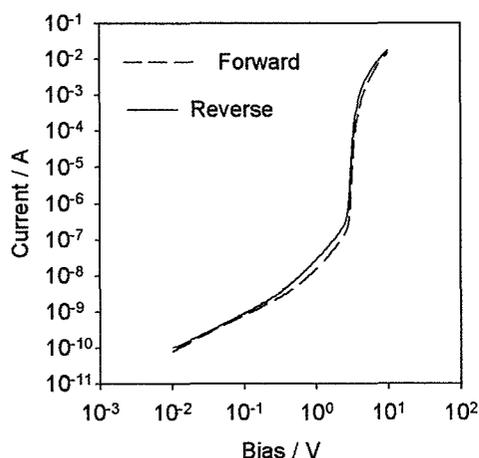


Fig. 4.2.3 Current-voltage characteristic of ZnO bicrystal doped with Co and having Bi oxide based interfacial layer.

唆された。一方、コバルトを添加した単結晶からなるバイクリスタルでは、バイアス印加によって、C-V 特性が変化する挙動が認められ、空乏層が形成されていることが示された。このことから、コバルトを添加したバイクリスタルでの非線形 I-V 特性は添加物による界面準位の形成によってもたらされていると断定された。しかし、空乏層の形成のみでは I-V 特性に強い非線形性は認められず、空乏層(粒界障壁)の形成と、粒界絶縁層の介在という2つの要件を満足した場合に於いてのみ、高い α 値が実現されることがわかった。

4. 2. 4 まとめと今後の課題

コバルト添加 ZnO 単結晶とビスマス系ガラス相の組み合わせによって、再現性よく、 $\alpha > 20$ の単粒界バリスタが合成できることを示した。この技術とマイクロファブ리케이션技術を組み合わせることによって、立ち上がり電圧 3V のマイクロチップバリスタの合成が可能になると期待している。

References

- 1 G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.* **50** 2799 (1979)
- 2 G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **50** 3414 (1979)
- 3 K. Mukae, T. Tsuda, and I. Nagasawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** 1361 (1977)
- 4 F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 111 (1990)
- 5 S. Tanaka, and K. Takahashi, *Key Engineering Materials*, **157-158**, 241 (1998)
- 6 S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Kawai, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Solid State Chem.*, **105** 36-43 (1993).
- 7 F. Oba, S. R. Nishitani, H. Adachi, I. Tanaka, M. Kohyama and S. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **63**, Article # 045410
- 8 N. Ohashi, T. Sekiguchi, H. Haneda, Y. Terada, T. Ohgaki, T. Tsurumi, J. Tanaka, O. Fukunaga, *Key Eng. Mat.*, **157** 227 (1999)
- 9 N. Ohashi, Y. Terada, T. Ohgaki, S. Tanaka, T. Tsurumi, O. Fukunaga, H. Haneda and J. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5028 (1999).

4. 3 フォルステライトセラミックスの作製

4. 3. 1 はじめに

近年、MLCCに代表されるセラミックス電子素子の分野では、サブミクロン域での構造及び、組成の制御が行われている。これらの素子の特性発現、および高機能材料の設計には、特性⇔組成⇔構造の各要因間での相関確立が重要である。複合酸化物から構成される電子セラミックスの場合、組成要因と組織・構造要因との相関は更に重要で、厳密な焼成工程制御¹⁾が行われている。特に、固相反応を伴う場合、純度・粒径・活性に対する条件は厳しく、粒径に関してはナノサイズの出発原料の合成が必要²⁾となる場合もある。

原料粉末の凝集に起因する焼結体中の気孔の発生は、微構造と特性の相関関係において大きな問題のひとつ³⁾である。一般的に、原料粉末の粒径が微細化するにしたがって、その凝集性が高まる傾向にあり、ナノ粉末を原料とする場合には、大きな問題である。したがって、原料粉末の分散・凝集状態の制御と、これを意識した焼結プロセスの検討は、電子セラミックスの機能高度化において欠かせないものとなっている。

焼結時における気孔除去方法のひとつに、真空ホットプレス等の圧力効果を利用した焼結プロセス⁴⁾がある。しかし、適正な出発原料を選択することによって気孔発生を抑制した常圧焼成が出来れば、工業的な意義は高い。本課題では、原料粉の分散性が合成プロセスと得られた焼結体の特性に与える影響を調べるためのケーススタディーとして、フォルステライトセラミックスを取り上げた。特に、フォルステライトを合成する際に用いるマグネシウム源として、2種類の水酸化マグネシウムを用い、原料粉末の分散性が、合成されたフォルステライトセラミックスの特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。フォルステライトは、 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ で示される複合酸化物であり、難焼結性素材⁵⁾とされる。一方、フォルステライトセラミックスは、準ミリ波帯以上の高周波領域において誘電損失が低い⁶⁾ことから、高周波用誘電体材料として応用される可能性がある。これまで、固相反応及び反応挙動⁷⁾、出発原料と焼結性及び誘電特性の関係⁸⁾に関する報

告は見られるが、具体的に、焼結体の緻密性と誘電損失に関してする詳細な検討を実施した例は少ない。そこで、焼結挙動の検討に際して得られた試料の誘電特性を評価し、フォルステライトセラミックスの微細構造と誘電特性の関係について、検討を行った。

4. 3. 2 原料粉体の調整

(1) 実験

フォルステライトセラミックスの合成には、シリカ源としては、非晶質シリカ（純度 99.99%；BET 比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ ；平均粒径 30nm）を用いた。マグネシア源としては、分散性の観点から2種類の水酸化マグネシウム原料を用いた。一方、水酸化マグネシウム粉体は、高分散性を特徴とする粉体（純度 99.98%；BET 比表面積 $34\text{m}^2/\text{g}$ ；平均粒径 50nm）であり、他方は、一般的に市販されている微粉末水酸化マグネシウム（純度 99.9%；BET 比表面積 $27\text{m}^2/\text{g}$ ；平均粒径 58nm）とした。2種類の水酸化マグネシウム原料について、SEM 観察、BET 比表面積測定、粉末 X 線回折による結晶子サイズの評価、水中に分散させた際の粒径評価を行い、その分散性を評価した。

また、原料粉末の分散性が原料の混合状態に及ぼす影響を見るため、湿式ボールミルによって混合した粉体原料の評価を行った。ボールミル混合は、イオン交換水を分散媒とし、ナイロンボールを用い、モル比で $\text{Mg}/\text{Si}=2$ となるように調合した原料について行った。得られたスラリーをメンブランフィルターにてろ過し、 120°C の箱型乾燥機にて 24 時間乾燥することで、混合原料粉体を得た。この混合原料粉体については、SEM 観察、粉末 X 線回折、TG-DTA、FT-IR によって、評価した。

(2) 実験結果

Fig. 4.3.1 に今回使用した出発原料のうち、高分散性水酸化マグネシウムの SEM 写真を示す。粒子径は約 30~70nm で、外観は粒状を呈していた。また、2種類の水酸化マグネシウム原料について、種々の方法で得られた粒度を比較した結果を Table 4.3.1 に示す。また、水を媒質として分散させた際の粒径分布の様子を Fig. 4.3.2 に示す。X 線

及び BET による粒径は、両試料ともほぼ同じ数値を示したが、水中における粒度では両者に約 5 倍の差が認められた。したがって、両試料とも、一

次粒径がほぼ同等であるけれども、二次粒子としての粒径では、約 1 桁異なる粒径をもつ粉体として振る舞うことが示された。

Table 4.3.1 Comparison between particle size of highly dispersed and usual $Mg(OH)_2$ powders.

		Highly dispersed	Fine
BET	(m^2/g)	34	27
D_{BET}	(μm)	0.074	0.093
D_{90}	(μm)	1.239	3.795
D_{50}	(μm)	0.357	1.514
D_{10}	(μm)	0.230	0.312
D_{90}/D_{10}	(-)	5.4	12.2
D_{XRD}	(μm)	0.050	0.058

高分散性水酸化マグネシウム原料を用いて得られた原料混合物の SEM 写真を Fig. 4.3.3 に示す。約 30nm の SiO_2 と比較的大きな粒径の水酸化マグネシウムが、良く混合され、粒子同士で接していることが確認された。以上から、分散性の高い原料を用いることで、実際に、凝集を避けた均質性の高い原料混合物が得られることが示された。

この原料混合粉に関する FT-IR 測定の結果を Fig. 4.3.4 に、また、TG-DTA の測定結果を Fig. 4.3.5 に示す。今回のナイロンボールミルによる湿式処理においては、既報のメカノケミカル反応が進行した場合に見られるとされる、1)連続的な低温域

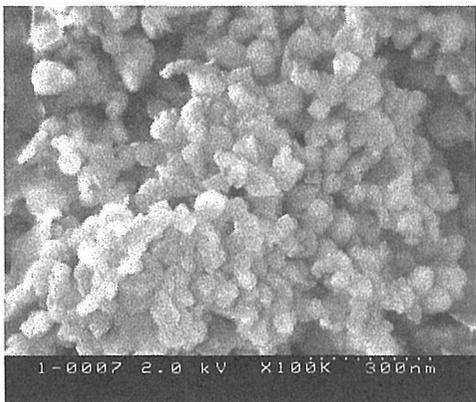


Fig. 4.3.1 SEM photograph of highly dispersed $Mg(OH)_2$

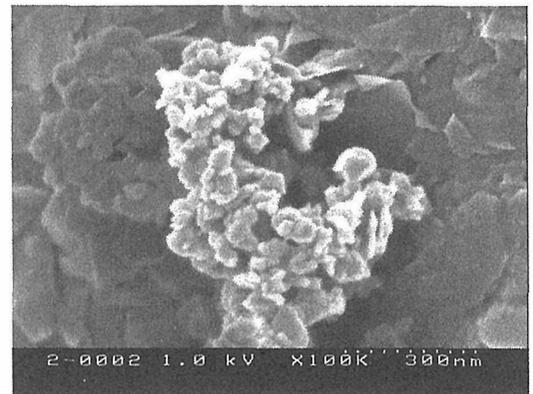


Fig. 4.3.3 SEM photograph of mixed powder from highly dispersed $Mg(OH)_2$ and 30nm SiO_2

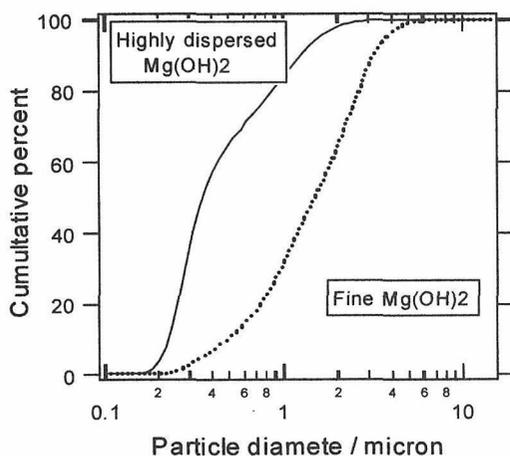


Fig. 4.3.2 Particle size distribution of highly dispersed and usual $Mg(OH)_2$ powder dispersed in water.

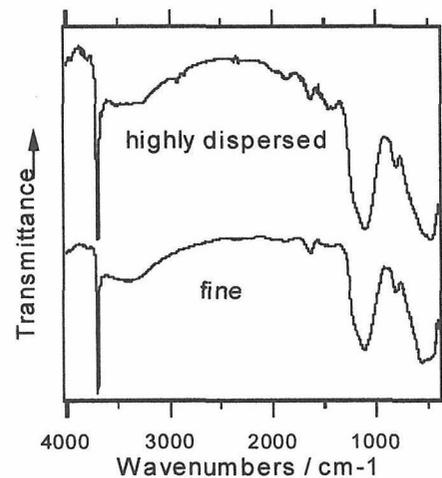


Fig.4.3.4 FT-IR spectra of mixture from highly dispersed and usual $Mg(OH)_2$

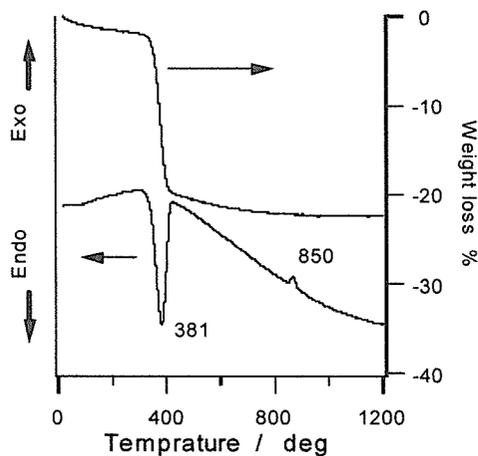


Fig. 4.3.5 TG-DTA curve of mixture powder from highly dispersed $Mg(OH)_2$ and SiO_2

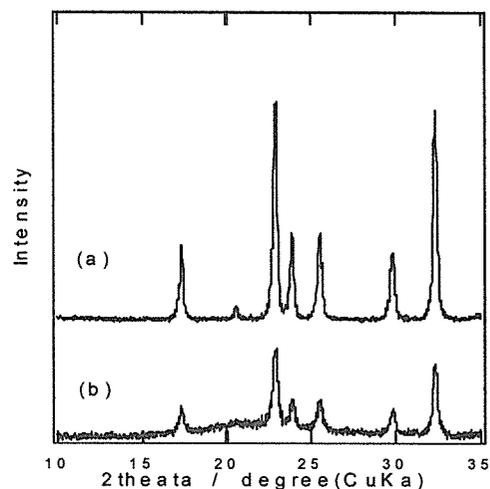


Fig. 4.3.6 XRD patterns of the powders calcined at $1000^\circ C$. Starting from (a) usual and (b) highly dispersed $Mg(OH)_2$.

