

ISSN 1347-3212



「ヘテロウルツァイト化合物」に関する研究
Study on Hetero-wurtzite compounds

2006

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 11 号

AML/NIMS Reports No. 11

Preface

We had established a new group, named “hetero-wurtzite and related compounds”, in April 2003. We would like to report on the research results we have achieved for three years in this booklet.

This group will be restructured at the end of the current fiscal year(FY 2005). In the original plan, our finale goal was to establish processes that control a materials properties that are normally impossible to control only using a monolithic compound. For this purpose, we have mainly created hetero-structures containing some wurtzite-type compounds and non-equilibrium solid solutions. Furthermore, their characterizations have been absolutely carried out, and then the relationship between their properties and some defects were studied, e.g, impurities, grain boundaries, and their complex. Unprecedented phenomena have been discovered through this research process.

Although only three years have passed since the group was established, we have been quite productive, including developing a technique for flattening the surface of zinc oxide single crystals in atomic size order, creating GaN thin films on zinc oxide single crystals, developing a method to synthesize nano-size calcium zirconate powder, and so on. Furthermore, we started research into the environmental field and have already proposed a new process to synthesize visible light active photocatalyst. We are also searching for new materials in the optical field that contain not only inorganic compounds but also organic compounds.

I would refer you to the main body of this booklet for more detailed information about specific research areas. We will do our best to ensure our results, which will be achieved in our basic research, have a meaningful contribution to society. To develop our basic research and technology for wide use in various fields, energetic discussion and joint research with researchers and engineers from other research groups and private corporations are needed. To this end, we would ask for your continued guidance and encouragement, and, finally, we would like to thank Mrs. Hirafuji for editing this report.

March, 2006

Dr. Hajime HANEDA
Director, Electroceramics Group,
Advanced Materials Laboratory,
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki,
305-0044, JAPAN
TEL:+81-29-8604665
FAX:+81-29-855-1196
URL: <http://www.nims.go.jp/denzai/>

目 次

英文アブストラクト

1	研究概要および構	
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	4
1.5	執筆担当	5
2	ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性	
2.1	酸化亜鉛の拡散と欠陥構造	7
2.1.1	酸化亜鉛の拡散	7
2.1.2	酸化亜鉛の欠陥構造	14
2.2	酸化亜鉛系薄膜の合成と物性	22
2.2.1	超薄膜の合成	22
2.2.2	PLD法による酸化亜鉛薄膜の合成	22
2.2.3	CVD法による酸化亜鉛薄膜の合成	30
2.2.4	酸化亜鉛の電氣的・光学的物性	32
2.3	窒化物系薄膜の合成と構造・物性	39
2.3.1	窒化物薄膜の合成とその構造	39
2.3.2	GaN中の拡散現象	43
3	酸化亜鉛粒子パターンのキャラクタリゼーション	
3.1	酸化亜鉛パターン膜合成プロセスのTOF-SIMS分析	53
3.2	酸化亜鉛パターン膜の蛍光特性	59
4	酸化亜鉛およびチタニアの可視光応答型光触媒の合成と物性	67
5	関連物質の合成ならびに物性	
5.1	コンビナトリアルイオン注入装置の開発	73
5.2	ジルコン酸カルシウムの合成	76
5.3	ペロブスカイト薄膜の合成と物性	81
5.4	チタン酸バリウムの物性と欠陥構造	85
5.5	一次元錯体の光物性	89
5.6	有害物質分解触媒の開発	92
5.7	薄膜系材料の熱物性評価法開発	96
6	残された課題と将来の展望	103
7	研究成果	
7.1	投稿論文	105
7.2	プロシーディングス	111
7.3	著書・解説	112
7.4	口頭発表件数	112
7.5	特許出願	113

Study on hetero-wurtzite compounds

Abstract

This document is the report on activity of the electroceramic research group which continued to exist from April 1, 2003 to March 31, 2006. At first, this project had been 5-year plan, but its period has been shortened due to a structural reform of the National Institute for Materials Science. During this term the several basic researches have been conducted on the "Hetero-wurtzite compounds" and related compounds in expectation of their potential applications such as electroceramic devices, piezoelectric devices, semiconductor devices, phosphor materials, transparent electrode, photocatalyst, and so on. All the interesting researches have been described in chapter 2 to 5.

The study of the synthesis and the properties of hetero-wurtzite thin films (Chapter 2) be classified into zinc oxide and nitride compounds. Some relationships between defect structures and properties have been revealed within the period.

In the study of patterning of zinc oxide powders (Chapter 3), we have focused on the precipitation mechanism. For this purpose we have used some novel characterization technique, e.g. a time of flight secondary ion spectrometry.

As for studies about photocatalyst (Chapter 4), optical properties of visible light sensitive materials have been mainly carried out. According these results, we have revealed relationships between defect structures and photocatalytic behaviors, and have developed a new synthesis method of the visible light sensitive photocatalyst.

In Chapter 5, the researches of the related compounds are described. We have also focused on the perovskite compounds, because they are important materials for electroceramics and thermal catalyst. As one-dimensional complex gives an interesting field for the basic science, we have studied on their optical properties of these kinds of materials. During this project period, we have engaged on a national project for combinatorial chemistry, and then a new thermal characterization and a noble combinatorial ion-implantation method have been proposed.

Our research group will be reorganized into two research groups. One will be for the sensor materials, and the other will be for photoemission materials. We believed that our past results will be used to improve and develop the materials science during the next research period.

Hajime HANEDA, Shin-ichi HISHITA, Yoshiki WADA, Isao SAKAGUCHI, Naoki OHASHI, Masaki NAKAMURA, Yutaka ADACHI, Noriko SAITO

第1章 研究概要および構成

1.1 はじめに

本報告は物質・材料研究機構/物質研究所の電子セラミックスグループが「ヘテロウルツァイト化合物」を研究課題とし、平成15年4月から平成18年3月の3年間に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。

本研究で課題として掲げたヘテロウルツァイト化合物とは、具体的にはウルツァイト型構造を持つZnO、および窒化物半導体、さらにそれらから構成される固溶体やヘテロ構造体を総称としたものである。これらの材質は、電子セラミックス材料あるいは発光材料として、益々重要なものとなっていることは言うまでもない。とりわけ酸化亜鉛は、その応用範囲がきわめて広く、ゴム加硫促進補助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に展開している。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。そのため我々のグループの先の研究課題であったZnO系化合物と窒化物半導体の両方を含めたヘテロウルツァイト化合物という概念での研究が非常に有意義であると判断し、研究課題として提案した。本来、平成15年度から19年度までの5カ年を予定して提案された課題であったが、物質・材料研究機構第I期中期計画終了に伴い、本グループも再編成する事となり、「ヘテロウルツァイト化合物」としての研究は平成17年度をもって終了する。短縮された期間ではあったが、目標としていた計画の一部は達成することができた。

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主務としてきた。この際、いずれの形態の材料においても、材料の持つ欠陥構造と物性との因果関係に着目した研究に取り組むことを特徴としている。特に、セラミックス特有の非平衡性の理解が新た

な材料展開につながるという認識から、この分野にも注力した。

研究過程を通して、ヘテロウルツァイト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。ただし、単にヘテロウルツァイト構造のみに拘泥しては、電子セラミックスとしての新たな展開に失する可能性がある。したがって、研究の進捗や社会的要請に応じ、ウルツァイト構造にこだわらず、適宜、適切な材質を取りあげることにした。

1.2 研究概要

当初計画として、主に①三次元ヘテロ構造の構築、②非平衡固溶体合成法の確立、③ヘテロ構造系の物性測定の3系統の研究を行っていく予定であった。以下に、この研究計画に沿った成果概略を述べることにする。

「①三次元ヘテロ構造の構築」では、まずヘテロ構造である積層構造薄膜の作製を行った。薄膜の作製は、イオンビームアシスト法、PLD法、CVD法、MBE法を用い、それぞれの特徴を活かした方法で行った。まず、結晶成長の初期課程を知るため、超薄膜の作成に挑戦した。この結果については第2章2.2.1項に詳しく記述した。酸化亜鉛薄膜の合成については、2.2.2および2.2.3項に見るようにPLD法、CVD法を用いた。窒化物薄膜についてはさらに精密な合成を要求されることから、MBE法を用いた合成法を採用した。本手法については2.3節で紹介する。また、三次元化バターニング技術の開発に当たっては、そのキャラクター化が極めて重要である。この事について3章において詳述した。

「②非平衡固溶体合成法の確立」の対象とする研究項目は、①の項目と密接に関わっている。

それゆえ、本課題は独立した項目としては詳述していないが、それぞれの節において、この方向の発展を意識した記述となっている。また、高濃度添加もこの

第1章 研究概要および構成

カテゴリーにはいるが、本研究では、この一手段として、イオン注入法を採用した。イオン注入法は非平衡元素添加法として極めて有効であるが、目的とした物性を得るための条件出しには、非常な労力と時間を伴う。そこで我々は本課題と同期間に同時進行でなされた「コンビナトリアルケミストリー」プロジェクト参画し、そのプロジェクトの一環としてコンビイオン注入法を開発し、この難点を克服しうる手法を提案した。これについては5.1節で詳述している。

「③ ヘテロ構造系の物性測定」は、主に、伝導度、発光について行った。具体的には、n型半導体である酸化亜鉛薄膜について、物性・構造相関の検討を行った。さらに、バンドエンジニアリングの立場から、酸化亜鉛系固溶体を作製し、そのバンドギャップ変調を試みるとともに、固溶体化、ヘテロ構造化に伴う欠陥形成を知るための、検討を加えた。以上の成果については、2.1節、2.2.4項に記述した。さらに、同位体ヘテロ構造を持った材料の新たな展開を目指した研究にも着手し、窒化物半導体の欠陥構造解明の基礎となるGa_N中の窒素の拡散係数評価法を確立した。この成果の一部については、2.3.2項を参照されたい。

さらに、セラミックス表面は典型的なヘテロ反応場を与える。この視点に立った光触媒性について研究成果を、4章に記述した。

以上が、本報告における謂わば通奏低音ともいえる研究の考え方に基づいた成果の概要である。一方、材料の研究である以上、対象とする材料特有の機能や特性に基づいた記述が有用である。そこで本報告の記述では、この方針で章を構成した。すなわち、本章に続く第2章では、「ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性」を中心とした成果について記述した。本グループでは単結晶、多結晶等あらゆる材料形態を研究対象としているが、ヘテロ構造・非平衡を機軸とした場合、その合成対象は薄膜が主となり、その材料について詳述した。さらに三次元ヘテロ構造化を目指す以上、材料のパターン化は避けて通れない課題である。続く第3章に酸化亜鉛粒子のパターニングについての成果について報告している。セラミックスの環境応用としての展開として、可視光応答型光触媒の研究に注力してきた。その成果については、第4章で詳しく述

べられている。前記したように、電子セラミックスとしてはウルツァイト構造のみならず他の構造を持つ化合物も重要である。とりわけ、ウルツァイト構造と双壁をなすペロブスカイト構造を無視することはできない。また、同様の理由で有機鎖を含んだ化合物も益々重要な役割を担うようになっている。従って、第5章においては、新物質の探索結果を報告すると共に、ペロブスカイト関連化合物、一次元錯体に関する成果も披露した。さらに、不純物制御法あるいは熱物性に対する新規な取組についても紹介した。すなわち、第5章は将来の展開につながる章として位置づけている。

以上、本グループでは、3年間の短い期間でありながらヘテロウルツァイト化合物についての基礎的な新たな知見が多く得られた、と自負している。今後、本グループはセンサ応用あるいはオプトセラミックス応用として新たな展開を図る二つのグループとして改組される。その展望については第6章でふれた。

1.3 研究グループの構成員

電子セラミックス「ヘテロウルツァイト化合物」研究グループの構成員ならびに客員の官職、氏名および任期は次に示すとおりである。(本研究実施期間中の昇格あるいは職名変更は→で示す)

- ディレクター
羽田肇 平成15年4月～平成18年3月
- 主席研究員
菱田俊一 平成15年4月～平成18年3月
- 主幹研究員
和田芳樹 平成15年4月～平成18年3月
大橋直樹 平成15年4月～平成18年3月
- 主任研究員 → 主幹研究員
坂口勲 平成15年4月～平成18年3月

第1章 研究概要および構成

- 主任研究員
中村真佐樹 平成15年4月～平成18年3月
斎藤紀子 平成15年4月～平成18年3月
- 研究員 → 主任研究員
安達裕 平成15年4月～平成18年3月
- 客員研究員
河本邦仁 平成15年4月～平成18年3月
藤本正之 平成15年4月～平成17年4月
小林哲彦 平成15年4月～平成18年3月
松田伸一 平成15年4月～平成18年3月
黒田隆 平成15年4月～平成16年3月
竹中正 平成15年4月～平成18年3月
山本泰生 平成15年4月～平成18年3月
井川博行 平成16年4月～平成18年3月
- ICYS 研究員
Lionel VAYSSIERES
平成16年4月～平成18年3月
Taras KOLODIJAZHNYI
平成16年6月～平成18年3月
- 特別研究員 → 客員研究員
大垣武 平成15年4月～平成18年3月
- 特別研究員
三橋武文 平成15年4月～平成18年3月
李迪 平成15年4月～平成18年3月
Nitin K. LABHSETWAR
平成15年5月～平成15年7月
- JSPS フェロー → 特別研究員
王玉光 平成15年10月～平成18年3月
- JSPS フェロー
Venkataraj SELVARAJ
平成16年11月～平成18年3月
- NIMS ジュニア研究員
Zdenek STRYHAL
平成15年4月～平成15年5月
Petr JANECEK
平成17年9月～平成18年3月
- 外来研究員 → NIMS ジュニア研究員
両見春樹 平成15年4月～平成18年3月
- 外来研究員
津野大 平成15年4月～平成16年3月
見矢木崇平 平成15年4月～平成16年3月
天谷仁 平成15年5月～平成17年3月
岡田文夫 平成15年5月～平成17年3月
杉村茂昭 平成15年5月～平成17年3月
堀川晃司 平成15年5月～平成17年3月
前田克己 平成15年5月～平成17年3月
高橋健治 平成15年5月～平成18年3月
萩野剛士 平成15年7月～平成16年3月
木下雄一郎 平成15年8月～平成16年3月
佐藤賢 平成15年10月～平成17年3月
中川翼 平成15年11月～平成18年3月
池田和寛 平成15年12月～平成18年3月
伊東純一 平成16年4月～平成17年3月
松本研司 平成16年6月～平成18年3月
早川和裕 平成17年7月～平成18年3月
小山弘 平成17年10月～平成18年3月
Vladimir BALEK
平成15年3月～平成15年5月
平成15年12月～平成16年3月
平成17年2月～平成17年5月
Nitin K. LABHSETWAR
平成15年3月～平成15年5月
平成16年6月～平成16年7月
平成17年11月
Rudolf C. HOFFMANN
平成15年9月～平成15年10月

第1章 研究概要および構成

Yong-yuan ZHU

平成15年9月～平成15年10月

Jiri MALEK 平成16年2月～平成16年3月

平成17年2月～平成17年3月

Weiguang ZHU 平成16年12月

Fabien GRASSET

平成16年12月

Sukumar DEVOTTA

平成17年5月

平成17年11月

Sadhana RAYALU

平成17年11月

Olivier CADOR

平成17年12月

川田幸広（太陽誘電株式会社）

西湯二（太陽誘電株式会社）

小林和義（太陽誘電株式会社）

鈴木利昌（太陽誘電株式会社）

太田謙一（太陽誘電株式会社）

第20回 平成16年7月1日

「環境材料研究の現状と今後の展望を検討」

Sukumar DEVOTTA (NEERI, インド)

Rajesh B. BINIWALE (NEERI, インド)

Nitin K. LABHSETWAR (NEERI, インド)

河原田元信（富士通材料・環境技術研究所）

竹中正（東京理科大学）

○ 事務補助員

加古千代子 平成15年4月～平成15年12月

平藤なをみ 平成15年10月～平成18年3月

第21回 平成16年7月30日

「電子セラミックスデバイスの研究動向とプロセス開発」

丸山研二（富士通研究所）

1.4 電子セラミックス研究会

テーマ、および外部招待講演者

第16回 平成15年3月20日

「機能性・環境セラミックスの新展開」

Reger MARCHAND（レンヌ大学，フランス）

山本剛久（東京大学）

第17回 平成15年5月20日

「遷移金属錯体による光・スピン多重機能性の新展開」

小島憲道（東京大学）

第18回 平成15年9月26日

「Micro-molding of Ceramics and Metals」

Terry GARINO（Sandia National Labs, 米国）

第19回 平成15年11月26日

「酸化物セラミックスの応用展開についての討論」

第22回 平成16年8月4日

「化合物半導体の研究動向とプロセス開発」

松岡隆史（NTT 物性科学基礎研究所）

第23回 平成16年12月2日

「材料の熱力学・熱物性の最近の進歩」

Jaroslav SESTAK（ニューヨーク州立大学，米国）

第24回 平成16年12月13日

「新しいナノセラミックスプロセッシング」

Fabien GRASSET（レンヌ大学，フランス）

第25回 平成16年12月15日

「圧電セラミックスの新しい応用」

Weiguang ZHU（南洋工科大学，シンガポール）

第1章 研究概要および構成

- 第26回 平成17年5月12日
「センサーシステムの動向」
館彰之 (NTT アドバンステクノロジー)
- 第27回 平成17年5月27日
「グリーンケミストリーに関するインドの研究状況」
Sukumar DEVOTTA (NEERI, インド)
- 第28回 平成17年11月21日～11月22日
「環境材料研究の現状と今後の展望を討論」
Sukumar DEVOTTA (NEERI, インド)
Sadhana RAYALU (NEERI, インド)
Nitin K. LABHSETWAR (NEERI, インド)
佐藤努 (金沢大学自然計測応用研究センター)
渡邊修 (INAX 総合技術研究所)
- 第29回 平成17年12月9日
「Magnetism in Low Dimension : Single Molecule Magnets, Single Chain Magnets and Nanoparticles」
Olivier CADOR (レンヌ大学, フランス)
- 第30回 平成18年2月13日
「酸化物ナノ構造の合成と応用」
Pelagia-Irene GOUMA (ニューヨーク州立大学, 米国)

1.5 執筆担当

本報告書はグループ構成員ら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 羽田肇・平藤なをみ

第2章

2.1.1 両見春樹・大橋直樹

2.1.2 大橋直樹

2.2.1 菱田俊一

2.2.2 大橋直樹・王玉光

2.2.3 坂口勲

2.2.4 大橋直樹

2.3.1 大垣武

2.3.2 羽田肇

第3章 齋藤紀子

第4章 李迪

第5章

5.1 佐藤芳之 (NTT-AT)・坂口勲

5.2 天谷仁 (宇部マテリアルズ)・大橋直樹

5.3 安達裕

5.4 伊東純一 (三井金属)・羽田肇

5.5 和田芳樹

5.6 LABHSETWAR, Nitin

(インド国立環境研; 三橋武文訳)

5.7 三橋武文

第6章 羽田肇

第7章 平藤なをみ

第1章 研究概要および構成

第2章 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

2.1 酸化亜鉛の拡散と欠陥構造

2.1.1 酸化亜鉛の拡散

2.1.1.1 Al添加 ZnO (ZnO : Al) 薄膜の酸素拡散

酸化亜鉛 (ZnO) の電氣的デバイスの応用は透明電極に代表される。透明電極は液晶ディスプレイをはじめとする視覚装置に使用され、その需要が急成長している。現在、透明電極には、スズ添加インジウム酸化物 (ITO) が用いられているが、インジウム (In) が稀少元素であるため、その代替品の開発が急務である。そこで、透明で高い導電性を付与することが可能な ZnO が、ITO に代わる材料として盛んに研究されている。ZnO 薄膜の導電率はドーピングによって制御可能であり、亜鉛よりも高価数の陽イオンにより亜鉛を置換することで低抵抗化が可能である。一般に、ZnO 中の亜鉛を 3 価の陽イオンとなりやすいアルミ (Al)、ガリウム (Ga)、あるいはインジウム (In) で置換することで電子濃度を高めることが可能であり、こうした元素を高濃度に添加することで、抵抗率が $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ となる薄膜が作製されている¹⁾。しかし、ドーピングした不純物の電荷を補償するための、電荷補償欠陥の形成や、特に高濃度の不純物を導入するドーピングでの複合欠陥の形成など、ドーピングの効果を阻害する現象が起こることも考慮しなければならない。少なくとも、高い電子濃度を得るために、浅いドナー準位を形成する不純物を加えることでイオン化不純物濃度が増加することは必至であり、それに伴う電子移動度の低下は免れられない²⁾。

そこで、本研究では、こうした ZnO の透明電極応用の上で問題となる現象のうち、Al を添加した ZnO 薄膜中の電荷補償現象を検討した。ZnO 中の電荷補償の問題においてもっとも注目すべきことは、合成時の雰囲気酸素分圧依存性である。そこで、パルスレーザー蒸着法で ZnO 薄膜を成長させる際に、強い酸化力を持つラジカル酸素を供給して成長させた場合と、通常の酸素分子ガスを供給して成長させた場合について

比較することで、ドーピングを施した ZnO 中の電荷補償の問題を解明することを目的とした。この目的を達成する手段の一つとして、薄膜中の元素の自己拡散係数を評価した。自己拡散係数は、一般に拡散種の濃度に比例し、また、その活性化エネルギーは拡散種の化学状態を反映する。そこで、Al 添加薄膜中の酸素の自己拡散係数を評価することによって、Al 添加が ZnO 薄膜の酸素欠陥 (陰イオン欠陥) の様子を検討することにした。

試料はパルスレーザー蒸着 (PLD) 法によって作製した。ターゲットには、通常のセラミックス作製プロセスにより、ZnO および Al_2O_3 粉体を原料として作製した多結晶焼結体ターゲットを用いた。Al 添加 ZnO ターゲットの Al 濃度は、仕込み組成で 0.1 および 0.5 mol% とした。基板には、水熱合成 ZnO 単結晶の (001) 面、あるいは c 軸配向性の強い ZnO 薄膜を得るのに適するとされる (11-20) 面サファイヤ基板³⁾を用いた。これらの基板およびターゲットは、ターボ分子ポンプで排気した高真空チャンバーに導入した。製膜中のチャンバー内圧力は、酸素ガス、ないし、酸素ラジカルを供給することで $1.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ に保った。酸素ラジカルは製膜チャンバーに備え付けられた高周波放電管で酸素分子を乖離させることで生成させた。プラズマ中の主たる化学種は原子状の酸素であることをプラズマの発光スペクトルによって確認した。なお、放電管から放出される酸素イオンなどのイオン種はデフレクターで除去し、基板には中性の原子状酸素 (酸素ラジカル) が到達するようにした。成膜中の基板温度は 400–700 °C とした。ターゲットにレンズを介して集光した Nd:YAG レーザの 4 倍高調波 ($\lambda=266 \text{nm}$) を照射することでアブレーションを誘起した。レーザーパルスの繰り返し周波数は 1 Hz とし、出力はおおよそ 5 mJ とした。成膜時間は、作製された薄膜の厚さがおおよそ 000 nm となるように設定した。

酸素の自己拡散係を検討するために、固相-気相交換法により、トレーサーとなる同位体酸素 (^{18}O) を拡散させた。拡散後のトレーサーの深さ方向濃度プ

ロファイルは二次イオン質量分析計 (SIMS; IMS-4f, CAMECA, Courbevoie, France) を用いて分析した。 $^{133}\text{Cs}^+$ (10kV, 5nA) のイオンビームを分析のための一次ビームとして使用した。深さ方向分析の間のスパッタリングレートは一定と仮定し、分析後のクレーターの深さを触針式段差計で測定することで、スパッタリングレートを求めた。

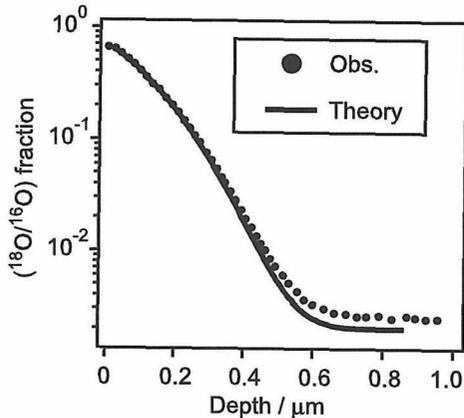


Fig. 1: Typical depth profile of ^{18}O isotope tracer after $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ exchange reaction. The open circles indicate measured values and the solid line is the best fit to Eq. 1

図1に、 ^{18}O を熱拡散させたZnO薄膜中の ^{18}O 濃度深さ方向プロファイルの一例を示す。このプロファイルは酸化亜鉛単結晶基板上へ堆積させた無添加ZnO薄膜のものである。このトレーサの濃度分布から酸素の拡散係数を算出するために、実験結果と拡散方程式から予想される濃度分布との比較を行った。この場合、微分系で与えられている拡散方程式に、①表面の ^{18}O 濃度が時間依存せず一定であること、②拡散長 $\sqrt{D(T) \cdot t}$ に比べて薄膜の厚さが十分に厚いこと、という2つの境界条件を与えることで得られる濃度プロファイルの理論式⁴⁾を仮定し、最小自乗法で実験値をもっとも良く再現する拡散係数 $D(T)$ を求めた。

$$\frac{c(x, t) - c_{bg}}{c_0 - c_{bg}} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(T) \cdot t}}\right) \quad (1)$$

この式は、拡散係数 $D(T)$ の化学種が、ある拡散処理温度 T である拡散時間 t だけ拡散したときの、表面

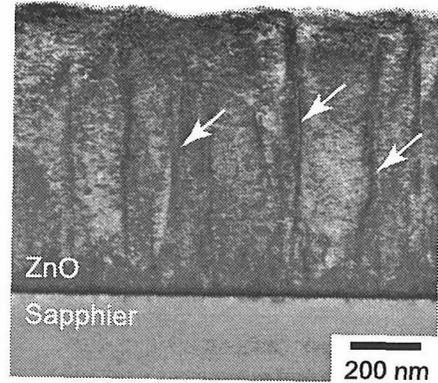


Fig. 2: Cross-sectional TEM image for typical ZnO film grown on sapphire substrate. Arrows indicate presence of pseudo-grain-boundary.

からのある深さ x でのその拡散種の濃度 $c(x, t)$ を、ガウスの誤差関数(erf)をもちいて表現している。ここで、 c_{bg} は拡散処理を施す前に試料中に存在していた拡散種の濃度(今回の実験では、同位体酸素 ^{18}O の自然存在量)、 c_0 は薄膜表面での同位体酸素濃度であり、いずれも拡散時間 t に対して不変な量である。図1は実験結果とともに、それを式(1)にフィッティングさせた結果を示している。実験値とフィッティングした理論曲線には良い一致が見られたため、そのフィッティングの結果得られた $D(T)$ をその温度における酸素の自己拡散係数とした。

図1に示したZnO単結晶を基板として成長した無添加ZnO試料では、理論的に予想される濃度プロファイルと実測値とが非常によい一致を示したが、サファイヤ基板を用いた無添加ZnO薄膜では、実測濃度プロファイルと理論曲線との間に、特に表面からの深さが深い領域で顕著な不一致が見られた。すなわち、試料中の深い部分において ^{18}O の濃度が理論予測よりも遙かに高い値となり、濃度プロファイルが深さ方向に長いテールを引いた状態が観測された。この深さ方向のテールの存在は、粒界等に起因する高速な拡散経路の存在を示唆している⁵⁾。

図2に示すように、透過電子顕微鏡観察などから、サファイヤ基板上に成長したZnO薄膜は、単結晶膜では有るものの、多くの亜粒界を含んでいることが確認

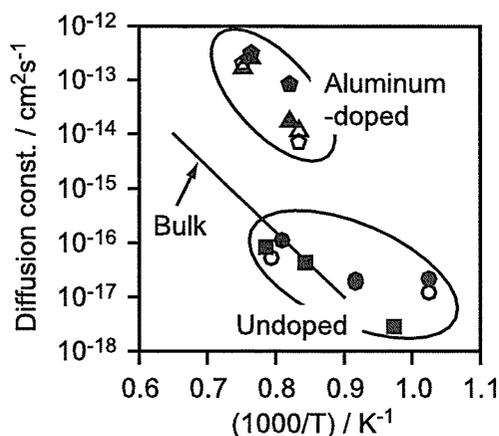
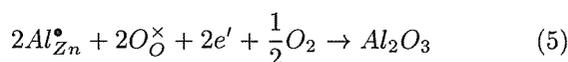
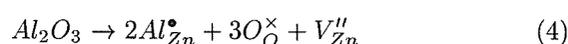
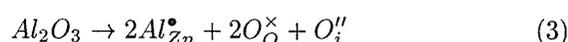
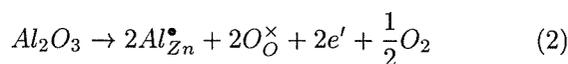


Fig. 3: Oxygen diffusion coefficient of ZnO films. The open and closed triangles indicate the Al-doped films deposited with oxygen radical irradiation and pure O_2 gas supply, respectively, and the closed circles indicate undoped ZnO films deposited with pure O_2 gas supply.