での重量減少、2)急峻な水酸化マグネシウムの吸熱ピークの減少、3)IRでの $3700cm^{-1}$ 付近のOH伸縮ピークの消失、という現象⁹⁾は確認されなかった。Fig.4.3.3で示したように、高分散性の原料粉体を利用することで、非常に均質な混合状態が実現されているにもかかわらず、これまでに報じられてきたメカノケミカル効果が発現しなかった理由は、不明であるが、ボールミルの条件、ミリングの際に用いた水の純度、あるいは、原料の純度などが原因となって、既報の結果と異なる結果が得られたものと推察される。

4. 3. 3 固相反応挙動

(1) 実験

先の手順で得られた原料混合粉を、箱型電気炉にて3時間加熱して、固相反応によるフォルステライト相の生成の様子を検討した。その際、粉末線回折法によって、各熱処理温度での反応によって得られた反応生成物の相を同定した。また、TG-DTAを利用することで、電気炉を用いた実験と同様に、原料混合粉の反応の様子を検討した。

(2) 結果

固相反応によるフォルステライトの生成は、Fig. 4.3.5のDTAの発熱ピーク温度である $850^\circ C$ 以上で確認された。

Fig. 4.3.6に $1000^\circ C$ で反応させて得られた反応

物のXRDパターンを図示す。特に、高分散性水酸化マグネシウムを原料として用いた場合は、 $1000^\circ C$ の熱処理によってフォルステライト単相の状態が得られることがXRDの結果から確認された。一方、一般の特に分散性を制御していない水酸化マグネシウム原料を用いた場合は、 $1000^\circ C$ での反応の後にも、XRD測定によって、未反応 SiO_2 相が存在していることがわかった。この残存ピークは、 $1200^\circ C$ で熱処理した試料では消失した。

以上から、高分散性の原料粉体を用いることで得られた均質で凝集のない混合状態は、結果として、固相反応の促進をもたらすことが実験的に確認された。

4. 3. 4 焼結挙動

(1) 実験

先の固相反応の実験において、高分散性の粉体原料を用いた場合に、 $1000^\circ C$ の仮焼で単相のフォルステライト粉末がえら得ることがわかったため、 $1000^\circ C$ で仮焼した粉体を用いて、焼結実験を行った。

フォルステライト質の仮焼物を瑪瑙乳鉢で解砕した後に、内径13mmのタングステン製金型を使用して、30MPaで仮成型を行い、さらに、200MPaで静水圧成型を行うことで、成型体を得た。この成型体は、雰囲気調整炉を使用して、減圧下にて $1150^\circ C \sim 1700^\circ C$ で10時間保持して焼成した。焼

成に際し、昇温速度は 300°C/h とし、また、炉内の真空度は保持温度において 10^{-3} Pa 以下であった

得られた焼結体は、アルキメデス法による嵩密度測定、破断面及びサーマルエッチした研磨面の SEM 観察、透光性が見られる試料に関する波長範囲 200nm~900nm における全透過率測定によって評価した。また、焼結挙動を詳細に検討するため、1000°C で仮焼したフォルステライト粉末をそれぞれ成型して、TMA による収縮挙動測定を実施した。

上記に加えて、仮焼粉の組成が量論比から逸脱した際の焼結挙動についても検討した。この非化学量論組成の試料については、焼成過程における気化蒸発量、および、焼成後の相対密度について、評価した。

(2) 結果

密度測定の結果と、成型体の嵩密度から計算した相対密度の推移を Fig. 4.3.7 に示す。この結果から、高分散性及び微粉原料の緻密化挙動が明らかに異なることがわかった。高分散性水酸化マグネシウムを原料とした試料では、1100°C から緻密化が始まり、最終的な相対密度は 99.3% に到達した。一方、通常の水酸化マグネシウム粉末を原料とした試料では、緻密化は 1180°C から始まり、相対密

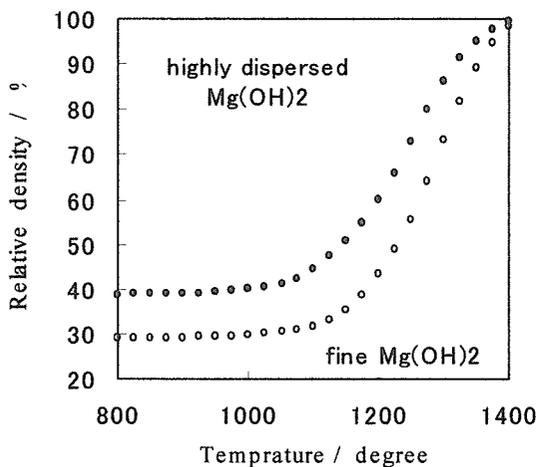


Fig. 4.3.7 Relative density of the sintered bodies as a functional of sintering temperature.

度は 98.8% であった。この通常原料を用いた試料の緻密化開始温度は、同試料における固相反応完了温度とほぼ一致した。焼結過程における後期焼結過程への移行は、通常原料から出発した試料の場合は 1400°C 近辺で始まるのに対し、高分散性原料は 1250°C と比較的低温から開始することがわかった。

一般的に酸化物の焼結は、出発母塩の種類と調整条件に強く影響を受け、易焼結性を求めるには微細原料が必要¹⁰⁾とされる。しかし、微細な粒子ほど凝集性は高まり、成型時や初期焼結時に気孔が含まれる可能性が高い。ソフトな集合体の凝集体 (agglomerate) では、混合時での分散が可能となるが、反応を伴った凝集体 (aggregate) の解砕は困難を極める。今回の高分散性原料の場合、微細で、且つ、形状が粒状で球形に近いことが成型時の充填性を高め、粒子間の接触点数の増加と拡散距離の短縮が図れたことが、焼結性に寄与したと考える。対して充填性に劣る場合は、成型体内部の密度の偏在から収縮速度の不均一を招き、緻密化障害が起きる。又、成型密度を高める目的で仮焼温度を高めると、表面活性の消失、1 次及び 2 次粒子単位での粒成長を促進し、ネック由来の気孔が新たに生成し、同様に緻密化障害が想定される。従って、固相反応に好適な粉末は、一次粒

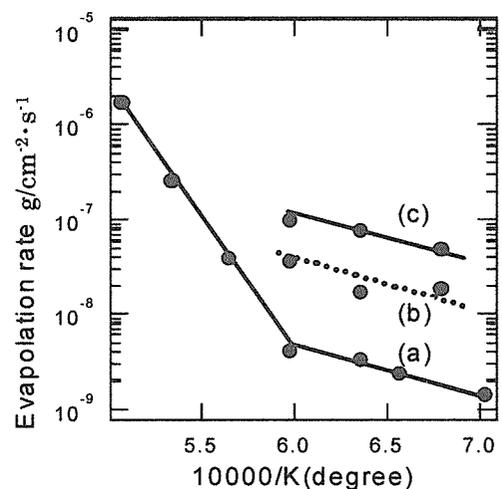


Fig.4.3.8 Evaporation rate as a functional of reciprocal temperature. (a)non-stoichiometry under vacuum,, (b)stoichiometry at ordinary pressure, and (c)stoichiometry under vacuum.

子が細かく、形状は球状に近く、サブミクロン領域での分散性に優れ、反応性が均質なものが重要と言える。本研究で、高分散性のマグネシア源を用いたことで、高密度の焼結体が比較的低温で得られたことの原因は、均質な混合状態の実現によって、焼結進行にとって望ましい状態の、すなわち、均質で異相を含まない仮焼粉が得られたことによるものと、考えられる。

焼成時の加熱減量の挙動についての実験結果を Fig. 4.3.8 に示す。加熱温度に比例して蒸発速度は上昇し、1400°C を超えて急激に蒸発速度は増加した。又、フォルステライトの Mg/Si モル比は蒸発速度に影響し、非量論組成とすることで蒸発速度の抑制が図れることが示された。

非化学量論組成の試料について、その焼成時の加熱減量について検討した結果、量論比の組成を出発組成とした場合に比べて、非化学量論組成の試料の出発原料を用いた方が加熱減量を低減できることが明らかとなった。非量論組成の出発原料を使用した際の 1150~1700°C における焼成温度と得られた焼結体の密度との関係を Fig. 4.3.9 に示す。1200°C~1500°C の範囲で、相対密度 99% 以上を示した。また、1200°C~1500°C の範囲で焼成した試料は透光性を示した。得られた焼結体の写真を Fig. 4.3.10 に示す。さらに、Fig. 4.3.11 に 1300°C で焼成した試料の全透過率の測定結果を示す。このように、高分散性の原料を用い、かつ、焼成時の気化蒸発量についての考慮を加えることによって、透光性をもった焼結体を得ることに成功した。

4. 3. 5 誘電的性質

(1) 実験

先の焼結実験においてえられたフォルステライト質焼結体について、誘電率及び誘電損失を測定した。平行平板型の円柱状に成型した試料に対して、ネットワークアナライザ(HP-8722C)を用いて、両端短絡法 TE011 モードでの計測を実施し、その結果から、試料の誘電率、および誘電損失の値を算出した。

(2) 結果

得られた誘電特性のうち、誘電損失 ($\tan \delta$) の

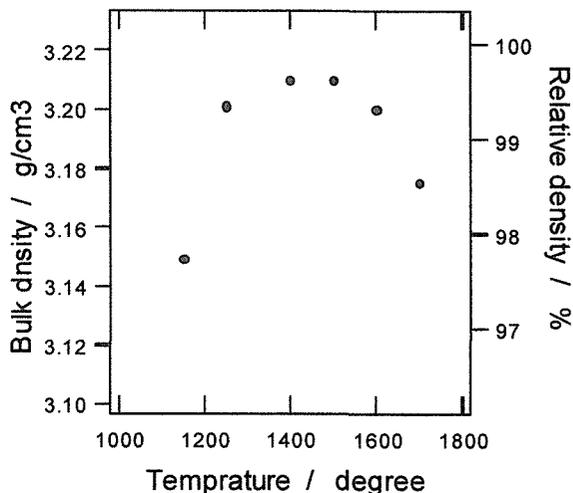


Fig.4.3.9 Relationship bulk density and sintering temperature for the sample with non-stoichiometric composition.

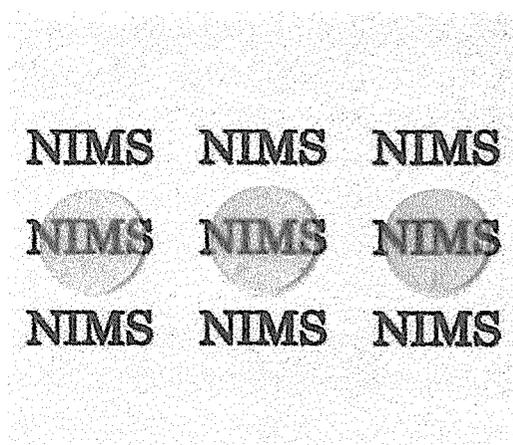


Fig. 4.3.10 Photograph of sintered samples.

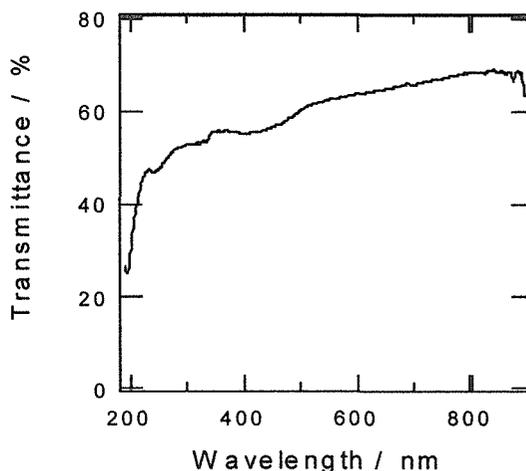


Fig. 4.3.11 Optical transmittance spectra of 0.4mm thick sample sintered at 1300°C

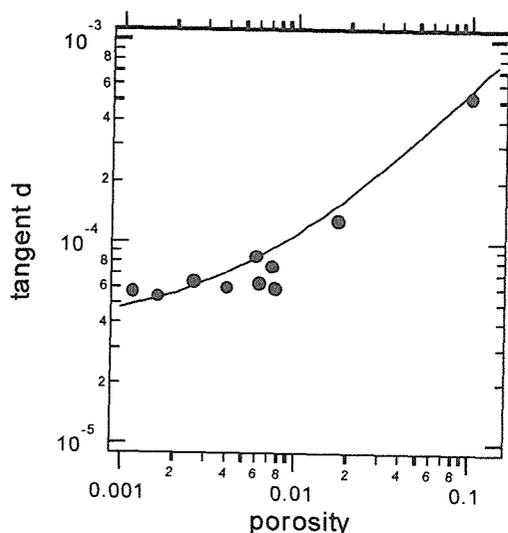


Fig. 4.3.12 Relation between porosity and dielectric loss of the sintered samples.

値と、焼結体の気孔率の関係を Fig. 4.3.12 に示す。この図からわかるように、気孔率の増加に伴って、誘電損失が増加してゆく様子がわかる。この気孔率の増加は、すなわち、表面積の増加を意味しており、表面吸着物等の影響によって、気孔率の高い試料では、誘電損失が増加する傾向が認められたと推察される。

フォルステライトは難焼結性複合酸化物であるが、高周波領域での誘電損失が低いという特徴を有することから、その低損失基板としての用途が期待されている。今後、準ミリ波帯以上で、このフォルステライトの有用な機能を発現させるには、化学的不純物やガラス相の低減に加え、伝送損失を高める気孔の低減が必要と考えられている。本研究で得られた気孔率と誘電損失の関係は、特に、製造履歴等で焼結体内部に内包された気孔や表面に形成された気孔が誘電損失の大きな原因となっていることを示唆している。本研究で得られた結果を糸口として、焼成プロセスでの蒸発、あるいは、原料粉体の混合状態を制御することによって、低誘電損失という特徴を高めたフォルステライト質のセラミックスの合成が可能になると期待される。

4. 3. 6 本研究のまとめ

以上から、典型的な難焼結性の物質とされるフォルステライトの焼成による高密度化、および、低誘電損失材料としての応用に関し、以下の知見を得た。

- (1) 焼結性を目的に微細な粒径が求めるが、一次粒子サイズよりも、サブミクロンサイズでの分散性が重要であることが示された。
- (2) 適切な原料を選択して、減圧下で焼成することで、焼結助剤やホットプレスを使用せずとも、透光性多結晶フォルステライトの合成が可能となる。
- (3) フォルステライト焼結体で、 $\tan \delta < 1E-04$ での誘電損失低減を検討する場合、焼結体に含まれる気孔は重要な因子となる。また、含有する気孔に吸着される水分で上昇する誘電損失の増加は無視出来ず、緻密性を高めることが重要である。

References

- 1) Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi, H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*, **33** 5393-5396 (1994)
- 2) O. Vasylykiv, Y. Sakka, *Scripta mater*, **44** 2219-2223 (2001)
- 3) Y. Jorand, M. Taha, J. M. Missiaen, L. Motanaro, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 469-477 (1995).
- 4) J. Echeberria, J. Tarazona, J. Y. He, T. Butler, F. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 1801-1809 (2002)
- 5) T. Shiono, R. Sato, H. Shiomi, T. Minagi, T. Nishida, *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **48** 554-558 (1999)
- 6) H. Sugiura, T. Fukui, Y. Higashida, T. Tunooka, K. Ito, K. Yasui, K. Hattori, *Technical Report of IEICE CPM* 92-113 (1992)
- 7) R. Hayumi, *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **75** 342-347 (1967)
- 8) T. Tunooka, Y. Higashida, H. Ogawa, H. Sugiura, K. Yasui, M. Tanaka, K. Hattori, *Technical Report of IEICE CPM* 92-112 (1992)
- 9) J. Liao, M. Senna, *Thermochimica Acta*, **197** 295-305 (1992)
- 10) S. Matstuda, T. Ikegami, H. Kohama, *Gypsum & Lime*, **202** 142-151 (1986)

4. 4 ドープした ZnO 薄膜の構造と物性

4. 4. 1 はじめに

近年、フラットパネルディスプレイへの透明導電体としての応用や、LED 素子の開発、地球環境問題や、エネルギー問題など、酸化亜鉛(ZnO)を取り巻く産業構造が大きく変化してきた。従来は、バリスタなど重電応用部品としての色合いが濃かった ZnO であるが、いわゆる光エレクトロニクス用半導体として取り扱われるようになってきている。特に、透明であること、導電性を制御しうることから、透明な薄膜電子デバイスへの応用が期待されている。この状況にあつて、最も重要な問題は、ZnO へのドーピングと欠陥制御である。

ZnO の物理は、1960 年代から、70 年代にかけて活発に研究され、多くの成果があげられている [1]。先に記した ZnO バリスタも 70 年代にその特性が発見され、既に 20 年以上の歴史をもっている。しかし、欠陥やドーパントの状態がわかることと、それが制御できることは別の次元の問題であり、ZnO に求められることは、ドーピングを制御して、高い機能を引き出すことである。

そこで、本課題では、1) 高い結晶性を有する ZnO 薄膜を合成すること、2) 高い結晶性を損なわずに必要な機能を付与できるだけのドーピングを施すこと、という 2 つの課題を解決するための研究・開発を進めてきた。その一部は、第 2 章において述べた。ここでは、それらのうち、高濃度ドープ薄膜の構造と物性について論じる。

4. 4. 2 自己バッファ層(SBL)による配向制御

ZnO を透明電子素子として利用する上では、高い伝導度と透明性が必須要件である。また、工業的な量産を考慮した場合、設備コストや大型基板への対応という観点から、PLD 法や MBE 法に比べて、CVD 法やスパッタ法が有利と考えられる。そこで、本課題では、高レベルのドーピングによって高い導電性を付与した ZnO 薄膜をスパッタ法で合成することを試みた。また、この検討を進める上で、第 2 章で紹介したホモロガス系化合物²⁾、および、変調ドープ構造³⁾を意識し、インジウム(In)の高濃度ドープによって層状の結晶構造を持つホモロガス構造化合物($\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$)薄膜を合

成し、この 2 次元的な結晶構造中に 2 次元電子ガスの状態を誘起させることによって、変調ドープと同様の移動度向上の効果を期待した。ホモロガス化合物、および、変調ドープ構造については第 2 章の記述を参照されたい。

製膜に際し、基板はサファイヤ基板を用いた。高品質の ZnO 薄膜を得るためには、高品質の ZnO 単結晶基板を用いたホモエピタキシャル成長が望まれる。しかし、現時点では、大型の ZnO 単結晶の育成は、完全には商業化されておらず、大口径の ZnO 単結晶ウエファーを入手することは、必ずしも簡単ではない。そのため、ヘテロエピタキシャル成長に頼らざるを得ない。ZnO との格子整合性に優れ、かつ、ZnO と化学反応しにくい基板材料は、必ずしも豊富ではない。例えば、SCAM 単結晶が ZnO に対して高い格子整合性を持ち、高品質 ZnO 薄膜の合成に適していることが示されている⁴⁾が、こうした結晶の入手は容易でない。本研究では、容易に入手可能なサファイヤ単結晶基板を用いた高品質 ZnO 薄膜の合成を目指した。ZnO の(0001)面とサファイヤの(0001)面で接合した場合には、13%の格子不整合が生じる。そのため、自己バッファ層(SBL)技術によって、格子不整合基板への良質 ZnO 結晶の析出、という課題の解決を目指した。SBL とは、成膜しようとする薄膜と同組成の薄膜を基板上に SBL として堆積した後に、さらに、目的の薄膜を堆積させることで、高品質の膜を得ようとする手法である。以下に、その概要を示すが、その詳細は、既報の文献 5、および、6 を参照されたい。

試料は、r. f. (13.5 MHz)マグネトロンスパッタを用いて合成した。ターゲットには、無添加、あるいは、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成のセラミックスを使用し、基板には、サファイヤ(0001)を利用した。スパッタガスには、純 Ar ガス、ないし、 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 50/50$ の混合ガスを用いた。製膜時の真空度は 1-6 Pa とした。投入 r. f. 電力は、50~200 W とした。基板温度は 400°C とした。

SBL の効果について検討するため、成膜課程を 2 段階に分け、初期の SBL 形成過程と、後期の薄膜形成過程として行った。すなわち、前期課程は、基板上に 10nm 程の ZnO 薄膜(無添加、アルミ添加、あるいは、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成)を堆積させるブ

ロセスであり、その後、約15分間ほどの製膜休止時間をおいた後に、後期の $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜の堆積を開始した。この製膜休止の時間中、基板温度は、製膜温度に保持した。また、比較参照のため、成膜途中における15分間の休止時間をおかずに連続して成膜する方法も行った。得られた薄膜に対し、酸素、あるいはアルゴン(Ar)ガス中において $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ で、3-12時間の熱処理を施した。

薄膜の評価は、X線回折、および、透過電子顕微鏡によって、結晶性、配向性を評価した。

薄膜のX線回折測定の結果、Fig. 4.4.1に示すように、成膜直後の薄膜では、SBLの有無や、添加物の有無に関わらず、ZnOの001回折線に相当する回折線のみがみられ、ZnO、あるいは、その固溶体がc軸配向した様子を示唆した。回折線のピーク位置は、スパッタ条件や、熱処理条件によって変化した。特に、薄膜堆積後の熱処理を施した際には、ホモガス層の形成を示す超格子ピークが認められた。この超格子ピークは、SBLを形成した試料で、より明瞭に観察された。また、熱処理後も超格子回折ピークの出現が認められない試料も見られたが、そうした試料でも、回折ピーク的位置は、ホモガス構造に対応するものであった。すなわち、作製条件によってホモガス化合物の結晶性の良否に差はあるものの、基本的には、熱処理によって基本的にホモガス構造が出現することが確認できた。

さて、ここで、ホモガス相の結晶性を支配する因子について検討する。まず、Fig. 4.4.2に得られた $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成の薄膜のX線極点図形を示す。SBLを用いない薄膜では、配向性が低く、特

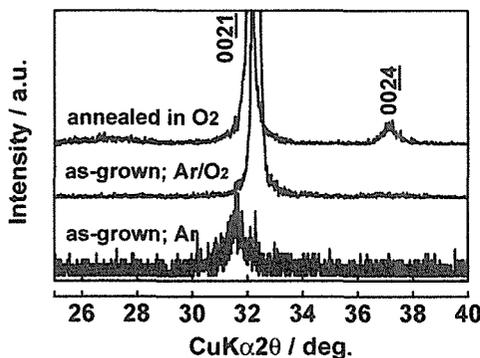


Fig. 4.4.1 Conventional θ - 2θ mode X-ray diffraction patterns of the films.

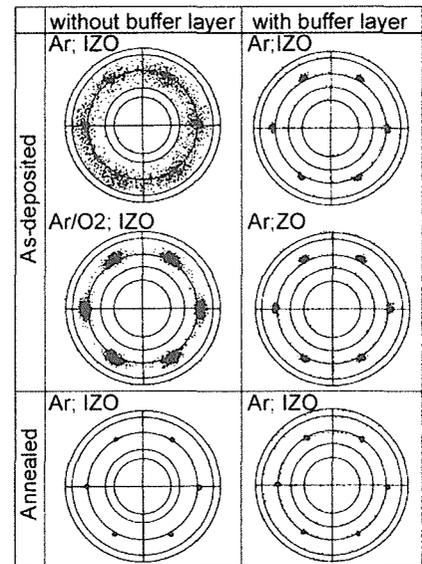


Fig. 4.4.2 X-ray diffraction pole-figure pattern of the films.

に、酸素を供給しない場合、著しく配向性が劣化した。この配向性劣化は、高濃度にInが添加されたことが原因であり、同条件で、純粋なZnOを堆積した場合には、高い配向性が確認されている。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成、あるいは、ZnO組成の10nm厚のSBLを堆積した後に、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成の薄膜を堆積した場合、As-depo.でも高い配向性が得られた。As-depo.の薄膜は、平均構造としてウルツ鉱型ZnO固溶体と同定されており、高濃度のInが加えられ、かつ、SBLを用いない場合、配向性が乱れやすくなると考えられる。熱処理後では、配向性という観点では、SBLの有無による極端な差異は認められなかった。

SBLを用いていない薄膜の透過電子顕微鏡写真をFig. 4.4.3に示す。as-depo.の状態では層状構造は形成されず、アニール後には不均質な層状構造の形成が認められた。これに対して、Fig. 4.4.4に見られる様に、SBLを用いた薄膜では、整然とした超格子構造の形成が認められた。先の極点図形では、SBLの有無に関わらずアニール後には、高い配向性が認められたが、超格子構造の完全性という視点からは、SBLの有無がアニール処理後であっても、大きな意味を持つことがわかった。ここで、Fig. 4.4.4では、当初に堆積させたSBLに相当する部分を'SBL'として表記している。このSBL部分では、その上に堆積した薄膜に比べて、積層周期が短くなっていた。したがって、SBL部分が自己組織的に組成を変化させて、歪み緩和

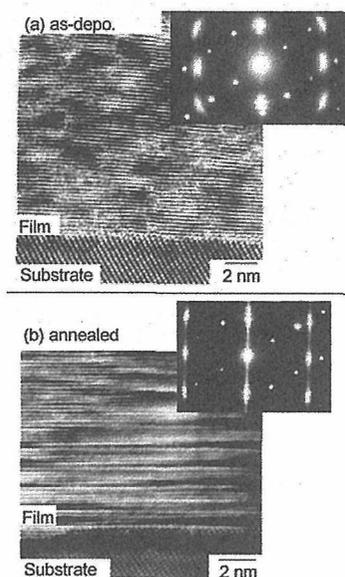


Fig. 4.4.4 TEM image and electron diffraction pattern for the film grown without buffer layer.

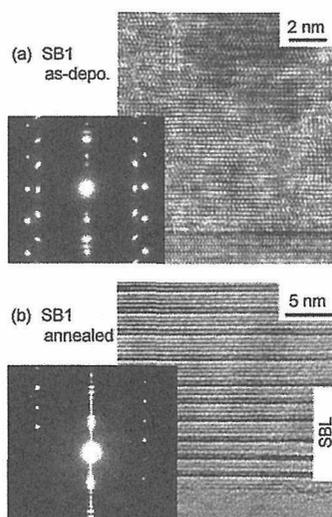


Fig. 4.4.4 TEM image and electron diffraction pattern for the film grown with buffer layer.