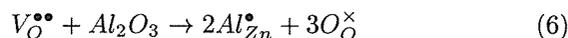
されている。こうしたことから、薄膜深部の拡散はこうした粒界の拡散に支配されているものと考え、薄膜表面付近のトレーサー濃度を良く再現するフィッティング結果から得られる拡散係数を、薄膜の拡散係数とした。

基板温度を 600°C として成長した全ての薄膜の酸素拡散係数をトレーサー拡散温度の逆数の関数として、図3に表した。白および黒の記号は、それぞれ酸素ラジカル、および酸素分子の供給下で製膜された試料の拡散係数を示す。この図の中で用いられる様々な形の記号は基板 (ZnO あるいはサファイヤ基板) あるいは Al 添加濃度 (0.1 あるいは 0.5mol%) の違いを示している。それらのうち、無添加 ZnO 薄膜の酸素拡散係数は基板種などに関わりなく、バルク ZnO のそれと近い値を持つことが示された。このことから、 600°C で作製された無添加 ZnO 薄膜の酸素欠陥濃度はバルク ZnO のそれと同程度であると理解された。この結果は PLD 法によって作製された無添加 ZnO 薄膜の欠陥は平衡状態のバルク ZnO のそれに近いことが示唆された。一方、ZnO:Al 薄膜については、欠陥平衡の立場から、次に表す式 (2)-(6) の欠陥反応のいずれか

が起こると考えられるが、後に述べるように、PLD 成長した Al 添加 ZnO 薄膜の欠陥の状態はこれらの欠陥反応式で説明することができない。



式 (2) および式 (3) の変形は Al 添加によって酸素欠陥を減少させる式 (6) を生じる。



しかし、図3に示されるように、無添加の ZnO に比べて Al 添加 ZnO の酸素拡散係数が増加した実験結果は Al 添加が酸素欠陥生成の原因であることを意味する。高速の酸素拡散を説明するための欠陥反応の可能性は式 (3) に表された格子間酸素の生成である。実際、羽田ら⁶⁾は Al 添加バルク ZnO の比較的高速な酸素拡散を説明するために、Al 添加 ZnO 中の格子間酸素の存在を仮定した。彼らは、酸素拡散において格子間酸素が関与する拡散の活性化エネルギーは酸素空孔が関与する拡散のそれよりも小さく、格子間酸素濃度は酸素欠陥温度よりも少ないとして、Al 添加 ZnO 中で比較的低温で顕著に見られる酸素拡散プロセスを格子間酸素によると推定した。本研究で得られた研究結果を文献^{5),6)}と比較すると、図3において、拡散の活性化エネルギーに相当するアレニウスプロットの傾きが文献に示された格子間酸素のそれよりも大きかった。さらに、次節で述べるとおり、第一原理の計算は、格子間酸素が酸素欠陥よりも遙かに不安定であることを示した。また、酸素ラジカル照射下で作製された ZnO:Al 薄膜における低キャリア濃度を理解するには、ラジカル照射下で成膜した試料では、式 (4) や式 (6) が優性であったとするのがふさわしい理解である。しかし、図3に示されたように、酸素拡散係数は酸化ガスの種類にはほとんど無関係であった。式 (4) を仮定すれば、ラジカル酸素を照射した試料で特に顕著な酸素拡散係

数の増加が見られるはずであるが、それは観測されなかった。そのため、本研究における ZnO:Al の特性を説明するのに適切ではないと考えられる。こうした考察から、本研究で作製されたこれらの薄膜の酸素欠陥は平衡状態の欠陥反応を仮定することによって説明できないものと考えられた。

我々は、ここに示した ZnO:Al 薄膜の特徴を理解するために、ZnO:Al 薄膜中の非平衡欠陥の形成を仮定した。ZnO:Al 薄膜の酸素拡散係数は酸化ガスによってほとんど変化されないけれど、キャリア濃度はそれによって変化された。それゆえ、PLD 成膜で得られた Al 添加 ZnO 薄膜中の酸素拡散を支配する欠陥の生成とキャリア注入は、独立の事象であると示唆される。さらに、ZnO:Al 薄膜の格子定数が製膜温度に依存して大きく変化する様子が認められているが、この格子定数の変化とキャリア濃度との間に相関関係が無いこと⁷⁾がわかっている。

これらの結果から、我々は ZnO:Al 薄膜中に $V_{O}^{\bullet\bullet}$ および $V_{Zn}^{\prime\prime}$ ペアのような電荷補償された複合欠陥の存在を仮定した。すなわち、ドナー性の欠陥とアクセプター性の欠陥というお互いに補償された欠陥を仮定することにより、電子濃度を変化させることなく拡散係数や格子定数の変化を許容することが可能になる。平衡状態下では、 $V_{O}^{\bullet\bullet}$ および $V_{Zn}^{\prime\prime}$ はそれぞれ低酸素分圧および高酸素分圧の下で現れるはずである。しかし、系の非平衡性によって $V_{O}^{\bullet\bullet}$ および $V_{Zn}^{\prime\prime}$ の同時存在がもたらされると仮定した、その仮定に従い、Al 添加 ZnO 薄膜中には二つの独立した欠陥生成機構があると推測した。それらは、(i) 酸素のケミカルポテンシャルによって支配された電荷を持った欠陥の生成、および (ii) その構造の準安定状態の程度によって支配された電荷補償された非平衡欠陥の生成である。キャリア注入作用は (i) のプロセスによって決定され、一方で、拡散係数および格子定数の変化は (ii) の機構によって影響を受けると思われる。無添加の ZnO 薄膜では、バルク ZnO と非常に近い特性が見られたのに対して、Al 添加の ZnO では欠陥平衡の概念で説明できない欠陥の存在が認められたことから、Al という不純物の存在、および、600 °C という比較的低い結晶成長温度が原因となって、Al 添加薄膜中に、高濃度の非平衡欠陥が

生成したものと理解した。

2.1.1.2 (Zn, Mg)O 薄膜の酸素拡散

酸化亜鉛 (ZnO) は室温で約 3.3eV のバンドギャップを持つ、ワイドバンドギャップ酸化物半導体である。このワイドバンドギャップという性質をいかした ZnO 薄膜の応用は、紫外線検出センサーや紫外線発光体などが挙げられる。これらの実現のために、バンドギャップの制御が必要になる。ZnO のバンドギャップは、Zn を Mg で置換することで、約 4.5eV 程度まで拡大する⁸⁾ことが報告されており、ZnO 系の素子構造を検討する上で、(Zn,Mg)O 固溶体が重要であると考えられる。一方、先の、2.1.1.1 で示したように、PLD 成長した Al 添加 ZnO では、不純物である Al の添加に伴って、非平衡欠陥が形成される様子が示唆された。非平衡欠陥の存在は、材料、素子の設計において不確定要素をもたらすものであり、素子構造を検討する上で、非平衡欠陥生成の有無や、非平衡の度合いについて知見を得ることが必要である。特に、PLD 法などの薄膜合成技術を使って製造された (Zn, Mg)O 固溶体は、50% 近くまで及ぶ MgO を添加してもウルツァイト構造を維持する⁸⁾とされており、果たして、こうした高濃度の MgO 添加が欠陥構造に対してどのような効果を与えるか、ということも興味を持たれるところである。そこで、本研究では、MgO 添加量を変えた (Zn, Mg)O 薄膜を PLD 法によって合成し、その欠陥構造を酸素拡散係数をはじめとする方法で検討し、(Zn, Mg)O 固溶体中の欠陥構造に対する MgO 濃度の影響を検討することとした。また、薄膜結晶の非平衡性を議論するため、ここでは、成膜直後 (as-depo.) の試料に加えて、熱処理を施した後の試料についても、拡散挙動の観測をはじめとする評価を実施した。

薄膜はパルスレーザー蒸着 (PLD) 法によって作製した。ターゲットは高純度 ZnO および高純度 $Mg(OH)_2$ 粉体を原料として用いた通常のセラミックプロセスで得た多結晶焼結体とした。また、ターゲット中の MgO の添加量は、その組成を $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$ と表したときに、 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$ および 0.15 となるように調製した。基板として両面研磨された (111) 面をもつ

第2章 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) 単結晶基板, あるいは, A 面サファイヤ基板を使用した. 製膜中の酸素分圧は, ターボ分子ポンプで排気された成膜室に酸素ガスを供給することで 1.5×10^{-5} Torr に保った. 先の 2.1.1.1 の場合と同様にターゲットのアブレーションを起こすため, YAG: Nd レーザーの第四次高調波 ($\lambda=266\text{nm}$) をターゲット表面に集光した. 基板温度は, サファイヤを基板とした場合には 600°C , YSZ を基板としたときには 700°C とした. 得られた薄膜試料は, $800\text{--}1050^\circ\text{C}$, 空気中の条件で熱処理した. 熱処理前後の薄膜の結晶性および形状は X 線回折 (XRD) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) によってそれぞれ評価した. また, 電気特性は室温でのホール (Hall) 効果測定で評価し, 光学特性は, He-Cd レーザー (325nm) や Nd: YVO₄ レーザーの 4 倍高調波で励起したフォトルミネッセンス測定を行った. さらに, as-depo., および熱処理された薄膜の酸素拡散は, 固相-気相交換法によって導入された同位体酸素 (¹⁸O) をトレーサーとして使用したトレーサー拡散によって評価した. このトレーサー拡散による評価は, 先の 2.1.1.1 に示したものと同様の方法で行った.

XRD 測定の結果, 作製した全ての (Zn, Mg)O 薄膜は, c 軸配向したウルツァイト構造化合物からなる単結晶薄膜と同定され, また, その c 軸長は MgO の添加量の増加とともに縮小する傾向が認められた. さらに, フォトルミネッセンス測定で観測されたバンド端発光は, MgO の添加量とともに短波長側にシフトしており, これらから, ZnO に MgO が固溶してバンドギャップが拡張されたことが確認された. なお, ここで注目すべき点は, ターゲット組成と薄膜組成の不一致である. SIMS などを用いた組成分析の結果, 600°C でサファイヤ基板上に堆積した薄膜ではターゲット組成の約 1.5 倍のマグネシウム濃度が認められ, また, 700°C で YSZ 基板上に堆積した試料ではターゲット組成の約 3 倍近い濃度のマグネシウム濃度が認められた. このターゲット組成と薄膜組成の不一致については, 後に, 2.2.2 節において, 議論することとする.

一方, 熱処理を施した試料の一部では, 固溶体が相分離する様子が認められた. 薄膜の組成分析の結果と併せて検討した結果, 組成を $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ と表したと

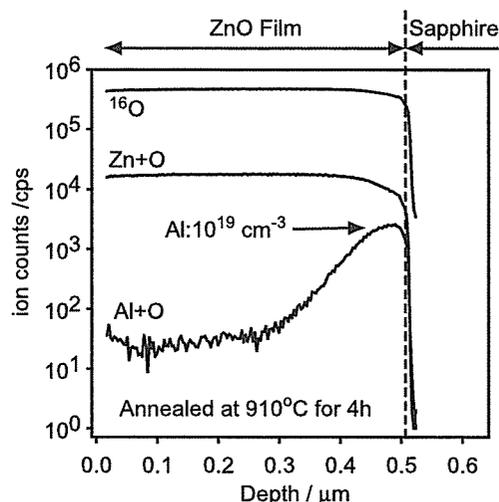


Fig. 4: Typical depth profile of elements in undoped ZnO film on sapphire substrate prepared at 600°C .

きに $x=0.12$ の試料では相分離が観測されず, $x=0.18$ の試料では相分離が認められたことから, ウルツァイト型 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ における MgO の平衡固溶限界は, $x \sim 0.12\text{--}0.18$ の範囲内に存在することがわかった. また, 熱処理前後で薄膜の導電性を評価したところ, サファイヤ基板上に形成した薄膜では, 熱処理によって電子濃度が増加して抵抗率が低下する様子が見られた. この抵抗率の低下の原因は, 図 4 に示す SIMS 分析の結果からわかるように, サファイヤ基板から ZnO 薄膜へのアルミの拡散が起こった結果として, 薄膜中にドナーが形成され, 電子濃度の上昇が起こったものとして理解できる. 前節で述べたとおり, アルミニウムの拡散は, 欠陥構造の変化をもたらす原因と考えられる. そのため, このサファイヤ基板から ZnO へのアルミニウムの拡散は, 本研究の目的である (Zn, Mg)O 薄膜中の欠陥構造の検討という目的に対して不適當であると考えられる. 一方, YSZ 基板を用いた場合には, 熱処理前後で顕著な電子濃度の変化は認められなかった. そのため, YSZ 基板を用いることで, 熱処理による欠陥構造の変化を免れられると期待された. そこで, 以降の (Zn, Mg)O 薄膜中の欠陥の評価には, YSZ 基板上に堆積した薄膜を用いて検討した.

さらに, 実験に着手した後, 興味深いことがわかっ

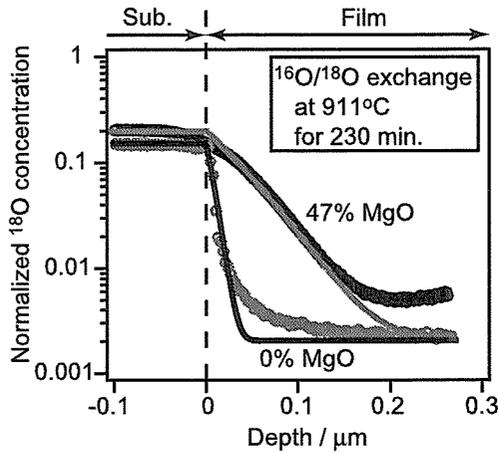


Fig. 5: Typical depth profile of ^{18}O concentration in undoped and Mg alloyed ZnO films after isotope exchange reaction at 911 °C for 230 min.

た. 通常, ^{18}O をトレーサーとして酸化物中の酸素の拡散係数を求める場合, 気相-固相交換法を利用する. すなわち, $^{18}\text{O}_2$ 雰囲気中で固体表面から固体内部に ^{18}O を拡散させ, 固体内部の ^{16}O を固体外に発散させることで, トレーサーを固体に導入する. しかし, YSZ 上に ZnO を成長させた試料では, YSZ 基板の裏面から基板を透過して薄膜と YSZ の界面に到達した ^{18}O が薄膜に拡散する, という交換反応が同時に起きていることがわかった. これは, YSZ が高速酸素イオン導電体であることによるものである. その様子を ^{18}O の交換反応後の濃度プロファイルとして, 図 5 に示す. 図から明らかなように, YSZ 基板の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 交換反応は, 拡散処理中に完了しており, 基板/薄膜界面から ^{18}O が薄膜中に浸透している様子が示されている. 本研究では, 以下に述べる理由から, 薄膜表面での固相-気相置換による ^{18}O トレーサーの拡散ではなく, 基板の裏面から浸透してきた ^{18}O の濃度プロファイルを拡散方程式に当てはめて, 拡散係数を算出することとした.

さきに 2.1.1.2 節で示したとおり, 一般に, ^{18}O をトレーサーとした酸化物中の酸素の拡散係数の評価は, 十分に大きな容量をもった $^{18}\text{O}_2$ ガスリザーバーと固体との間の交換反応によって検討され, 固体表面での

トレーサー濃度を一定と仮定して, 式 (1) と実験値のフィッティングによって拡散係数を算出することで行われる. しかし, 特に, ZnO のように平衡蒸気圧が高い元素を含む試料では, 高温での $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 交換反応の途上で, 薄膜の蒸発が起こる. この蒸発が起こった場合, 単純に式 (1) と実験値のフィッティングを行うと, フィッティングで得られる拡散係数は, 本来の拡散係数よりも小さな値として見積もられることになる. 言い換えれば, ZnO 中の拡散係数を亜鉛の蒸発が起こるような高温での $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 交換反応で ^{18}O トレーサーを導入した試料を用いて評価する際には, 厳密には, 式 (1) は不適當であり, トレーサーを導入する過程における表面からの蒸発を境界条件に考慮する必要がある. これに対して, 図 5 に示す様な基板/薄膜界面からの ^{18}O の拡散を考える場合には, ZnO 構成成分の蒸発を無視することが可能であると考えられる. そこで, 我々は, 基板側から侵入した ^{18}O トレーサーの濃度プロファイルを使って酸素の拡散係数を算出するために, 実験結果と以下の式 (2)⁹⁾ との間のフィッティングを行った.

$$\frac{c_1(x, t) - c_{bg}}{c_0 - c_{bg}} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{D_1 t}} - \alpha \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} \quad (-l < x < t) \quad (7)$$

$$\frac{c_2(x, t) - c_{bg}}{c_0 - c_{bg}} = \frac{2k}{k+1} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+kx}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (0 < x < \infty) \quad (8)$$

ただし $k = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{1}{2}}$, $\alpha = \frac{1-k}{1+k}$ この式は, (i) 拡散係数が D_2 , 厚さ l の層と, 拡散係数が D_1 で厚さ無限大の層との間の界面 ($x=0$) において, 時間 t の拡散処理の後に, 注目するトレーサーの濃度である $c(0, t)$ に不連続がないこと, (ii) 厚さ l の層の表面でのトレーサー濃度である $c(-l, t)$ が時間に対して不変 (c_0) であること, という境界条件の下で, 拡散方程式を解いた結果となっている. 図 5 との対応では, トレーサーの層全体への拡散が未完了である薄膜側を式 (8) で記述し, トレーサーが層に行き渡っている基板を式 (7) で

表している。本研究の場合、基板の厚さが遙かに厚く、薄膜の厚さが遙かに薄いのだが、基板の方が遙かに大きな拡散係数を持っているため、拡散の様子を解析する上では、基板は有限の厚さ l をもち、薄膜は、無限大の厚さを持つものとして取り扱う。なお、元々試料中に存在したトレーサの濃度を c_{bg} とする。本研究では、 c_{bg} は ^{18}O の天然存在比であり、 c_0 は $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 交換反応を実施した $^{18}\text{O}_2$ エンリッチ雰囲気中での $^{18}\text{O}_2$ の濃度を示している。図5には実験結果に加えて、式(7)と式(8)を用いてフィッティングを行った結果が実線によって示している。無添加MgOを添加していない薄膜の場合、フィッティング結果の曲線と観察値との間の不一致が深さ0.005cmの付近で顕著に見られた。このような不一致は、先の2.1.1.1節でも述べたとおり、体積拡散以外に、粒界拡散などの高速拡散経路を有する試料で頻繁に見られるもので、薄膜中の亜粒界を介した ^{18}O の拡散に起因する。また、図5に示したMgO濃度47%の試料では、深さ0.016cm以上のところで理論曲線と実験値の逸脱が顕著であり、 ^{18}O の濃度が自然存在量まで減少していないことが確認された。これは、薄膜の表面側からの ^{18}O の拡散と基板側からの拡散がクロスオーバーしたためである。このクロスオーバーは、解析精度の顕著な低下をもたらすものではないため、ここでは無視した。

こうして基板裏面からの拡散を式(7)と式(8)を用いて解析した場合には、薄膜表面からの拡散を式(1)によって解析した場合に比べて、酸素の拡散係数が大きく見積もられた。特に、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の置換反応を1000℃というような高温で行った試料ではその差が顕著であったが、700℃というような比較的低い温度で置換反応を行った試料では、両者の差異は無視できるほどであった。これは、先にも記した様に、薄膜表面からの薄膜成分の蒸発が原因と考えられ、予想通りの結果となった。言い換えれば、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ 薄膜の酸素拡散を気相/固相反応法で評価する場合、その拡散温度が高い場合には、表面からの薄膜の蒸発の効果が無視できないことがわかった。先の2.1.1.1節でのアルミ添加ZnOの系にもこのことはあてはまり、図3に示したすべての試料について、実際の拡散係数は図中の値よりも大きいものと推察される、ただし、その蒸発の効果

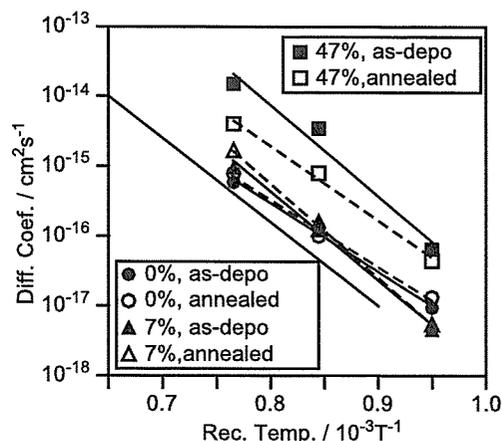


Fig. 6: Arrhenius plot of ^{18}O diffusion coefficient obtained from $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ films

による拡散係数の誤差は、先に2.1.1.1節で示した結論を翻すほどの大きなものではないことも、YSZ上の $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ 薄膜の酸素拡散係数評価の結果から明らかとなった。

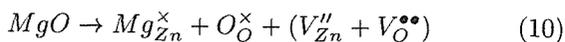
図6に今回評価した全ての $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ 膜の酸素の自己拡散係数を拡散温度との関係から、アレニウスプロットとしてまとめたものを示す。まず、無添加ZnO薄膜の拡散係数は、成膜後の熱処理の影響を受けておらず、また、バルクZnOのそれとほぼ同じ値であった。このことは、先にサファイヤ基板上に作製した無添加ZnOの場合と同様に、YSZ基板上に作製した無添加ZnO中でも、酸素欠陥濃度は平衡状態のバルクZnOに近い値を持つことを示している。また、MgO濃度7% ($x=0.07$)となった試料でも、その酸素拡散係数は、熱処理を経ても変化して居らず、無添加ZnO薄膜とほぼ一致する値であった。ところが、MgO濃度47% ($x=0.47$)となった $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O}$ 薄膜のas-depo.の状態での拡散係数は、無添加ZnOのそれよりも一桁高く、また、この膜を熱処理した後も、その酸素拡散係数は、無添加のものに比べて大きな値であった。

まず、無添加試料、および、MgO 7%の試料の酸素拡散係数が、バルクZnOと一致し、MgOを加えて固溶体を形成した効果が顕著に観測されなかったことは、容易に理解できることである。すなわち、MgOの固

溶反応は、式 (9) で表され、とくに、電荷を持った欠陥の生成を伴わないため、内因性欠陥の濃度の増加を誘起しない、という考え方である。



ところが、MgO 濃度が47%となった試料では、酸素の拡散係数の増加が観測されており、MgO の固溶を単純に、式 (9) で表現できない状態になっていると考えられる。その理由として、47%という MgO 濃度が MgO の平衡固溶限界を大きく上回る値である、ということが挙げられる。本節の前半で述べたとおり、本研究結果では、ZnO 中の MgO の平衡固溶限界が 12-18% の間に有ることが示された。拡散の評価を行った試料のうち、MgO 濃度が7%となった試料については、その MgO 濃度が固溶限界の範囲内にあるため、「平衡な」固溶体として取り扱うことが可能であり、その非平衡性が低いと見ることができると。一方、47%の高濃度の MgO を含む、「非平衡」な固溶体である試料では、異常に高い MgO の固溶濃度を許容してウルツァイト型の結晶構造を維持するために、多量の欠陥が導入されているものと考えられる。無添加、および、7%MgO の試料では、熱処理による酸素拡散係数の変化が見られず、47%MgO の試料では熱処理による酸素拡散係数の変化が見られた、という実験結果は、非平衡固溶体である 47%MgO の試料が熱処理によって相分離を起こし、平衡状態に近づこうとしている振舞いに対応していると考えられる。なお、MgO47%添加となった薄膜試料でも、as-depo. の状態での電子濃度は、無添加の薄膜の電子濃度とほぼ一致する値であったことから、非平衡な固溶体であり、高濃度の酸素欠陥を含む状態にはあるものの、電子濃度が増加していないことになる。したがって、MgO47%の非平衡な固溶体中の欠陥の状態は、たとえば、式 (10) のような状態にあると推察される。



この欠陥式では、亜鉛空孔および酸素空孔を同時に生成することで欠陥の電荷を補償しているため、キャリアとなる電子の注入が起こらないこと、および、MgO を添加したことで酸素の拡散係数が増加したこ

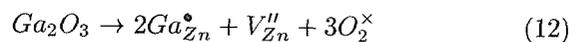
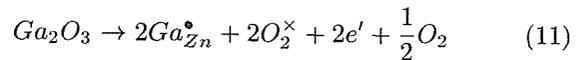
と、という MgO 添加の非平衡固溶体を持つ特徴を満足したものとなっている。

これらのことから、ZnO のバンドギャップエンジニアリングを実現するための手段として有用な $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$ 固溶体については、その熱的な安定性を十分に考慮した場合、その MgO 濃度は、平衡固溶限界と見られる 15%程度の濃度に限定することが望ましい、ということが明らかになった。ただし、MgO 濃度が47%にもおよぶ非平衡な固溶体であっても、見かけ上は、バンドギャップと MgO 添加量との間のベガード則が成立しており、600 °C 程度の比較的低い温度での熱処理では相分離が誘起されないことが示されたことから、使用の用途によっては、非平衡な高濃度の MgO をふくむ固溶体であっても、素子応用して行くことが不可能ではない、ということも、併せて示された。なお、この 2.2.1.2 節の内容は、すでに論文誌¹⁰⁾に報じられている。

2.1.2 酸化亜鉛の欠陥構造

2.1.2.1 はじめに

電子材料、あるいは、光学材料としての酸化亜鉛 (ZnO) の応用を考える場合、その欠陥の制御は最も重要な課題である。導電性の制御をとっても、たとえば、ガリウム (Ga) を添加してやることで、電子を注入し、導電性を付与することができる¹¹⁾。しかし、得られる電子濃度は、必ずしも、添加物の温度と一致するとは限らない。少なくとも式 (11) か、式 (12) のいずれか、あるいは、その両方が同時に起こった中間の状態の反応が起こる可能性がある。



前者では Ga 添加により電子濃度が添加量に対応して増加し、後者ではイオン化した格子間亜鉛 ($V_{Zn}^{\prime\prime}$) によって電荷が補償されるので電子濃度は増えない。したがって、電子濃度や発光特性を変化させるためのドーピングに際しては、常に、電荷補償欠陥の生成を意識しなければならない。

これまでの ZnO に関する研究は「酸素欠陥と格子間亜鉛の正体解明」のために行われてきたと行っても過言ではない。なぜならば、通常我々が手にする「比較的」純粋な ZnO は、 10^{16}cm^{-3} 代の電子濃度を持つ n 型半導体であるためである。なぜ ZnO は電子伝導を示すのか、という問題の答えを得るために、多くの研究者が口角泡を飛ばす議論を重ねてきた。電気伝導度（キャリアー濃度）の活性化エネルギーを求めれば、数十 eV の浅いドナー準位の存在を捕捉可能で、また、通常、還元雰囲気中で ZnO を焼成すると電子濃度が増える¹²⁾。すなわち、酸素欠損、あるいは、亜鉛過剰が n 型伝導の原因であると考えるのは、至極納得の行く話であり、少なくとも、酸素欠陥 ($V_{\text{O}}^{\times} \rightarrow V_{\text{O}}^{\circ} + e'$) か、格子間亜鉛 ($Zn_i^{\times} \rightarrow Zn_i^{\circ} + e'$) が浅いドナーと考えるのが当然と思われてきた。しかし、近年の研究で、必ずしも、酸素欠陥や格子間亜鉛が「比較的」純粋な ZnO の n 型伝導の原因ではない、という議論が起り始めている。

近年、計算機の進歩と第一原理バンド計算の技術の進歩はめざましく、科研費程度の研究費で、高精度のバンド計算や結晶構造予測が可能となってきている¹³⁾。そのため、ZnO の欠陥についても、第一原理計算での検討が可能となってきた。特に、擬ポテンシャル法¹⁴⁾の発展によって、多数の粒子を含む系の計算が可能となってきた。特に、ウルトラソフト擬ポテンシャル¹⁵⁾の手法を用いることで、計算機のメモリーを節約した計算が可能となった。たとえば、酸素 50 粒子、亜鉛 50 粒子ほどの大きな系の電子状態、構造緩和がメモリーさえ増設してやれば、一般的なパソコンで計算できるようになってきた。こうした第一原理計算の結果として、注目を集めているのが、MIT グループ¹⁶⁾や東大グループ¹⁷⁾が報告した酸化亜鉛中の酸素欠陥や格子間亜鉛に関する計算結果である。いずれも、酸素欠陥がきわめて深いドナーとなり、また、格子間亜鉛が n 型の酸化亜鉛中では不安定な欠陥であるとするものである。また、発光スペクトルに関する詳細な検討から、「比較的」純粋な酸化亜鉛中でも、原料由来の Ga 等の原料由来の微量不純物が関与した発光が認められている¹⁸⁾。こうした、微量な不純物の存在も、また、果たして、「見かけ上」純粋な酸化亜鉛のドナーが本当に酸

素欠陥や格子間亜鉛によっているのか、という疑問を与える理由の一つとなっている。そういった意味でも、「見かけ上」純粋な ZnO がどうして n 型半導体であるか、ということへの疑問に対する明確な答えはまだまだ得られていない、といえる状況にある。

我々は、先の 2.1.1 節で述べたように、酸化亜鉛中の格子欠陥について、固相拡散という視点から検討を進めると同時に、様々な合成条件、あるいは、不純物濃度の ZnO の物性を計測することで、酸化亜鉛中の格子欠陥の構造、また、その欠陥が物性に与える影響を検討してきた。ここでは、計算によるアプローチについて報告する。後に、2.2.4 節に置いて、実験結果との関連から、再度、検討する。なお、我々の本研究期間中での検討の重要な部分に、非平衡欠陥、という問題がある。これについては、先の 2.2.1 節において議論されており、ここでは、平衡欠陥に限って議論する。

2.1.2.2 酸化亜鉛中の欠陥の電子状態計算

第一原理擬ポテンシャル法によって、酸化亜鉛中の欠陥や不純物の状態を詳細に検討した。計算には、Accelrys 社から発売されている Mateirlas Studio および、これにバンドルされた CASTEP ソフトウェア¹⁹⁾を用いた。ウルトラソフト擬ポテンシャル¹⁵⁾を用い、交換相互作用については、Generalized Gradient Approximation (GGA)²⁰⁾を利用した。得られた電子状態から、イオン間に働く力を算出し、この力に従ってイオンの配位構造を緩和させ、イオン間の力が最小であり、かつ全エネルギーが最小となる配位構造を算出した。すなわち、もっとも安定な欠陥周りの局所構造を算出し、その欠陥を含んだ状態の全エネルギー（エンタルピー）を求めることで、欠陥の安定性を評価した。これまでの報告では、72 粒子、すなわち $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$ 単位格子とするの ZnO の超格子モデルに対して、ブリルアンゾーン内の空間積分を 1 つの k 点で代表させた計算結果が報告されている。しかし、この研究では、72 粒子、あるいは、108 粒子 ($\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$) の超格子の計算に対して、4 点の k 点を加味することで、計算精度の向上を図った。図 7 は典型的な超格子モデルを示す。ここでは、 $\text{Zn}_{37}\text{O}_{36}$ という格子間サイトのうちの 6 配位

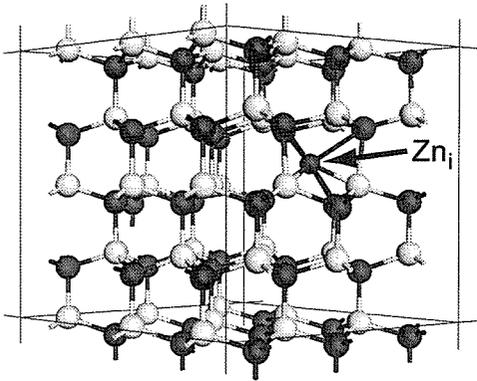


Fig. 7: A super-lattice $[Zn_{37}O_{36}]$ representing ZnO with interstitial zinc at octahedral site. The atomic arrangements were fully relaxed by the theoretical calculation.

の格子間サイトを侵入亜鉛 ($Zn_{i[oct]}$) が占めるモデルを示した。

表 1 に今回用いた計算条件で算出される ZnO の格子定数, 表 2 に弾性定数を示す。

構造最適化の結果得られた格子定数, および, ウルツァイト型 ZnO で唯一決定しなければならない亜鉛の内部座標 z のいずれについても, 実験値と数パーセントほどの違いで一致しており, 構造最適化がよく機能していることがわかる。また, 弾性定数に関しても, 実験的に求められた値²¹⁾と計算値の間でかなり良い一致が見られ, 今回の計算条件で全エネルギーが正しく, かつ, 精度良く求められていることがわかる。これに対して, ブリルアンゾーン内の積分に用いるサンプル k 点の効果を示したのが図 8 である。この例では, ZnO と MgO との 2 成分固溶系において, 計算結果がベガード則を満足している様子を示している。しかし, 注目すべき点は, 計算に含めるブリルアンゾーン内の k 点数を 1 点や 2 点に限った計算では, このベガード則の様子が精度良く再現されていない点である。積分に用いる k 点数が 4 点の計算では, きれいなベガード則に従った結果が得られていることから, ZnO の欠陥を正しく評価するには, k 点数を 4 点以上とする必要があることが示唆される。そのため, 本研究では, ブリルアンゾーン内の積分のためのサンプル k 点を 4 点以上

Table 1: Experimentally and theoretically obtained lattice parameters of ZnO.

	Obs.	Calc.
a/nm	0.325	0.3259
c/nm	0.521	0.5258
z	0.382	0.379

Table 2: Experimentally and theoretically obtained elastic constants of ZnO. Experimental values are cited from [I. B. Kobiakov, Solid State Commun., 35, 305 (1980)]

c_{ij}/GPa	Obs.	Cal.
c_{11}	207	197
c_{12}	118	114
c_{13}	106	89
c_{33}	210	206
c_{55}	40	40
c_{66}	40	40

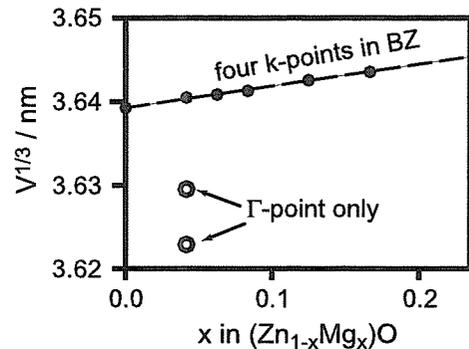
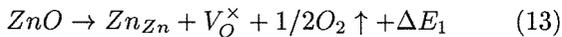


Fig. 8: Relationship between theoretically obtained lattice parameter of $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$ solid solution and cation composition x in $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$. 'Four k-points in BZ' and ' Γ -point only' indicates that the calculations were performed with four and one sample k -point(s) in Brillouin Zone, respectively.

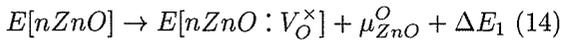
として計算した。

さて、第一原理計算の結果として得られるのは、ある仮定した構造の内部エネルギー、および、その結晶構造である。たとえば、上記の弾性定数は、格子定数を変化させた時におこる内部エネルギー変化から、 $\Delta E = P \cdot dV$ の関係でそれに対応する圧力を求めることで、応力と歪みの関係を算出して得られたものである。先の図7の様欠陥を含む結晶構造の計算を行うことで、この超格子の内部エネルギーと欠陥周りの局所構造が求められることは言うまでもない。しかし、これだけでは、あくまでも超格子のもつ内部エネルギーがわかったことにすぎず、たとえば、酸素分圧が高い場合、低い場合に、そうした欠陥が現実生成しうるかどうか、という議論をするには、第一原理計算で得られた結果をさらに、詳細に分析する必要が出てくる²²⁾。

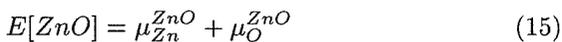
ある注目した欠陥が安定であるか否かは、欠陥生成反応が吸熱反応である、あるいは、発熱反応であるかを求めることで、その欠陥の安定性を評価できる。たとえば、式(13)の反応の ΔE_1 を求めるとこの反応の反応定数を導くことが可能である。



この式(13)の反応の場合、その反応熱 ΔE_1 は、 n 倍のZnO超格子、1個の酸素欠損を含む n 倍のZnO超格子、欠陥生成によって生じた酸素、これらの全エネルギーを第一原理計算にて求めることで、式(14)によって欠陥生成熱を求めることができる¹⁶⁾。



ここで、 $\mu_{\text{ZnO}}^{\text{O}}$ は、酸素のケミカルポテンシャルを表しており、このケミカルポテンシャルの大小が、すなわち、酸素分圧の変化に相当する。この酸素のケミカルポテンシャルについては、その上限と下限を設定してやる必要がある。まず、ZnOの内部エネルギーとZnO中の酸素と亜鉛のケミカルポテンシャルとの関係を式(15)で表し、また、ZnOの計算上の生成熱は、絶対零度における亜鉛金属と固体酸素の内部エネルギーの計算値を用いて、式(16)で表すことができるとする。



$$E[\text{ZnO}] =$$

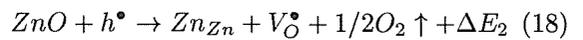
$$E[\text{Zn}(\text{Solid})] + E[\text{O}(\text{Solid})] + \Delta E \quad (16)$$

酸素分圧が低くて金属亜鉛が生成するのが $\mu_{\text{Zn}}^{\text{ZnO}} > E[\text{Zn}(\text{Solid})]$ となったときであり、酸素分圧が高すぎてZnO中に過剰酸素による酸素分子が形成されるのは $\mu_{\text{O}}^{\text{ZnO}} > E[\text{O}(\text{Solid})]$ となった状況であるとできる。これらのことから、計算上、ZnOが単相で存在できる酸素分圧の範囲、すなわち、単相のZnOが存在できる酸素のケミカルポテンシャルの境界条件は、上記の2つの不等式と式(16)とを組み合わせて式(17)の範囲とすることができる。

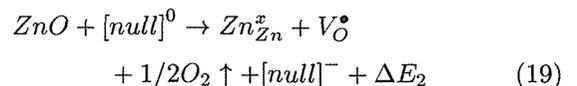
$$E[\text{O}(\text{Solid})] + \Delta E < \mu_{\text{O}}^{\text{ZnO}} < E[\text{O}(\text{Solid})] \quad (17)$$

したがって、理論計算上では、式(17)の範囲で、酸素のケミカルポテンシャルを変化させることで、欠陥の安定性に対する酸素分圧の効果を見るのが可能となる。

さて、上記の式(13)や式(14)を使って記述したのは中性の欠陥である。これに対し、式(18)の様なイオン化した欠陥の生成では、少し計算が複雑になる。ここでは、反応式の左辺に正孔が有り、この正孔も含めて質量保存則とエネルギー保存則を満足する必要がある。そのため、正孔、あるいは、電子のケミカルポテンシャルを代表するパラメーターが必要となる。



そこで、電子や正孔を蓄えるリザーバー $[\text{null}]$ を仮定し、そのリザーバーにおける電子や正孔のケミカルポテンシャルをフェルミレベルとして置き換えることで、イオン化して電荷を持った欠陥の状態を計算することとする。すなわち、式(19)をとして書き換える。



さらに、これを超格子計算に当てはめ、 $[\text{null}]^{-q}$ を qE_{F} として、式(20)によって、欠陥生成エネルギーが算出される。なお、正孔のケミカルポテンシャルは、電子の場合と異なり、バンドギャップを E_{g} としたときに、

$q[E_g - E_F]$ で定義する.

$$E[nZnO] \rightarrow$$

$$E[nZnO : V_O^\bullet] + \mu_{ZnO}^O + qE_F + \Delta E_2 \quad (20)$$

ここで, $E[nZnO : V_O^\bullet]$ は, 電荷を持った, すなわち, チャージアップした超格子であり, 中性の超格子との比較をする際に, バンドラインナップに不整合が生じる. 上記の qE_F が, 価電子帯の上端や伝導帯の下端を基準として計られるため, バンドラインナップの不整合は, 大きな問題となる. そこで, $E[nZnO : h^\bullet]$ などの無欠陥でありながらチャージアップした超格子のエネルギーを計算して, チャージアップ分のバンドラインナップのずれを補正するという作業を加える. また, いずれの欠陥を考慮した超格子においても, その超格子は無欠陥の完全結晶酸化亜鉛の計算で得られた値を用いた. これは, 欠陥濃度が希薄であり, 格子定数に変化が無いと仮定したものである. 欠陥の生成に伴う格子定数の変化を考慮すると, 体積変化に伴う内部エネルギー変化と欠陥生成に伴う内部エネルギー変化の切り分けが難しくなるため, 実際の結晶では欠陥生成に伴う格子定数の変化が起こる可能性は十分にあり得るけれども, ここでは, 格子定数は欠陥生成の影響を受けないこととしている.

さて, このようにして, 第一原理計算を元に, 計算された欠陥生成熱を図9に示す. まず, この図の見方であるが, 縦軸は, 注目する欠陥の絶対零度における欠陥生成熱を示す. 欠陥の安定性は, 有限温度においては, 欠陥の生成に伴うエンタルピーの変化とエントロピーの変化との差引 ($\Delta G = \Delta H - ST$) で決定されるものであるが, 第一原理計算は絶対零度の環境 ($T=0$) を仮定しているため, ここでは, 内部エネルギー変化を欠陥生成熱としている. 横軸は, 注目する系のフェルミエネルギー, すなわち, 電子や正孔のケミカルポテンシャルを示す. CBM と示したのが伝導帯の底に対応し, VBM と示したのが, 価電子帯の頂点を示す. イオン化して電荷を持った欠陥, たとえば, V_{Zn}^\bullet や V_O^\bullet では, その価数は系の中の電子のケミカルポテンシャル, すなわち, フェルミエネルギーに依存する. そのため, この図では, 欠陥の安定性を系のフェルミレベルの関数として表している. 中性の欠陥, たとえば,

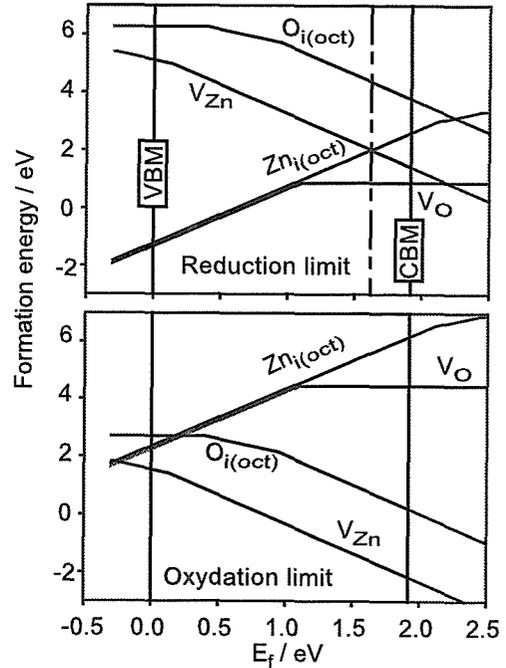


Fig. 9: Formation energy of native defects in ZnO. 'VBM' and 'CBM' indicates top of valence band and bottom of conduction band determined within the calculation condition applied to this study. The horizontal axis shows Fermi energy of the corresponding system.

V_O^\bullet や V_{Zn}^\bullet については, その安定性は電子のケミカルポテンシャルに依存しない. また, n型のZnOではフェルミレベルはCBMに近いところに存在し, p型のZnOでは, フェルミレベルは, VBMに近いところに存在し, CBMとVBMの間のいずれかの位置に存在する. 今回用いた計算条件では, ZnOのバンドギャップが約2eVで算出されているために, CBMの位置がその位置となっている. 実際のZnOのバンドギャップは3.3eVであるが, 今回用いたGGA近似, および, ブリルアンゾーン内のサンプルk点のばらまき方を設定した場合, 約2eVと算出される. なお, バンドギャップ E_g は, 式(21)で定義している²²⁾.

$$E_g = 2 \cdot E[nZnO] - E[nZnO : e'] - E[nZnO : h^\bullet] \quad (21)$$

この図では、酸素欠陥、格子間亜鉛、亜鉛空孔という計算によって比較的安定であることがわかった欠陥の計算結果を示してある。それぞれの欠陥について、傾きの異なる直線が引かれているのは、価数の異なる欠陥の存在を意味している。たとえば、亜鉛空孔の安定性は、フェルミエネルギーの小さい側から、傾きゼロ、傾き1、傾き2の直線によって示されている。これは、傾きゼロが V_{Zn}^{\times} 、傾き1が V_{Zn}' 、傾き2が V_{Zn}'' を示しており、それぞれのフェルミエネルギーにおいてもっとも安定な価数の欠陥をプロットしてある。図9では、内因性欠陥の生成エネルギーが、酸化極限 ($\mu_O^{ZnO} = E[O(solid)]$)、還元極限 ($\mu_{Zn}^{ZnO} = E[Zn(Solid)]$) について示されている。

ZnO で問題となることの一つは、還元されたときに見られる n 型伝導の原因が何であるかということである。そこで、図9で還元限界の計算結果を見る。すると、図中に鎖線で示したように、フェルミレベルが CBM から約 0.2eV 程低い位置に有るところで、イオン化した格子間亜鉛と亜鉛空孔の生成熱が一致するところが見つかる。すなわち、フェルミレベルがこの位置にあるときに、格子間亜鉛と亜鉛空孔が同じ濃度となってお互いの電荷を打ち消しあうと見ることができる。フェルミレベルがこの位置にあるときに、酸素欠陥の電荷は中性である。したがって、電荷の補償を考えると、酸素欠陥は考慮する必要が無く、電気的中性条件を保つには、格子間亜鉛と亜鉛空孔が同じ濃度となるフェルミレベルの位置にフェルミレベルがピン留めされると見ることが可能である。ZnO 中のキャリアとなる電子の活性化エネルギーがフェルミレベルと価電子帯の底の位置で決定されるとしたら、キャリアの活性化エネルギーは少なくとも、0.2~0.3eV 程度となると予測される。また、個々の欠陥を見てやると、還元条件下で格子間亜鉛は常にイオン化した状態が再安定な状態であり、電気的中性条件を満足して格子間亜鉛をイオン化させるためのアクセプターと共存しない限り格子間亜鉛は存在できない。かつ、格子間亜鉛の生成熱は酸素欠陥のそれよりも遙かに大きいため、格子間亜鉛の濃度は酸素欠陥の濃度に比べて低濃度しか存在できない。一方、酸素欠陥に目をやると、2価にイオン化した酸素欠陥と中性の酸素欠陥の生成

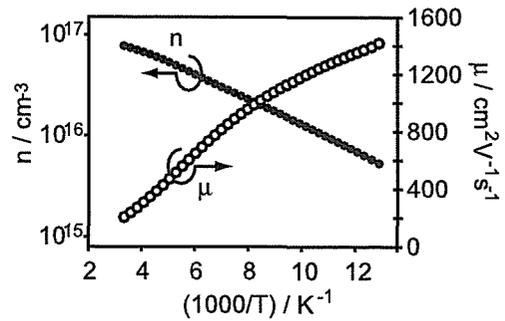


Fig. 10: Relationship between theoretically obtained lattice parameter of $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$ solid solution and cation composition x in $(Zn_{1-x}, Mg_x)O$. 'Four k-points in BZ' and 'G-point only' indicates that the calculations were performed with four and one sample k-point(s) in Brillouin Zone, respectively.

熱が交わる点は、バンドギャップの真ん中近くにあり、これが酸素欠陥のドナーとしての深さとして捉えることも可能である。そうすると、酸素欠陥は、かなり深い準位であると見ることができる。

図10は高純度 ZnO 単結晶の電子濃度の温度依存性を示しており、その活性化エネルギーは、50meV 程の値となっている。この結晶は 6N 以上の純度を持ったものであるにもかかわらず、 10^{16}cm^{-3} 代後半のキャリアが存在している。すなわち、何らかの浅いドナーが高純度単結晶中にも存在していることを示す。計算結果では、フェルミレベルからのキャリアの励起を考えたとして、0.3eV 程度の活性化エネルギー、もしも、酸素欠陥からのキャリアの放出を見たとしたらそれ以上の活性化エネルギーで初めてキャリアが励起されることを示している。すると、図9の計算結果と図10の実験結果とは、全く整合しない。こうして、ZnO 中のドナーの起源についての謎が深まることになる。

このことについて、一つの提案がなされており、それは、水素がドナーとなっているという説¹³⁾である。ZnO 中の水素の濃度を定量したという報告は少なく、表面に吸着した水素やバルク中に侵入した水素こそが ZnO 中の n 型伝導の原因であるという考え方が現在、学会において市民権を得つつある説の一つとなってい

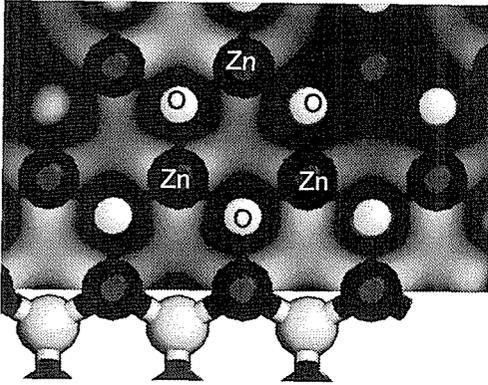


Fig. 11: Contour map of the wavefunction of the highest occupied band in $[\text{Zn}_{35}\text{AlO}_{36}]$ supercell.

る。現在、この報告書をまとめる時点に置いて、「見かけ上」純粋な ZnO の本当のドナーは何か、というのは、わからないままの状態にある。筆者の私見として、未だに、ZnO の純度が不十分であり、これが問題をわかりにくくしている原因であると考えている。

2.1.2.3 酸化亜鉛中の不純物と欠陥

図 11 は、置換位置にアルミを置いた酸化亜鉛の第一原理計算の結果得られた最高被占有準位の波動関数の等高線である。この図から明らかなように、最高被占有準位は主に亜鉛の軌道から形成されたバンドに存在しており、亜鉛をアルミで置換することによって導入された電子は、亜鉛を還元して、ドナーとなることが理解できる。言い換えれば、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛のドナーは、本質的には Zn_{Zn}' であることが可能である。すなわち、アルミがドナーであるという考え方は、キャリアがローカライズする低温では、アルミが式 (22)-a の状態、すなわち Al^{2+} の状態にあり、高温ではこれが電子をはき出して式 (22)-b の状態、すなわち Al^{3+} の状態なるという見方である。しかし、実際には、どちらかという、アルミは常に Al^{3+} の状態であり、低温では式 (22)-c の状態にあるという見方が現実をよりよく反映していると見ることができる。

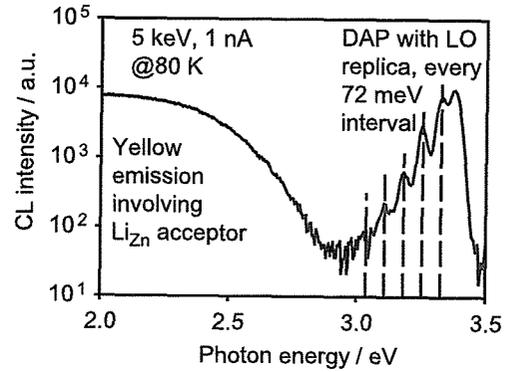
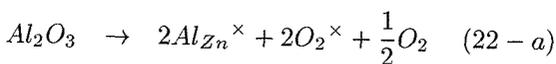
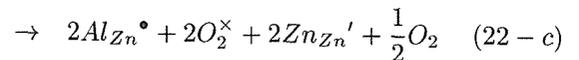
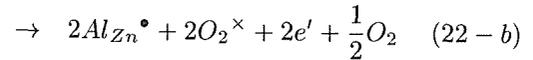
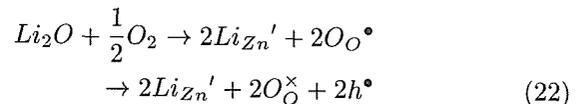


Fig. 12: Cathodoluminescence spectrum of Li-doped ZnO ceramics. The broken lines indicate repeated peaks at every 72 meV.



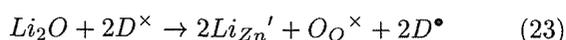
いずれにせよ、アルミニウム添加については、すでに、浅いドナーの形成の原因となり得ることがわかっており、計算結果は、これによく一致するものであった。

これに対して、現在、我々が注目しているのは、リチウムの振る舞いである。上記のように、アルミ添加 ZnO の場合、アルミに由来するドナーが形成され、n 型の伝導がおこる。それに対して、リチウムを添加した酸化亜鉛では、リチウム由来の p 型伝導はおこらない。これは、リチウムを添加しても何らかのドナーが同時に形成されて、電荷が補償されてしまうために、アクセプターとして機能しにくいということを意味している。言い換えれば、Li は常に Li^+ の状態でしか存在できず、先のアルミの場合の式 (22) の様にして、見かけ上の Li^{2+} を作ることはできず、必ず、リチウムは何らかの欠陥や不純物を伴うことで電荷を補償された Li^+ の状態でしか存在できないということであり、リチウムが含まれる酸化亜鉛には、リチウム以外のドナーが同時に存在することになる。



たとえば、図 12 は、リチウムを添加した酸化亜鉛の低温での発光スペクトルである。酸化亜鉛の LO フォ

ノンのエネルギーに対応した 72meV の間隔で整然としたフォノンレプリカを示している発光は、リチウムを添加した際に見られる発光である。この発光は、リチウムを添加した際に顕著であることから、Li が関与したドナー・アクセプター対 (DAP) の発光であると考えられる。ドナー (D) の存在によって、リチウムは、たとえば、式 (23) の様にして存在することができ、このドナーとリチウムとの間で、キャリアの再結合がおこれば、それが、DAP 発光となる。この図 12 以外にもリチウムが寄与した DAP 発光として、2eV (600nm) 付近の黄色の発光が知られている^{14),15)}。



本研究で検討した DAP の一つが、リチウムが格子間位置と置換位置に入って、リチウム自身で形成する DAP である。そのため、図 13 にあるような 2 個のリチウムが格子間位置と置換位置に各 1 個ずつ配置されており、それらの間で電荷補償がおこることを仮定したモデルである。第一原理計算によりその欠陥周りの構造緩和を考慮した。検討した何種類かの DAP 構造モデルの中で、酸素を挟んで c 軸方向に Li (格子間) -O-Li (置換) という形で配列したものがもっとも不安定であり、格子間リチウムと置換リチウムがもっとも短距離となる配位としたときがもっとも安定である、という結果が得られた。格子間リチウムと置換リチウムが離れて存在している時には、その中間的な安定度となった。置換サイトのリチウムは、格子間サイトのリチウムは $Li_{Zn'}$ の状態となっていて、お互いに電荷を持った状態にあり、それらが引き合う引力ポテンシャルの存在によって、最短核間距離の状態となったときにもっとも安定になると考えられる。また、両者が遠距離にある場合、それぞれのリチウムサイトの周りの第 2 近接までの亜鉛、酸素の位置が変位する構造緩和がおこるのに対して、最短核間距離をとった場合、その $Li_{Zn'}-Li_i^{\bullet}$ 対の周囲の第 2 近接程度の構造緩和がおこるにとどまる。今回の計算では、 $[Zn_{35}Li_2O_{36}]$ の 72 粒子の超格子を設定している。72 粒子中で本来の位置から変位させられている原子の数は $Li_{Zn'}-Li_i^{\bullet}$ 対が最近接にある場合の方が、離れて存在している場合に比べて少ない数で済むことになり、こうした効果も、 $Li_{Zn'}-Li_i^{\bullet}$ 対

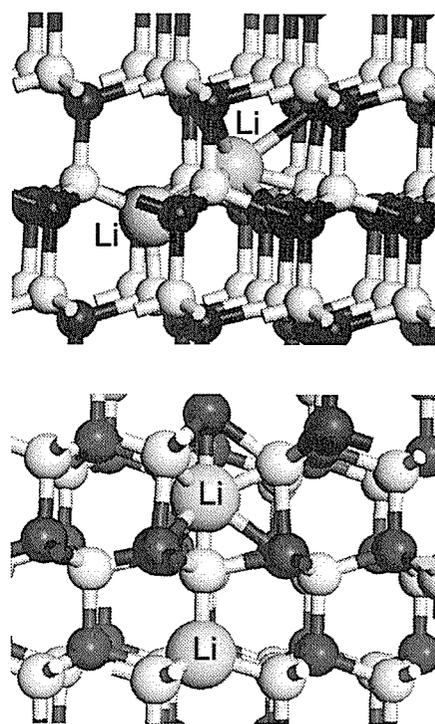


Fig. 13: Superlattice models for lithium dimmer complex.

が最近接にあるときにそのエネルギーが最小となることに関連している可能性もある。残念ながら、本研究で用いたソフトウェアでは、励起状態の検討が現実的には不可能であるため、実際に、この $Li_{Zn'}-Li_i^{\bullet}$ 対が最近接にある欠陥で、図 12 の DAP 発光が発現するかどうかを知ることは難しいが、発光以外の他の分光測定を組み合わせることで、今後、このモデルと DAP 発光との関連性を追求して行くことが可能であると考えられる。

2.1.2.4 まとめと今後

ここに示したように、計算科学の進歩によって、酸化亜鉛結晶の種々の物性や、あるいは、そこに欠陥が導入された際の化学的な性質を理論的に検証することが可能になってきた。本研究では、結果として、ZnO 中の欠陥や不純物の構造を完全に解き明かすというところまではたどり着いていないのは、事実である。し

かし、こうした欠陥に関する検討を進める中で、やはり、酸化亜鉛の科学の進歩にもっとも寄与できるものは、酸化亜鉛のあらゆる意味での高純度化であると認識するに至ったのは、大きな成果であると考えている。特に、我々にそうした思いをもたらした実験結果を最後に示す。図14は、高純度アルミナの炉心管を備えた管状電気炉で、99.999%の酸化亜鉛粉末を焼成したペレットについて、2次イオン質量分析計で不純物の深さ方向分析を実施した結果である。リチウムは、クラーク数0.006%であり、ナトリウムの2.63%と比較すれば、そう簡単に環境から入り込みそうな元素ではないと考えていた。しかし、実験結果が示すとおり、かなり注意した実験を行っても、図14の様に、相当濃度のリチウムが試料に取り込まれている。もし、この試料が薄膜試料であつたら、と考えると、恐ろしいことである。一般のZnO中の電子濃度は、室温で、 10^{16}cm^{-3} 程度であり、この濃度が、今、我々が解き明かそうとしているZnO中の欠陥の濃度である。すると、図14のような試料では、そもそも検討が困難となるわけである。すなわち、報告書をしたためている我々が得たもっとも大きな結論は、酸化亜鉛の本質に迫るために我々が今後なすべきことは、酸化亜鉛自身の高純度化と試料を汚染しないプロセスの開発に他ならない、ということである。

2.2 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

2.2.1 超薄膜の合成

2.2.1.1 はじめに

酸化亜鉛はその物理的・電子的特性から、電子デバイス、光学デバイス^{26),27)}等への大きな展開可能性を秘めていることが認識され、近年ますます精力的に研究されて来ている。特に、高品位酸化亜鉛薄膜の作製に関しては多くの研究報告^{28)–36)}がなされ、酸化亜鉛薄膜のエピタキシャル成長が達成されている。しかし、良質のp型伝導や量子効果の発現のためには更なる薄膜の高品質化が求められる。

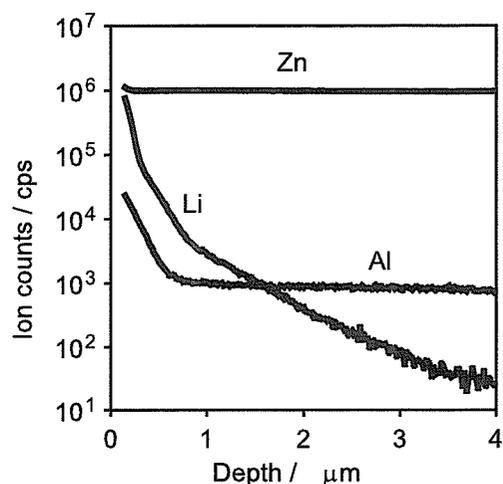


Fig. 14: SIMS depth profile of nominally undoped ZnO sintered body prepared in an electric furnace with a high purity alumina furnace tube.

薄膜成長の初期過程は、薄膜の性質を決定し、また薄膜の品位を向上させるために最も重要な過程のひとつである。初期過程においては薄膜構成成分と基板表面の相互作用が決定的な役割を担っていると考えられる。そのために、これまでにc- Al_2O_3 ³⁴⁾, a- Al_2O_3 ²⁸⁾, $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ³⁵⁾, $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{29),30),33)}等の各種の単結晶基板、バッファ層が酸化亜鉛薄膜のエピタキシャル成長に用いられてきた。

本報告では新規基板材料として ZrB_2 (0001)を用い、酸化亜鉛薄膜の初期成長段階について報告する。ホウ化ジルコニウム ZrB_2 は六方晶系(P6/mmm)の結晶で $a=0.3165\text{nm}$, $c=0.353\text{nm}$ の軸長を持つ。酸化亜鉛とホウ化ジルコニウムの格子不整合(格子ミスマッチ)は約2.6%とアルミナに比べ小さい。ここでは薄膜成長機構を単純化するために、薄膜形成は室温(基板加熱なし)で膜厚も3nm以下の超薄膜を作製し、比較のためにアルミナ(サファイア)基板上でも薄膜形成を行った。ホウ化ジルコニウム単結晶が酸化亜鉛薄膜成長のための基板として有望であることが示された。

2.2.1.2 実験

酸化亜鉛薄膜は分子線エピタキシー (MBE) 法により, サファイア (Al_2O_3) (0001) 面 (c-面) 及び (11-20) 面 (a-面), ZrB_2 (0001) 面に室温で成長させた. 高純度金属亜鉛 (6N) を原料とし, 523K のクヌッセンセルを用いて金属亜鉛を蒸発させた. 亜鉛の原子フラックスは約 $1 \times 10^{19} \text{atoms/m}^2/\text{min}$ (約 1 モノレイヤー (ML)/min) であった. 酸化剤として高純度 (5N) 酸素ガスをそのまま, あるいは 280W のラジカルソースによりラジカル化して薄膜形成用 MBE チャンバーに導入した. MBE チャンバーのベースプレッシャーは $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ であり, 亜鉛蒸着中および酸素導入中の動作真空度はそれぞれ $1 \times 10^{-7} \text{Pa}$, $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ とした.

基板の前処理として, 原子レベルで平坦化したサファイア基板³⁷⁾ に対しては, 電子線によるチャージアップ効果を低減するために超高真空中 1073K, 30 分の加熱処理を行った. ホウ化ジルコニウム基板に対しては, クリーンで平坦な表面を得るために, 超高真空中で 2200K でのフラッシュヒーティング³⁸⁾ を行った.

基板及び薄膜の表面構造については反射高速電子線回折 (RHEED), 低速電子線回折 (LEED), 原子間力顕微鏡 (AFM) により検討した.

薄膜の膜厚及び金属亜鉛のフラックスは 2MeV の He^+ イオンによるラザフォード後方散乱分光 (RBS) と RUMP コード³⁹⁾ によるシミュレーションから決定した. 亜鉛原子の酸化状態については Mg $K\alpha$ 線励起による X 線光電子分光 (XPS) により, Zn LMM のオーজেピークから解析した.

2.2.1.3 結果と考察

酸化亜鉛薄膜の成長についてより単純化するために, 金属亜鉛超薄膜を作成後に酸化することにより酸化亜鉛薄膜を形成することを目指して, 最初にサファイア基板上への金属亜鉛蒸着について検討した. 室温のサファイア基板上に亜鉛フラックスを照射しても RHEED パターンには変化が現れなかった. また $5 \times 10^{19} \text{Zn-atoms/m}^2$ の亜鉛フラックス照射後の XPS スペクトルにおいても Zn が蒸着された痕跡はほとんど観測されなかった.

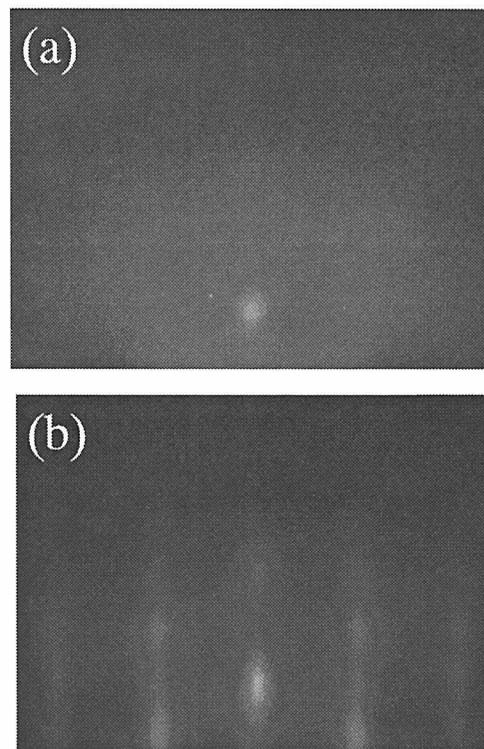


Fig. 15: RHEED patterns of the ZnO films deposited on (0001) Al_2O_3 substrates. The thicknesses of the ZnO films are (a) 0.1nm and (b) 3nm, respectively.

これらの結果から, 室温のサファイア表面には金属亜鉛原子は吸着できない, あるいはサファイア表面での亜鉛原子の付着係数は室温では非常に小さいと考えられた.

サファイア基板上では金属亜鉛超薄膜を形成できないことから, つぎに酸化亜鉛薄膜を直接形成することを試みた. 酸化亜鉛薄膜の作製は, 金属亜鉛フラックスと酸素ラジカルの同時照射により行った. 図 15 に (0001) Al_2O_3 上に作製した膜厚 0.1nm (a), 3nm (b) からの RHEED パターンを示す. RHEED パターンの変化から, 酸化亜鉛薄膜の成長過程は以下ようになる. (0001) Al_2O_3 上では酸化亜鉛薄膜は最初是非晶質として付着する (図 15(a)). 膜厚が増加するに従い, 約 0.5nm から結晶化が始まり, 最終的にはエピタキシャル薄膜として成長する (図 15(b)). 一方 (11 $\bar{2}$ 0) Al_2O_3 基板上では, 膜厚 0.5nm 以下から既にエピタキ

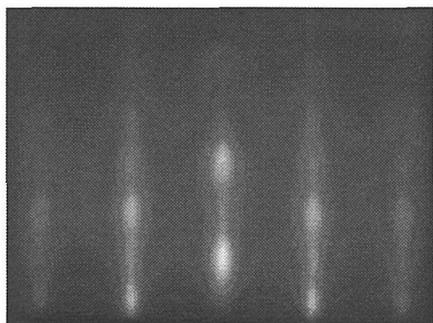


Fig. 16: RHEED pattern of the ZnO film deposited on an (11-20) Al_2O_3 substrate. The thickness of the ZnO film is 3 nm.

シャル成長が始まり、図 16 に見られるようにシャープな RHEED パターンが現れる。図 15(b) 及び図 16 に見られる透過パターンから、サファイア基板上で成長した酸化亜鉛薄膜はエピタキシャル成長しているが、その薄膜は微小粒子で構成されていることが判る。

(0001) ZrB_2 基板上には、金属亜鉛原子は室温で吸着することができた。室温で基板上に吸着した金属亜鉛は、図 17(a)-(c) に示すように (0001) ZrB_2 基板に不整合相としてエピタキシャルに成長した。この金属亜鉛薄膜は $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ (ca. 5 Langmuir (L) / sec) の酸素ガス分子を導入することにより室温で酸化され、図 17(d),(e) に示すようにエピタキシャル酸化亜鉛に転化した。LEED と RHEED による解析から、基板とのエピタキシャル関係は $(0001)_{\text{ZrB}_2} // (0001)_{\text{ZnO}}$, $[11-20]_{\text{ZrB}_2} // [11-20]_{\text{ZnO}}$ であった。

酸化された亜鉛原子の酸化状態について XPS を用いて測定した結果を図 18 に示す。酸化亜鉛の標準試料として単結晶酸化亜鉛結晶 (図 18(a)) を用いた。 ZrB_2 基板上に形成直後の不整合相亜鉛薄膜からの ZnLMM のオージェスペクトル (図 18(b)) は典型的な金属亜鉛のスペクトル⁴⁰⁾ と同一であった。酸素導入に従って変化する 265eV 付近のピークの形状から金属亜鉛薄膜は酸化され、 Zn-O 結合が完全に形成されていることが判る。また、図 17(e) に示された鋭いストリークパターンから、(0001) ZrB_2 基板上に成長した酸化亜鉛薄膜は平坦で結晶性が高いことが判った。

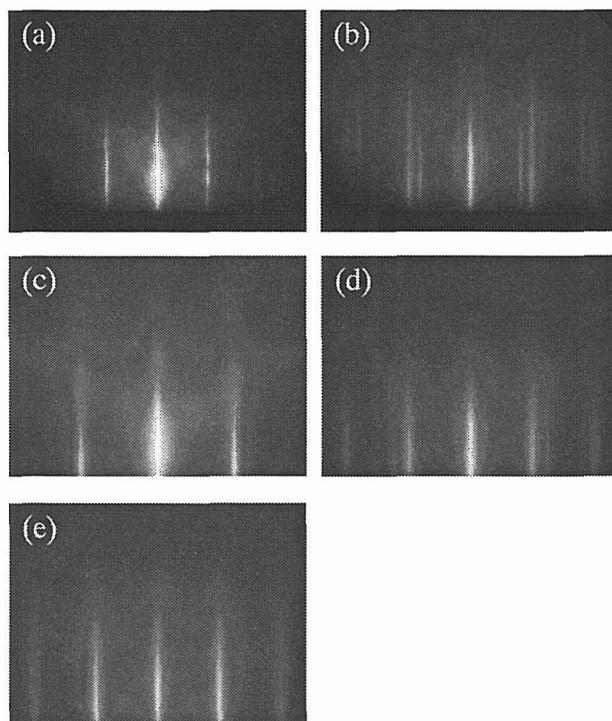


Fig. 17: RHEED patterns from the (0001) ZrB_2 substrates. Initial ZrB_2 substrate. (b) 0.25 ML Zn deposition. (c) 1.5 ML Zn deposition. (d) 1.5 ML Zn + 2000 L O_2 . (e) 1.5 ML Zn + 6000 L O_2 .

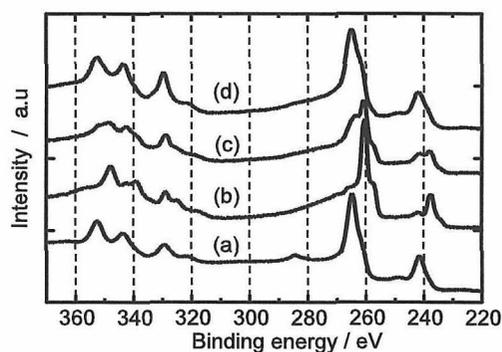


Fig. 18: ZnLMM XPS spectra. Single crystal ZnO . (b) As-deposited 3 ML Zn film. (c) 3 ML Zn + 2000 L O_2 . (d) 3 ML Zn + 10000 L O_2 .