に寄与したと推察される。

これまでに述べてきた、SBLの効果を模式的に示した図が、Fig. 4.4.5である。SBLとして機能する約10nmの初期堆積層を形成した後に、製膜を休止し、かつ、基板温度を製膜温度に保持しておく(in-situ annealing)ことによって、初期堆積層中の粒子の配列、あるいは、原子配列が緩和し、これによって、格子定数不整合が原因となって蓄積される内部歪みが解消されていると考えられる。したがって、in-situ処理後の薄膜は、構造緩和されたSBLの上に、あたかも、ホモエピタキシャル成

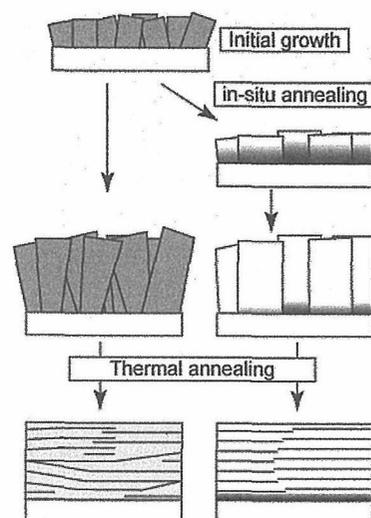


Fig. 4.4.5 Illustration for the mechanism of the improvements in film quality by applying self-buffer-layer technique.

長の様にして、成長していると考えられる。このin-situ処理をせずに製膜を続けた場合、歪みが原因となった配向性の乱れが最期まで解消されず、配向性劣化の原因となると考えられる。

注目すべき点は、SBLとその後の本格的な薄膜堆積の間で、基板温度、堆積速度などに全くの変更がない、という点である。一般に、格子不整合基板に薄膜を堆積させる場合のバッファ層には、低温で形成した結晶性の低い薄膜が適しているとして認識されるケース⁷⁾が多い。しかし、本課題で効果を発揮したSBLは、製膜条件を全く変えることなく、単に、製膜をいったん休止するという効果のみで配向性の劇的な改善をもたらした。したがって、本課題で確認されたSBLを用いた配向性改善の本質は、低結晶性の下地層の析出ではなく、製膜初期段階において、熱処理の効果によって十分な歪み・内部応力の緩和を誘起し、SBL自身の結晶性を高めることが特徴と理解できる。

4.4.3 高濃度In添加ZnOの物性

ここでは、先に紹介した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 組成薄膜、および、MBE法で合成された高濃度にアルミを添加したZnO薄膜の電気特性について述べる。先に得られた薄膜の室温におけるHall測定の結果をFig. 4.4.6に示す。As-depo.の $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜は、先に述べたとおり、Inを高濃度に添加したZnO薄

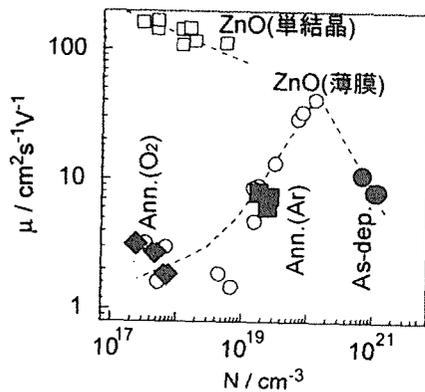
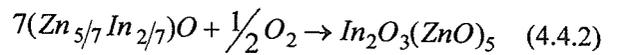
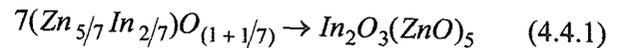


Fig. 4.4.6 Relation between carrier concentration and mobility of pure ZnO film (open circle), bulk single crystal ZnO(square) and $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ films.

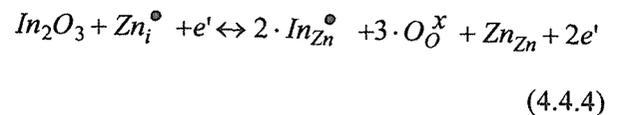
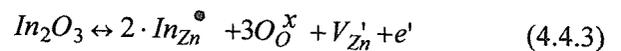
膜の状態であることに対応して、極めて高いキャリアー濃度を示した。一方、Ar 中、酸素中でアニールした場合、その酸素分圧に応じて、キャリアー濃度が減少し、移動度もあわせて減少した。このアニールした薄膜の移動度とキャリアー濃度の関係は、純粋な ZnO 薄膜(製膜条件は、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ 薄膜と同じ)と同様であった。この移動度とキャリアー濃度の関係は、粒界に存在する界面障壁を仮定することで説明できる。粒界における界面単位密度を一定とすると、キャリアー濃度の減少により界面障壁の高さが高まり、キャリアー濃度が低いほど、界面散乱の効果を受けやすくなるため⁸⁾、と考えられる。

アニールによるキャリアー濃度の減少は、ホモロガス相の形成によっている。as-depo.ではウルツ鉱型固溶体中では、単に亜鉛位置を置換していた In (In_{Zn}) がホモロガス相中で、 $[\text{InO}_2]$ 層を形成するため、In がドナーとしての役割を果たさなくなったことによっている。Ar 中のアニールであっても、ホモロガス相が形成されているため、Ar 中アニールと、酸素中アニールの差異は、結晶相が異なることによるのではなく、欠陥量が異なることに起因すると考えられる。Fig. 4.4.3 および、Fig. 4.4.4 の薄膜は、アニール後も、電子顕微鏡で見る限り結晶性に差異が認められているが、キャリアー濃度でみた場合には、大きな差異は認められなかった。すなわち、キャリアーを発生させる欠陥は、積層欠陥のような欠陥種ではなく、非化学量論性に起因していると考えられる。

興味深い点は、アニールによる $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ ホモロガス相の形成過程である。ウルツ鉱型の固溶体から、ホモロガス相が形成される場合、



という2つの可能性が考えられる。Ar 雰囲気中でのアニールで、ウルツ鉱型→ホモロガス相の変化が起こったことは、酸素の供給なしに、反応がおこることを意味しており、式 4.4.2 よりも、式 4.4.1 の記述が実体に即していることとなる。したがって、as-depo.膜とアニール後の膜のキャリアー濃度の違いは、式 4.4.3 と 4.4.4 で記述されるものと推察される。



Ar アニールによる残留キャリアーは、上の式では、格子間亜鉛(Zn_i)によると見ることができる。酸素中アニールによって、この Zn_i 濃度が減少したと理解できる。

当初の目的のひとつであるホモロガス相の合成という目的は、SBLを導入するという方法で解決され、高品質のホモロガス相薄膜が合成できた。しかし、変調ドーパの実現という意味においては、キャリアー濃度の制御が実現できず、変調ドーパ効果を顕わに観測するには至らなかった。変調ドーパ構造は、完全性の高いキャリアー輸送層と高濃度ドーパされたキャリアー注入層の積層であることが必要である。今回得られた結果では、ホモロガス相の結晶性を高めるためには、酸素中の熱処理が望ましく、また、それを施すことで、残留キャリアー濃度は、極端に低下する。したがって、少なくとも、ドナーを形成させるための元素をホモロガス相中に導入する必要があると考えられる。

4. 4. 4 高濃度アルミ添加 ZnO の物性

アルミ(Al)は In と同様、ZnO 中に浅いドナーを形成するドーパントとして知られる。ここでは、

MBE 法⁹⁾によって得られた高濃度に Al を添加した ZnO 薄膜¹⁰⁾の物性を述べる。

薄膜のキャリアー濃度の温度依存性を Fig. 4.4.7 に示す。ここでは、同条件で作製した無添加の ZnO 薄膜のデータもあわせて示している。Al 添加によってキャリアー濃度の温度依存性が消失し、金属的な性質を持っていることがわかる。この薄膜の発光スペクトルを Fig. 4.4.8 に示す。この図か

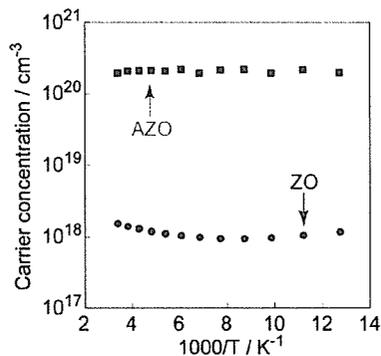


Fig. 4.4.7 Temperature dependence of carrier concentration of pure (ZO) and Al-doped (AZO) ZnO.

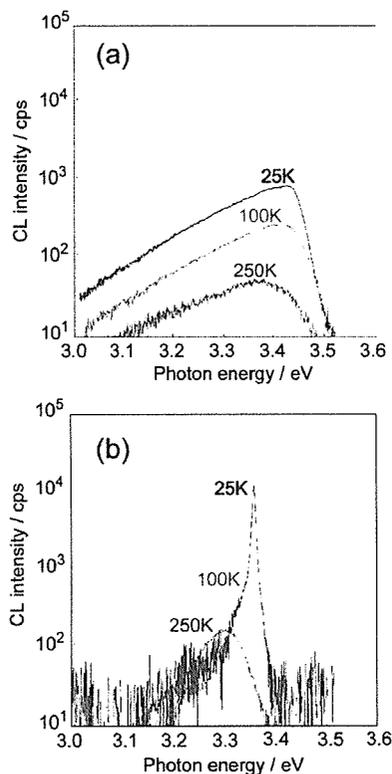


Fig. 4.4.8 Temperature dependence of band-edge luminescence of (a) Al-doped and (b) undoped ZnO.

ら、Al 添加によって、バンド端の発光の様子が大きく変化したことがわかる。この変化は、光吸収スペクトル、光反射スペクトルなどの検討から、この発光スペクトルの変化は、高濃度ドーピングによって、ドナーから供給された電子が、伝導帯下端部を埋め尽くしたことによって、ZnO があたかも金属として振る舞うようになったことを示している。すなわち、半導体特有の励起子が寄与した物性が失われている。

このように、高濃度のドーピングによって、金属的な物性を発現させることが可能であり、ドーピングレベルを調整することによって、単に、伝導性を制御するという以外に、励起子が関与した光物性を変化させることが可能であることがわかった。光物性の詳細は、4.5 節において、詳説する。

References

- 1 Current Topics in Materials Science, Vol. 7, Ed. E. Kaldis, Pub., North-Holland Publishing Company, Holland, 1981.
- 2 N. Kimizuka, M. Isobe, and M. Nakamura, *J. Solid State Chem.* **116**, 170 (1995).
- 3 R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 665 (1978).
- 4 A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, T. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2635 (1999).
- 5 N. Ohashi, T. Ogino, I. Sakaguchi, S. Hishita, M. Komatsu, T. Takenaka, H. Haneda, *J. Cryst. Growth* **237-239** 558-563 (2002)
- 6 N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, Y. Adachi, H. Hareda, and T. Ogino, *J. Appl. Phys.*, **92** 2378 (2002)
- 7 K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 250 (2001).
- 8 T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, and T. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3682 (1999).
- 9 T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, and T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1961 (2003)
- 10 T. Ohgaki, Y. Kawamura, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda and T. Tsurumi, Accepted for publication in the Proceedings of 2002 MRS fall meeting.

4. 5 ドープした酸化亜鉛の発光特性

4. 5. 1 はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は、室温で、約3.3 eVのバンドギャップ¹⁾をもつ直接遷移型半導体であり、その紫外発光をレーザー素子等に応用するための研究と開発^{2,3,4)}が進められている。一方、4. 1節で述べたように、欠陥が関与した発光のうち、緑色発光については、真空蛍光表示管等に広く利用されている。しかし、酸化亜鉛の発光の起源には多くの不明な点が残されており、また、発光スペクトルの制御技術はまだ完成していない。

古くから議論がなされてきた緑色の発光についてもその起源は明かではない。近年、緑色発光には、2種類の機構が存在し、一方はZn位置を置換している2価の銅イオン($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$)によるもの⁵⁾であり、他方は、それ以外の欠陥によるものであること、特に後者が商用蛍光体に利用されている緑色発光である、というコンセンサスを得た。しかし、その商用利用されている緑色発光の機構には、諸説があり、議論は収束していない。

また、ZnOの発光特性の理解は、単に、蛍光体や発光素子の開発にとどまらず、ZnOの電子状態の理解という、広い意味において重要な研究課題である。例えば、界面の電子状態が特性を支配するZnOバリスタ(4. 2節を参照)では、粒界に特有の欠陥発光⁶⁾が観測されている。欠陥発光スペクトルの同定が完成すると、発光スペクトルを足がかりにした、欠陥の評価が可能となる。したがって、ZnOセラミックス、薄膜の特性と欠陥の関係を明らかにし、その機能を高めてゆく上でも、ZnOの欠陥発光機構の解明は、極めて重要である。

本課題では、ZnO中の欠陥の状態を明らかにすること、また、ZnO中の欠陥の状態を制御するための技術を見出すことによるZnOの伝導性と発光特性の制御を目的として、ドーピングを施したZnOについて、その発光特性を詳細に調べた。

4. 5. 2 水素ドーピングした酸化亜鉛

ZnOに水素を添加することによって、その欠陥を不活性化し、欠陥によるキャリアの再結合確率を低減させることが可能であり、結果として、紫外線発光効率の向上をもたらすこと⁷⁾が知られ

ている。また、バンド計算による検討⁸⁾から、特に、ドナーとなる金属元素を添加していないZnO中に存在している残留キャリアが、不純物水素が原因となって生じていることが示唆された。そこで、本課題では、種々の酸化亜鉛試料に対して、水素ドーピングを施し、水素と欠陥との相互作用を足がかりとして、ZnO中の欠陥の状態、および、ZnO中の欠陥が発光やキャリアの再結合に与える影響を明らかにすることを目指した。