2.2.1.4 まとめ

(0001), (11 $\bar{2}$ 0) Al₂O₃ 及び (0001) ZrB₂ 基板上的酸化亜鉛超薄膜の室温形成について MBE 法により検討した。サファイア基板には室温で金属亜鉛薄膜は成長しなかった。金属亜鉛フラックスと酸素ラジカルビームの同時照射により微粒子の酸化亜鉛エピタキシャル薄膜がサファイア基板上に室温で成長した。一方, (0001) ZrB₂ 基板では金属亜鉛フラックスと酸素分子の交互照射によりエピタキシャル酸化亜鉛薄膜を形成できた。室温で ZrB₂ 基板上に形成された金属亜鉛超薄膜は不整合相であり, その超薄膜は酸素分子ガスを導入することにより室温酸化され, 平坦なエピタキシャル酸化亜鉛超薄膜へと成長した。ZrB₂ 単結晶はエピタキシャル酸化亜鉛薄膜の形成のための基板結晶として有効であった。

2.2.2 パルスレーザー蒸着 (PLD) 法による酸化亜鉛薄膜の合成

2.2.2.1 はじめに

酸化亜鉛は, 励起子発光を利用した発光素子のための材料⁴¹⁾として注目されている。特に, 薄膜結晶の成長が重要視されてきている。また, 各種のディスプレイ装置において必要な透明電極についても, 酸化亜鉛を利用しようとする動きが盛んである⁴²⁾。また, 先の2.1節, あるいは, 2.3節で述べるとおり, 薄膜結晶はバルク結晶と異なり低温成長が可能であるために, 熱力学的に非平衡な材料の合成が可能であることから, 極端に高濃度なドーピング⁴³⁾や準安定な固溶体の形成⁴⁴⁾が可能となる。そうした意味から, 物質探索の手段としての薄膜成長の応用も盛んになってきている。

薄膜結晶の成長方法には, 本報告書で述べるパルスレーザー蒸着 (PLD) 法, 化学気相蒸着 (CVD) 法や分子線エピタキシー (MBE) 法に加えて, スパッタ法など種々の方法がある。こうした中で, 特に, PLD 法は, 近年, 広く検討される様になった比較的新しい方法である。酸化物の合成に際して, MBE 法では金属蒸着源から供給される金属分子線を成長表面で酸化する必要があり, 酸素ラジカルなどの強力な酸化能力の

ある酸素源が必要になる⁴⁵⁾。また, CVD 法では, 成長表面で有機金属ガスの分解反応が誘起される必要があり, 2.2.3節で述べるように, プラズマのアシストを得たりする必要が生じることがある。これに対して, PLD 法ではバルクの酸化物を原料として用いるという点に置いては, スパッタ法との類似性がある。現状では, 後述するとおり, PLD 法は大面積に均一な薄膜を形成することを苦手としており, その点は CVD 法や MBE 法がアドバンテージを持つ。しかし, 先に, 2.1.1で述べたように, パルスレーザー蒸着法で得られる酸化亜鉛のうち, 特に, 無添加の酸化亜鉛薄膜結晶については, バルクとほぼ近い特性が得やすいという特徴⁴⁴⁾を持っており, 酸化亜鉛の物性を検討する上で, 簡便かつ有効な方法となっている。

そこで, 本研究では, まず, パルスレーザー蒸着法によって得られる薄膜の均質性, あるいは, 組成転写性を検討し, 薄膜成長条件を最適化するとともに, パルスレーザー蒸着法を利用して得られた薄膜と基板との間の反応性の問題, あるいは, 成長した薄膜への熱処理の効果などを検討した。

2.2.2.2 薄膜の均質性

図19は, 我々が利用している PLD 装置で直径1インチのシリコン基板上に成膜した酸化亜鉛のバンド端発光のフォトルミネッセンス発光強度をマップにして示したものである。この際に用いた試料は, アブレーションを誘起させるレーザーとして, YAG:Nd レーザーの4倍高調波 ($\lambda=266\text{nm}$, 5mJ) を使用した。また, ターゲットと基板は正対させ, ターゲットの回転中心と基板の回転中心が同軸となるように基板とターゲットを設置した。成膜時のチャンバー内の圧力は, ターボ分子ポンプの排気と純酸素ガスリークとのバランスにより, 10^{-5}torr に保った。さらに, フォトルミネッセンスの励起には, 波長325nmのHe-Cdレーザーを用いた。図からわかるように, 基板の中心部に強い発光を与える場所が認められた。すなわち, 上記の条件において, 比較的強いバンド端発光が得られる酸化亜鉛が成長する領域は, ターゲット (プルーム) 直上の5ミリ径ほどの領域であることが認められた。また, 図

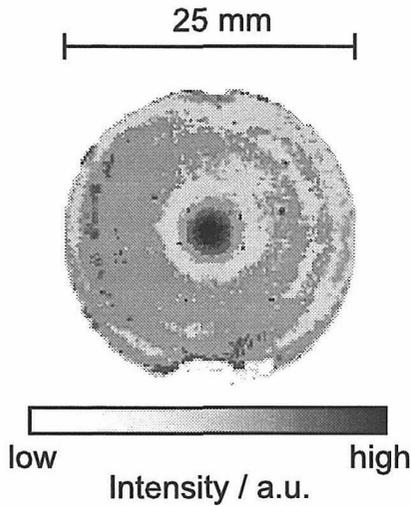


Fig. 19: Photoluminescence intensity map for the band-edge luminescence of ZnO thin film grown on 1 inch diameter silicon substrate by a pulse laser deposition.

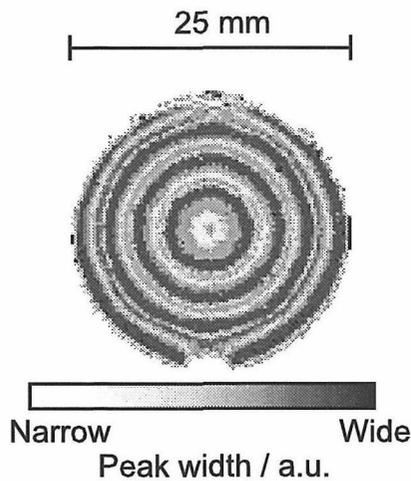


Fig. 20: Photoluminescence peak width map for the band-edge luminescence of ZnO thin film grown on 1 inch diameter silicon substrate by a pulse laser deposition.

20は、フォトルミネッセンスの発光スペクトルの半値幅の場所依存性を示している。さらに詳しい検討を加えた結果、このフォトルミネッセンスの半値幅が揺らぐ原因は、バンド端発光で生じた光が、基板/薄膜界面と表面との間で多重反射されて干渉パターンが生じたためによるものと同定された。すなわち、基板の中心から同心円上に膜厚の分布が起こっており、図19で見られた発光強度の分布は、膜厚の分布の影響も受けていることがわかる。いずれにせよ、我々の装置でターゲットの中心と基板の中心とを一致させて、ターゲットと基板を同時に回転させて得た薄膜では、その中心部5ミリ径ほどの領域のみが比較的均質で、良好な品質を持った膜となることがわかる。

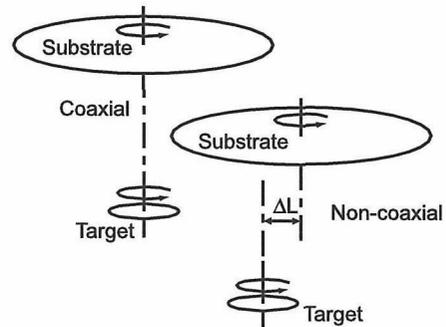


Fig. 21: Substrate and target geometry for our pulsed laser deposition processes.

この結果をもとに、我々の研究では、通常、図21でNon-coaxialとして示す様な配置を採用している⁴⁶⁾。すなわち、基板の回転中心とターゲットの回転中心を5~10ミリほどずらして回転させてやることで、約10ミリ径ほどの比較的均質な領域を得ることが可能であり、そうしてやることで、我々が通常用いる10ミリ角の基板に対して、ほぼ均質に薄膜を得られる様に設定した。

2.2.2.3 薄膜の組成転写性

酸化亜鉛薄膜の重要なアプリケーションの一つは、透明導電薄膜⁴²⁾である。そのため、ガリウムやインジウムといったIIIa属元素を添加した薄膜の成長について、PLD法で検討した。特に、ここでは、ターゲット組成

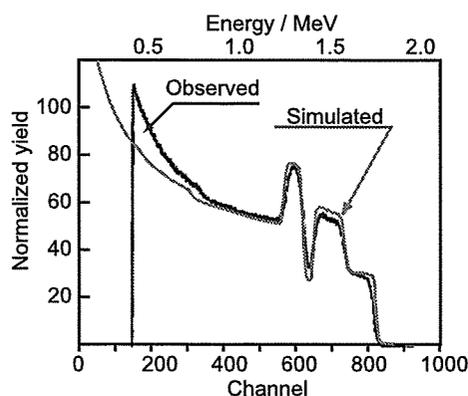


Fig. 22: Simulated and observed Rutherford back scattering pattern for In-Zn-O film deposited on sapphire substrate by pulsed laser deposition at 600 °C under oxygen gas ambient of 10^{-3} Torr.

と薄膜組成の一致，すなわち，組成転写性について検討した結果を示す．ターゲットには，高濃度にインジウムを添加した，仕込み組成で $(\text{In}/\text{Zn})=(2/5)$ となる酸化物セラミックスを用いた．基板温度を 600 °C に固定して，成膜中のチャンバー内の圧力を，導入する酸素ガスの流量を変えることで制御し，チャンバー内圧力と得られた薄膜中での In/Zn 比の関係を検討した．

得られた薄膜について，ラザフォード後方散乱によって組成分析を行った．図 22 は，成膜時の圧力を 10^{-3} Torr とした薄膜のラザフォード後方散乱プロファイルとそのシミュレーション結果の比較である．この結果から，成長時の圧力を 10^{-3} Torr とした際には， $(\text{In}/\text{Zn})=(2.29/5)$ という化学組成を持つ薄膜が堆積したことがわかった．同様の分析を実施したところ，図 23 に示すように，成長時の圧力が高いほどターゲット組成に近い組成の薄膜が得られることがわかった．この結果は，すでに報じられている Naghavi ら⁴⁷⁾ の結果と共通する．このことは，インジウムと亜鉛との平衡蒸気圧の違いから説明できると考えられる．すなわち，比較的平衡蒸気圧の高い亜鉛は，酸素分圧が低い状態では十分に酸化されず，容易に蒸発してしまうと考えられる．3 価のイオンとなるインジウムが酸素を要求するために，亜鉛が還元されて蒸発しやすい状態になるという見方も可能である．一般に PLD 法は

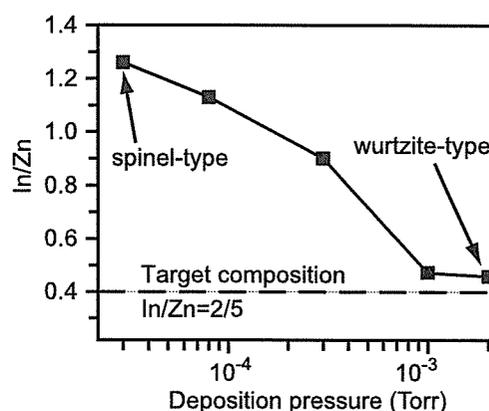


Fig. 23: Chemical composition of In-Zn-O film deposited on sapphire substrate by pulsed laser deposition at 600 °C under various oxygen gas pressure conditions. The cationic composition of the oxide ceramic target used for these deposition experiments was $(\text{In}/\text{Zn})=(2/5)$.

組成転写性が高い成膜方法であるとされるが，亜鉛のように平衡蒸気圧が高い元素を含む系では，亜鉛の再蒸発に伴う組成のずれを考慮することがきわめて重要であり，基板温度，および，成長時の雰囲気を十分に考慮して，薄膜，および，ターゲットの化学組成を検討する必要があることがわかった．先に 2.1.1 節において，酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの固溶系についてその結果を議論した．この $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ 系においては，基板温度の効果による組成ずれが観測された．すなわち， 10^{-5} Torr での成長を行った際に，基板温度を高く設定してやることで，薄膜中の MgO 濃度がターゲット中の MgO 濃度に比べて 3 倍以上に高い値となった．このことは，基板の温度を高くすることによって平衡蒸気圧の高い亜鉛の再蒸発が誘起され，結果として，基板濃度を高めることで得られる薄膜のマグネシウム濃度が相対的に上昇するという結果を招いたと考えられる．

2.2.2.4 PLD 成長薄膜への熱処理

先に示したように，PLD 法で成長した酸化亜鉛薄膜，特に， MgO を加えて固溶体を形成したもの，ある

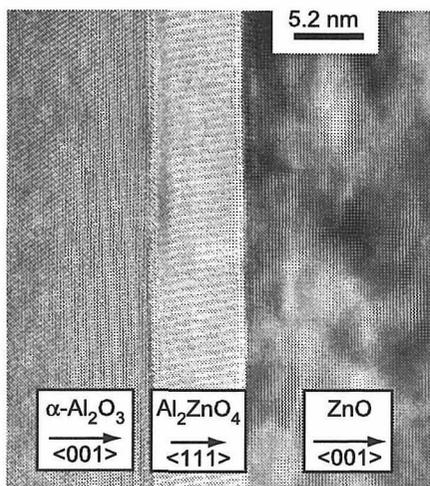
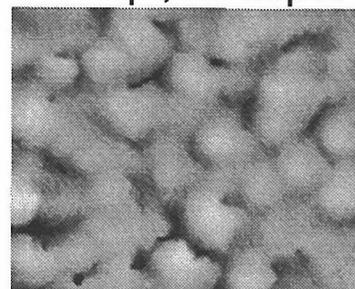


Fig. 24: Transmission electron microscope image of the sapphire/ZnO interface after heat treatment at 900 °C for 6h.

いは、アルミナを加えてドナー準位を形成しようとするもの、については、高い非平衡性がもたらされ、得られた薄膜には、高濃度の非平衡欠陥が形成されることが示された。これに対して、非平衡欠陥の除去やあるいは、薄膜結晶の更なる高品質化を目指した熱処理効果について検討した。先に示した、**図 24** はサファイヤ基板上に酸化亜鉛薄膜を成膜した後に 900 °C で 6 時間の熱処理を施した後の基板/薄膜界面を透過電子顕微鏡で観察した像である。ここに示したように、サファイヤ基板を用いた場合、加熱によって基板と薄膜との相互拡散が誘起され、それによって、界面には、スピネル型の結晶構造を有する Al_2ZnO_4 の生成が認められる。このスピネル型の界面反応層は、基板や酸化亜鉛とエピタキシャルな関係を保っており、この界面反応層の形成は、必ずしも薄膜の平坦性や結晶性の劣化を引き起こす原因とはならなかった。たとえば、**図 25** に示すように、この界面反応層が生成した状態の薄膜について、原子間力顕微鏡でその表面状態を観察したところ、成膜直後には、コラムナー構造の亜粒界が存在する擬単結晶膜であったものが、熱処理を施すことで、ステップ&テラス構造を持った単結晶へと変化している様子が確認された。従って、ここにしめした c

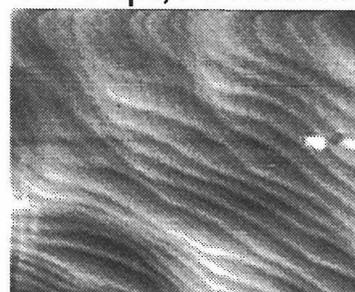
On Sap.; as-depo.



height / nm

0 4.6

On Sap.; Annealed



height / nm

0 1.6

Fig. 25: Surface morphology of the ZnO film grown on a sapphire substrate after heat treatment at 900 °C for 6h observed with an AFM.

面サファイア上の酸化亜鉛に関しては、スピネル型反応層が界面に存在しているにもかかわらず、熱処理によって膜表面の平坦化が起こったことがわかる。ただし、このサファイヤ基板上の試料に関しては、界面に Al_2ZnO_4 の生成が認められることからわかるように、酸化亜鉛薄膜中へのアルミニウムの熱拡散が起こっており、熱処理条件によって、ZnO 中の電子濃度が変化する様子も認められた。一方、ジルコニア基板を用いた場合、界面の反応層の形成は認められず、また、先のサファイヤ基板の場合と同様に、表面平坦性の向上がもたらされた。

先に示したサファイヤ基板上の酸化亜鉛の熱処理に

については、アルミニウムが基板から拡散して来ることによる電子濃度の増加が認められた。一方、ジルコニア基板を用いた場合には、熱処理後に電子濃度が上昇することは希であったが、多くの試料のうちには、電子濃度の上昇が見られる試料も存在した。このYSZ基板上で成長した酸化亜鉛で、熱処理後に電子濃度の上昇が見られた試料の多くは、熱処理中に環境からの汚染によって、アルミニウムなどのドナーを形成する不純物が混入したものであった。こうした不純物の混入を妨げるための方法として、本研究では、熱処理時に各種のカバーを利用した。たとえば、先に示したように、サファイヤ基板を使用して熱処理を施した場合には、その構成成分であるアルミが酸化亜鉛薄膜に拡散して電子濃度を高めてしまうという問題が生じる。そのため、本研究では、ジルコニア基板、あるいは、シリカガラス基板を熱処理時のカバーとして利用した。

2.2.2.5 薄膜の非平衡性とその緩和

先の2.1.2節で示したように、PLD法で得られた薄膜結晶のうち、特に、酸化亜鉛以外の成分を固溶させようとした試料で、高い非平衡性が認められた。もっとも顕著な例としては、先に組成転写性の例として取り上げた高濃度のインジウムを含む系がある。この系では、図26に示す様に $(\text{In}/\text{Zn})=(2/5)$ のターゲットを用いてジルコニア基板上にPLD成長させた際に、ターゲットの組成に対して、亜鉛濃度が低下した $(\text{In}/\text{Zn})=(2.29/5)$ の薄膜が基板上に形成され、この薄膜の結晶構造は、ウルツ鉱型と同定された。その薄膜に対して、1200℃で熱処理を加えたところ、さらに、亜鉛の蒸発が起こり、組成が自己調整された結果として、 $(\text{In}/\text{Zn})=(2.5/5)$ となるホモガス化合物が生成した。なお、ここで示した組成の変化は、先の図23と同様にラザフォード後方散乱によって分析した。

この結果から、我々は、PLD法で得られる酸化亜鉛基薄膜についてのいくつかの知見を得た。まず、600℃という温度での薄膜成長では、熱力学的な安定相とみられるホモガス化合物⁴⁸⁾は得られず、非平衡なウルツ鉱型の $(\text{Zn},\text{In})\text{O}$ 相が得られた。この非平衡なウルツ鉱型の結晶層の出現は、薄膜成長が低温で行われ

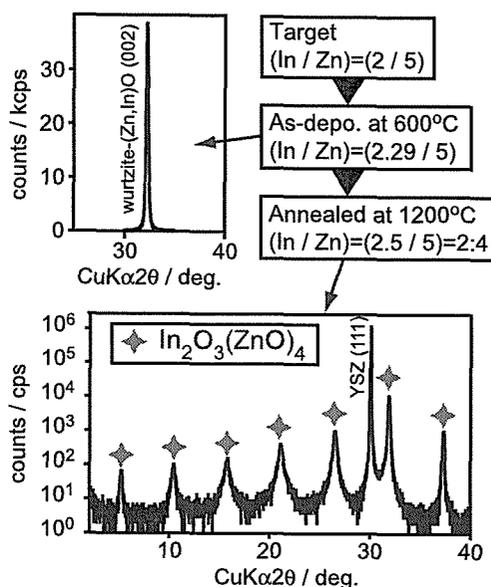


Fig. 26: X-ray diffraction pattern of the In-Zn-O film on cubic zirconia (111) substrate after heat treatment at 1200 °C.

たことに由来すると考えられる。より高温での処理の結果として、安定相であるホモガス相が出現したことから、低温での成膜では、ホモガス相の核生成が起こるに足だけのイオンの拡散が誘起できず、それが原因となって、非平衡なウルツ鉱型結晶が析出したものと考えられる。亜鉛の約半分の濃度のインジウムが存在しつつも、ウルツ鉱型構造が形成されるということは、ある意味、驚くべきことである。先の荻野等のスパッタリング成膜による $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ の成膜に関する報告⁴⁹⁾でもホモガス相が生成するには、高温での熱処理が必要であり、基板温度 400℃付近でスパッタ成長させた薄膜は、ウルツ鉱型の $(\text{Zn},\text{In})\text{O}$ であった。したがって、この非平衡性は、PLD成膜に特徴的なものではなく、スパッタ法などあらゆる薄膜成長法において、低温成長であることが原因として観測されるものと考えられる。また、あいにく、我々が用いた装置では、基板温度が700℃に制限されており、ホモガス相が直接核生成する条件を実現することはできなかった。

さらに、興味深いことは、ホモガス相が形成され

る際に、亜鉛の蒸発が起こり、組成が自己調整されていることである。熱処理前の組成が $(\text{In}/\text{Zn})=(2.29/5)$ であったことから、熱処理によるホモロガス相の再結晶化に際して、積層不整や相分離が起こり、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ と $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ の混合相が得られることが予想されるが、現実には、透過電子顕微鏡観察でも顕著な積層不整の存在を確認されず、結果として、きわめて結晶性の高い $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_4$ が得られた。このことは、ホモロガス相では、積層不整や粒界の生成エネルギーが非常に高く、結晶性の高い状態を作って初めて、ホモロガス相が安定化することを示唆している。言い換えるならば、不完全なホモロガス相がきわめて不安定であることから、極端に高いインジウム濃度でありながら、非平衡なウルツァイト型の結晶として薄膜が析出することが許容されたと考えることも可能である。

2.2.2.6 PLD 成膜のまとめと今後

PLD 成長法は、焼結体ターゲットを利用できるため、固溶体の形成やドーパした薄膜の形成に際して、きわめて有効な手段であった。しかし、特に、酸化亜鉛に限定した場合、その高い平衡蒸気圧が原因となった亜鉛の再蒸発の効果によって、組成転写性に問題が発生するケースが見られ、また、薄膜の均質性を保つことが可能な試料サイズに限界があった。これらのことを考慮することで、目的の薄膜結晶を形成することができた。なお、本報告は、産業的な応用を考えた際に、必ずしもすべての非平衡な薄膜が有用ではない、ということ結論づけるものではない。非平衡状態から平衡状態への緩和には、1000℃を越えるような高温が必要となるケースが多く、非平衡性の高い薄膜の応用において、こうした高温環境にさらされる可能性がない場合には、非平衡状態から平衡状態への緩和が速度論的には起こりえないものとなり、十分に実用に耐えると言うこともあり得るからである。

2.2.3 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の合成

2.2.3.1 はじめに

酸化亜鉛は 3.3eV の直接遷移の n 型半導体として知られている⁵⁰⁾。最近の薄膜化に伴い様々な合成手法で合成されている^{51)–54)}。薄膜合成から酸化亜鉛はアルミナ、ガラス基板等で c 軸配向しやすく、その結果、コラム構造やファイバー形状をとると言われている。これらは、酸化亜鉛を直接基板へ成長されることを目的としている。これらのアプローチに対して、金属薄膜への酸化亜鉛薄膜の成長も行われている。酸化物/金属界面は応用を考えれば重要で、そこでの反応の理解はデバイスのパフォーマンスと薄膜成長様式の改善等を考えれば重要である。最近、金属上での酸化亜鉛ナノワイヤーの合成が示され^{55)–64)}、これらのナノワイヤーを合成する研究では、気相合成法、レーザーアブレーション法、テンプレートを用い VLS プロセスが応用されている。VLS プロセスにおいて、Au^{58),63)}、Pd⁶⁰⁾、Ag⁶⁰⁾、Fe⁶⁴⁾、Cu⁶⁵⁾ の金属が触媒として用いられている。成長メカニズムとしては触媒として用いる金属を基板上に堆積させ、酸化亜鉛や他のソースから蒸発させた亜鉛を高温度で金属ドロップレットとして吸着させる。そして、ドロップレットからの析出によりナノワイヤーが成長する。

本研究では、新しく開発した CVD 法を用いて酸化亜鉛薄膜と金との関係を研究した。本装置を用いれば通常の LVS プロセスより基板温度が低く抑えられる。基板温度を下げた研究としては、スパッタ法を応用した例がある^{65),66)}。酸化亜鉛薄膜は金に直接成長し、c 軸配向し、結晶内には欠陥が入ることが示されている。本研究では有機系亜鉛をソースとすることで、酸化亜鉛成長ではより複雑な反応が関与すると考えられ、これまでとは異なった成長様式が期待できる。

2.2.3.2 実験

合成に際し基板としてはアルミナの a 面を使用した。基板は合成前に、希塩酸処理（室温，5 時間）し、その後、1450℃で 3-5 時間熱処理し、Step and Terrace 表面を AFM で確認し、合成基板とした。これらの基

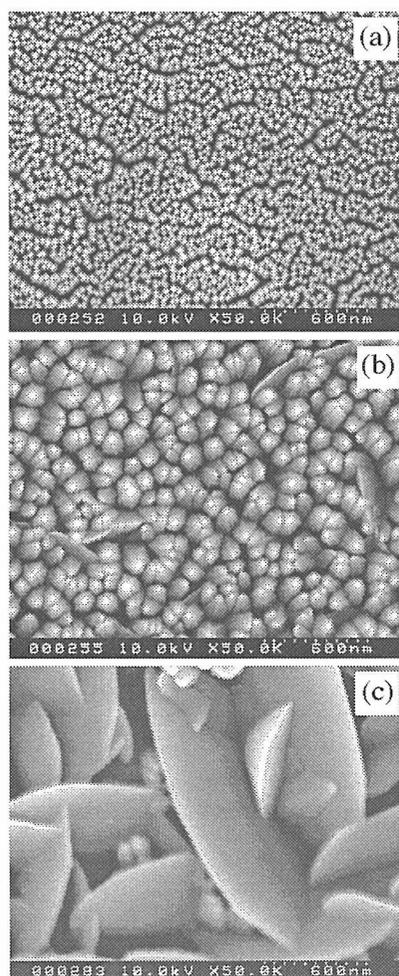


Fig. 27: FE-SEM images of ZnO thin films deposited on Au/Al₂O₃. The Au film thickness of (a), (b) and (c) were 0, 5, and 35 nm, respectively.

板に金を5, ないし35nm真空蒸着した。その後, 新しく開発したCVD装置を用いて酸化亜鉛薄膜を合成した。新しく開発したCVD法は, 基板上にキャリアガスとともに亜鉛蒸気を吹き付け, 同時に低速の酸素イオンならびに, 酸素ラジカルをアシスト源 (ECR源, Astex AX2000) から吹き付ける構成である。合成条件は亜鉛アセチルアセトンを80-90℃で蒸発させ, アルゴンキャリアガス (3-10SCCM) とともに, 真空反応容器に導入し, リングインジェクターから基板へ均一に噴射し, それと同時に ECR 源から低速酸素イオン

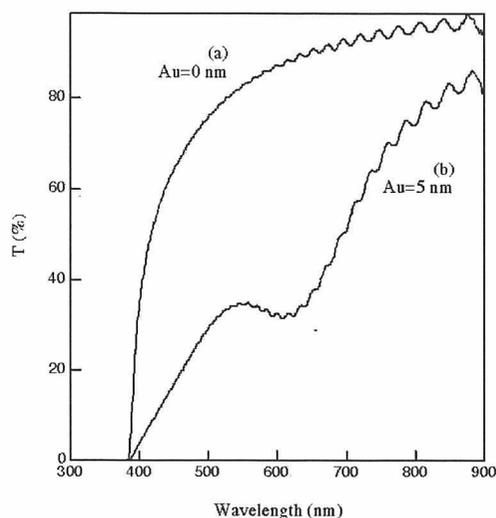


Fig. 28: The transmittance spectra of ZnO thin films. Au thickness is shown in the figure.

を基板に吹き付けた。酸素流量は5-20SCCMとした。ECR源については, マイクロ波パワーを200Wとして運転した。基板温度は300-600℃の範囲で合成した。酸化亜鉛薄膜は合成後, 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察, 可視・紫外吸収分光測定 (UV-VIS), 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察によって評価した後, 最後に2次イオン質量分析装置でその元素分布について測定した。

2.2.3.3 結果と考察

酸化亜鉛薄膜の表面はSEMで観察し, 得られた結果を図27に示す。図27は600℃で得られた酸化亜鉛薄膜で金の厚さが異なる。薄膜の微細組織は金の厚さで大きく異なることが分かる。金がない場合は酸化亜鉛の粒径は20nm程度であり (図27(a)), 酸化亜鉛は基板上に均一核生成し, その上に連続成長しコラム・ファイバー状の微細組織となっている。金を5nm堆積させた基板の酸化亜鉛もラム・ファイバー状の微細組織であるが, 粒径は金がない場合に比較して3倍程度大きくなっている (図27(b))。金の効果は厚さを35nmにした場合に顕著に見られる (図27(c))。酸化亜鉛の形状はディスク状に変化する。このことから, 金は酸化亜鉛の成長様式に重大な効果を及ぼして

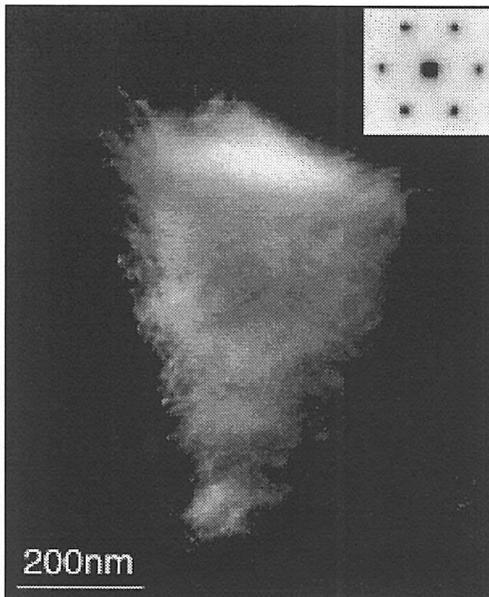


Fig. 29: High-resolution TEM photographs of an irregular disk shaped ZnO grain. Photographs show the bright field image and diffraction pattern.

いることが明らかとなった。

金の存在を確認するために UV-VIS 吸収スペクトルを測定しその結果を (図 28) に示した。金が無い酸化亜鉛薄膜から得られたスペクトル 図 28(a) では、酸化亜鉛のバンドエッジによる 380nm での吸収が見られる。スペクトル中には不純物、欠陥による吸収等は見られない。金を 5nm 堆積させた酸化亜鉛薄膜の吸収スペクトルは図 28(b) に示した。図 28(a) と同様に 380nm 付近で酸化亜鉛による十分な吸収が見られる。このスペクトルの特徴として 610nm 付近に金による特徴的な吸収が見られる。金を 35nm 堆積させた基板上的酸化亜鉛薄膜では吸収スペクトルが得られなかった。

これまでの結果から、直接成長させた薄膜と、金を 5nm 堆積させた基板上的薄膜は酸化亜鉛であると結論できる。これ以降、図 27(c) で見られたディスク状の薄膜に焦点をあてる。ディスク状の微細組織を有する薄膜について、TEM による観察を行い、結果を図 29 に示す。ディスク状の結晶はエッジ付近に多くの欠陥を含む。電子が結晶内を透過することから、エッジ付近の

厚さは十分に薄いことが分かる。図内の右上に電子線回折パターンを示した。このことから、ディスクは 6 回対称の結晶構造であり、酸化亜鉛である可能性が示唆された。

ディスク状の結晶の組成を調べるために 2 次イオン質量分析装置を用い、薄膜の走査 2 次イオン像を測定した。測定結果は図 30 に示した。これからイメージに示され通り、ZnO 分子イオンイメージ (図 30(a)) は、図 30(a) に見られるような薄膜の微細組織を反映している。これらのイオンが結晶の主成分であることを示している。また、C (図 30(b)) や CN イオン (図 30(c)) は結晶のエッジ付近で強度が強くなり、成長端で結晶内に取り込まれていることを示唆している。測定においてアルミニウムや金では十分なシグナルは得られなかった。金の薄膜内の分布を調べるために深さ方向分析を行い、その結果を図 31 に示す。測定から、ZnO は十分な強度が得られている。そして、アルミニウムや金は強度が小さく、これらにより薄膜合成中に薄膜内に拡散しないことが明らかとなった。また、基板との界面付近では ZnO のシャープな強度減少とは逆に金の強度上昇が見られる、そして、金の強度が最大に達した後アルミニウムの強度上昇が見られる。つまり、酸化亜鉛と金との合成中のミキシングは小さい。以上のことから、ディスク状の薄膜は酸化亜鉛であり、薄膜は ZnO/Au/Al₂O₃ の構造を有すると結論できる。

最後に、本研究では酸化亜鉛薄膜成長における金の効果を検討した。金の厚さが 5nm の場合、酸化亜鉛粒子の粒径を大きくする。さらに、厚さが 35nm になると酸化亜鉛はディスク状に変化する。このような変化は金の厚さが酸化亜鉛の成長様式に影響を及ぼした結果である。

2.2.4 酸化亜鉛の電気的・光学的物性

2.2.4.1 はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) はウルツァイト型の結晶構造を有し、窒化ガリウム (GaN) とよく似た特性を示すことから、窒化ガリウムに続く有用な光電子材料として検討されている。特に、ZnO 中の励起子の結合エネルギーが室温

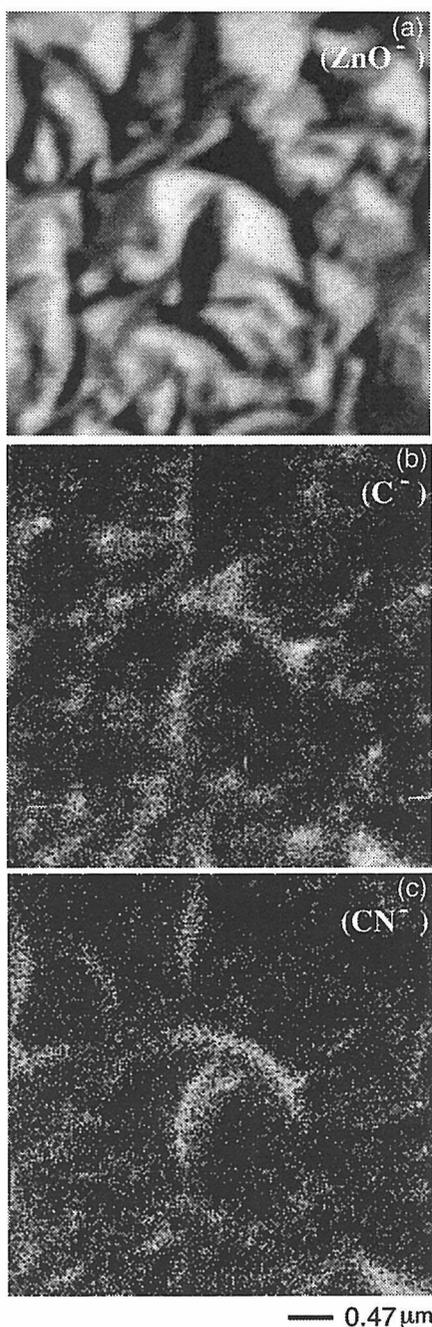


Fig. 30: High-resolution secondary ion images obtained from ZnO thin film deposited on the substrate coated with Au of 35 nm in thickness. The detected ion species are indicated in the images.

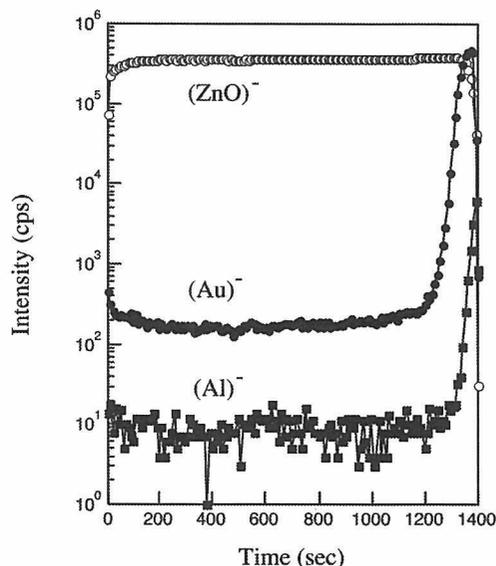


Fig. 31: Depth profiles obtained in ZnO thin film deposited on the substrate coated with Au of 35 nm thickness.

の熱エネルギー (kT) よりも大きい⁶⁷⁾ ことから、室温で動作する励起子素子として応用される可能性があり、現在、世界中で広く検討されている。また、酸化亜鉛は光の波長 380nm 以上、すなわち可視光に対して透明であるという性質を持つことから、透明導電体としての応用も検討されている。さらに、すでに応用されているカソードルミネッセンス蛍光体としての可視発光特性は、発光効率に優れていることから、種々の電子エミッターとの組み合わせにおいて、新たな素子の開発が検討されている。

こうした光学的、あるいは、電子的な応用に際しては、ZnO の物性制御、特に、ドーピングや固溶体の形成が重要となる。たとえば、先の 2.2.1 節において、拡散の様子を述べるにあたって、 $(Zn,Mg)O$ 固溶体について述べた。この系は、マグネシウムの温度によって、バンドギャップを変化させられるため、各種の素子を形成する上で重要な系となる。また、アルミニウムなどの IIIa 属元素を加えることで酸化亜鉛に n 型の伝導性を与えることが可能であり、また、リチウムなどの Ia 属元素を加えて伝導性を低下させることが可能であることが知られている。しかし、必ずしもこう

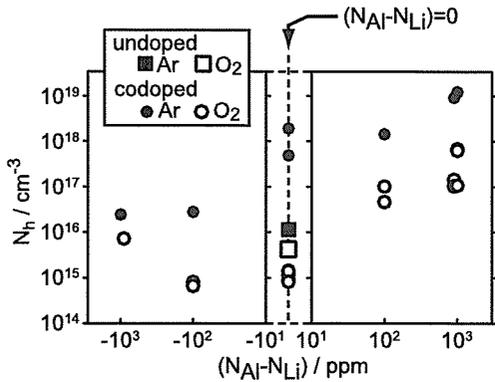


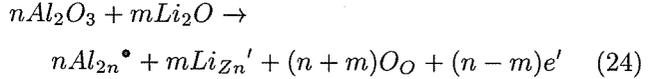
Fig. 32: Electron concentration in Al and/or Li doped ZnO ceramics at room temperature. The horizontal axis shows the concentration difference between Al and Li, and its positive value shows Al-rich composition. Notation of the symbols are given in the figure.

した伝導性制御は単純ではなく、2.2.2節で述べたように、ZnO 中では、ドーピングを施した際に、その電荷の補償のための内因性欠陥の形成がおこる。そこで、ここでは、酸化亜鉛へのドーピングとそれに伴う電気的、あるいは、光学的な物性の変化についてその検討結果を述べる。

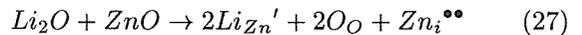
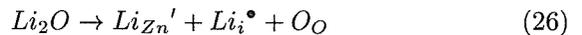
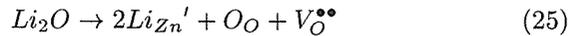
2.2.4.2 酸化亜鉛の n 型導電性

ZnO 中のドナーの形成や電荷補償を明らかにするため、ドナー準位を形成するとされるアルミとアクセプター準位を形成するとされるリチウムを同時に添加した酸化亜鉛焼結体を作製し、その電気特性評価を行った。図 32 は、ホール効果で評価した酸化亜鉛焼結体の電気伝導性を示している。試料は、アルミニウムとリチウムを添加した酸化亜鉛粉末を 800 °C で仮焼した後に、1000 °C で焼成して得たものである。焼成雰囲気は、アルゴン、あるいは酸素気流とした。合成条件の詳細は、文献⁶⁸⁾を参照されたい。この図では、横軸がアルミニウム添加量とリチウム添加量を差し引きしたものとなっており、縦軸は、ホール効果で求めた電子濃度になっている。アルミとリチウムを併に加えた

場合、形式的には、式 (24) でその電子濃度が示されるはずである。



まず、アルミニウムとリチウムを等モルずつ加えた $m=n$ の試料について見てみると、アルゴン、酸素それぞれの雰囲気中で焼成した際に、両者に電子濃度の差異が見られた。仮に、電子濃度が単純に式 (24) で表されたとした場合、焼成雰囲気によらず、いずれも、無添加の酸化亜鉛と同じ電子濃度になると期待される。ところが、無添加の試料にくらべて、アルミニウムとリチウムを等モル添加した試料の方がより顕著な電子濃度の焼成雰囲気依存性を示した。言い換えると、酸化亜鉛の電子濃度の焼成雰囲気依存性は、不純物の濃度が高いほど顕著になる、ということである。アルミニウム過剰側の試料を見ても、やはり、電子濃度は、その添加物濃度のみならず、焼成雰囲気に対する強い依存性が認められた。アルゴン雰囲気での焼成では、アルミニウムの濃度に近い電子濃度が得られ、一方、酸素雰囲気での焼成では無添加の試料に近い電子濃度が観測された。これらの結果から、少なくとも、式 (24) で示される不純物濃度についての単純な加算は成り立たず、アルミとリチウムがそれぞれ独立に雰囲気の影響を感じていると言うことがわかる。リチウムを補償する機構として式 (24) 以外に式 (25)~式 (27) があり得る。



式 (25) のについては、2.1.2 節で示した計算結果で n 型 ZnO 中では酸素欠陥が $V_O^{\bullet\bullet}$ の状態にあることが示されているため、アルミとリチウムを同時添加して還元焼成した試料では、この形式の補償は考えにくい。すると、式 (26) か式 (27) によって、リチウムの電荷が補償されることで、アルミニウムのもたらした電子が生き残るという説明が妥当とみられる。一方、酸素

雰囲気中で処理した試料では、見かけ上、式 (24) が成立して、電荷が補償され、電子濃度が無添加の状態に近いものと考えられる。このことは、先に、2.1.2 節で述べた ZnO 中のネイティブなドナーは何か、という話と直結した興味深い結果である。さらに、十分な検証が必要であるが、今回の結果は、「見かけ上」無添加の酸化亜鉛に置いて観測されてきた電子濃度の雰囲気依存性、あるいは、「見かけ上」無添加の ZnO 中の浅いドナーが、実は、不意の不純物によるものである、という可能性を示唆するものとなっている。

先に、2.1.1 節で述べたように、薄膜の酸化亜鉛では、いわゆる欠陥平衡の考え方では説明できない非平衡な欠陥が形成されること⁶⁹⁾がわかってきた。たとえば、スパッタ法で得られる無添加の酸化亜鉛では、その電子濃度が 10^{19}cm^{-3} のオーダーに上る⁷⁰⁾ことはよく知られている。こうした高い電子濃度を、前段落の議論の延長で、不意の不純物がきわめて高濃度に入った、と考えるのは適切ではなく、2.1.2 において示されたとおり、非平衡欠陥に由来するキャリア⁷¹⁾と考えるのが妥当である。こうした非平衡性をよく示したものが図 33 である。この図は、分子線エピタキシー法で合成された無添加酸化亜鉛薄膜の成長温度と電子濃度との関係を示している。合成条件は、文献⁷²⁾を参照されたい。成長温度が高くなることによって電子濃度が減少している。平衡論にたった場合、バルクの酸化亜鉛を真空中（低酸素分圧下）で熱処理した場合には、温度が高いほど電子濃度が高くなると考えられている。すなわち、温度上昇によって自由エネルギーのうちのエントロピーの効果が大きくなるために、高温で欠陥濃度が増え、それがクエンチされるために高温・低酸素分圧で処理した結晶では欠陥が増える、というのが一般的である。しかし、この図では、キャリアである電子が欠陥によってもたらされているとした場合、そうした考え方とは全く反対の結果となっている。すなわち、この図は、まさに低温成長に由来する非平衡欠陥の生成を示す典型例であると言える。このように、酸化亜鉛の電気伝導性を検討した結果として、その電気伝導性の起源を探求する上で、不純物の分析、特に、10ppm 以下の微量な不純物の影響を厳密に検討する必要性、および系の非平衡性に関する考慮が必要である

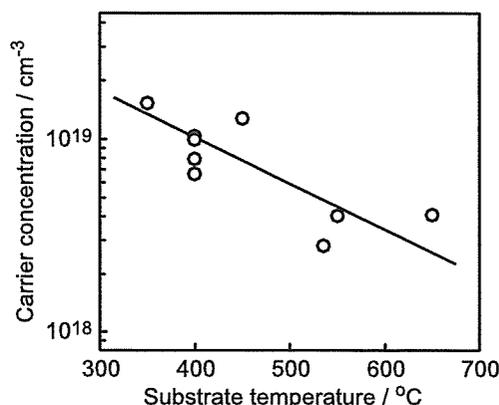


Fig. 33: Relationship between film deposition temperature and residual electron concentration in the ZnO films grown on sapphire substrate by molecular beam epitaxy.

ことが明らかとなった。

2.2.4.3 酸化亜鉛のバンド端発光

酸化亜鉛は励起子発光を利用した発光素子として検討されている。この励起子発光については、先に我々は、水素を添加することで励起子発光の効率を劇的に改善させられること⁷³⁾、また、水素による欠陥改質の作用は処理前の酸化亜鉛に含まれていた欠陥種に依存すること⁷⁴⁾を示した。たとえば、多くの欠陥を含む酸化亜鉛については、プラズマを用いた水素注入の結果としてバンド端発光の効率を 10 倍以上にも高められること⁷⁵⁾がわかっている。しかし、本研究の成果として齋藤等が第 3 章で述べているとおり、400-500 °C 程の温度における熱処理で水素が脱離してしまうため、高い温度のプロセスを必要とする素子では、水素の効用に限定が生じることも明らかとなった。そのため、本研究では、2.2.2 節で示したように、熱処理による欠陥の回復を検討し、励起子発光の効率に対する熱処理効果を検討した。

図 34 は、サファイヤ基板上、あるいは YSZ 基板上に PLD 法で作製した ZnO 薄膜についての熱処理前後の発光スペクトルの比較を示している。熱処理は 900 °C、酸素中で 6 時間行った。いずれの基板種に

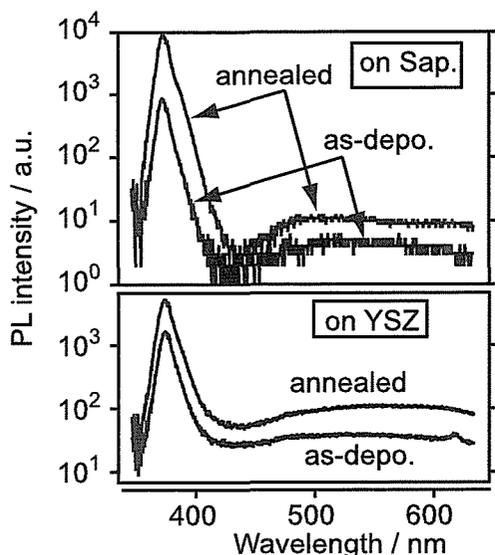


Fig. 34: Photoluminescence spectra of as-deposited and annealed ZnO film grown on YSZ and sapphire substrate.

いても、熱処理前に比べて熱処理後にバンド端発光の発光強度が増していることがわかる。しかし、その強度の増大は、サファイヤ基板上に成長した薄膜で顕著であり、YSZ基板上に成膜した試料では、改善の幅が小さかった。すなわち、用いた基板によって、熱処理の効果が異なる結果となった。ここでは具体的なデータは示さないが、X線回折の視点から見ると、サファイヤ上のZnO薄膜よりも、YSZ上のZnOの方がより鋭い回折ピークを与えており、サファイヤ上の薄膜が極端に高い結晶性を有しているとは言い難かった。すると、サファイヤ基板上のZnO薄膜の発光効率が熱処理後に改善したのは、サファイヤからのアルミの拡散が原因と考えるのが妥当である。実際に、2.1.1節において示したように、サファイヤ基板を用いた場合には、基板からZnO薄膜中にアルミが拡散することがわかっており、また、2.2.2節において論じたとおり、サファイヤ基板とZnOが反応して界面にスピネル構造の Al_2ZnO_4 が形成されることを示した。図34で見られた発光効率の向上は、こうした基板からのアルミの拡散が起こった結果として実現していると考えられる。

実際に、この発光効率が向上したサファイヤ基板上の

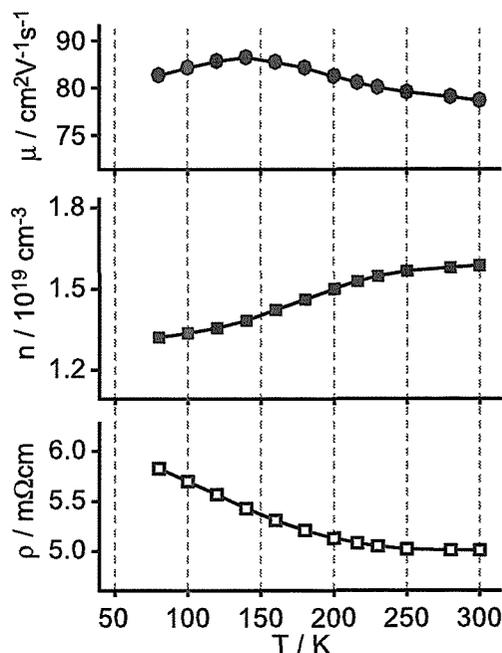


Fig. 35: Temperature dependence of electronic transport properties of annealed ZnO film on sapphire substrate.

試料では、熱処理前後で、膜中の電子濃度が 10^{16}cm^{-3} のオーダーから 10^{19}cm^{-3} のオーダーに増加している様子がホール効果の測定結果(図35))からわかっている。ここで注目される点は、不純物の拡散がおり、電子濃度が増加しているにもかかわらず、Hall移動度が低下していない点である。したがって、 10^{19}cm^{-3} のイオン化したドナーによる散乱の増加よりも、熱処理とアルミ拡散によるas-depo. 薄膜中の欠陥の無害化の方が大きな寄与を持っていることになる。この結果は大変興味深いものであり、たとえば、LEDを形成する際に、活性層にわずかにアルミを添加することでその効率を高められる可能性を示唆するものである。

なお、Al添加が必ずしもこうしたバンド端発光の向上をもたらすとは限らない点も注意しなければならない。先に、2.1.1節で明らかにしたように、アルミニウムを含むターゲットを用いて成長したZnOでは、非平衡欠陥の生成が認められている。したがって、熱拡散という、比較的平衡状態に近いプロセスでアルミを導入した点が、図34に見られた発光効率の改善について、

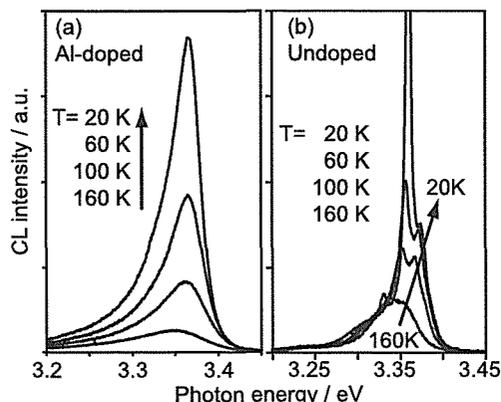


Fig. 36: Temperature dependence of cathodoluminescence spectra of Al-doped (a) and undoped (b) ZnO film.

大きな寄与を持っていると考えられる。また、アルミの添加量についても、過剰な添加は、必ずしも発光効率の向上をもたらさないこともわかっている。たとえば、図 36 は、 10^{20}cm^{-3} オーダーのアルミを添加した ZnO の as-depo. 膜の発光を示している。同時に示した無添加 ZnO 膜の発光と比較すると、その発光スペクトルの形状が異なっていることがわかる。別の検討から 10^{20}cm^{-3} オーダーのアルミを添加した酸化亜鉛の反射スペクトルで励起子による反射率異常が確認できなくなること⁷⁶⁾、また、Hall 測定で観測した電子濃度の温度依存性が金属的であることから、高濃度にアルミを添加した縮退半導体の状態になると、励起子が形成されず、そのため、バンド間の遷移による発光が支配的となって、励起子発光が見られなくなると考えられる。ここでの 10^{20}cm^{-3} オーダーのアルミ添加というのは、非平衡な状態であるということも付け加えておく必要がある。熱拡散の実験で得られた Al 添加試料では、2.2.2 節で示したように、界面に Al_2ZnO_4 相が析出していることから、膜中のアルミ濃度が平衡固溶限界に達していると考えられ、その濃度は、 10^{19}cm^{-3} 代前半となっていた。したがって、図 34 に見られた Al 添加によるバンド端の発光効率改善には、平衡固溶限界内のアルミ濃度が適切であるということがわかった。

以上から、アルミを添加した際には、何らかの欠陥

改質がおり、ZnO のバンド端発光がエンハンスされるという結果が明らかとなった。その欠陥改質の本質については、まだ、未解明であるが、先に、2.2.1 節で示したように、アルミを添加することは、平衡状態下では、① アクセプターの電荷補償、② 酸素欠損濃度の減少、③ 高酸素分圧下では亜鉛空孔の増加、などの効果が考えられる。ここで示した熱拡散によってアルミを導入した酸化亜鉛では、高い電子濃度が観測されていることから、③ の亜鉛空孔の生成という効果が支配的となっているとは考えにくく、① と② の効果が支配的となって発光効率の上昇をもたらしたものと考えている。図 34 に見られるように、欠陥に由来する可視光発光の強度はバンド端発光の強度に比べて十分に低く、欠陥を介した輻射再結合が発光効率を左右しているとは考えられない。そのため、酸素欠陥や何らかのアクセプターとなる欠陥が非輻射再結合の原因となってバンド端発光の効率を低下させているものと考えられ、その非輻射再結合の原因となる欠陥が Al 添加によって改質され、結果として、アルミの熱拡散によるバンド端発光効率の向上が起こったものと推察される。

2.2.4.4 酸化亜鉛の可視発光

可視発光についても、アルミ添加の効果が見られた。これまでリチウムを添加した際に形成されるアクセプター準位が原因となって発現するとされる波長 600nm 付近にピークを持つ黄色の発光⁷⁷⁾ について、その発光効率への Al 添加の効果を検討するため、アルミとリチウムを同時添加した試料を作製してその発光について検討した。2.2.4.2 節では、アルミとリチウムの同時添加についてのみ検討したが、ここでは、アルミに加えて、ガリウムやインジウムとリチウムを同時に添加した酸化亜鉛についても検討した。試料は固相反応でアルミやリチウムを添加した酸化亜鉛焼結体とした。カソードルミネッセンス測定による発光スペクトルの評価結果を図 37 にしめす。まず、この図から、リチウムを含む試料で見られる可視光発光は、無添加酸化亜鉛を還元してえら得る ZnO : Zn 蛍光体や、酸化亜鉛中の原料由来の不純物である銅に起因する発光⁷⁸⁾ な

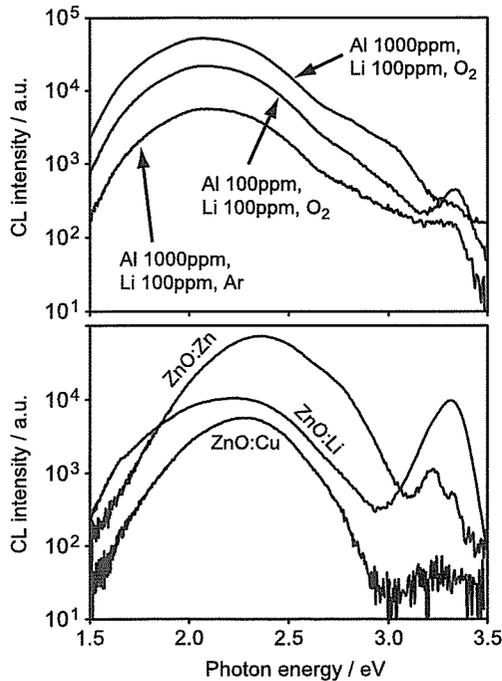


Fig. 37: Cathodoluminescence spectra of various ZnO ceramics.

どと比較しても、明らかに発光プロファイルの異なる発光となっており、リチウムを添加することで黄色みを帯びた波長 600nm (エネルギーで約 2eV) の発光が誘起されることが再確認された。さらに、アルミとリチウムを同時に添加することで、リチウムを単独で加えた場合よりも、黄色発光の強度が高いことがわかった。また、ガリウム、アルミ、インジウムを比較した場合、ガリウムとリチウムを同時に加えた試料で、もっとも高い発光効率が得られた。さらに、アルミニウムやガリウムなどの IIIa 元素の添加量が増すにしたがって、さらに、合成時の酸素分圧が高い試料において、より、強度の強い黄色発光が観測された。

リチウム添加で見られる黄色の発光はドナー・アクセプタ対 (DAP) の発光⁷⁹⁾ と考えられており、それを検証するためにフォトルミネッセンスの励起スペクトルを測定した結果が、図 38 である。この図から明らかのように、ZnO : Zn 蛍光体の発光がバンド端の励起を必要とするのに対して、黄色の発光はバンド端近傍の不純物準位を励起することで得られることがわか

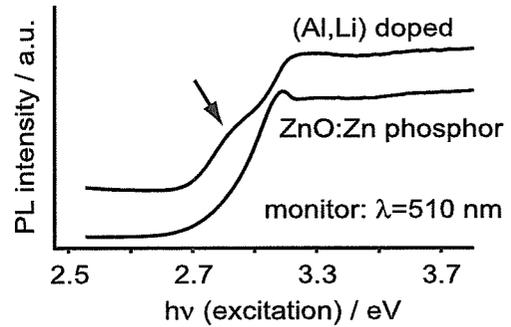


Fig. 38: Photoluminescence excitation spectra of ZnO : Zn phosphor and (Li, Al)-coped ZnO at room temperature monitored with the luminescence intensity at 510 nm.

る。すなわち、図中の矢印で示した励起スペクトルのピーク位置は、酸化亜鉛のバンドギャップ、あるいは、励起子吸収のエネルギーに比べて低い値となっており、バンド端近傍のドナー準位がこのピークの起源となっていると考えられる。従って、リチウムを加えた試料では、このドナー準位が形成されてそれが原因となって黄色の発光が起こっていると考えられる。

この結果は、酸化亜鉛の欠陥構造、および、電荷補償についての示唆を与えている。まず、熱処理やアルミ、リチウムの添加量といった材料合成パラメータを変化させても、酸化亜鉛の可視発光のプロファイルに顕著な変化が認められなかった。すなわち、リチウムと IIIa 元素を同時に加えた酸化亜鉛では、注目している黄色発光以外の可視発光の強度が無視できるほどに弱いと言うことである。しかし、その黄色発光の発光強度が酸素分圧、アルミの添加量などに強く依存することから、合成条件の変化が酸化亜鉛の欠陥構造にもたらす影響は、非輻射再結合と黄色発光を与える輻射再結合との間の再結合確率の比を変化させているだけであることがわかる。したがって、リチウムのみを添加した場合、黄色の発光を与える欠陥構造の導入同時に、何らかの非輻射再結合中心が導入され、黄色の発光が現れるものの、その発光強度が低い、という状態に至っていると考えられる。それに対して、リチウムとアルミに代表される IIIa 元素を同時に添加した場合、黄色発光を与えるというリチウム由来の特徴はそのま

まに保たれ、非輻射遷移を与える欠陥が減少していると見ることができる。リチウムを添加した場合に起こりえるもっとも可能性の高い欠陥反応は、式 (25) で表されるイオン化した酸素欠陥の生成である。また、先に、2.1.2 節で述べたように、もう一つの可能性として、格子間位置と置換位置のリチウムによる欠陥対の生成である。いずれも、亜鉛位置に入るリチウムが $1+$ のイオンであるために、不足した正電荷を補うために起こる欠陥反応である。アルミを添加してやることで、式 (24) の様な、リチウムとアルミとの間の電荷補償が可能となるために、酸素欠陥等を生じること無しにリチウムが置換位置に固溶できる環境ができたことよって、非輻射遷移確率が減少して、黄色の発光が強調されたと見ることができる。また、図 36 に示すとおり、酸素分圧が高い方がより、黄色の発光が強調される結果となっている。これは、先に示した、図 32 との関連で、低酸素分圧下で処理した場合には、アルミの濃度に対応したキャリアが生成され、リチウムの電荷の補償がアルミによっていない、という結果と対応したものとなっている。すなわち、酸素分圧が低い場合、酸素欠陥の生成が優勢となり、リチウムの電荷をアルミではなく、酸素欠陥で補償してしまう可能性がある。一方、酸素分圧が高い場合には、酸素欠陥の生成が抑制さえるために、アルミの電荷によってリチウムが補償される、という可能性が考えられる。さらに、アルミ添加によってフェルミレベルが押し上げられることで、先の励起スペクトルで見られたバンド端から約 0.3eV の準位を占有する電子数が増加することから、さらに黄色の発光の効率が增加している可能性が考えられる。

2.2.4.5 まとめ

ここでは、先の欠陥に関する報告を受ける形で、ZnO 中の電荷補償と物性の関係を中心に報告した。特に、我々がこれらを通して注目するに至った問題が、ZnO 中のバンド端から 0.3eV のところにあると考えられる欠陥準位である。すでに、多くの報告がなされ、我々も検討してきた様に、酸化亜鉛単結晶に関する過渡容量分光測定⁸⁰⁾ やアドミッタンス測定⁸¹⁾ によってバ

ンド端から 0.3eV 付近にある欠陥準位が捕捉されてきた。しかし、この準位の正体は未だ未解明であり、特に、第一原理計算の結果が正しいとするならば、酸素欠陥も格子間亜鉛も、いずれも、その起源とは言えない。ところが、ここで観測された発光測定の結果からは、リチウム由来の黄色発光に関して、この 0.3eV の準位が深く関与していることが見いだされた。少なくとも、この 0.3eV の準位がリチウムの添加と関連を持つであろうことは確かであり、今後、格子間・置換リチウム対や、リチウムと酸素欠損からなる複合欠陥などを網羅することで、この 0.3eV の深いドナーの正体が明らかにできると期待される。

2.3 窒化物系薄膜の合成と構造・物性

2.3.1 窒化物薄膜の合成とその構造

2.3.1.1 緒言

近年、GaN 系半導体を用いた高効率青色発光ダイオードが市販され、III 族窒化物半導体が注目されている。この実現には、低温バッファ層技術の開発⁸²⁾ による高品質単結晶薄膜の作製が大きなブレークスルーとなっている。低温堆積緩衝層は GaN と格子定数が近い安価な基板が存在しないために用いられ、一般的に用いられるサファイア基板や SiC 基板との格子不整合の緩和、GaN 系窒化物の自然な配向性を利用する従来の結晶成長とは大きく異なるプロセスである。ZnO は GaN 系半導体と同じウルツ鉱型の結晶構造を持ち、格子定数も近いため、成長用基板として用いた場合に、従来の半導体エピタキシー技術により結晶成長が可能であると考えられる。そのため、サファイア基板に低温堆積層を用いた GaN 系窒化物よりも高品質な薄膜成長が実現できる可能性がある。サファイアと GaN の a-b 面内格子不整合は 16% であるのに対し、ZnO と GaN は -1.9% 、また、InN は 8.8% と小さい。さらに、高品質な GaN 系半導体薄膜の成長実現だけではなく、導電性、発光特性など、優れた物性を持つ ZnO と III 族窒化物薄膜のヘテロ構造の実現、および、その素子

応用も期待される。本研究では、ZnO 基板上に GaN, InN を成長させ、その結晶構造、界面構造について検討した。また、ZnO と格子整合させた (In,Ga)N バッファ層を GaN 成長に導入し、格子整合により期待される結晶性の向上についても検討した。

一方、c 軸配向した六方晶 GaN 系半導体で構成される量子井戸構造を有する発光素子では、GaN 結晶がもつ分極とピエゾ効果に起因するシュタルク効果が発光特性に及ぼす影響が問題となっている⁸³⁾。そのため、実用化されている極性面 GaN 系積層デバイスではなく、非極性面 GaN 膜を用いた積層デバイスが期待され、その成長技術が求められている。そこで、非極性面 ZnO 単結晶基板を利用して、その上に非極性 GaN 薄膜をエピタキシャル成長させることを目的とし、ZnO 基板の非極性面に成長させた GaN 膜の配向性、結晶性についても検討を行なった。

2.3.1.2 実験方法

窒化物薄膜は MBE 法により作製し、K-cell から Ga, In を、ラジカルガンから活性化した窒素を供給した (RF Power 500W, N₂ flow 0.5SCCM)。基板には市販されている水熱合成法 [84] により育成された ZnO 単結晶 (000 $\bar{1}$), (000 $\bar{1}$) を用いた。(0001), (000 $\bar{1}$) 基板の極性判別には、希薄 HCl 水溶液によるエッチング⁸⁵⁾ を用いて結晶方位を同定した。非極性面 GaN 成長の検討には、ZnO 単結晶の (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) 面を用いた。また、次節で述べる窒素同位体を用いた GaN ヘテロ構造作製には、ZnO (0001), (000 $\bar{1}$) の他に、サファイア (0001), (11 $\bar{2}$ 0) も併せて用いた。本研究では、III 族窒化物合成の際に一般的に用いられる基板窒化処理は行っていない。また、高結晶性 GaN 系半導体成長に必須であるバッファ層は (In,Ga)N バッファ層を導入した試料以外には用いず、ZnO 基板上に直接 GaN, InN を成長させた。(In,Ga)N バッファ層は、ZnO 基板と格子整合する組成を用いて、550 °C で 30nm 堆積した。GaN 膜、InN 膜の膜厚は、それぞれ 500nm, 200nm とした。作製した GaN/ZnO, GaN/InGaN/ZnO, InN/ZnO ヘテロ構造は XRD (θ -2 θ , ロッキングカーブ, x 線極点図, x 線逆空間マッピング), 透過電子顕微鏡 (TEM),

制限視野電子線回折 (SAD), 収束電子線回折 (CBED), 直衝突イオン散乱 (CAICISS) を用いて、その構造を調査した。

2.3.1.3 結果と考察

XRD 測定の結果、ZnO (0001) 基板上に直接成長させた GaN 膜は c 軸配向と確認された。x 線極点図からは GaN の六回対称に帰属される回折点が 6 点確認され、ZnO 単結晶と同じ面内配向をもったエピタキシャル成長であることが確認された。同様に、ZnO (000 $\bar{1}$) 上に作製した GaN 膜も同じエピタキシャル関係が確認された。サファイア基板上的 GaN 系半導体成長の際に形成されやすい a-b 面内に 30° 回転した双晶は、ZnO 基板の場合には形成されることがわかった。極性の異なる 2 種類の基板上に形成した GaN 膜について、それぞれ (11 $\bar{2}$ 4) の x 線逆格子マッピング測定、および、TEM 観察の結果から、2 つの GaN 膜は同じエピタキシャル関係であったが、ZnO (0001) 上の GaN 膜は、モザイク構造を有した柱状成長をしているのに対し、ZnO (000 $\bar{1}$) 上の GaN は、貫通転位などにより格子不整合を緩和しながら成長していることが明らかとなった。この成長メカニズムの違いは、成長した GaN 膜の極性に起因していると考えられ、ZnO 基板の極性により、その上に成長する GaN 膜の極性も変化することが示唆された。

次に、ZnO と格子整合する (In,Ga)N 層をバッファ層として堆積し、その上に GaN の成長を試み、その構造の変化を調査した。本研究で (In,Ga)N 作製に用いた成長条件でサファイア基板上に堆積させた InGaN は、格子定数が ZnO とほぼ同じ値にまで広がっており、相分離も起きていないことを確認した。(In,Ga)N バッファ層を導入した試料についても、直接成長させた場合と同様に、ZnO 基板と同じ方位関係でエピタキシャル成長していることが確認され、双晶の形成も確認されなかった。直接成長の場合には、膜と基板の界面で剥離が生じ易く⁸⁶⁾ 高温成長は困難であったが、(In,Ga)N バッファ層を導入した場合には、Ga₂O₃ の形成が確認されるものの、成長温度を 800 °C と高温にしても剥離は生じなかった。

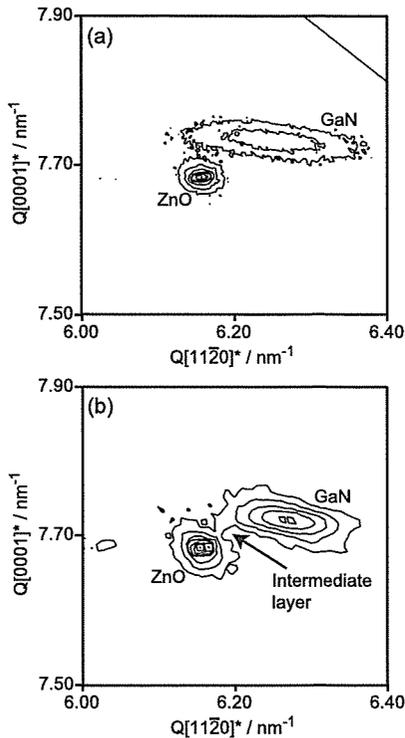


Fig. 39: $(11\bar{2}4)$ x-ray reciprocal space maps of GaN films without InGaN buffer layer (a) and with (In,Ga)N buffer layer (b).