ZnOへの水素ドーピングには、水素プラズマを用いた。高圧誘導結合プラズマ(ICP)法を利用した。特に、プラズマ処理が試料に与える影響を低減するため、パルス変調したICPを用いた。パルス変調ICPは、ICPを発生させるために導入する高周波電磁場の投入電力をミリ秒の単位で間欠的に変化させ、これによってプラズマの温度と密度を制御する技術である。パルス変調プラズマの発生技術、あるいは、その意義についての詳細は、文献9、10、および、11を参照されたい。また、本稿で紹介する実験における水素ドーピング方法の詳細は、文献12を参照されたい。

水素ドーピング後の試料中の水素濃度は、2次イオン量分析計(SIMS)によって定量した。定量分析にあたっては、測定の精度を上げるため、水素ガス($^1\text{H}_2$)の代わりに重水素ガス($^2\text{D}_2$)を用いてプラズマ処理した試料を用意し、定量分析を実施した。また、 ^2D をイオン注入した試料を用意し、この試料を用いて、SIMS装置の感度校正を行った。水素ドーピングが発光特性に及ぼす影響は、フォトルミネッセンス(PL, He-Cdレーザー励起)測定、カソードルミネッセンス(CL, 5 keV)によって評価した。

ZnO結晶中に元来存在する欠陥と水素との間の相互作用を知るため、①水熱育成ZnO単結晶、②無添加のZnO焼結体、③気相成長ZnO単結晶、④市販の緑色蛍光体粉末の4種類を試料として用いていた。水熱結晶は、育成時に混入するアルカリ不純物で特徴づけられ、また、気相成長ZnOは、陽イオン組成として高い純度を持つことを特徴とする。また、市販の緑色蛍光体は、Zn過剰のZnOとされ、高効率で緑色の光を発する蛍光体として利用されているものである。

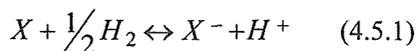
本課題での検討において、水素ドーピングによってもっとも顕著な発光スペクトルの変化が見られ

たのは、焼結体試料(Fig. 4.5.1)であった。図から明らかなように、紫外発光強度で約10倍の改善が認められた。既報のフラックス結晶に関する報告⁷⁾では、水素添加によって可視発光の消滅と紫外発光の高効率化が同時に実現され、可視発光を与える欠陥の不活性化によって、紫外発光効率が向上することが示されていた。本課題での無添加焼結体では、当初から可視発光強度は比較的強く、水素添加効果として顕著に見られたのは、紫外発光効率の向上である。したがって、ZnOに水素を添加することによって、可視発光に寄与する欠陥と同時に、非発光の再結合中心も不活性化させることが可能であり、何れの場合でも、結果として紫外発光効率の向上をもたらすことがわかった。

水熱結晶(Fig. 4.5.2)についても、当初から可視発光強度が低く、また、水素添加後に、紫外発光効率が約2倍に向上していたことから、非発光の再結合中心が水素によって不活性化され、バンド端の紫外発光が強調されたものと理解される。一方、処理前から強い紫外発光が観測され、また、可視発光が見られないことを特徴とした気相成長結晶(Fig. 4.5.3)では、水素化による顕著な発光効率の変化は認められなかった。このことは、高純度のZnOである場合、その結晶中に再結合中心となる欠陥の濃度が低いため、水素による欠陥改質の効果が顕著に見られないためと理解できる。

市販の緑色発光体では、水素化の前後で発光スペクトルに変化が認められなかった。比較のために実施した、銅を添加して得られる、 Cu_{Zn}^x が原因となった緑色発光を示す試料では、水素ドーピングによって、その Cu_{Zn}^x 由来の発光が消失する様子が確かめられた。

ここまで得られた結果から、ZnO中に導入された水素の効果を考察する。ZnO中で、水素の平衡状態は、下に反応式の化学平衡定数で与えられると考えられる。



ここで、XはZnO中の酸素、Zn、不純物元素、あるいは、酸素欠陥などの欠陥を代表している。この式は、水素ドーピングによって、水素から電子を受け取ることで欠陥の状態が変化することを意味する。例えば、 Cu_{Zn}^x が原因となった緑色発

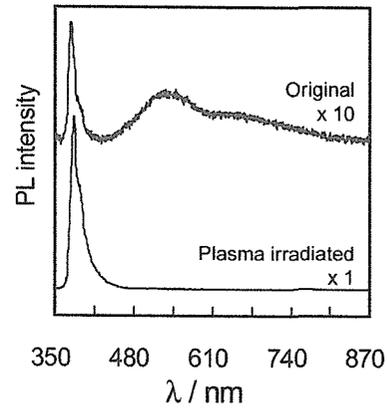


Fig. 4.5.1 PL spectra of undoped polycrystalline ZnO.

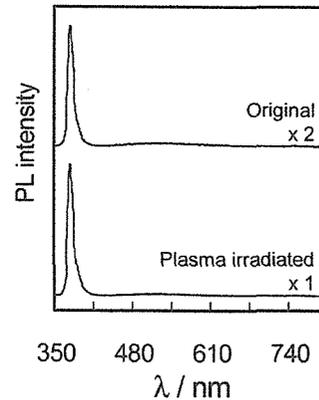


Fig. 4.5.2 PL spectra of undoped ZnO single crystal grown by hydrothermal method..

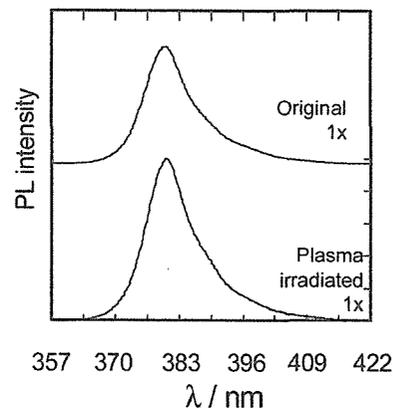
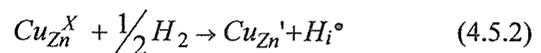


Fig. 4.5.3 PL spectra of undoped ZnO single crystal grown by chemical vapor transport method.

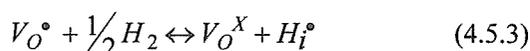
光が見られる試料に水素を与えた際に、その発光が消失することから、ZnO中の不純物銅に対して、



と表される様な反応が起こり、不純物銅イオンの化数に変化がもたらされていると推察される。実

際、ESR 測定で ZnO 中の銅と水素からなる欠陥コンプレックス¹³⁾が捉えられている。

ここで、注目される点は、 Cu_{Zn}^x 以外の原因によるとされる市販の緑色蛍光体の発光が水素ドーピングによって、変化させられなかったという結果である。Vanheusden 等の報告¹⁴⁾では、イオン化した酸素欠陥がこの緑色発光の原因とされている。しかし、Van de Walle によるバンド計算の結果⁸⁾を考慮すると、イオン化した酸素欠陥と水素との間で電荷の移動が起こり、反応式 4.5.3 が右に向かう反応が起こると考えられる。



したがって、この式 4.5.3 の観点からは、Vanheusden らの議論が否定されることとなる。逆に、緑色発光が、中性の酸素欠陥¹⁵⁾、あるいは、それ以外の欠陥によっている¹⁶⁾、とする議論の方が、本研究の結果と矛盾しないこととなる。このようにして、水素をプローブとして、ZnO 中の欠陥の状態、欠陥が関与した物性について理解を深めることが可能である。

水素を添加することによって、ここまでに記した発光強度の変化に加えて、発光スペクトルに質的な変化ももたらされた。Fig. 4.5.4 に焼結体試料に対して、プラズマの照射強度を変化させて処理した際の発光スペクトルの変化を示す。ここでは、図中の 'd' 値が、プラズマの中心と試料との相対位置を表しており、この値が小さいほど、高密度の水素ラジカルに対応する。d=75 mm の位置で処理した試料では、表面から約 100 nm の深さの領域で、 10^{17} cm^{-3} の濃度の水素がドーピングされていることが、SIMS 分析によって明かとなっている。

この Fig. 4.5.4 から明らかなように、照射強度を高めるにしたがって、照射後の紫外発光強度が上がるると同時に、発光ピークの red-shift が起こっていることがわかる。未処理試料では、約 3.29 eV にあったピークが、d=75 の処理の後には、3.25 eV 付近までシフトしている。一方、3.18 eV 付近に観測された副ピークについては、水素ドーピングによってその発光強度は増加したが、ピーク位置は変化しなかった。このことから、バンド端発光にも、複数の機構が存在し、3.29 eV に見られるピークは、水素ドーピングによって、その強度を顕著に変えるこ

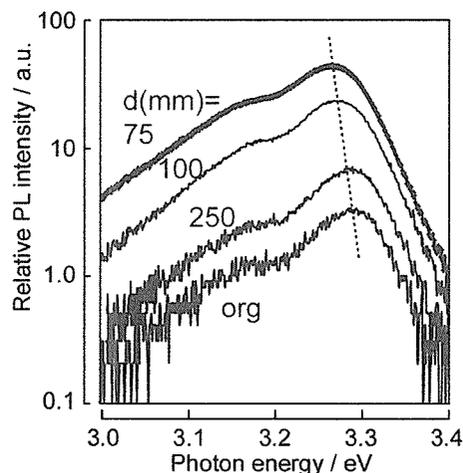


Fig. 4.5.4 Effect of plasma irradiation intensity on photoluminescence spectra of ZnO polycrystal.

とはなく、逆に、3.25 eV に見られるピークは、水素ドーピングによって、その強度を顕著に変化させることがわかる。このピーク位置の変化は、発光ピーク位置の温度依存性においおても、顕著に見られ、励起子発光ピークと、浅いドナーによる発光とがオーバーラップしているため¹⁷⁾であると理解できる。この発光強度を増したピークが励起子によるピークと理解され、すなわち、プラズマ処理によって、励起子発光強度の向上が見られたと結論づけられる。

以上から、ZnO への水素添加によって、水素からイオン化したドナー、あるいは、アクセプターへの電荷の移動が誘起され、これによって、欠陥の状態に変化が起こり、キャリアの再結合に対する可視発光、あるいは、非輻射再結合の確率が減少し、その結果として、励起子発光効率の向上がもたらされたと考えられる。また、これまでに解明されていない欠陥発光の機構を明らかにしてゆく上で、水素ドーピングは欠陥構造を知る上での有用なプローブとして勝つよう可能であることが示唆された。

4. 5. 3 ZnO への共ドーピング効果

近年、窒化ガリウム(GaN)基半導体で青色発光が実現されたことにより、白色発光する固体素子を実現されている。この GaN 基 LED を用いた白色発光素子の高効率化、あるいは、天然の白色光のより精緻な再現のためには、高性能の白色発光

体が望まれている。白色蛍光体を実現するには、ブロードな発光ピークの重ね合わせが有効であると考えられる。そこで、この節では、ZnOの発光特性の制御法、特に、白色蛍光体を念頭に置いた発光スペクトルの制御法として、ドナーとアクセプターの同時ドーピング(共ドーブ)を提案する。

これまでに、Zn位置を置換したリチウムがドナー～アクセプター(D-A)発光中心として波長 600 nmの黄色発光を与えること¹⁸⁾が知られている。先に示した緑色発光と、この黄色発光を混合することで、白色に近い発光が得られると期待される。しかし、黄色発光の効率を高めるためのドーピング法の検討は、これまでになされていない。黄色発光にの発光効率に関する我々の先の研究¹⁹⁾で、黄色発光の強度にドナー濃度が関係していることもわかっているのみである。そのため、本研究では、ZnO中でドナー準位を形成する元素であるIIIB族元素と、アクセプター準位を形成する元素であるIA元素とを動じにドーブすることによって、ZnOの発光スペクトルに変化をもたらし、白色発光するZnOの合成を目指した。

試料は、固相反応法で作製した。高純度のZnO試薬に、IIIB元素(Al, Ga, In)、あるいはIA元素(Li, Na)を含む溶液、ないし粉末を加えて良く混合し、乾燥した後、酸素気流中で900℃の仮焼を経て、原料粉体を得た。この粉体を粉砕した後、ペレット状に成型し、酸素、あるいは、Ar気流中で1100℃において焼成した。得られた焼結体の一部は、さらに、酸素、あるいは、Ar気流中で1100℃において熱処理した。得られた試料は、カソードルミネッセンスで発光特性を評価した。

得られた試料の典型的な発光スペクトルを、Fig.

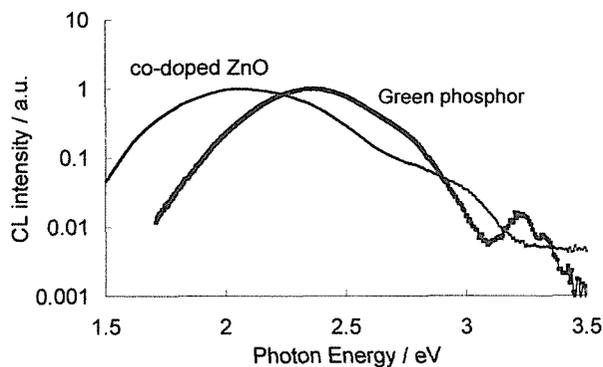


Fig. 4.5.5 Cathodoluminescence spectra of ordinary ZnO green phosphor and co-doped ZnO.