(0002) x線ロックアップ測定の結果、(In,Ga)N層を導入したGa₂N膜は、直接成長のGa₂Nに比べ結晶性の向上が確認された。ZnO (000 $\bar{1}$)面上に直接成長させたGa₂N膜と、(In,Ga)Nバッファ層を導入して作製したGa₂N膜の $(11\bar{2}4)$ の逆格子マッピングの結果を図39に示す。直接成長させたGa₂Nにくらべ、(In,Ga)N層を導入したGa₂Nは、ZnOとGa₂Nの格子不整合を緩和させる領域が存在していることが確認できる。このことから、(In,Ga)N層がZnOとGa₂Nの格子不整合を緩やかに緩和し、その結果、Ga₂N膜の配向性、結晶性が向上したと考えられた⁸⁷⁾。TEM観察の結果、ZnO (0001), (000 $\bar{1}$)基板上的Ga₂Nともに、ZnO (000 $\bar{1}$)基板に直接成長させたGa₂Nと類似した膜の成長方向に貫通転位を有する構造であった。CBED, CAICISSから、ZnO (0001), (000 $\bar{1}$)基板に作製したGa₂N膜の極性はともにGa極性であり、O極性であるZnO (000 $\bar{1}$)

基板上的Ga₂Nは極性が反転していることが明らかになった⁸⁸⁾。この結果は、ZnO (000 $\bar{1}$)基板と(In,Ga)Nバッファ層を用いて形成されたGa₂N膜の界面において、極性を反転させる層が自発的に形成されることを示唆しており、ZnOとGa₂Nのヘテロ構造は、単純に連続したウルツァイト型の結晶構造により構成されているわけではないことが明らかになった。

ZnOとの格子不整合が8.8%と比較的大きいInNに関しても、XRD測定、x線極点図測定の結果、ZnOと同じ方位関係でエピタキシャル成長していることが確認された。ZnO (000 $\bar{1}$)基板に、それぞれ550℃、650℃で成長させたInN薄膜のXRDプロファイルと比較すると、550℃で成長させたInN薄膜のXRDプロファイルは、ZnO基板とInN膜のピークのみ観察されたが、650℃で成長させたInN薄膜は、立方晶In₂O₃のピークが見られ、基板と薄膜が反応し、界面にIn₂O₃が形成されることがわかった。また、0001面上に成長させた薄膜は、ロックアップ測定において0002面のFWHMが1000arcsec以上と大きく結晶性は低かったが、000 $\bar{1}$ 面上に成長させたInN薄膜のFWHMは150arcsecと極めて結晶性の高い膜が得られた。この値は、現在報告されているサファイア基板上に、基板窒化、低温バッファ層を用いて成長させた高品質InN薄膜と比べても遜色ない値であり、ZnO単結晶の(000 $\bar{1}$)基板の利用により基板窒化、低温バッファ層プロセスを必要としない、単純なプロセスで高い結晶性を有するInN薄膜が得られることが明らかになった。また、8.8%と比較的大きな格子不整合を有するにもかかわらず、ZnOとの格子不整合の小さいGa₂Nや、(In,Ga)Nバッファ層を導入した試料よりも結晶性の高い薄膜が成長するという結果となった。TEM観察から、(0001)面に成長させたInNは柱状構造、(000 $\bar{1}$)面上のInN薄膜は平坦な表面を持つ貫通転位を有する構造で、ともにエピタキシャル成長であることが確認された。図40に、(0001), (000 $\bar{1}$)面上にそれぞれ、20nm, 200nm成長させたInN膜の $11\bar{2}4$ 面逆空間マッピングの結果を示す。(0001)面上に成長させたInN膜は、成長初期からチルト分布が大きい多結晶的な薄膜であったが、(000 $\bar{1}$)面上に成長させたInN膜は、基板窒化、バッファ層プロセスを適用していないにもかかわらず

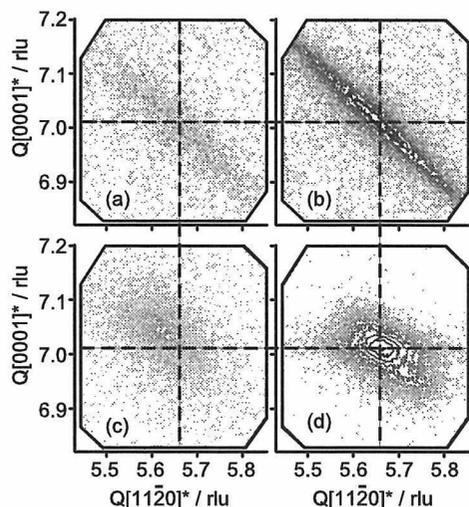


Fig. 40: XRD reciprocal space mapping for $11\bar{2}4$ diffraction of InN. (a) 20-nm-thick InN on (0001) ZnO substrate, (b) 200-nm-thick InN on (0001) ZnO substrate, (c) 20-nm-thick InN on (000 $\bar{1}$) ZnO substrate, (d) 20-nm-thick InN on (000 $\bar{1}$) ZnO substrate.

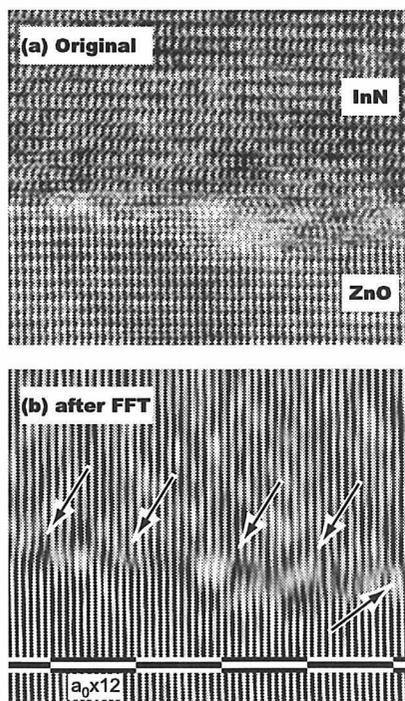


Fig. 41: TEM images of the (000 $\bar{1}$) ZnO/InN interface: (a) original and (b) FFT image.

わらず、成長初期に格子歪みを含む InN 層が成長した後、a-b 面内に格子緩和を伴いながら高結晶性 InN 層が成長していることが明らかになった。ZnO (0001) 上に成長した InN は、格子歪を含まない構造であったのに対し、(000 $\bar{1}$) 上に成長した InN 膜の格子定数から見積もられる歪の方向は、ZnO 基板と InN 膜の単位格子による格子拘束とは逆の方向であり、ZnO (000 $\bar{1}$) と InN は単純なエピタキシャル関係では説明できなかった。高結晶性膜の得られた InN 膜と ZnO (000 $\bar{1}$) 基板界面の TEM 像、および、その FFT 処理した TEM 像を図 41 に示す。FFT 像からは、ZnO 単位格子ほぼ 12 個間隔ごとに (InN 単位格子で換算すると 11 個) 転位が形成されていることが明らかになった⁸⁸⁾。この格子整合によりエピタキシャル成長した場合、格子不整合は -0.2% となり、単位格子で整合した場合に比べ小さくなるために高結晶性 InN 膜が成長したと考えられる。

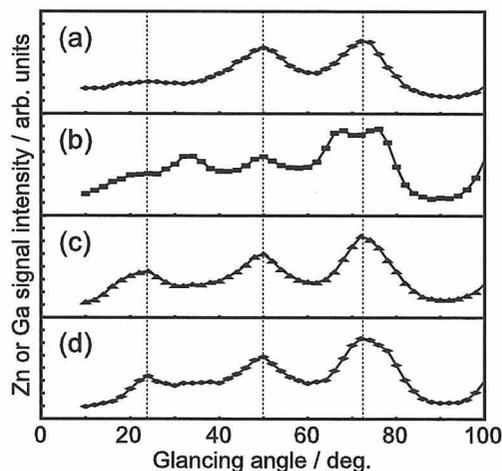


Fig. 42: Glancing angle dependencies of the Zn or Ga signal intensity along the $[11\bar{2}0]$ azimuth. (a) ZnO single crystal (0001), (b) ZnO single crystal (000 $\bar{1}$), (c) InN film grown on (0001) ZnO and (d) InN films grown on (000 $\bar{1}$) ZnO.

さらに、ZnO 基板の極性による成長様式の相違は、InN 膜の極性または、界面構造に起因していると考えられたため、CAICISS による InN 膜の極性同定を行った。同じウルツァイト型結晶構造の ZnO 単結晶基板

の Zn 面, O 面, 極性の異なる基板上に作製した InN 薄膜の測定結果を図 42 に示す。

この結果からわかるように, ZnO (0001), (000 $\bar{1}$) 基板上に作製した InN 膜は, ZnO (0001) と類似しており, 両試料とも In 極性であることが明らかになった⁸⁹⁾。この結果は, 結晶性の高い試料では極性反転層が界面に存在し, ZnO 基板と InN 膜の極性が反転していることを示唆している。これらの結果をまとめると, 高結晶性 InN 膜は, 界面に極性反転層が自発的に形成され, その層上に, ZnO 単位格子 12 個, (InN 単位格子 11 個) ごとに転位を導入しながら結晶性の高い InN 膜が成長していることがわかった。この反転層については, 界面の TEM 観察からも存在が確認されており, 構造については現時点で不明であるが, In₂O₃(ZnO)_m ホモロガス構造⁹⁰⁾ にみられる *h*-BN の構造と似た配位構造を持つ層と類似した構造であると推測している。

次に, 非極性面 ZnO 基板を用いた GaN の非極性面成長について述べる⁹¹⁾。非極性面である ZnO (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0) 面上に直接成長させた GaN 膜は, TEM 像と電子線回折パターンから, 配向性が認められるものの, 単純なエピタキシャル成長でなく, 必ずしも目的とした非極性面は得ることはできなかった。

一方, ZnO (11 $\bar{2}$ 0) 単結晶上に ZnO と格子整合させた InGa_{0.5}N バッファ層を導入して作製した GaN 膜では, 非極性面である 11 $\bar{2}$ 0 配向した GaN 膜が得られ, x 線極点図測定の結果, 面内配向も ZnO 基板と同一である単結晶的な膜が得られた (図 43)。高温で成長の場合, ZnO, GaN と方位関係をもった ZnGa₂O₄ 層が確認されたが, 界面での剥離は生じなかった。同じく非極性面である ZnO (10 $\bar{1}$ 0) 上の GaN については, XRD プロファイルと x 線極点図測定の結果, 2 種類の方角関係を有する GaN 膜が確認され, 単結晶的な薄膜を得ることはできなかった。

2.3.1.4 まとめ

GaN 系半導体と同じ結晶構造であり, 格子不整合の比較的小さな ZnO を GaN 系半導体成長用基板として利用し, ZnO と GaN 系半導体のヘテロ構造の作製を試みた。ZnO (0001), (000 $\bar{1}$) を用いた GaN 成長では,

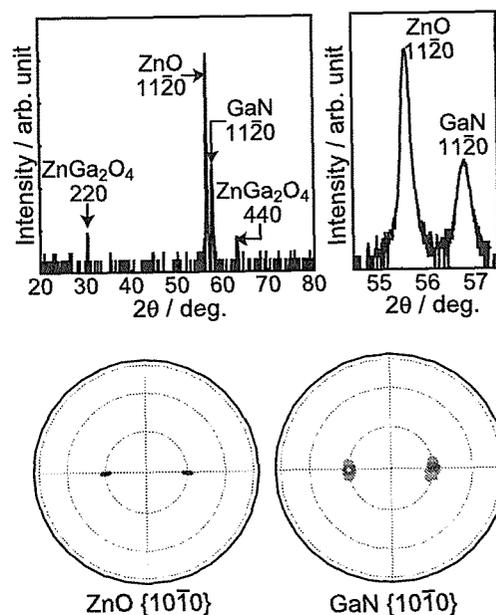


Fig. 43: XRD profiles and x-ray pole figure of the GaN/(In,Ga)N/ZnO structure grown on (11 $\bar{2}$ 0) ZnO.

InGa_{0.5}N バッファ層を導入し ZnO との格子不整合を小さくすることで, GaN 膜の結晶性を向上できることを明らかにした。格子不整合が 8.8% と比較的大きい InN においては, サファイア基板上的高結晶性 InN と比較しても遜色の無い InN 膜が, 単純なプロセスで得られることが明らかになった。また, その成長は単純なエピタキシャル成長ではなく, ZnO (000 $\bar{1}$) 上に自発的に形成される極性反転層が寄与する特異なエピタキシャル成長であることが確認された。非極性 GaN 成長に関しては, ZnO 単結晶の (11 $\bar{2}$ 0) 面とそれと格子整合した (In,Ga)N バッファ層を用いることで, ZnO と同じ方位関係でエピタキシャル成長した非極性 GaN を成長させることができた。

2.3.2 GaN 中の拡散現象

2.3.2.1 はじめに

GaN 基窒化物半導体は, 近年, 発光・電子デバイスとしての応用分野において, その重要性が増している。しかしながら, 本系に関連する材料の急速な発展が有

る一方、多くの事柄が未解決の問題として残されている⁹²⁾。本節で論ずる物性面においては、点欠陥に関わる事象が、その典型といえる。例えば、III-V 窒化物半導体を基礎としている材料をオプティクスあるいはエレクトロニック素子として実現するには、添加物の固溶とその活性化に強く依存しているため、格子中における添加元素の占める位置とその熱的安定性を把握することが極めて重要である。レーザーやヘテロ接合バイポーラトランジスタ素子の作用を想定した場合、その特性は、p 型、n 型それぞれの添加物を、それぞれの特定の領域に閉じこめておくことができるか、否かに決定的に依存している。特に窒化物の場合は、正孔の拡散距離は窒化物においては非常に短いため⁹³⁾、発光素子では、接合位置が活性層に近接していることが不可欠となっている。しかしながら、近接している活性層域への添加物の拡散により、特性が著しく低下してしまう。そのため、接合位置を制御する成長条件の最適化を行うに当たっては、窒化物系における添加物の拡散挙動を十分理解することが必要である。

固体中の拡散が関わるプロセスや現象を理解するに当たっては、その基礎となる主構成元素の自己拡散を把握する事が、その第一歩となる。本節で論ずる半導体や絶縁体における自己拡散は、金属に比してやや複雑である⁹⁴⁾。これは、拡散に関係する欠陥の価数が変化する可能性があること、また非常に低濃度な欠陥であっても大きな効果を与えることがさらに問題を複雑にしている⁹⁵⁾。本節で扱う III-V 化合物半導体においては、V 属元素が非常に高い蒸発性を示すこと、欠陥種が強く化学量論比に依存することから⁹⁶⁾、拡散係数を実験的に求める段階においても困難に遭遇する。

通常、自己拡散係数は対象となる元素の放射性同位体の薄膜を材料表面に形成し、拡散焼鈍後、何らかの方法で材料をセクションングし、それぞれの部分の放射能計測をする事により、深さ方向の濃度プロファイルを得、拡散係数を求める。III-V 化合物半導体の典型である GaAs 中の Ga の自己体積拡散係数について、Goldstein⁹⁷⁾、Palfre ら⁹⁸⁾によって、この方法で求められている。彼等の結果によれば、実験温度範囲において拡散の活性化エネルギーが 2.6 から 5.6eV に変化すると主張している。

一方、安定同位体を使用した拡散評価も可能である。この方法としては、本報告書 2.1 節でも述べられているように、固相-気相交換法がよく知られている⁹⁹⁾。また、安定同位体のヘテロ構造を形成し、その試料を焼鈍後、プロファイル変化を計測することでも拡散係数が得られる。Fuchs らは¹⁰⁰⁾、⁷⁴Ge/⁷⁰Ge の安定同位体ヘテロ構造を形成し、ゲルマニウム中の拡散係数を評価し、他の手法で得た値と非常に良くハーモニーする拡散係数を得ている。この評価法は、安定同位体を用いるため、二次イオン質量分析計の適用が不可欠となっている。Wang らは¹⁰¹⁾、GaAs に本手法を適用し、実験温度範囲で 4.24eV の値をもつ一つの活性化エネルギーで温度依存性を説明しようと主張した。この傾向は、Goldstein⁹⁷⁾ や Palfre ら⁹⁸⁾ の結果と全く異なっているが、以前のデータは As の揮発により、化学量論比が実験中に変化したものと考えられる。

本節では、GaN 薄膜中の窒素の点欠陥構造を明らかにする一環として、窒素拡散について評価した結果について述べる。先に述べたように、気相が容易に得られるイオンの拡散は気相-固相交換法が一般的である。しかしながら、窒素分子の結合エネルギー (940kJ/mol) は酸素分子のそれ (494kJ/mol) に比して遙かに大きく、吸着分子が分解し、固体中に拡散するには 1000 °C 以上の高温を要する。したがって、本実験では、Ga¹⁴N/Ga¹⁵N/Ga¹⁴N 同位体ヘテロ構造を形成し、拡散焼鈍による窒素同位体プロファイルの変化を解析することとした。また、基板元素の薄膜中への拡散についても検討した。同様の方法により、Ambacher らにより窒素拡散係数の報告がすでになされているが¹⁰²⁾、彼等データとの比較検討も併せて行った。

2.3.2.2 実験方法

GaN 薄膜形成は分子線エピタキシャル法 (MBE) を用いた。基板として鏡面研磨した (0001) ZnO 単結晶 (11 $\bar{2}$ 0) (A 面) および (0001) (C 面) α -Al₂O₃ 単結晶を用いた。同位体ヘテロ構造として Ga¹⁴N/Ga¹⁵N/Ga¹⁴N/Substrate を形成し、それぞれの厚みはおよそ 400nm とした。MBE 薄膜形成は前節に詳述した通りであるが、本ヘテロ構造形成の際には

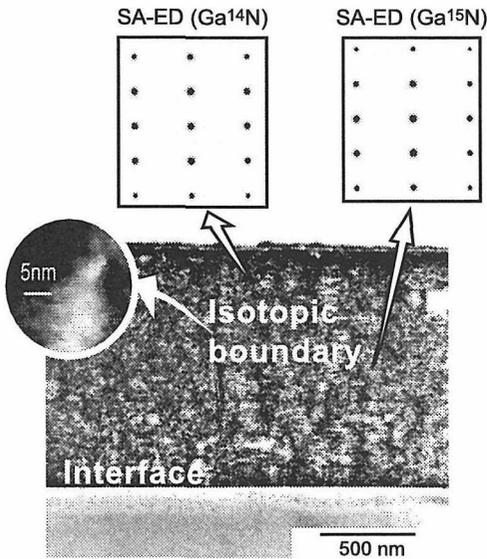


Fig. 44: TEM image of sample. All GaN layers, oriented structure with c-axis. No secondary phase at isotopic boundaries.

基板温度を 650 °C に設定したが、予備的な調査によれば実温としては 700 °C 程度であったと思われる。

このような同位体のヘテロ構造を形成する際、導入系のメモリ効果が問題となる。今回の実験では、通常の窒素ガス (99.65%¹⁴N, 0.35%¹⁵N) と ¹⁵N を 96% に濃縮したガスの二種を用いたが、これらのガスを交換する際、ガスラインは少なくとも、 1×10^{-5} torr 以上に真空排気した。以降、通常窒素の GaN を Ga¹⁴N, ¹⁵N を濃縮した部分を Ga¹⁵N と称する。形成された薄膜は表面形状を AFM で観察すると共に、TEM による微細構造の評価を行った。また、結晶構造は XRD により確認した。これらの試料を、所定の温度において、シリカガラスチューブ中で拡散焼鈍を行った。この際、雰囲気としては高純度窒素ガス (露点 210K 以下) を用いた。

¹⁵N および ¹⁴N あるいは基板構成元素である Al と Zn の深さ方向分布は二重収束型二次イオン質量分析計を用いた (CAMECA, IMS 4f)。一次イオンビームには Cs⁺ および O₂⁺ を用いた。Cs⁺ の場合、それぞれの元素は、Ga¹⁵N⁻, Ga¹⁴N⁻, AlO⁻ あるいは ZnO⁻ のような負イオンとして検出した。尚、一次イオンビー

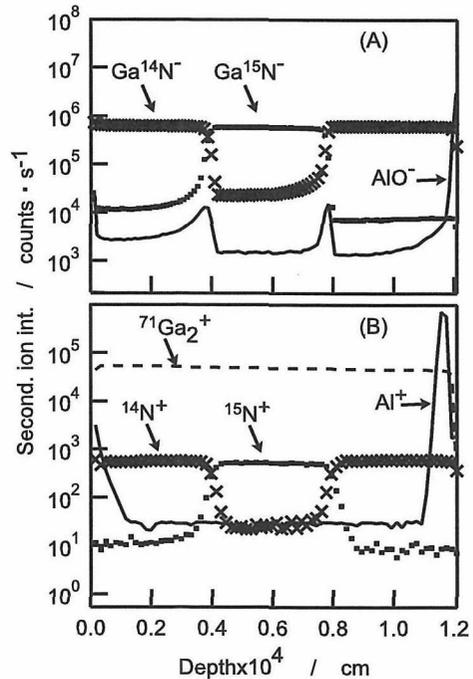


Fig. 45: Typical depth profiles of N isotopes and substrate element, Al. (As-deposited sample). (A): Cs⁺ primary ion, negative secondary ions. (B): O₂⁺ primary ion, positive secondary ions.

ムの加速電圧は 10keV とし、一次イオン電流としては概ね 20nA とした。一次イオンは $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の領域を走査し、エッジ効果を除くためこの領域の中心付近 40% のみの二次イオン信号を検出した。一次イオンに O₂⁺ を用いた際は、加速電圧として 12.5keV、一次イオン電流として 100nA を採用した。また、O₂⁺ の場合、正二次イオンの収量が大きいことを考慮し、二次イオン種としては ¹⁴N⁺, ¹⁵N⁺, Al⁺, Zn⁺ 等の正イオンを分析対象とした。分析終了後、スパッタクレータの深さを表面荒さ計で計測し、それぞれの二次イオンの信号を深さ方向のプロファイルに換算した。

2.3.2.3 実験結果・考察

TEM ならびに XRD により測定した結果、全ての薄膜はウルツァイト構造単相であり、成長方向は c 軸に平行であった。図 44 に TEM の断面像を示した。本

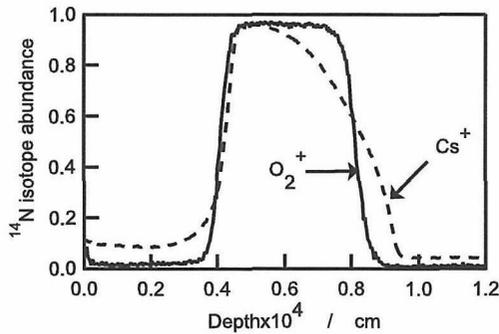


Fig. 46: Depth profile of ^{15}N in GaN thin film annealed at 1223K for 8h in N_2 atmosphere.

像から判るように、基板に対しエピタキシャルな成長となり、各同位体層間には二次相が全く観察されないことが明らかとなった。

図 45 に、一次イオンに O_2^+ と Cs^+ を用いた場合の、各イオンの深さ方向の典型的な分布例を示した。尚、本図は拡散焼鈍前の分布を示している。界面近傍では、基板側で O_2^+ と比較した場合、 Cs^+ 一次イオンを用いた方が急峻であるが、非対称な形状となっていることが特徴である。

図 46 には、拡散焼鈍後の試料における、 ^{15}N の存在量に換算した結果を示した。上述した Cs^+ の非対称の傾向がさらに明瞭となっている。図 47 にスパッタクレータ底面の AFM による像を示した。本図から判るように、 Cs^+ 一次イオン試料の底面は、比較的平坦であるが、所々に深い穴が見られる。一方、 O_2^+ の試料では、微細な凹凸は観測されるものの Cs^+ のような穴は観測されず、均一な構造を示している。次に、これらのスパッタ底面の形状の違いが、プロファイルに与える影響について考察する。図 47 のクレータ底面の表面形状から判断すると、概念的には図 48 のような見かけ上の同位体分布が予想される。ただし、この図では、薄膜形成直後では、同位体分布は拡散の影響が全くなく、急峻な階段状の分布をしていると仮定している。 O_2^+ 一次イオンビームの場合、クレータ底面の荒れは均一であることから、その荒さを反映した分布が界面近傍に生ずることが予想される。実際には、この表面荒れ野効果に加えて、一次イオンによるミキシ

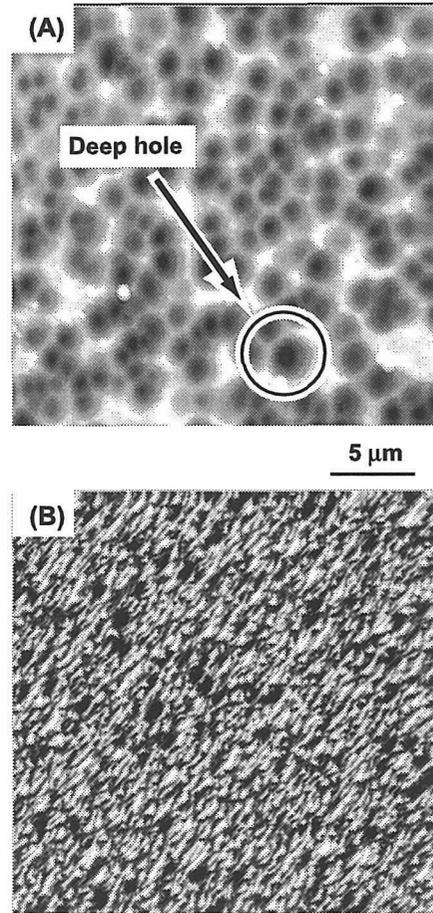


Fig. 47: $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM surface images of crater bottoms sputtered by (A) Cs^+ and (B) O_2^+ .

ング効果が重乗する事から、分布は誤差関数的な振る舞いをすると考えられる。一方、 Cs^+ 一次イオンビームの場合、数十 nm 以上の深さの穴が多数観測されているが、それ以外の部分は O_2^+ より平坦である。優先的なスパッタ現象は、粒界や転位によく見られる現象であるが、 O_2^+ イオンはその効果が少ないことはよく知られている。この優先的にスパッタされた穴の部分は、同位体界面に先に達するため、濃度変化が実際のプロファイルより浅い部分で起こる。しかしながら、平坦部の荒さは O_2^+ イオンより平坦であるため、界面では急峻な変化となる。すなわち、 Cs^+ 一次イオンビームが与える非対称な分布は、実際の分布を反映していない。一方、 O_2^+ イオンは急峻性はある程度損な

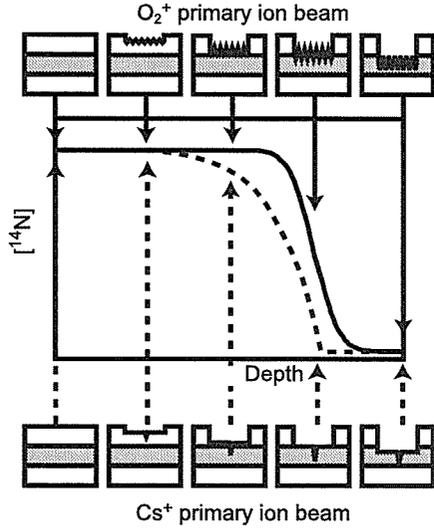


Fig. 48: Schematic drawing of the depth profiles using Cs⁺ and (B) O₂⁺ primary ion beams.

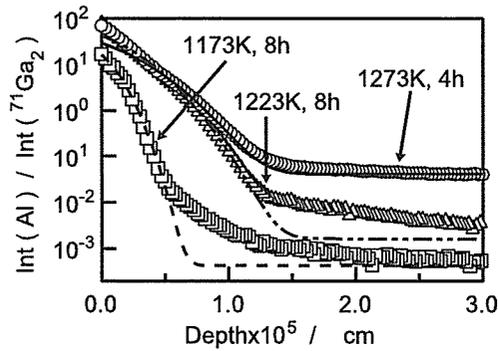


Fig. 49: Diffusion profile of Al ions from substrates.

われているものの、これを補正することによって真の分布に近いものが得られることが期待できる。以上のことから、拡散評価するに当たって、O₂⁺一次イオンビームによる結果を採用することとした。

図 49 に基板結晶から薄膜内への Al イオンの拡散プロファイルを示した。図中には以下の誤差関数 (式 (27)) を用いた解析結果を示した¹⁰³⁾。

$$\frac{c(x) - c_1}{c_0 - c_1} = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{t \cdot D}} \right) \quad (28)$$

ここで、 $c(x)$ は界面からの距離、 x 、拡散時間、 t における Al イオン濃度、 c_1 は界面における Al イオン濃

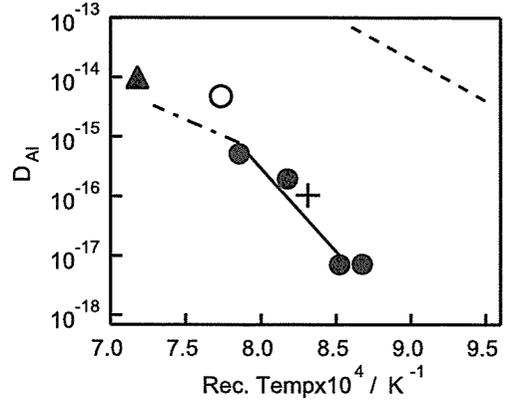


Fig. 50: Arrhenius plot of cation diffusion coefficient in GaN. Closed circles and solid line is for present data of Al ions. x, for present datum of Zn ions. Open circles, Al ion (ref.104). Dot and dash line, for Si (ref.105). Closed triangular, for V (ref.106). Dashed line, Al in ZnO lattice (ref.107)

度であり、拡散焼鈍中、一定の値と仮定される。また、 c_0 はバックグラウンド濃度である。この式を用いることで、拡散係数、 D を算出する事が可能である。界面近傍の当て嵌め結果は比較的良好であり、この事は、拡散挙動が基板と薄膜界面でのアルミニウムイオンの濃度が拡散焼鈍中、一定に保たれていることを示唆するものである。すなわち、界面濃度は薄膜中の Al イオンの固溶濃度、 c_1 で規定されると想定される。一方、界面から離れた部分での一致は余り良好でない。さらに、 c_0 の濃度は拡散焼鈍温度の上昇と共に大きくなる傾向にある。この事は、高速拡散路の影響が存在する事を示すものである。本材料の場合、エピタキシャル成長しているものの、亜粒界が多数存在する。従って、界面から離れた部分の拡散プロファイルは、この高速拡散路としての亜粒界の影響と見て差し支えない。一方、界面近傍のプロファイルから求められる拡散係数は体積拡散 (格子拡散) の値と見なすことができる。この体積拡散係数の温度依存性 (図 50 参照) は式 (29) の通りである。

$$D_{Al} = 8.07 \times 10^6 \exp \cdot \left(\frac{-537(kJ/mol)}{RT} \right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (29)$$

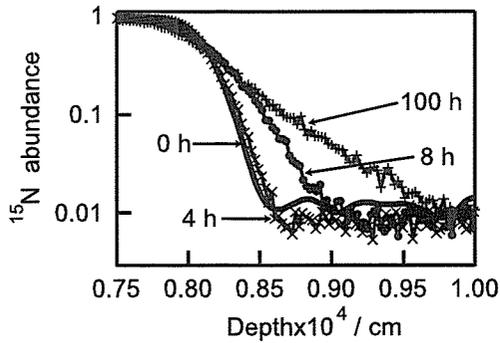


Fig. 51: Annealing duration dependence on ^{15}N abundances in GaN films deposited on A-face of sapphire. Annealing temperature: 1223K. O_2^+ , primary ion beam.