4.5.5 に示す。ここで、従来品は、一般的な ZnO 緑色蛍光体であり、実施例 1 は本課題で得られた、ドナーとアクセプターを共ドーブした ZnO である。この結果から、共ドーブによって CIE1964 表色系で $x=0.45$ から 0.47 、 $y=0.45$ から 0.47 に対応する白色の発光が得られることが示された。今後、この発光の効率向上を検討することで、実用化が期待されると考えられる。

References

- 1 G.H. Jensen and T. Skettrup, Phys. Status. Solidi (b) **60** 169 (1973).
- 2 P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, J. Cryst. Growth, **184-5** 601 (1998).
- 3 D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto Appl. Phys. Lett., **70** 2230 (1997).
- 4 H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **77** 475 (2000).
- 5 R. Dingle: Phys. Rev. Lett., **23** 579 (1969).
- 7 T. Sekiguchi, N. Ohashi, and Y. Terada, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **36**, L289 (1997).
- 8 C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000).
- 9 T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo, and Y. Shibuya, Appl. Phys. Lett., **71**, 3787 (1997).
- 10 T. Ishigaki, N. Okada, H. Haneda, and S. Ito, Thin Solid Films, **390**, 20 (2001).
- 11 T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda, and T. Sakuta, Pure Appl. Chem., **74** 435 (2002).
- 12 N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, and H. Haneda, Appl. Phys. Lett., **80** 2869 (2002)
- 14 K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tailant, J. A. Voigt, and B. E. Grande, J. Appl. Phys. **79**, 7983 (1996).
- 17 N. Ohashi, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, T. Tsurumi, H. Haneda, J. Appl. Phys., **91** 3658 (2002)
- 18 O.F. Schermer and D. Zwingel: Solid State. Commun. **8** 1559 (1970)
- 19 N. Ohashi, T. Nakata, T. Sekiguchi, H. Hosono, M. Mizuguchi, T. Tsurumi, J. Tanaka and H. Haneda, Jpn. J. Appl. Phys., **38** L113 (1999).

第5章 残された問題と将来の展望

本研究の目的は、基本的には、酸化亜鉛基化合物中の欠陥間の相互作用を解明し、新たな現象の発見や新規物質の探索にあった。これまでの章の記述にあるように、可視光応答性のある光触媒や酸化亜鉛のパターニング、あるいは単結晶を用いた単粒界バリスタ等の、新しい現象や材料につながる可能性がある多くの結果が得られた。一方、発足時に目標として掲げたもので、十分な成果が得られなかったものもいくつかある。酸化亜鉛p型半導体もその一つである。酸化亜鉛は純粋には典型的なn型半導体であるが、もしp型半導体を得られれば、極めて有用な素子、例えばGaNの性能を凌駕する発光ダイオードや透明トランジスタとしての応用が開ける。この有用性から、本研究でも、本来的なドナーを他の元素をドーピングすることで不動体化し、さらにアクセプターとなる元素を加えることを試みた。すなわち、点欠陥同士の相互作用を制御することで、p型酸化亜鉛を得ようとしたものである。しかしながら、数多くの試行を行ったものの、p型となる証拠は得られなかった。同問題は、他機関でも多く試みられており、実際、いくつかのグループでは複数の元素のco-dopingにより得られたと報告している。しかし、その存在は確たるものとは言えず、今後も継続すべき問題として残されている。

酸化亜鉛基化合物の高伝導性を利用した、透明電極の高機能化についても、不十分な点が残されている。透明電極は $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO)系が性能的優れており、太陽電池や液晶ディスプレイ等多くの素子に利用されている。しかしながら、In自身は稀少な元素であり、そのため安価な酸化亜鉛基化合物で代替される社会的メリットは大きい。本研究では、薄膜プロセスにより多量のドナーを添加することができたが、実用的なITOの性能を凌駕するには到らなかった。これは、ドナー添加によりキャリア濃度は上昇するものの、キャリア自身がドーピングにより散乱され、濃度が高いと移動度が小さくなるという二律背反の関係があるためである。この関係を克服する目的で、ドナー層と移動層を分離する目的で $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ ホモロガス相の薄膜形成を試みた。結果としては、優れた結

晶性を持つ薄膜形成に初めて成功したものの、この薄膜の伝導度はITOを超えるまでには到らなかった。その理由としては、酸化、ホモロガス化することでInがドナーとしての働きを失うためと解釈されている。これを克服するにはドナー層のみを還元することが肝要と考えている。

以上の二つの例でも判るように、モノリシクな系では物性制御に限界があり、研究方向としてヘテロ化を指向することは自然である。ここで言うヘテロ化あるいはヘテロ系の意味は、複相相としてのヘテロと同時にホスト格子イオンに対して多量に異種イオンを含むような固溶系も含んでいる。すなわち、①三次元ヘテロ構造の構築、②非平衡異種イオン固溶体合成法の確立といった点が将来の課題になると考えている。

「①三次元ヘテロ構造の構築」では、まず二次元のヘテロ構造である人工超格子の作製が急務である。さらに、ホモロガス相のような自己組織的に超格子を形成するような系の探索も重要と考えている。これらの研究は、電子論的な検討が同時になされていることが、肝要な点である。さらに、高次の三次元化するにあたっては、ブレークダウン、ビルトアップ法の2種で対応が考えられる。この際、異種物質材料同士を如何にパターニング化するかという点がキーポイントとなるため、本報告書でも論じられた水溶液からの直接パターニング法に代表されるソフトプロセスを駆使していく必要がある。

「②異種イオンを固溶させること非平衡固溶体合成法の確立」においても、非平衡プロセスは重要な役割を持っている。特に、イオン注入法で多量の異種元素を注入する方法は、重要な技術となろう。これにより、結晶化学的な材料設計を超えたブレークスルーをもたらす可能性がある。

将来の研究方向の萌芽的な仕事は、すでにここでも報告されているが、さらに洗練し体系化することで、新しい物質探索の方向が拓けるものと確信している。本電子セラミックスグループでも上記の方向で、「ヘテロウルツァイト誘導化合物」をテーマとして研究を継続させ、未解決な問題に挑戦していく所存である。

第6章 研究成果

6. 1 投稿論文

1. 伊熊 泰郎, 神谷 倫代, 奥村 直也, 羽田 肇, “Oxygen Diffusion in Single-Crystal In_2O_3 and Tin-Doped In_2O_3 ”, J. Electrochem.Soc. (1998)
2. H. Haneda, T. Ishigaki, J. Tanaka, I. Sakaguchi, N. Ichinose, “Diffusion mechanism of oxide ions in Mn-Zn-ferrites”, 粉体および粉末冶金 Vol.1 pp.28-35 (1999)
3. 羽田 肇, 磯部 光正, 石垣 隆正, 坂口 勲, 一ノ瀬 昇, “Mg-Fe-Al-O 系スピネル固溶体単結晶中の酸素拡散に対する酸化—還元過程の影響”, 粉体および粉末冶金 Vol.1 pp.36-47 (1999)
4. H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki, J. Tanaka, “Oxygen Diffusion in Single-and Poly-Crystalline Zinc Oxide”, Journal of Electroceramics Vol.4 S1 pp.41-48 (1999)
5. N. Ohashi, T. Nakata, T. Sekiguchi, H. Hosono, M. Mizuguchi, K. Tsurumi, J. Tanaka, H. Haneda, “Yellow emission from zinc oxide giving an electron spin resonance single at $g=1.96$ ”, Japanese Journal of Applied Physics pp.113-115 (1999)
6. K. Oyoshi, S. Hishita, H. Haneda, “Study of ion beam induced epitaxial crystallization of SrTiO_3 ”, J.Appl.Phys. (1999)
7. M. Kitajima, K. Ishioka, S. Tateishi, K. Nakanoya, N. Hukata, K. Murakami, S. Fujimura, M. Komatsu, H. Haneda, “Effects of crystal disorder on the molecular hydrogen formation in silicon”, Materials Science and Engineering B Vol.58 pp.13-16 (1999)
8. N. Ohashi, Y. Terada, T. Ohgaki, S. Nakata, T. Tsurumi, O. Fukumura, H. Haneda, J. Tanaka, “Synthesis of bicrystals of ZnO doped with Co or Mn and their electric properties”, J. J. APP. Phys. (1999)
9. H. Maki, N. Ichinose, S. Sekiguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “Surface structure of ZnO single crystals analysed by ion scattering spectroscopy”, J. J. APP. Phys. Vol.38 pp.2741-2744(1999)
10. 坂口 勲, 蒲生西谷 美香, 羅 健平, 羽田 肇, 安藤 寿浩, “Hydrogen incorporation control in high quality homoepitaxial diamond (111) growth”, Diamond & Related Mater. Vol.8 pp.1291-1295 (1999)
11. 坂口 勲, 蒲生西谷 美香, 菊地 優子, 野州 栄二, 羽田 肇, 鈴木 俊光, 安藤 寿浩, “Sulfur : a donor dopant for n-type diamond semiconductors”, Phys. Rev. B Vol.60 pp.1-3 (1999)
12. 坂口 勲, 蒲生西谷 美香, 羅 健平, 羽田 肇, 安藤 寿浩, “Homoepitaxial growth and hydrogen incorporation on the chemical vapor deposited (111) diamond”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol.86 pp.1-5 (1999)
13. T. Nagai, T. Yamamoto, N. Saito, N. Ohashi, H. Haneda, “Some properties of zinc oxide powder”, Key Engineering Materials pp.257-260 (1999)
14. M. Komatsu, T. Ogino, S. Hishita, K. Oyoshi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Takenaka, “Metastable defects in oxide thin films”, Key Engineering Materials pp.155-158 (1999)
15. H. Maki, N. Ichinose, S. Sekiguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “Surface structures of (0001)/(0001) of ZnO single crystals”, Key Engineering Materials pp.109-112 (1999)
16. N. Ohashi, Y. Terada, T. Ohgaki, O. Fukunaga, H. Haneda, J. Tanaka, “Fabrication of ZnO bi-crystals with twist boundary using Co doped ZnO single crystals”, J. Korea. Phys. Soc. 35 S213-S215 (1999)
17. N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Nakata, T. Tsurumi, T. Sekiguchi, H. Haneda, J. Tanaka, “Cathodoluminescence and photoluminescence of zinc oxide single crystals grown by a flux method”, J. Korea. Phys. Soc. Vol.35 pp.287-290 (1999)
18. 角 直樹, 梅津 郁朗, 左右田 龍太郎, 山崎 淳司, 羽田 肇, 三橋 武文, “Structure, optical absorption and electronic states of Zn⁺ ion implanted and subsequently annealed sol-gel

- TiO₂ films”, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM (2000)
19. H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Ishigaki, T. Mitsuhashi, “Oxygen Metastable Defects in Calcium Titanate Thin Films”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol.60 pp.675-681 (2000)
 20. H. Haneda, A. Watanabe, I. Sakaguchi, “Oxygen Diffusion in Strontium Titanate Bicrystals”, *Mass and Charge Transport in Inorganic Materials* pp.405-410 (2000)
 21. M. Hase, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Ishida, S. Hishita, “Dephasing of coherent phonons by lattice defects in bismuth films”, *APPLIED PHYSICS LETTERS* Vol.76 No.10 pp.1258-1260 (2000)
 22. K. Oyoshi, S. Hishita, H. Haneda, “Study of ion beam induced epitaxial crystallization of SrTiO₃”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* Vol.87 No.7 pp.3450-3456 (2000)
 23. M. Kamiya, E. Shimada, Y. Ikuma, M. Komatsu, H. Haneda, “Intrinsic and Extrinsic Oxygen Diffusion and Surface Exchange Reaction in Cerium Oxide”, *Journal of the Electrochemical Society* Vol.147 No.3 pp.1222-1227 (2000)
 24. 石垣 隆正, 片岡 英二, Yali Li, 羽田 肇, “炭化チタン粉末のプラズマ酸化反応により生成した TiC-TiO₂ 複合粉末”, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* Vol.47 No.9 pp.981-986 (2000)
 25. K. Hirata, Y. Kobayashi, S. Hishita, Y. Saitoh, “Damage profile of ion-implanted polycarbonate studied using a variable-energy positron beam”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Vol.164-165 pp.471-475 (2000)
 26. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, H. Haneda, “Imaging Secondary-Ion Mass Spectroscopy Observation of the Scavenging of Siliceous Film from 8-mol%-Yttria-Stabilized Zirconia by the Addition of Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.83 No.5 pp.1273-75 (2000)
 27. H. Yamamura, E. Katoh, M. Ichikawa, K. Kakimuna, T. Mori, H. Haneda, “Multiple Doping Effect on the Electrical Conductivity in the (Ce_{1-x-y}La_xM_y)O_{2-δ} (M=Ca,Sr) System”, *Electrochemistry* Vol.68 No.6 pp.455-459 (2000)
 28. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, H. Haneda, “The Influence of Alumina Distributions upon Scavenging Highly Resistive Grain-boundary Phase of 8mol% Yttria-stabilized Zirconia”, *Electrochemistry* Vol.68 No.6 pp.427-432 (2000)
 29. S. S. Kim, S. Hishita, T. S. Cho, J. H. Je, “Graphitization of ultrathin amorphous carbon films on Si(001) by Ar⁺ ion irradiation at ambient temperature”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* Vol.88 No.1 pp.55-58 (2000)
 30. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “The lattice relaxation of ZnO single crystal (0001) surface”, *Surface Science* Vol.457 pp.377-382 (2000)
 31. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, H. Haneda, “Improvement of Grain-Boundary Conductivity of 8mol% Yttria-Stabilized Zirconia by Precursor Scavenging of Siliceous Phase”, *Journal of The Electrochemical Society* Vol.147 No.7 pp.2822-2829 (2000)
 32. K. Hirata, Y. Kobayashi, Y. Saitoh, S. Hishita, “Correlation between electronic energy deposition and positron annihilation Doppler broadening for ion-implanted polymers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Vol.171 pp.236-239 (2000)
 33. T. Ogino, M. Komatsu, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, T. Takenaka, K. Oki, N. Kuwano, H. Haneda, “Microstructure of Zinc Oxide Grown by rf Magnetron Sputtering Aspect of Oxygen Vacancy”, *Key Engineering Materials* Vol.181-182 pp.101-104 (2000)
 34. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, H. Haneda, J. tanaka, “Surface Relaxation of ZnO Single Crystal (0001) Surface”, *Key Engineering Materials* Vol.181-182 pp.221-224 (2000)
 35. I. Sakaguchi, M. Komatsu, A. Watanabe, H. Haneda, “Oxygen diffusion along the

- short-circuit paths in bicrystal SrTiO₃”, J. Mater. Res. Vol.15 No.12 pp.2598-2601 (2000)
36. T. Henkel, Y. Tanaka, N. Kobayashi, H. Tanoue, S. Hishita, “Diffusion of implanted beryllium in silicon carbide studied by secondary ion mass spectrometry”, APPLIED PHYSICS LETTERS Vol.78 No.2 pp.231-233 (2001)
37. H. Nozawa, T. Yanagitani, K. Hiraga, K. Nakano, Y. Sakka, T. Mitsuhashi, H. Haneda, “The Effect of Silicon Addition on High-Temperature Tensile Deformation of Superplastic Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Vol.48 No.8 pp.685-691 (2001)
38. 安達 裕, 鶴田 忠正, 松井 良夫, 坂口 勲, 羽田 肇, 高橋 紘一郎, “MBE 法による炭素系化合物 (Ba_xSr_{1-x})₂Cu_{1+y}O_{2+δ} (Co₃)_{1-y} 薄膜の作製”, 電子情報通信学会論文誌 C Vol.J84-C No.3 pp.207-212 (2001)
39. M. Kamiya, E. Shimada, Y. Ikuma, M. Komatsu, H. Haneda, S. Sameshima, Y. Hirata, “Oxygen self-diffusion in cerium oxide doped with Nd”, J. Mater Res. Vol.16 No. 1 pp.179-184 (2001)
40. I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, “Diffusion and aggregation of Si implant (100) single-crystal SrTiO₃”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Vol.173 pp.436-440 (2001)
41. S. Hishita, T. Aizawa, S. Suehara, H. Haneda, “Ion beam induced reaction of carbon films on Si (100)”, Applied Surface Science Vol.169-170 pp.296-299 (2001)
42. N. Saito, H. Haneda, W.-S. Seo, K. Koumoto, “ Selective Deposition of ZnF(OH) Self-Assembled Monolayers in Zn-NH₄F Aqueous Solutions for Micropatterning of Zinc Oxide”, Langmuir Vol.17 pp.1461-1469 (2001)
43. 羽田 肇, 宮沢 靖人, 坂口 勲, 野沢 星輝, 柳谷 高公, M. J. Melendo, “スカンジウム、ガリウム、イッテルビウムイオンの単結晶及び多結晶イットリウムアルミニウムガーネット中への拡散”, Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.109 No.2 pp.114-121 (2001)
44. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, “ Oxide-ion conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system based on brownmillerite structure”, Solid State Ionics Vol.140 pp.301-306 (2001)
45. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “Lattice relaxation of a ZnO(0001) surface accompanied by a decrease in antibonding feature”, Journal of Crystal Growth Vol.229. pp.114-118 (2001)
46. T. Mori, K. Otsuka, N. Umehara, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, K. Murakami, “Thermal behavior of hydrogen molecules trapped by multivacancies in silicon ”, Physica B Vol.302-303 pp.239-243 (2001)
47. T. Ishigaki, H. Haneda, N. Okada, S. Ito, “Surface modification of titanium oxide in pulse-modulated induction thermal plasma” Thin Solid Films Vol.390 pp. 20-25 (2001)
48. N. Saito, H. Haneda, I Sakaguchi, T. Ikegami, “Effect of the calcium dopant on oxide ion diffusion in yttria ceramics”, J. Mater. Res. Vol.16 No.8 pp.2362-2368 (2001)
49. 野沢 星輝, 柳谷 高公, 田中 英彦, 西村 聡之, 三橋 武文, 羽田 肇, “アルミナ/YAG ファイバー複合セラミックスの機械的特性”, Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.109 No.7 pp.607-611 (2001)
50. H. Yamamura, K. Takahashi, K. Kakimuna, H. Haneda, “Structural Imperfection and Electrical Conductivity in the Perovskite-Type Solid-Solution System, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}M_xO_{3-δ} (M=Y, in, Ga)” Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.109 No.8 pp.656-660 (2001)
51. M. J-Melendo, H. Haneda, H. Nozawa, “ Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG) – Implications for Creep Mechanisms ”, J. Am. Ceram. Soc. Vol.84 No.10 pp.2356-60 (2001)
52. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “The Relaxation of the ZnO Single Crystals(0001)Surface”, Solid State Phenomena Vol.78-79 pp.381-386 (2001)
53. N. Saito, T. Ikegami, “Influence of Chlorine on Sintering of Yttria-Doped Zirconia”, Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.109 No.9 pp.738-741 (2001)

54. 伊東 純一, 八島 勇, 大橋 直樹, 坂口 勲, 羽田 肇, 田中 順三, “チタン酸バリウムペロブスカイト中のNiイオン拡散”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* Vol.109 No.11 pp.955-959 (2001)
55. Y. Hwang, R. Souda, S. Hishita, S. Otani, “Ta segregation at the TiC(001) surface studied by time-of-flight impact-collision ion scattering spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* Vol.184 pp.555-558 (2001)
56. T. Mori, K. Otsuka, N. Umehra, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, K. Murakami, “Multivacancies trapping hydrogen molecules”, *Physica B* Vol.308-310 pp.171-173 (2001)
57. K. Ishioka, N. Umehara, T. Mori, K. Ohtsuka, M. Kitajima, K. Murakami, S. Hishita, “Fermi-level dependence of formation of hydrogen molecules in crystalline silicon”, *Physica B* Vol.308-310 pp.163-166 (2001)
58. N. Saito, H. Haneda, W.-S. Seo, K. Koumoto, “Selective Deposition of ZnO through Electroless Deposition Process on Self-Assembled Monolayers”, *Key Engineering Materials* Vol.214-215 pp.203-206 (2002)
59. T. Ogino, M. Komatsu, N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Takenaka, H. Haneda, “Electrical Properties and Characterization of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ thin Films”, *Key Engineering Materials* Vol.214-215 pp.199-202 (2002)
60. T. Ohgaki, T. Nakata, N. Ohashi, S. Wada, T. Tsurumi, “Effect of Buffer Layers on Electric Property of ZnO Thin Films”, *Key Engineering Materials* Vol.216 pp.73-76 (2002)
61. H. Maki, N. Ichinose, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, “The Effect of the Nitrogen Plasma Irradiation on ZnO Single Crystals”, *Key Engineering Materials* Vol.216 pp.61-64 (2002)
62. N. Ohashi, T. Sekiguchi, K. Aoyama, T. Ohgaki, Y. Terada, I. Sakaguchi, T. Tsurumi, H. Haneda, “Band-edge emission of undoped and doped ZnO single crystals at room temperature”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* Vol.91 No.6 pp.3658-3663 (2002)
63. N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, “Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-Assembled Monolayers”, *Advanced Materials* Vol.14 No.6 pp.418-421 (2002)
64. V. Balek, V. Zelenak, T. Mitsuhashi, I. N. Beckman, H. Haneda, P. Bezdzicka, “THERMAL BEHAVIOUR OF TITANIA BASED MATERIALS”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol.67 pp.63-72 (2002)
65. V. Balek, V. Zelenak, T. Mitsuhashi, S. Bakardjieva, J. Subrt, H. Haneda, “EMANATION THERMAL ANALYSIS OF SiC BASED MATERIALS”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol.67 pp.83-89 (2002)
66. V. Balek, T. Mitsuhashi, V. Zelenak, E. Vacernikova, J. Subrt, H. Haneda, P. Bezdzicka, “Emanation Thermal Analysis Study of the Preparation of Ruthenia—Titania—Based Finely Dispersed Powders”, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol.248 pp.47-53 (2002)
67. N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, H. Haneda, “Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO”, *APPLIED PHYSICS LETTERS* Vol.80 No.16 pp.2869-2871 (2002)
68. T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda, T. Sakuta, “Nonthermal and nonequilibrium effects in high-power pulsed ICP and application to surface modification of materials”, *Pure Appl. Chem* Vol.74 No.3 pp.435-439 (2002)
69. Y. Adachi, I. Sakaguchi, H. Haneda, K. Takahashi, “Preparation of oxycarbonate $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ epitaxial films by molecular beam epitaxy”, *Thin Solid Films* Vol.406 pp.224-227 (2002)
70. N. Ohashi, T. Ogino, I. Sakaguchi, S. Hishita, M. Komatsu, T. Takenaka, H. Haneda, “Fabrication of epitaxial $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ thin films by RF sputtering and their characterization by X-ray and electron diffraction techniques”, *Journal of Crystal Growth* Vol.237-239

- pp.558-563 (2002)
71. J. Itoh, D.-C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda, J. Tanaka, "Oxygen Diffusion and Defect Chemistry in Rare-Earth-Doped BaTiO₃", Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.110 No.5 pp.495-500 (2002)
 72. Y. Adachi, H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Takenaka, "Photoluminescence Measurements of ZnO / TbAlO₃ Heterostructures", Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.110 No.5 pp.488-490 (2002)
 73. H. Maki, N. Ichinose, T. Ikoma, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, "Chemical Etching Behavior of Pt-Patterned (0001) and (0001) Surface of ZnO", Journal of the Ceramics Society of Japan Vol.110 No.5 pp.395-397 (2002)
 74. N. Saito, H. Haneda, Di Li, K. Koumoto, "Characterization of Zinc Oxide Micropatterns Deposited on Self-Assembled Monolayer Temperature", Journal of the Ceramics Society of Japan Vol.110 No.5 pp.386-390 (2002)
 75. N. Ohashi, S. Sheets, G. Farrey, A. Soukhovjak, Y.-M. Chiang, "Liquid-Phase Epitaxial Growth of BaTiO₃ Doped (Na_{0.5}Bi_{0.5}) TiO₃ Single Crystals on a SrTiO₃ Single Crystal Substrate", Journal of the Ceramics Society of Japan Vol.110 No.5 pp.347-352 (2002)
 76. M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsuhashi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation", Surface Science Vol.511 pp.401-407 (2002)
 77. K. Kawano, M. Komatsu, Y. Yajima, H. Haneda, H. Maki, T. Yamamoto, "Photoreduction of Ag ion on ZnO single crystal", Applied Surface Science Vol.189 pp.265-270 (2002)
 78. H. Maki, T. Ikoma, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, N. Ichinose, "Control of surface morphology of ZnO (001) by hydrochloric acid etching", Thin Solid Films Vol.411 pp.91-95 (2002)
 79. N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, Y. Adachi, H. Haneda, T. Ogino, "Crystallinity of In₂O₃(ZnO)₅ films by epitaxial growth with a self-buffer-layer", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol.92 No.5 pp.2378-2384 (2002)
 80. J. Itoh, D.-C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda, J. Tanaka, "Oxygen Defects Related to Electrical Properties of La-doped BaTiO₃", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.41 pp.3798-3803 (2002)
 81. Y. Takata, H. Haneda, T. Mitsuhashi, Y. Wada, "Evaluation of thermal diffusivity for thin gold films using femtosecond laser excitation technique", Applied Surface Science Vol.189 pp.227-233 (2002)
 82. M. Komatsu, N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, "Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry", Applied Surface Science Vol.189 pp.349-352 (2002)
 83. T. Ishigaki, N. Okada, H. Haneda, S. Hishita, S. Ito, "Surface Modification of Titanium Dioxide Irradiated by Pulse-Modulated High Power ICP", Transactions of the Materials Research Society of Japan Vol.27 No.1 pp.55-58 (2002)
 84. N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto, "Selective Deposition of ZnO onto Self-Assembled Monolayers", Key Engineering Materials Vol.228-229 pp.113-118 (2002)
 85. T. Ogino, N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, Y. Adachi, H. Haneda, "Impact of Two-Step Growth upon In₂O₃(ZnO)₅ Film Quality", Key Engineering Materials Vol.228-229 pp.167-172 (2002)
 86. N. Ohashi, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, N. Ebisawa, T. Ohgaki, T. Takenaka, H. Haneda, "Effect of Doping on Luminescence Properties of ZnO", Key Engineering Materials Vol.228-229 pp.173-178 (2002)
 87. Kim.SS, Moon JH, Lee BT, S. Hishita, "Recrystallization of ion-beam amorphized Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x thin films on SrTiO₃(001)", THIN SOLID FILMS Vol.415(1-2) pp.224-227 (2002)
 88. F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park,