本実験では、1203Kにおける亜鉛イオンの拡散についても求めており、 $1.0 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ の値が得られている。また、いくつかの拡散データが既に報告されているが、このうち体積拡散と考えられるデータも、亜鉛イオンのデータ共々示した。図50中に示した¹⁰⁴⁾-¹⁰⁶⁾。概ね、同一レベルの拡散係数を示している。また、活性化エネルギー (537kJ/mol) から判断すると、拡散機構は陽イオン空孔機構であると判断される。同じ、ウルツァイト構造を持つ酸化亜鉛中のAlイオンの拡散がNormanにより報告されている¹⁰⁷⁾。この値も、図50に示したが、レベルは本報告の値より数桁大きく、また活性化エネルギーは半分程度となっている。この違いは、両者の化学結合性の差異を反映しているものと判断される。

次に、窒素安定同位体ヘテロ構造を持ったGaN薄膜の窒素イオンの拡散挙動について言及する。図51にA面サファイア上のGaN中の、様々な拡散焼鈍後の ^{15}N プロファイルを示す。本図より、拡散焼鈍温度の上昇に伴って、 $\text{Ga}^{15}\text{N}/\text{Ga}^{14}\text{N}$ 界面における ^{15}N 変化の勾配は緩くなっていることが判る。これは、窒素同位体成分の相互拡散を反映するものであるが、拡散焼鈍を施していない試料においても、若干量、 ^{15}N が Ga^{14}N 側に侵入していることが見られる。この理由には二つ考えられる。低温・短時間と言えども、膜成長中に拡散が進行し、これが同位体ののにじみの原因とな

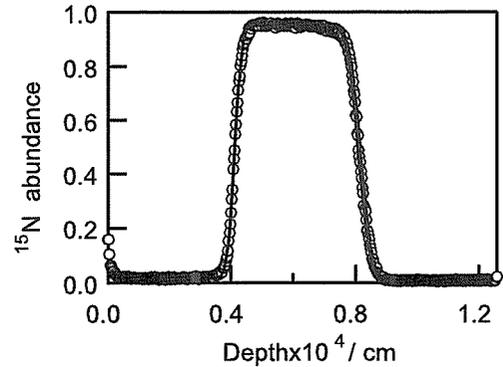


Fig. 52: Typical result of fitting procedure with a simple error function for 8h annealing at 1223K. Open circles are observed values, the solid line is the calculated values, respectively.

りうる。また、実験結果の最初に述べたように、分析クレータの底面の荒れも、この原因となりうる。無拡散焼鈍試料も誤差関数的な濃度分布を持つため、両者のいずれが原因しているかを明らかにするのは実際上困難であるが、補正する事は可能である。この目的のために、次式で当て嵌めを行い、窒素の拡散係数を得た¹⁰⁸⁾。

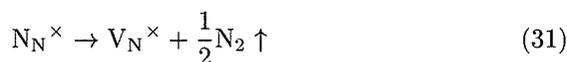
$$\frac{c(x) - c_0}{c_1 - c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t \cdot D + K_{\text{initial}}}} \right) \quad (30)$$

この式では異なった同位体薄膜の界面を原点とし、拡散時間、 t 、およびそれぞれの位置、 x における濃度 $c(x)$ から本式を使って拡散係数、 D が算出される。この際、 c_1, c_0 は、拡散焼鈍前の、それぞれ $x < 0, x > 0$ の同位体濃度である。ただし、実際には、若干のにじみがあることから、原点から離れた部分の濃度を採用した。拡散焼鈍前のにじみの効果は K_{initial} で補正される。この項は無拡散の試料の分布を、 $t \cdot D = 0$ と置き、見積もることが可能である。各試料間でこの効果はほとんど一致していたため、平均的な無拡散試料の分布を算出し、 K_{initial} を推定したところ、 $K_{\text{initial}} = 7.6 \times 10^{-13}$ であった。この値を入れて当て嵌めた結果を、図52に示した。

以上の当て嵌め結果は非常に良好であり、図52から、A面サファイア基板上では、1223Kにおいて

$4 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ という窒素拡散係数が得られた。また、当て嵌め結果は広範囲で一致したものとなっており、従って、Al イオンに見られた亜粒界拡散は顕著なものではないことが明らかとなった。また、C 面サファイア基板では同一条件でおよそ倍ほどの値となったが、同じ C 面の酸化亜鉛基板は C 面サファイア基板の値とほぼ同程度であった。また、同拡散係数は体積拡散の値に相当すると考えられるが、拡散機構についてはさらに検討を要する。

一方、同様の方法による報告が Ambacher らによってなされている¹⁰²⁾。彼等の報告では、我々の値よりさらに二桁以上大きな値となっている。本報告との相違点は拡散焼鈍の雰囲気にある。彼等の雰囲気は真空であり、ここでの報告では窒素雰囲気下で拡散焼鈍している。真空下においては、次式のような欠陥式により窒素空孔が生ずる可能性がある。



もし、窒素が空孔機構により拡散すると仮定すれば、式(31)によって多量に生成した窒素空孔が、Ambacher ら結果のように大きな値を与えた可能性もある。一方、彼等の分析では、一次イオンにアルゴンイオンを用いている。このイオンビームは分析対象にケミカルな効果を与えないという利点もあるが、クレータ底面の凹凸が顕著になるという欠点がある。彼等の分析プロファイルを図 53 に示した。本図から判るように、Cs⁺ 一次イオンビームよりさらに非対称性が激しくなっている。彼等はこれを合成系のメモリ効果に起因していると考えているようであるが、分析手法による事は、本項で詳細に述べた。Cs⁺ イオンビームのように非対象な結果を用いると、拡散係数は見かけ上非常に大きな値となることが我々の結果より、明らかになっている。従って、Ambacher らの結果との相違は、式(31)のような欠陥の生成というより、実験手法の相違にあると考えた方が妥当であろう。

2.3.2.4 まとめ

同位体ヘテロ構造 (Ga¹⁴N/Ga¹⁵N/Ga¹⁴N/Substrate) を持つ GaN 薄膜を MBE 法により形成した。この試

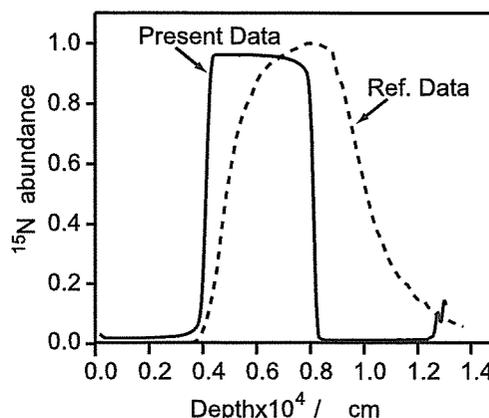


Fig. 53: Comparison between Ref. and the present data for as-deposited samples. Primary ion for the reported data, Ar.

料を様々な温度で拡散焼鈍することで、基板成分ならびに窒素の拡散挙動について検討した。同位体分析手法としては SIMS を用いたが、対称な形状の同位体分布を得るには O₂⁺ 一次イオンビームが有効であることが明らかとなった。Al イオンは空孔機構により拡散すると判断されたが、亜粒界拡散の寄与も顕著であった。一方、窒素は基板方位により若干の拡散係数の差が見られたが、亜粒界拡散の影響は全く観察されなかった。

引用文献

- 1) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** 280 (1984).
- 2) N. Ohashia, T. Ogino, I. Sakaguchi, S. Hishita, M. Komatsu, T. Takenaka, H. Haneda, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 558-563 (2002).
- 3) K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 250 (2001).
- 4) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion 2nd ed.," p.32 (Oxford Academic Press, 1975).
- 5) H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki, and J. Tanaka, *J. Electroceram.* **4**, 41 (1999).
- 6) H. Haneda, J. Tanaka, S. Hishita, T. Ohgaki, and N. Ohashi, *Key Eng. Mater.* **157-158**, 221 (1998).

第2章 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

- 7) H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, T. Sekiguchi, S. Hishita, and H. Haneda, *J. Mater. Res.* **20** 2866 (2005).
- 8) T. Takagi, H. Tanaka, S. Fujita, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L401 (2003).
- 9) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion 2nd ed.," p.41 (Oxford Academic Press, 1975).
- 10) H. Ryoken, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, S. Hishita, and H. Haneda, *J. Cryst. Growth*, **287** 134 (2006).
- 11) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, *J. Cryst. Growth* **237**, 538-543 (2002).
- 12) K. I. Hagemark, and L. C. Chacka, *J. Solid State Chem.*, **15** (3), 261-270 (1975).
- 13) たとえば, ABINIT ソフトウェア (<http://www.abinit.org/>), wien2K ソフトウェア (<http://www.wien2k.at/>), VASP ソフトウェア (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>), CRYSTAL ソフトウェア (<http://www.crystal.unito.it/>) などが公開されている第一原理ソフトウェア
- 14) D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- 15) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 16) A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **61** 15019 (2000).
- 17) F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi and I. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **90**, 824 (2001).
- 18) B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strasburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241** (2), 231 (2004).
- 19) V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, and R. H. Nobes, *Int. J. Quantum. Chem.* **77**, 895 (2000).
- 20) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- 21) I. B. Kobiakov, *Solid State Commun.*, **35**, 305 (1980).
- 22) S. B. Zhang, S. -H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- 23) C. G. van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85** (5), 1012 (2000).
- 24) O. F. Schirmer, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1407 (1968).
- 25) N. Ohashi, N. Ebisawa, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, Y. Wada, T. Takenaka, H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 091902 (2005).
- 26) B. Gil and A. V. Kayokin, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 748.
- 27) A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 125206.
- 28) P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1801.
- 29) H. -J. Ko, S. -K. Hong, Y. Chen, and T. Yao, *Thin Solid Films*, **409** (2002) 153.
- 30) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 1960.
- 31) D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1830.
- 32) S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol.* **B22** (2004) 932.
- 33) A. Dadgar, N. Oleynik, J. Blasing, S. Deiter, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, M. Seip, A. Greiling, J. Christen, and A. Krost, *J. Cryst. Growth*, **272** (2004) 800.
- 34) T. E. Murphy, S. Walavalkar, and J. D. Phillips, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 6338.
- 35) K. Kondo, M. Harada, and N. Shibata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** (2002) 343.
- 36) Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 112111.
- 37) L. M. Peng and J. T. Czernuszka, *Surf. Sci.*, **243** (1991) 210.
- 38) T. Aizawa, W. Hayami, and S. Otani, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 024303.
- 39) L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **15** (1986) 227.
- 40) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, in: J. Chastain and R. C. King Jr. (Eds.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Minnesota, 1995, p.89.
- 41) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (4): 475-477 (2000).
- 42) T. Minami, *MRS BULLETIN* **25** (8): 38-44 (2000).
- 43) H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, T. Sekiguchi, and S. Hishita and H. Haneda, *J. Mater. Res.*, **20** (10), 2866 (2005).
- 44) H. Ryoken, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, S. Hishita, H. Haneda, *J. Cryst. Growth* **287**, 134-138 (2006).
- 45) T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda and T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, **93** (4), 1961 (2003).

第 2 章 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

- 46) 福栄信一, 東京理科大学理工学部卒業論文 (2003).
- 47) N. Naghavi, A. Rougier, C. Marcel, C. Guery, J. B. Leriche and J. M. Tarascon, *Thin Solid Films Volume 360*, Issues 1-2, 1 February 2000, Pages 233-240.
- 48) N. Kimizuka, M. Isobe, M. Nakamura, *J. Solid State Chem.*, **116** (1): 170-178 (1995).
- 49) N. Ohashi, I. Sakaguchi, S. Hishita, Y. Adachi, H. Hareda and T. Ogino, *J. Appl. Phys.*, **92** (5): 2378-2384 (2002).
- 50) V. Srikant, D. R. Clark, *J. Appl. Phys.*, **83** 5447 (1998).
- 51) K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, *J. Crystal Growth*, **214/215** 50 (2000).
- 52) R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, K. A. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, **73** 348 (1998).
- 53) J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky, *J. Appl. Phys.*, **85** 7884 (1999).
- 54) E. V. Wong, P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, **74** 2939 (1999).
- 55) R. Koenenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Levy-Clement, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **77** 2575 (2000).
- 56) L. D. Zhsng, *Solid State Commun.*, **115** 83 (2002).
- 57) X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *Chem. Mater.*, **13** 1213 (2001).
- 58) J. Q. Hu, N. B. Wong Quan Li, C. S. Lee, S.T. Lee, *Chem. Mater.*, **14** 1216 (2002).
- 59) R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4** 89 (1964).
- 60) M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Fang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature*, **415** 617 (2002).
- 61) Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, C. H. Liang, *J. Cryst. Growth*, **234** 171 (2002).
- 62) Y. Wu, P. Yang, *Adv. Mater.*, **13** 520 (2000).
- 63) C. C. Chen, C. C. Yeh, *Adv. Mater.*, **12** 738 (2000).
- 64) S. Y. Li, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, *J. Cryst. Growth*, **247** 357 (2003).
- 65) Y. Yoshino, S. Iwasa, H. Aoki, Y. Deguchi, Y. Yamamoto, and K. Ohwada, in *Thin Films-Structure and morphology*, edited by S. C. Moss, D. Ila, R. C. Cammarata, E. H. Chason, Th. L. Einstein, and E. I. Williams (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **441**, Pittsburgh, PA, 1997), p.241.
- 66) L. Sagalowicz and G. R. Fox, *J. Mater. Res.*, **14** 1876 (1999).
- 67) D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solid*, **15**, 86 (1960).
- 68) N. Ohashi, N. Ebisawa, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, Y. Wada, T. Takenaka, and H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 091902 (2005).
- 69) H. Ryoken, I. Sakaguchi, T. Ohgaki, N. Ohashi, Y. Adachi, and H. Haneda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **829**, 145 (2005).
- 70) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, and T. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3682-3688 (1999).
- 71) T. Ogino, M. Komatsu, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, T. Takenaka, K. Oki, N. Kuwano, H. Haneda, *Key Eng Mater.*, 181-1, 101-104 (2000).
- 72) T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, **93** (4), 1961-1965 (2003).
- 73) T. Sekiguchi, N. Ohashi, Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (3A), L289-L291 (1997).
- 74) N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, H. Taguchi, I. Sakaguchi, S. Hishita, T. Sekiguchi, H. Haneda, *J. Appl. Phys.*, **93** (10), 6386-6392 (2003).
- 75) N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (16), 2869-2871 (2002).
- 76) T. Ohgaki, Y. Kawamura, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami and H. Haneda, *Key Engineering Materials*, **248**, 91-94 (2003).
- 77) O. F. Schirmer and D. Zwingel, *Solid State Commun.*, **8**, 1559 (1970).
- 78) 大橋直樹, 月刊ディスプレイ, **7** (5) 54-58 (2001).
- 79) R. T. Cox, D. Block, A. Herve, R. Picard, C. Santier, and R. Helbig, *Solid State Commun.*, **25**, 77 (1978).
- 80) N. Ohashi, J. Tanaka, T. Ohgaki, H. Haneda, M. Ozawa and T. Tsurumi, *J. Mater. Res.*, **17**, 1529-1535 (2002).
- 81) N. Ohashi, K. Kataoka, T. Ohgaki, T. Miyagi, H. Haneda, K. Morinaga, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (23), 4857-4859 (2004).
- 82) H. Amano, N. Sawai, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **48** 353 (1986).
- 83) T. Deguchi, K. Sekiguchi, A. Nakamura, T. Soga, R. Matsuo, S. Chichibu and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L914 (1999).
- 84) N. Ohashi, T. Ohgaki, S. Sugimura, K. Maeda, I. Sakaguchi, H. Ryoken, I. Niikura, M. Sato and H. Haneda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **799** 255 (2004).
- 85) H. Iwanaga and N. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **6** 415 (1967).

第2章 ヘテロウルツァイト化合物薄膜の合成と物性

- 86) F. Hamdani, A. E. Botchkarev, H. Tang, W. Kim and H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **71** 3111 (1997).
- 87) T. Ohgaki, S. Sugimura, H. Ryoken, N. Ohashi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and H. Haneda, *Key Engineering Materials* **301** 79 (2006).
- 88) T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Haneda and A. Yasumori, *J. Crystal Growth* (submitted).
- 89) T. Ohgaki, T. Ohnishi, M. Lippmaa, N. Ohashi, H. Haneda and A. Yasumori, *Appl. Phys. Lett.* (to be submitted).
- 90) K. Kimizuka, M. Isobe and M. Nakajima, *J. Solid State Chem.* **116** 170 (1995).
- 91) T. Ohgaki, S. Sugimura, N. Ohashi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and H. Haneda, *J. Crystal Growth.* **275** e1143 (2005).
- 92) See, for example, H. Amano, N. Watanabe, N. Koide, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **32**, L1000(1993); S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser* (Springer, Berlin, 1997).
- 93) S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 420 (1997).
- 94) N. L. Peterson: *J. Nucl. Mater.* **69 & 70** (1978) 3.
- 95) W. Frank, U. M. Gosele, H. Mehrer and A. Seeger: *Diffusion in Crystalline Solids* (Academic Press, New York, 1984) p.53.
- 96) T. Y. Tan, U. M. Gosele and S. Yu: *Crit. Rev. Solid State. Phys.* **17** (1991) 47.
- 97) B. Goldstein: *Phys. Rev.* **121** (1960) 1305.
- 98) H. D. Palfrey, M. Brown and A. F. W. Willoughby: *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 2224.
- 99) H. Haneda, Y. Miyazawa, S. Shirasaki, *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH* **68** (2): 581-588 1984.
- 100) H. D. Fuchs, W. Walukiewics, E. E. Haller, W. Dondl, R. Schorer, G. Abstreiter, A. I. Rudnev, A. V. Tikhomirov and I. Ozhogin: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 16817.
- 101) L. Wang, L. Hsu, E. E. Haller, J. W. Erickson, A. Fischer, K. Eberl and M. Cardona: *Phys. Rev. B* **76** (1995) 2342.
- 102) O. Ambacher, F. Freudenberg, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 2416-2121.
- 103) J. Crank, in "The Mathematics of Diffusion 2nd ed." pp.32-38 (Oxford University Press, 1975, Bristol).
- 104) S. Fung, Xu Xiaoliang, Zhao Youwen, Sun Wenhong, Chen Xudong, Sun Niefung, and Sun Tongnian, *J. Appl. Phys.*, **84**, 2355-57 (1998).
- 105) C. J. Pan, G. C. Chi, B. J. Pong, J. K. Sheu and J. Y. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1727-30 (2004).
- 106) M. Souissi, A. Bchetnia, B. El Jani, *J. Cryst. Growth* **277** (2005) 57-63.
- 107) N. J. Norman, *Aust. J. Chem.*, **22** (1969) 325.
- 108) J. Crank, in "Mathematics of Diffusion 2nd ed.", pp11-27 (Oxford University Press, 1975, Oxford).

第3章 酸化亜鉛粒子パターンの キャラクタリゼーション

酸化亜鉛は、太陽電池やディスプレイの透明電極や蛍光体、光触媒、バリスタ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は積層配列化が不可欠であり、パターンニング技術の開発が求められている。これまでに、私達のグループでは、低温での直接パターン合成技術として、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てきた¹⁾⁻³⁾。SAM テンプレートは基板上に形成した SAM にフォトマスクを介して紫外光を照射し、SAM を変性させて作製する。SAM の表面官能基によって、その上の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 は高温下では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り、酸化亜鉛の析出は触媒によって核生成を促進する方法によった。この酸化亜鉛パターンニング法では、従来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、ほぼ常温、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、製造コストを低減化できるばかりでなく、基板の材料制約がないといったメリットがある。本章では、この酸化亜鉛パターンのキャラクタリゼーションとして、飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) を用いた合成過程の検証⁴⁾、および蛍光特性の評価を行った⁵⁾。

3.1 酸化亜鉛パターン膜合成プロセスの TOF-SIMS 分析

3.1.1 はじめに

飛行時間型二次イオン質量分析計 Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) は、極表

面の分析に有効な装置であり、特に飛行時間型の質量分析法のため、高分子等の質量の大きい物質を測定することができる。また、パターンのマッピングが可能であり、本研究の自己組織化膜や、微量の触媒層、酸化亜鉛層を評価するのに適していると考えられるので、合成過程の検証のために評価を試みた。

3.1.2 実験方法

Phenyl-trichloro-silane (PTCS) の 1-vol%トルエン溶液に、Si 基板を 5 分間浸して基板表面に SAM を形成した。反応後、トルエンで洗浄し、空气中 120 °C で 5 分間加熱した。次に、この SAM のパターン化を行った。SAM 基板に、石英ガラスに Cr をパターン製膜したフォトマスク (凸版印刷製, TOPPAN-TEST-CHART-NO2) をかぶせ、UV 照射を行った。この UV 露光には、185nm と 254nm の波長をもつ低圧水銀ランプを用いた (UV オゾンクリーナー, 日本レーザー電子製)。サンプル位置 (ランプから約 6cm) での照射強度は約 3.5mW/cm² である。この基板をパラジウムコロイド液に浸し、SAM テンプレートに Pd/Sn コロイド触媒粒子を付着させた。まず 35 °C の Cataprep404 (SHIPLEY) 水溶液に、PTCS-SAM 基板を浸して 1 分後とり出し、45 °C の NaCl ベース Pd/Sn コロイド (Cataposit 44, SHIPLEY) に 3 分間浸漬し、その後水洗した。このコロイドは 1.8×10⁻³M PdCl₂ と 4.2×10⁻²M SnCl₂ を含んでいる。次に HBF₄ 水溶液 (Accelerator 19, SHIPLEY) に室温で 5 分間浸し、アクセレーション処理を行い、その後水洗した。酸化亜鉛の析出は、0.05M の Zn(NO₃)₂ (和光純薬) と 0.01M の Dimethyl-amineborane (DMAB (和光純薬) の混合水溶液を 55 °C にし、基板を 30 分間浸漬して行った。この酸化亜鉛パターン作製プロセスを図 1 に示した。飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS IV, ION-TOF GmbH 製) は、一次イオンに Ga⁺ を用い、パルス電流、電圧

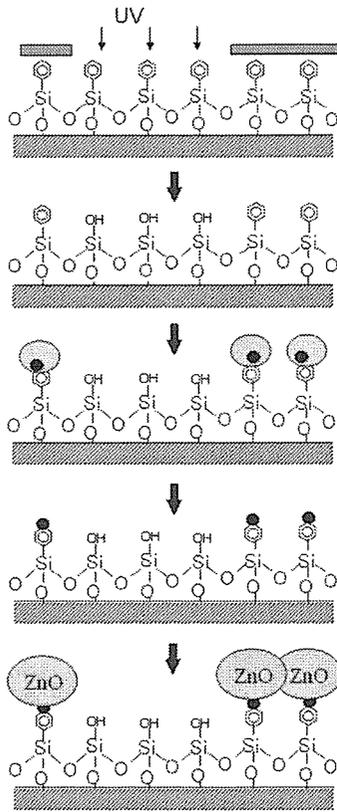


Fig. 1: Schematic diagram of site-selective deposition of ZnO on phenyltrichlorosilane (PTCS) self-assembled monolayer (SAM) template. Patterned SAM with phenyl- and OH-surfaces was prepared by UV-irradiation of PTCS-SAM through photomask. SAM template was site-selectively catalyzed on phenyl-surfaces. Sn stabilizing layers of catalyst particles were eliminated by acceleration. ZnO was deposited on catalyst at phenyl regions.

を 2.4pA, 25kV とし, Bunching モード (高質量分解モード) で, 正と負の二次イオンを検出した. また, 酸化亜鉛を析出した表面は, DC-Ga スパッター (Ga⁺, 25kV, 25nA) 処理を行い, 表面層を取り除いての分析も行った. また, フォトマスクの代わりに, 清浄シリコン基板かぶせ, それをずらして 3分~60分 UV 照射した PTCS 試料 (図 2) の評価も行った.

UV 照射前後の PTCS-SAM の IR 吸収をフーリエ変

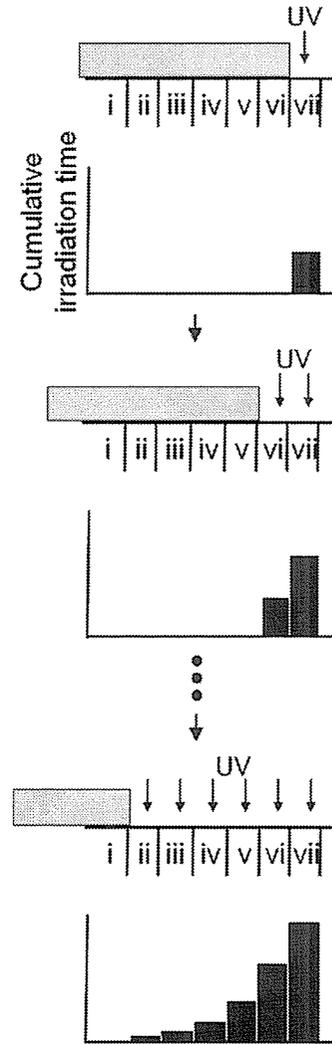


Fig. 2: Schematic diagram of procedure for step-by-step irradiation.

換赤外分光 (FT-IR) 装置 (Nexus 470, Thermo Nicolet) によって調べた. この IR 測定には, Si 基板の極表面の有機分子を調べるために, Ge を ATR 結晶に用い, 入射角を 65 ° としたアタッチメント (GATR, Harrick) を使用した.

3.1.3 結果および考察

< SAM テンプレート >

Table 1: ToF-SIMS signal intensities detected for the PTCS-SAM non-irradiated and UV-irradiated masklessly for 60 min.

mass	ion	Signal intensity	
		non-irradiated	UV-irradiated
-58.99	SiCH ₃ O ⁻	690	675
-60.01	SiCH ₄ O ⁻	990	416
-72.01	SiC ₂ H ₄ O ⁻	3313	646
-73.01	SiC ₂ H ₅ O ⁻	5746	506
-86.02	SiC ₃ H ₆ O ⁻	552	195
-95.02	SiCH ₇ O ₃ ⁻	1061	306
-59.97	SiO ₂ ⁻	41943	83841
-60.97	SiHO ₂ ⁻	32264	42580
-75.96	SiO ₃ ⁻	6938	42608
-76.97	SiHO ₃ ⁻	27792	78331

表 1 に、パターン化 PTCS-SAM からの ToF-SIMS シグナル強度を示した。ここでの強度は $1.0 \times 7.6 \text{ mm}$ の領域でのカウント数の和である。有機 Si 化合物イオンのシグナル強度は、UV 照射によって減少した。一方、SiO₂⁻、SiHO₂⁻、SiO₃⁻、SiHO₃⁻ の強度は UV 照射によって増加した。

図 3 に、UV 照射時間を変えて作成した試料の ⁷²SiC₂H₄O⁻ と ⁷⁶SiO₃⁻ イオン分布と、イオン強度の UV 照射時間依存性を示した。⁷²SiC₂H₄O⁻ イオンのシグナル強度は UV 照射時間が経つと減少したが、⁷⁶SiO₃⁻ の強度は増加した。図 4 に、⁷²SiC₂H₄O⁻ と ⁷⁶SiO₃⁻ のパターンマップと、ライン分析の例を示した。⁷²SiC₂H₄O⁻ イオンで、UV 未照射部分でのシグナル強度が高く、パターンマップが得られた。⁷⁶SiO₃⁻ では反転したマップが得られた。Dressick らのレーザー脱離の結果では⁶⁾、C₆H₆⁺ に相当する質量 78 の物質のシグナル強度が強く検出されていたが、今回のイオンビームによる脱離反応ではその他様々な質量の物質が検出された。これは、測定のためのイオンビームでフェニル基が壊れたため（フラグメンテーション）か表面反応によって変質したためと考えられる。図 5 に、UV 照射前後の PTCS-SAM の IR 吸収の結果を示した。UV

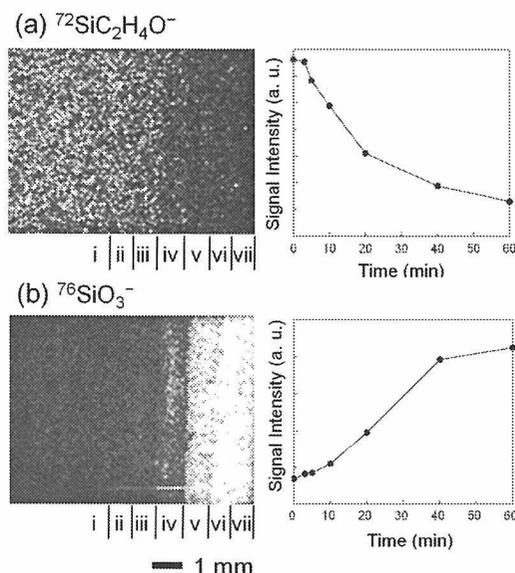


Fig. 3: ToF-SIMS maps of (a) ⁷²SiC₂H₄O⁻ and (b) ⁷⁶SiO₃⁻ for stepwise UV-irradiated PTCS-SAM and dependence of signal intensities on UV-irradiation time. Regions i-vii correspond to UV-irradiation time of 0, 3, 5, 10, 20, 40 and 60 min.

照射前に見られた 1100 cm^{-1} 付近の吸収は UV 照射によって消失している。この IR 吸収波長は、芳香環に結合した Si 化合物の伸縮振動のモード⁷⁾に一致している。これより、UV 照射によって、芳香環と Si の結合が切れたことが確認できた。河本らによる PTCS-SAM 上の水の接触角 θ の UV 照射時間測定の結果⁸⁾と本実験での ⁷²SiC₂H₄O⁻ の TOF-SIMS シグナル強度をプロットしたものを図 6 に示す。未照射 PTCS 上での接触角： $\theta_{\text{ph}} = 74^\circ$ を用いた時の $(1 - \cos\theta)/(1 - \cos\theta_{\text{ph}})$ の UV 照射時間依存性は、ほぼ SIMS 強度のデータと一致した。基板と水の界面エネルギーを γ_{ws} 、基板の表面エネルギーを γ_{s} 、水の表面エネルギーを γ_{w} とすると、接触角 θ は、関係式： $\cos\theta = (\gamma_{\text{ws}} - \gamma_{\text{s}})/\gamma_{\text{w}}$ を満たす。ここで、UV 照射下での PTCS-SAM 表面が部分的に phenyl 基表面と OH 基表面で出来ていて、phenyl 基表面の占める面積率が α と仮定する。また、 γ_{ws} と γ_{s} はそれぞれ、 $\gamma_{\text{ws}} = \alpha\gamma_{\text{wsph}} + (1 - \alpha)\gamma_{\text{wsOH}}$ 、 $\gamma_{\text{s}} = \alpha\gamma_{\text{sph}} + (1 - \alpha)\gamma_{\text{sOH}}$ と書くと、 $\cos\theta = \alpha\cos\theta_{\text{ph}} + (1 - \alpha)\cos\theta_{\text{OH}}$ と表せる。

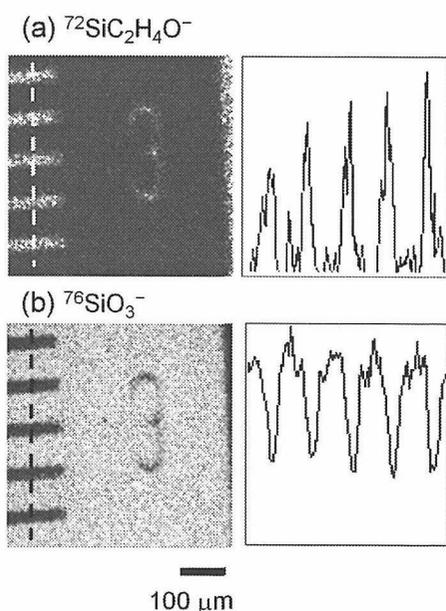


Fig. 4: ToF-SIMS maps and line-scan of ion intensity for (a) $^{72}\text{SiC}_2\text{H}_4\text{O}^-$ and (b) $^{76}\text{SiO}_3^-$ for UV-patterned PTCS-SAM template.

$\cos\theta_{\text{OH}}$ は約 1 なので, $(1-\cos\theta)/(1-\cos\theta_{\text{ph}})=\alpha$ となる. 従って, α_1 に比例する有機シランの SIMS シグナル強度と, $(1-\cos\theta)/(1-\cos\theta_{\text{ph}})$ の UV 照射の影響が一致することは理解できる.

<触媒化テンプレート>

表 2 に, アクセレーション処理前後の触媒化基板からの, Pd と Sn の ToF-SIMS シグナル強度を示した. ここでの強度は $50\times 50\mu\text{m}$ の領域でのカウント数の和である. アクセレーション前後とも, Pd と Sn は phenyl 基上で OH 基上よりも多く検出された. アクセレーション前の OH 基上では, Pd はほとんど検出されなかったのに対して, Sn は有意な検出量が見られた. Pd/Sn 触媒コロイドは, Pd/Sn 合金の粒子が酸化せずに覆われた構造を持つと考えられているが, 溶液中には余分の Sn が溶解している. OH 基上には溶液に溶けていた Sn イオンの残留が残ったものと思われる. アクセレーション後には Sn のシグナル量はアクセレーション前に比べると 1/6 に減少したが, Pd 量はほぼ変わらなかった. フェニル基上にはコロイド Sn 層が溶解

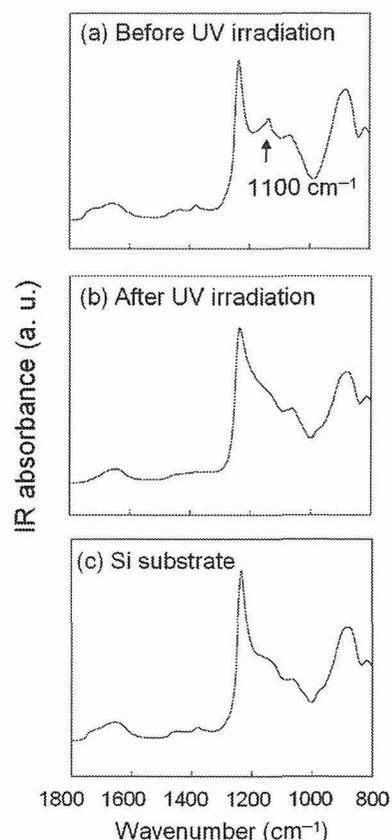


Fig. 5: FT-IR absorbance spectra for (a) non-irradiated and (b) UV-irradiated PTCS-SAM on Si, and (c) bare Si substrate.