- N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnet, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, "Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments : Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite-Silica Core-Shell Nanoparticles", *Langmuir* Vol.18 pp.8209-8216 (2002)
89. J. Itoh, D. C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda, J. Tanaka, "The Effect of Microstructure and Lattice Defect on Electrical Properties of La- and Ho-doped BaTiO₃", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* Vol.49 No.7 pp.626-632 (2002)
90. N. Ohashi, J. Tanaka, T. Ohgaki, H. Haneda, M. Ozawa, T. Tsurumi, "Isothermal capacitance transient spectroscopy for deep levels in Co- and Mn-doped ZnO single crystals", *Journal of Materials Research* Vol.17 No.6 pp.1529-1535 (2002)
91. T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, "Growth condition dependence of morphology and electric properties of ZnO films on sapphire substrates prepared by molecular beam epitaxy", *Journal of Applied Physics* Vol.93 No.4 pp.1961-1965 (2003)
92. M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsuhashi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation", *SURFACE SCIENCE* Vol.511 pp.401-407 (2002)
6. 2 プロシーディングス
1. H. Haneda, J. Tanaka, S. Hishita, T. Ohgaki, N. Ohashi, "Oxygen diffusion in zinc oxide single crystals", 第17回電子材料研究討論会プロシーディングス (1998)
2. K. Oyoshi, S. Hishita, S. Suehara, M. Komatsu, T. Suzuki, H. Haneda, "Ion mass and energy dependence of ion-beam-induced epitaxial crystallization of SrTiO₃", *Proceedings of the 12th International Conference on Ion Implantation Technology* (1998)
3. 羽田 肇, "結晶中の拡散", セラミック材料の基礎 pp.119-146 (1999)
4. 角 直樹, 大吉 啓司, 梅津 郁朗, 山崎 淳司, 羽田 肇, 三橋 武文, "アナターゼ TiO₂ 薄膜への Zn イオン注入の効果", 第1回環境半導体シンポジウムプロシーディングス (1999)
5. 大吉 啓司, 角 直樹, 梅津 郁朗, 山崎 淳司, 羽田 肇, 三橋 武文, "ゾルゲル法によるアナターゼ TiO₂ 薄膜への金属イオン注入の効果", 第1回イオンビーム工学研究書シンポジウムプロシーディングス (1999)
6. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, "New ion conductor of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x}", *Proceedings of International Symposium on New Frontier of Thermal Stud* (1999)
7. 羽田 肇, "フロンティアセラミックスが拓く新世紀", *フロンティアセラミックスが拓く新世紀* pp.27-51 (2000)
8. 羽田 肇, 田中 順三, "ハイブリッド材料", *物理学辞典* (2000)
9. H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, M. Komatsu, S. Tanaka, "Grain boundary diffusion of oxide ceramics measured with SIMS", *Proceedings of the the 12th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry* (2000)
10. H. Haneda, I. Sakaguchi, M. Komatsu, "Oxygen diffusion in strontium titanate bicrystals", *Proceedings of Mass and Charge Transport in Inorganic Materials* (2000)
11. N. Saito, I. Sakaguchi, H. Haneda, "Effect of the calcium dopant on oxide ion diffusion in yttria ceramics", *Proceedings of the international conference on mass and charge* (2000)
12. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, "Elongated lattice relaxation on a ZnO(0001) surface", *Proceedings of 2000 12th IEEE International Symposium on Application of ferroelectrics* pp.423-430 (2000)
13. N. Ohashi, A. N. Soukhojak, G. W. Farrey, S. A. Sheets, Y. M. Chiang, "Liquid Phase Epitaxial Growth of Perovskite (Na,Bi)TiO₃ and Solid Solutions on SrTiO₃(001)", *Proceedings of 2000 12th IEEE International Symposium on Application of ferroelectrics* pp.553-560 (2000)

14. T. Ishigaki, H. Haneda, N. Okada, "Surface Modification of Titanium Oxide Irradiated Pulse-modulated RF Induction Plasma", Proc. Plasma Sci. Sympo. On Plasma Process (2001)
 15. Y. Takata, H. Haneda, Y. Adachi, T. Mitsuhashi, M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, H. Koinuma, "Anomaly of Thermal Properties in Thin Films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Series Fabricated as Thermoelectric Materials", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.730 V8.1.1-V8.1.6 (2002)
6. 3 著書・解説
1. 柳田 博明, 羽田 肇, "フロンティアセラミックスプロジェクト第2期への展望 一第1期の成果を踏まえて", セラミックデータブック '98 工業と製品 (1998)
 2. 大橋 直樹, "p型酸化物半導体と紫外線発光ダイオードの開発", 現代化学 (2000)
 3. 羽田 肇, "セラミックスイнтеグレーション総合開発プロジェクトの概要", インテリジェント材料 Vol.11 No.1 pp.13-15 (2001)
 4. 大橋 直樹, "酸化亜鉛蛍光体", 月刊ディスプレイ 7巻 5号 pp.54-58 (2001)
 5. 大橋 直樹, "固/固界面の特徴", 界面ハンドブック基礎編 (2001)
 6. 羽田 肇, "結晶内のイオン拡散", 材料開発における結晶格子欠陥とその応用 第4章 pp.155-181 (2002)
 7. 羽田 肇, "半導体を利用した素子およびPTC素子", 材料開発における結晶格子欠陥とその応用 第12章 12-1 pp.477-493 (2002)
 8. 羽田 肇, "粒界層コンデンサの考え方", 材料開発における結晶格子欠陥とその応用 第12章 pp.494-504 (2002)
 9. 齊藤 紀子, 羽田 肇, "酸化亜鉛粒子膜の直接パターンニング法の開発", Science & Technonews Tsukuba No.61 pp.12-14 (2002)
 10. 羽田 肇, 小松 学, "イオン注入を利用したコンビナトリアルケミストリー材料研究," コンビナトリアルサイエンスの新展開 第3章 pp.186-193 (2002)
 11. 齊藤 紀子, 羽田 肇, 河本 邦仁 "水溶液法による酸化亜鉛のパターンニング技術", FINE CERAMICS REPORT Vol.20 No.5 pp.102-105 (2002)
 12. 羽田 肇, 李 迪, 大橋 直樹, 石垣 隆正, 齊藤 紀子, "活性粉体の新しい合成法・修飾法", ケミカル・エンジニアリング Vol.47 No.8 pp.52-58 (2002)
 13. 齊藤 紀子, 河本 邦仁, "自己薄膜テンプレートを用いた光機能性パターン薄膜の合成", New Glass Vol.17 No.2 pp.30-33 (2002)
 14. 増田 佳丈, 齊藤 紀子, 河本 邦仁, "分子集合体表面局所場を利用したマイクロデバイス", セラミックス Vol.37 No.8 pp.615-620 (2002)
 15. 大橋 直樹, 安達 裕, 高松 敦, "見えない主役達のプロフィール", セラミックス Vol.37 No.9 pp.672-674 (2002)
 16. 羽田 肇, 多田 国之, "光触媒利用技術の現状と展望", 科学技術動向 12月号 pp.35-45 (2002)
 17. 齊藤 紀子, 河本 邦仁 "酸化亜鉛粒子層のパターン析出", ナノ粒子の製造・応用・機器の最新技術 pp.181-183 (2002)
6. 4 口頭発表件数
- | | | |
|------|------|------|
| 国際会議 | 招待講演 | 13件 |
| | 一般講演 | 78件 |
| 国内会議 | 招待講演 | 11件 |
| | 一般講演 | 123件 |

6. 5 特許出願

出願番号	発明の名称	発明者
特許第 2796623 号	透明多結晶イットリウムアルミニウムガーネット及びその製造方法	(黒木俊宏)/(柳谷高公)/渡辺明男/松田伸一/関田正實/羽田肇/白寄信一
特許第 2843909 号	酸化イットリウム透明焼結体の製造方法	齋藤紀子/松田伸一/池上隆康
特許第 2843908 号	酸化イットリウム微粉末の製造方法	松田伸一/齋藤紀子/池上隆康
特許第 2890021 号	易焼結性の酸化アルミニウム粉末の製造方法	池上隆康/齋藤紀子
特許第 2920496 号	酸化物分散粒子の形成方法	安達裕/高橋紘一郎/鈴木宏行
特許第 2920207 号	熱プラズマのエネギー制御法	石垣隆正/作田忠裕/羽田肇
特許第 2931933 号	酸化亜鉛バリスタの製造方法	菱田俊一/羽田肇/田中順三
特許第 2939535 号	透明酸化イットリウム焼結体の製造法	池上隆康/齋藤紀子/スリカンスバラナシ
特許第 2987423 号	緻密焼結体の製造法	池上隆康/齋藤紀子
特許第 3012925 号	易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット粉末法	池上隆康/齋藤紀子
特許第 3030311 号	ホウ素添加ダイヤモンドのホウ素濃度の簡易測定方法	神田久生/佐藤洋一郎/(蒲生美香)/(坂口勲)/(牛澤浩一)/渡邊賢司/安藤寿浩
特許第 3057224 号	酸化イットリウム微粉末の製造方法	松田伸一/齋藤紀子/池上隆康
特許第 3103879 号	ガラスの製造方法	高橋紘一郎/宮沢靖人
特許第 3125067 号	透明イットリア焼結体の製造方法	池上隆康/齋藤紀子
特許第 3131773 号	SiC 薄膜の作成法	菱田俊一/相澤俊/末原茂/大吉啓司
特許第 3223267 号	蛍石型またはその派生構造の酸化物焼結体とその製造方法	齋藤紀子/羽田肇/池上隆康
特許第 3353064 号	イオン注入装置および方法	大吉啓司/菱田俊一/羽田肇
特許第 3376420 号	酸化亜鉛基化合物パターン化膜の製造方法	齋藤紀子/河本邦仁/羽田肇
特開平 10-096721	高酸化物イオン伝導性イットリア系固体電解質	森利之/羽田肇/池上隆康
特開平 11-278934	酸化イットリウム焼結体の製造方法	(阪井博明)/齋藤紀子/池上隆康/(市川昭昌)/(市川周一)
特開平 11-278933	酸化イットリウムの焼成方法	(阪井博明)/池上隆康/齋藤紀子/(市川周一)/(市川昭昌)
特開平 11-278935	新規な酸化イットリウムの焼結体及びその製造方法	(阪井博明)/池上隆康/齋藤紀子/(市川昭昌)/(市川周一)
特開平 11-278832	酸化イットリウム粉末の製造方法	(阪井博明)/齋藤紀子/池上隆康/(市川昭昌)/(市川周一)
特開 2000-126606	光触媒機能材	三橋武文/菱田俊一/東陶器(株)/東大/湘南工業大学
特開 2001-007348	ダイヤモンド半導体デバイス及びその製造方法	安藤寿浩/蒲生美香/坂口勲/佐藤洋一郎/野洲栄治
特開 2001-269584	酸化チタン光触媒とその製造方法	大吉啓司/三橋武文
特開 2002-166169	酸化亜鉛光触媒	亀井雅之/坂口勲/河野絹代/羽田肇

特開 2002-274847	針状酸化亜鉛の製法	菱田俊一/齋藤紀子/羽田肇/(ハクスイテック株式会社)
特願 2000-608811	n型半導体ダイヤモンド及びその製造方法	安藤寿浩/佐藤洋一郎/野洲栄治/蒲生美香/坂口勲
特願 2001-228191	酸化亜鉛基薄膜材料の製造法	羽田肇/萩野剛士/安達裕/坂口勲/大橋直樹
特願 2001-228168	酸化亜鉛基ホモロガス化合物薄膜の製造法	羽田肇/萩野剛士/安達裕/坂口勲/大橋直樹
特願 2001-228226	酸化亜鉛基層状化合物を内包した構造を持つ酸化亜鉛材料	萩野剛士/坂口勲/安達裕/大橋直樹/羽田肇/菱田俊一
特願 2001-289780	酸化物セラミックスパターン化膜の製造方法	齋藤紀子/羽田肇/河本邦仁
特願 2001-369546	窒素含有酸化亜鉛粉末およびその製造法	齋藤紀子/羽田肇/李迪
特願 2002-33168	黄色みを帯びた発光をする酸化亜鉛基組成物とその製造法	大橋直樹/羽田肇/海老澤直樹/関口隆史
特願 2002-44216	酸化亜鉛光触媒薄膜の処理方法	坂口勲/李迪/羽田肇/菱田俊一/大橋直樹
特願 2002-57748	酸化亜鉛薄膜の低圧低温気相合成方法	坂口勲/羽田肇/菱田俊一/安達裕/大橋直樹/両見春樹
特願 2002-081515	酸化亜鉛紫外発光体およびその製造方法	坂口勲/関口隆史/岡田展宏/羽田肇/大橋直樹/石垣隆正
特願 2002-141548	静電走査型コンビナトリアルイオン注入方法	羽田肇/坂口勲/(佐藤芳之)/(鈴木峰晴)
特願 2002-142452	機械式コンビナトリアルイオン注入装置	羽田肇/坂口勲/(佐藤芳之)/(鈴木峰晴)
特願 2002-294367	ZnO 単結晶の育成炉と単結晶育成法	羽田肇/大橋直樹
特願 2002-327863	Mo _x -ZnO 複合酸化亜鉛光触媒とその製造方法	李迪/羽田肇
特願 2002-327863	Mox-ZnO 複合酸化亜鉛光触媒とその製造方法	李迪/羽田肇
特願 2002-350571	n型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法	大橋直樹/羽田肇/大垣武
特願 2002-350574	酸化亜鉛抗体及びその製造法	大橋直樹/羽田肇/坂口勲/大垣武/片岡研

発 行 日 平成 15 年 3 月 31 日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第 8 号

「酸化亜鉛基化合物」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 - 1

電 話 029-859-2000

F A X 029-852-7449