Table 2: ToF-SIMS signal intensity of $^{106}\text{Pd}^+$ and $^{120}\text{Sn}^+$ detected before and after acceleration, on non-irradiated phenyl-surfaces and UV-irradiated OH-surfaces. $^{120}\text{Sn}^+ / ^{106}\text{Pd}^+$ is intensity ratio of Sn to Pd.

	before acceleration		after acceleration	
	Phenyl	OH	Phenyl	OH
$^{106}\text{Pd}^+$	1686	18	1346	117
$^{120}\text{Sn}^+$	33808	5981	519	40
$^{120}\text{Sn}^+ / ^{106}\text{Pd}^+$	20.1		0.39	

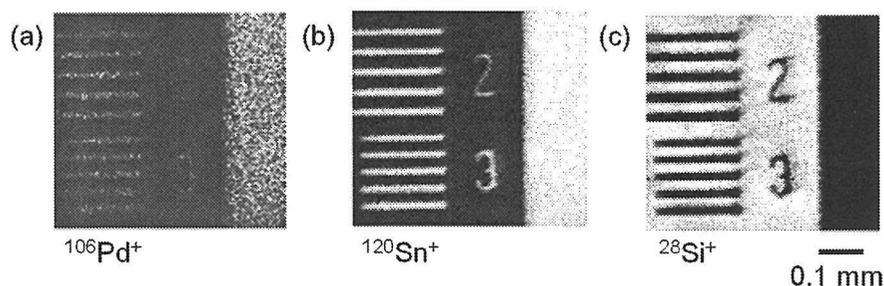


Fig. 7: ToF-SIMS signal maps of (a) $^{106}\text{Pd}^+$, (b) $^{120}\text{Sn}^+$ and (c) $^{28}\text{Si}^+$ for catalyzed template before acceleration.

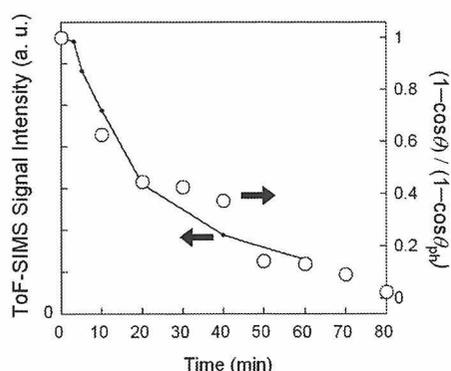


Fig. 6: Dependence of ToF-SIMS signal intensity of $^{72}\text{SiC}_2\text{H}_4\text{O}^-$ and water drop contact angle reported in ref. 8 on UV-irradiation time. θ_{ph} is contact angle on PTCS-SAM before UV-irradiation. $(1-\cos\theta)/(1-\cos\theta_{\text{ph}})$ is correspond to area fraction of phenyl-terminated regions.

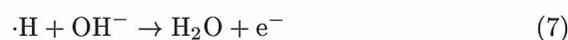
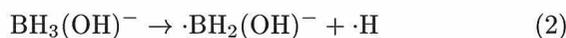
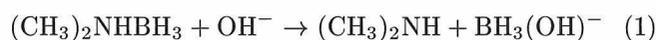
しての Pd/Sn コアが残ったと考えられる。OH 基上では、アクセレーション処理前のデータに比べて、Pd シグナル強度が高かったが、これはサンプル差によるものと思われる。また、触媒液に含まれている Na の有意な残留はないことを確かめた。

図 7 に、アクセレーション処理前の触媒化基板からの、Pd, Sn, Si の ToF-SIMS シグナルのマップを示した。Pd と Sn は phenyl 基上で OH 基上よりも多く検出され、Pd/Sn 触媒コロイドはフェニル基上に選択付着することが確かめられた。Si の分布は Pd と Sn のものとは反転した像が得られたが、これも phenyl 基

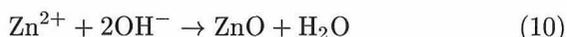
が触媒粒子で覆われたことを示している。また、アクセレーション処理後も同様の像が得られた。

<酸化亜鉛パターン>

ジメチルアミンボラン (DMAB) と硝酸亜鉛の水溶液中での酸化亜鉛の析出反応⁹⁾、次式のように考えられる。



第3章 酸化亜鉛粒子パターンのキャラクターゼーション



Meerakker による無電解めっきでの還元剤の反応理論¹⁰⁾によると、始めに脱水素反応が起こり、ボランラジカル、 $\cdot\text{BH}_2(\text{OH})^-$ と、水素原子、 $\cdot\text{H}$ ができる(式(3))。次に、 $\cdot\text{BH}_2(\text{OH})^-$ の酸化によって電子が生成する(式(4))。その後は式(5)、式(6)に示したように、脱水素反応と酸化反応が進み、 $\text{BH}_{4-n}(\text{OH})_n^-$ ($n=1-4$)が生成する。Pd触媒は脱水素反応を促進すると考えられている¹¹⁾。水素原子は H_2 ガスになる(式(7))か、酸化して H_2O になる(式(8))。また、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ は、水溶液中でイオン化して OH^- を生成する(式(9))。DMABの酸化が進むと、 NO_3^- イオンが NO_2^- イオンに還元されて、pHが上昇する(式(10))。触媒が付着した箇所でのみ、局所的にpHが上昇し、酸化亜鉛が析出し(式(11))、酸化亜鉛を任意の位置に選択析出させることができる。図8(a)に、酸化亜鉛がphenyl基上に選択的に析出したパターンのSEM写真を示した。

表3に、酸化亜鉛パターンからのToF-SIMSシグナル強度を示した。ここでの強度は $6.8 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ の領域でのカウント数の和である。スパッター処理前には、ZnとBともに、OH基上でもphenyl基上とほぼ同量検出された。SEM等では酸化亜鉛粒子はphenyl基上のみで析出していることを確認しているため、OH基上のZnは溶液からの残留と考えられる。スパッター処理3-9分後には、phenyl基上のみでのZnとBが検出された。スパッター処理15分後では、フェニル基上のみでのZnとBが検出された。OH基、phenyl基上でもZnとBはほとんど検出されなかった。酸化亜鉛膜の厚さは 100nm^3 なので、スパッター15分で除去されるとすると、スパッター速度は $7\text{nm}/\text{min}$ と見積られる。ZnとBのSIMSシグナル強度比が酸化

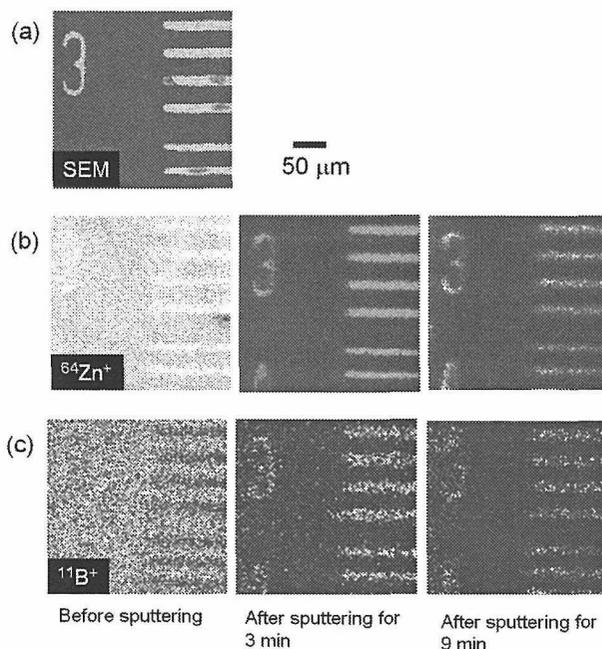


Fig. 8: (a) SEM photograph and ToF-SIMS signal maps of (b) $^{64}\text{Zn}^+$ and (c) $^{11}\text{B}^+$ on ZnO pattern before and after sputtering for 3 and 9 min.

亜鉛膜の深さによらなかったため、Bは膜の表面だけではなく膜の中部に分散していると考えられる。本実験結果では、SIMSシグナル強度比は、 $\text{B}/\text{Zn} \approx 1/40$ であった。酸素を1次イオンに用いたSIMS分析での B^+ の相対2次イオン化率は、 Zn^+ の25倍と報告されている¹²⁾ので、そのデータを用いると、 B/Zn 存在比は約0.1%と見積もられた。これは化学分析の結果¹³⁾にほぼ一致した。図8(b),(c)に、スパッター処理前後での酸化亜鉛パターン上の $^{64}\text{Zn}^+$ と $^{11}\text{B}^+$ のToF-SIMS分析マップを示す。OH基上の表面層を取り除いた後では、フェニル基上のみでのZnのパターンマップが得られた。また、このZnに沿って、Bも検出された。

3.1.4 まとめ

PTCS-SAMテンプレート上での酸化亜鉛のマイクロパターンニングプロセスをToF-SIMSによって調べた。その結果、ToF-SIMSによって、各プロセスステップで

第3章 酸化亜鉛粒子パターンのキャラクタリゼーション

Table 3: ToF-SIMS signal intensity of $^{64}\text{Zn}^+$ and $^{11}\text{B}^+$ detected on phenyl- and OH-regions, before and after sputtering for 3-15 min. Phenyl/OH is ratio of intensity on phenyl-regions to that on OH-regions. $^{64}\text{Zn}^+ / ^{11}\text{B}^+$ is intensity ratio of Zn to B.

		$^{64}\text{Zn}^+$	$^{11}\text{B}^+$	$^{64}\text{Zn}^+ / ^{11}\text{B}^+$
Before sputtering	Phenyl	74703	1533	49
	OH	69354	2589	
	Phenyl/OH	1.1	0.6	
After sputtering for 3 min	Phenyl	61957	1341	46
	OH	2912	105	
	Phenyl/OH	21	13	
After sputtering for 9 min	Phenyl	17234	526	33
	OH	211	12	
	Phenyl/OH	82	44	
After sputtering for 15 min	Phenyl	469	22	
	OH	8	N. D.	
	Phenyl/OH	59		

のイオン分布のイメージを得ることに成功した。PTCS-SAM上では、有機シランイオンが検出され、そのシグナル強度はUV照射時間に伴って減少した。この結果は赤外スペクトルや、水の接触角測定の結果に矛盾せず、PTCSがUVによって変性したことを示唆している。また、Pd/Sn触媒がUV未照射領域にのみ付着し、その上のみ酸化亜鉛が成長することを明瞭に示すことができた。また、酸化亜鉛中のホウ素の量をSIMSデータから見積もったところ、化学分析の結果とほぼ一致した。

らに、白色発光デバイスのニーズから、酸化亜鉛からの赤色発光の開発が求められている。

酸化亜鉛のパターニングは、これら蛍光体の配列化に必要な技術であり、前章までに述べた酸化亜鉛パターニング手法は、これらの蛍光体の配列をダイレクトに製造する手段として期待される。また、酸化亜鉛等の蛍光体のフォトリソグラフィ結晶に並べることができると、発光した光が閉じ込められることによって、新しい強力なレーザーになるとして期待されている。

3.2 酸化亜鉛パターン膜の蛍光特性

3.2.1 はじめに

酸化亜鉛の蛍光特性は、様々な光学的応用のために注目を集めている。酸化亜鉛は広いバンドギャップ(3.3eV)と、高い励起子エネルギー(60meV)を持つので室温での励起子発光が可能であり、紫外線発光デバイスとして期待されている。また、酸化亜鉛の緑色発光体は、発光体の中でも低い励起電圧で発光するため、ディスプレイ用発光体として用いられている。さ

低温の水溶液中で合成した酸化亜鉛パターンは、多少の水酸化物を含有しているものと思われる。一般に、蛍光特性は結晶性に敏感であり、酸化亜鉛中のOHの含有は発光の色や効率に影響すると予想される。そこで、酸化亜鉛マイクロパターンの発光特性と、析出後のアニールの影響について調べた。このアニールによってOHが脱離し、蛍光特性が変化する可能性がある。アニールによる酸化亜鉛中の H_2O 量の変化を、昇温脱離ガスの分析と赤外線吸収測定から求めた。

3.2.2 実験方法

酸化亜鉛パターン膜の合成方法は前節で述べた。合成した酸化亜鉛パターン試料を、 O_2 フロー中、SiC ヒーターの管状炉で、120℃から800℃で2時間、加熱した。

試料の蛍光特性の評価は、フォトルミネッセンスを、室温でHe-Cdレーザー ($\lambda=325\text{nm}$) を用いて測定し、カソードルミネッセンスを、室温で加速電圧5kVの電子線を用いて測定した。酸化亜鉛の形状は、SEM (JSM-6500F, JEOL) を用いて観察した。結晶子の大きさはXRD (Rint2000, Rigaku) 測定で得られたピーク幅から、 LaB_6 (SRM-660a, NIST) を標準試料に用いて算出した。赤外線吸収スペクトルを、FT-IR 分光装置 (FTS3000, DIGILAB) を用いて、Si上の試料を透過させて測定した。Si基板と、Pdコロイドを付けたSAM基板と、酸化亜鉛析出後の試料について、室温から1000℃まで昇温しながら、脱離したガスの分析を、昇温脱離分析装置、Thermal desorption spectroscopy system, (TDS; EMD-WA1000S, ESCO) を用いて行った。試料は、石英試料室中で、高真空中 ($<10^{-9}\text{Torr}$)、ハロゲンランプからの赤外光によって昇温速度60℃/minで加熱した。脱離したガスは、四重極質量分析装置を用いて分析し、 H_2 イオン注入したSiからのデータをもとに脱離ガスの定量を行った。

3.2.3 結果

図9に、アニール前と、600℃と800℃でアニールした後の酸化亜鉛試料のSEM写真を示した。アニール前の試料は、直径約200nmの粒子でできた膜であり、粒子は、六角形の酸化亜鉛特有の形を示した。この酸化亜鉛粒子の大きさと形状は600℃までのアニールでは変化がなかったが、800℃でアニールしたところ、粒子サイズに変化はなかったが粒子形状は丸くなった。アニール前の試料について、XRDピーク幅から結晶子径を見積もったところ、c軸に平行な方向には100nm、c軸に垂直な方向には50nmであった。TEM観察では、酸化亜鉛粒子は200nm程度の単結晶粒子であったことから、ここでのXRDピーク幅の広がり

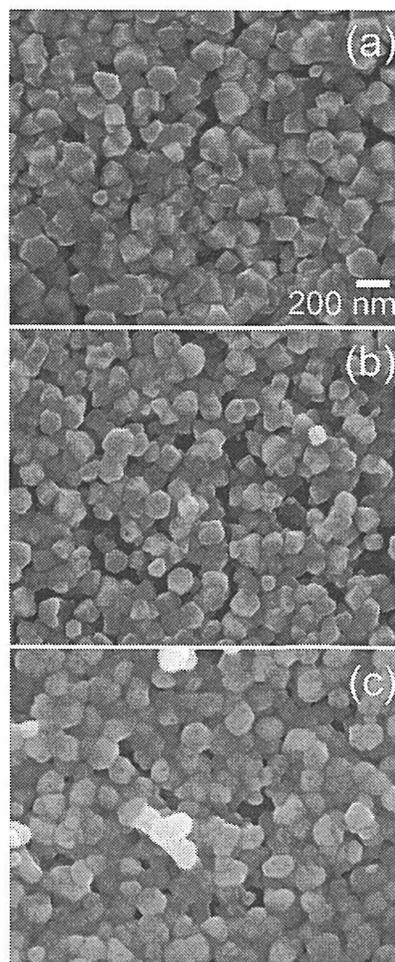


Fig. 9: SEM photographs of the ZnO samples (a) as-deposited, and annealed at (b) 600℃ and (c) 800℃.

は、c軸に垂直な方向へのひずみが原因でないかと考えられる。また、800℃でアニールしてもこの傾向に変わりはなかった。図10に、アニール前と300℃と800℃でアニールした後の酸化亜鉛試料のPLスペクトルを示した。アニール前の試料では、590nm(赤色)にピークを持つブロードな可視光(500–800nm)発光が見られた。300℃でアニールした後の酸化亜鉛試料では、この可視光の強度はアニール前の試料の場合での値の1/6に減少し、さらに強いUV発光(377nm)が現れた。アニール前の試料では、弱いUV発光ピークも見られたが、波長は367nmで、アニールした試

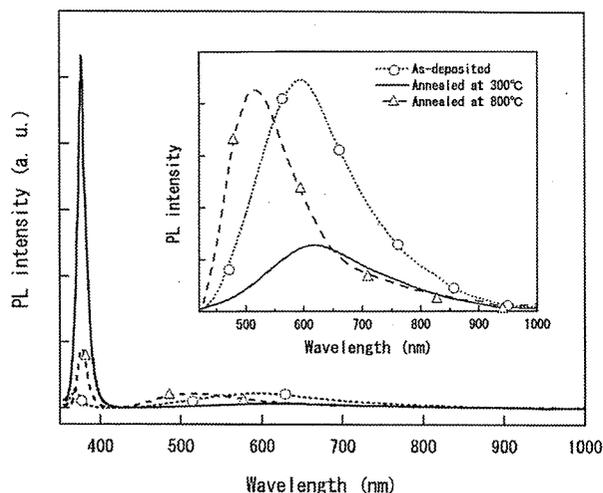


Fig. 10: Photoluminescence spectra from the samples as-deposited and annealed at 300 °C and 800 °C. The inset shows the magnified spectra over 420 nm.

料に比べて短かった。800 °Cでアニールした試料では、UV 発光強度は 300 °Cでアニールした試料の 1/5に減少した。また緑色発光（ピークトップ: 510nm）も見られた。700 °Cでアニールした試料では、500-800nmのブロードな発光スペクトルの他に小さな緑色発光のシグナルも見られた。300 °Cで1~5時間、アニールした場合の PL スペクトルに違いはなかったため、アニール時間は 2 時間で十分であると判断した。今回の PL データは 1 つのサンプルを使ってアニールと PL 実験を繰り返したものであるが、実験をバッチ式で行った場合にも定性的に同様の結果が得られた。Si 上の Pd 触媒も PTCS-SAM も発光に寄与しないことは確かめた。UV 発光は 150 °C 以上でアニールした試料で現れ、その発光強度は温度とともに変化した。図 11(a) に、UV 発光のピークトップ波長での強度をアニール温度に対してプロットした。UV 発光強度は、150 °C から 300 °C ではアニール温度が高くなるに従って増加し、300 °C で最大値をとり、300 °C から 600 °C では減少した。図 11(b) には、可視光 PL のピークトップ強度の試料アニール温度依存性を示した。300 °C までは、アニール温度に従って発光強度が低下した。この発光強度の低下は、UV 強度の上昇とともに起きた。300 °C か

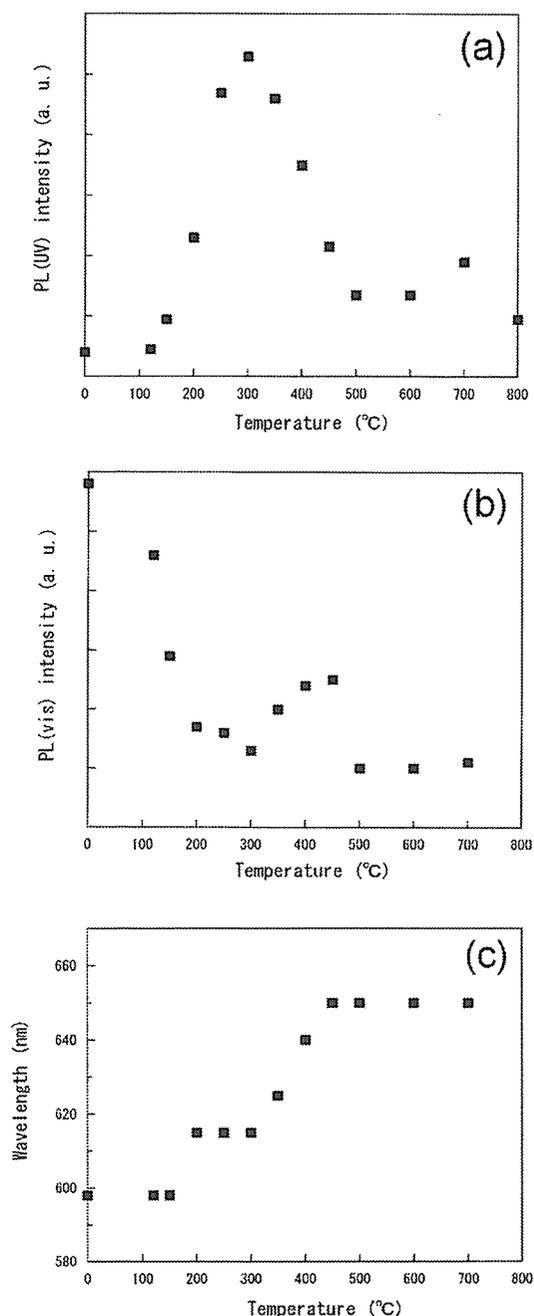


Fig. 11: Annealing temperature dependence of (a) the peak intensity of the UV (377 nm) photoluminescence, (b) the peak top intensity of the visible light luminescence at 630-680 nm and (c) the wavelength of the peak of the visible light luminescence.

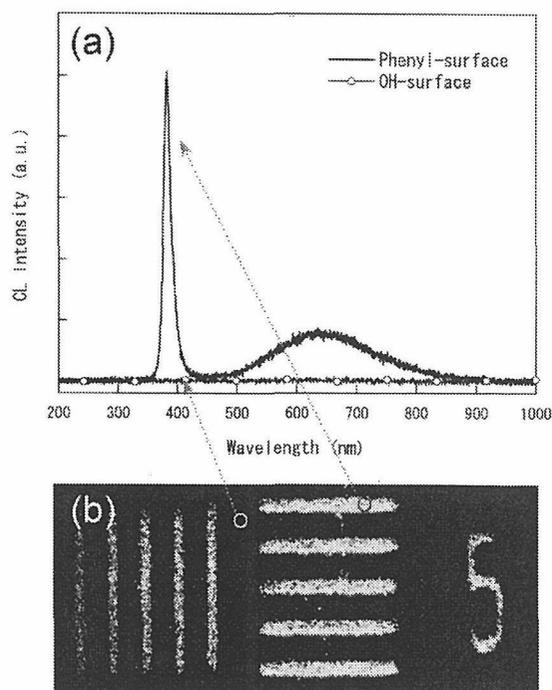


Fig. 12: (a) Cathodoluminescence (CL) spectra measured from the phenyl- and OH-surfaces. (b) Monochromatic 380 nm CL image for the patterned ZnO. (c) SEM photograph for the same area of the (b).

ら 500 °C でアニールした場合には、温度に従って可視光の発光強度は上昇したが、500 °C 以上では、発光強度は低く留まった。可視光発光の見かけのピークトップ波長は図 11(c) に示すように、アニール温度に従って徐々に長波長側にシフトした。この見かけのピークトップの波長は、アニール温度が 200 °C 以下では 590nm, 200 °C から 350 °C では 615nm, 450 °C から 700 °C では 650nm であった。アニール前の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) 法により評価すると、酸化亜鉛の析出したフェニル基上で 500–800nm の可視光発光が観測された²⁾。酸化亜鉛パターンの 600nm 発光マッピングでは、ほとんど SEM 写真と同じイメージが得られた。図 12 には、300 °C でアニール後の酸化亜鉛サンプルの CL 測定結果を示した。図 12(a) に示したように、強い UV 発光と弱い可視光

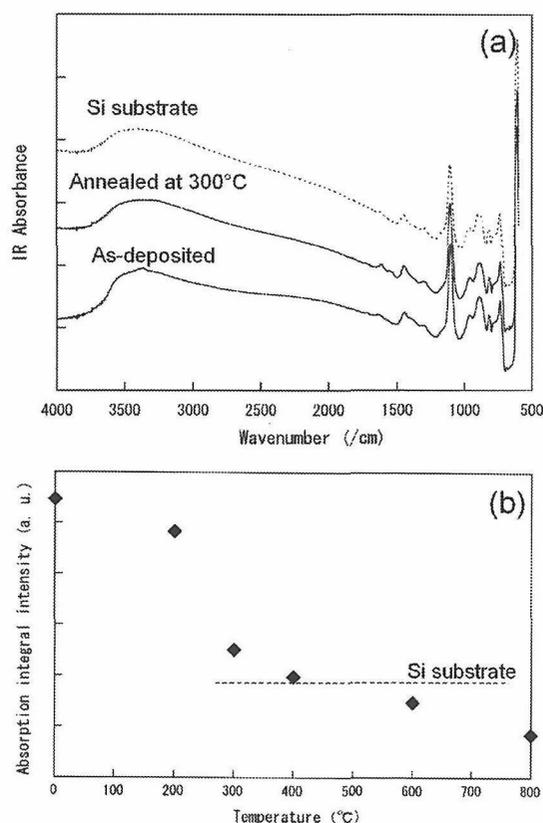


Fig. 13: (a) IR absorbance spectra for the Si substrate and ZnO samples as-deposited and annealed at 300 °C. (b) Temperature dependence of the integral intensity of the IR absorption from 3758.8 to 3035.7 cm^{-1} . The base line was taken from 3918.5 to 2608.9 cm^{-1} . The level for the Si substrate is indicated with the dashed line.

発光が、酸化亜鉛の析出したフェニル基表面で観測された。OH 表面には酸化亜鉛が析出していないので発光はなかった。PL と CL スペクトルの多少の差は、励起エネルギーの差と検出器の感度の違いと考えられる。パターン化酸化亜鉛からの単色 380nm 光の CL 像を図 12(b) に示した。これはほぼ SEM 写真 (図 12(c)) と一致している。図 13(a) に、Si 基板と、アニール前と 300 °C でアニール後の酸化亜鉛サンプルの、IR 吸収スペクトルを示した。Si 基板は酸性溶液で洗浄しているので表面が酸化されている。そのため、OH 関連モー

ド14)が観測された。3400 cm^{-1} 付近のブロードな吸収バンドはOH伸縮モード、1500 cm^{-1} 付近の小さいブロードなピークは、H-OHのbendingモードであり、すべての試料で観測された。1100 cm^{-1} と800 cm^{-1} の吸収バンドはSiO₂からのものである。図13(b)には、OHの伸縮モードの吸収積分強度(3035.7 cm^{-1} から3758.8 cm^{-1})を、試料のアニール温度に対してプロットした。ここでベースラインは2608.9 cm^{-1} から3918.5 cm^{-1} とした。吸収強度は、200℃までのアニールでは温度に従って多少減少したが、200℃から300℃にかけて急激に減少し、それ以上の温度でも少しずつ減少が続いた。400℃でアニールした酸化亜鉛のIR吸収強度はSi基板とほぼ同レベルであった。図14は、酸化亜鉛試料、Pd触媒、PTCS-SAMのTDS結果を示した。質量2と18はそれぞれH₂とH₂Oに対応する。Pd触媒とPTCS-SAMからは、Pd触媒基板からの300℃から400℃でのH₂脱離以外は、ほとんど脱ガスは測定されなかった。酸化亜鉛試料からは、H₂Oが150℃から600℃までに、220℃、320℃、470℃にピークを示して脱離した。この脱水は800℃まで続いた。H₂は400から500℃で脱離した。H₂O脱ガスの3つ目のピークは、H₂の脱離ピークと重なっているため、このH₂Oは、H₂の酸化したものと考えられる。1000℃までの昇温で脱離したガスの全量は、H₂が0.01%、H₂Oが3% (重量%)と計算された。ここでZnOの量はICPの分析値から求めた。

3.2.4 考察

酸化亜鉛の発光特性の原因やメカニズムは、未だに議論的である。UV発光は自由励起子または束縛励起子の再結合によるものと考えられている。緑色発光は酸素欠陥、格子間Znイオン、または微量の不純物金属に由来すると考えられている。また、赤色発光は結晶の欠損に関係していると言われている。本実験では、PL特性は、150℃から400℃でのアニール温度領域で大きく変化し、赤色、緑色、紫外発光がアニール温度によって現れた。アニールによる発光特性の変化は、欠陥構造の変化を意味していると考えられる。酸化亜鉛の拡散のデータでは、500℃以下の低温では、

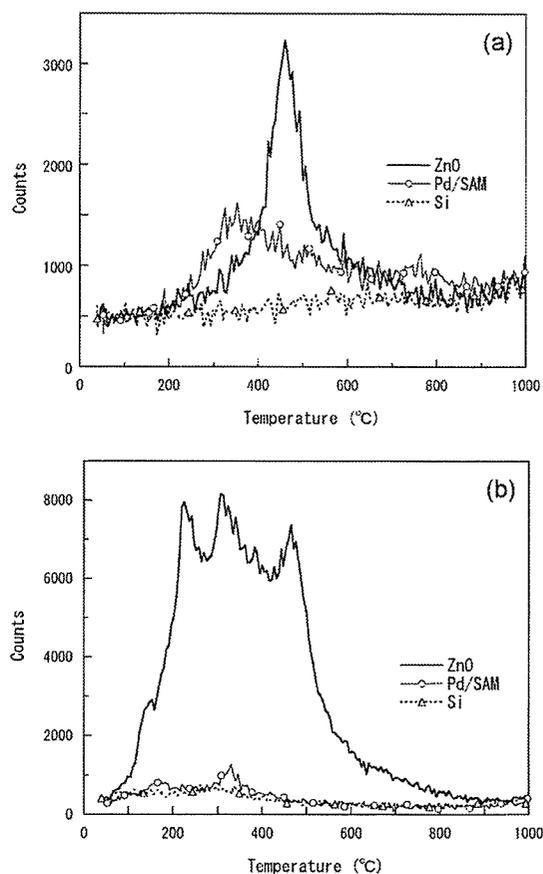


Fig. 14: Thermal desorption spectra for the mass number of (a) 2 and (b) 18 from the as-deposited ZnO sample, the Pd-attached SAM substrate and the Si substrate.

酸化亜鉛結晶中ではプロトンだけが動けるとされているので¹⁵⁾、今回の蛍光特性の変化は、H₂Oが関係していると考えられる。

UV発光(377nm)は150℃以上でアニールした試料で見られ、発光強度は300℃まで温度に従って上昇した。これは、アニール前には発光を妨げていた、おそらく水に関連している欠陥が、アニールによって取り除かれて、酸化亜鉛の特有の性質が現れてきた結果と考えられる。H₂Oの脱ガスが、220℃にピークを持ち、150-300℃で起こったのが、可視光PL強度の減少とUV発光強度の増加と同時に起きたことも、この解釈を支持している。OH伸縮による赤外線吸収強度が、

300℃までのアニールによって減少したことも、TDS結果に矛盾しない。

今回の結果は、500℃以下では、試料は水素を含有しているにもかかわらずUV発光を示しており、 H_2 の脱離後にはUV発光はほとんど見られなかった。このことは、水素はUV発光を妨げずに存在でき、500℃以下では水素と結合していた無輻射欠陥が、 H_2 の脱ガスの後に現れたと考えられる。関口と大橋らは、水素プラズマ処理が酸化亜鉛の緑色発光を抑え、UV発光強度を促進すると報告している¹⁶⁾。一方、今回の結果では、 H_2 は緑色発光には関係しておらず、無輻射現象に影響している。この違いは、おそらく、試料作製プロセスが違うので、水素イオンの酸化亜鉛格子中で化学結合状態(価数、結合相手、存在位置等)が違っていたためと思われる。

酸化亜鉛の赤色発光は、結晶の欠損に関係している。機械的にダメージを与えた酸化亜鉛試料(試料A)では、590nmを中心としたブロードな赤色が観測されている¹⁷⁾。このピーク波長は、本研究でのアニール前の試料での結果に近いものであった。イオン注入したZnO単結晶(試料B)でも、格子欠陥によって赤色CLが観測されている¹⁸⁾。この発光のピーク波長は約650nmであり、本研究の450℃から700℃でアニールした試料での値に近いものであった。水酸化物沈殿物をアニールして作製した酸化亜鉛粉体(試料C)は、640nm付近で赤色発光を示している¹⁹⁾。試料Aでは、590nm付近の発光は200℃までのアニールによって消えている。このことは、発光の原因となった欠陥が比較的低温で消えたことを示唆している。一方、試料Bでの650nm付近のPL発光は高温でも残っており、650nmを中心とした発光の原因となる欠陥は、590nmを中心とした発光の原因となる欠陥に比べて、熱的に安定であることを示唆している。本研究での実験で、150℃から450℃でのアニールによって、アニール前の試料で見られたブロードな可視発光のうち、短波長部分の強度が長波長部分に比べて低温で減少し、みかけのピークトップ波長が長波長側にずれたことは、発光の原因となった欠陥の熱安定性の差であると理解できる。700℃以上でアニールした場合には赤色発光の他に緑色発光も現れたのは、試料Cの水溶液中で合

成したZnO粉体で見られた現象に一致した。

3.2.5 まとめ

酸化亜鉛パターン膜をアニールした場合のフォトルミネッセンス特性の変化と、昇温脱離ガス質量分析装置および赤外分光装置による OH^- 、 H^+ 等の混入量の評価を行った。以下の結果が得られた。

- (1) アニール前ではZnO膜は約3vol%の H_2O を含んでおり、500-800nmの可視光発光を示した。カソードルミネッセンスのマップから、酸化亜鉛粒子1つ1つが発光していることが示された。
- (2) 150℃から300℃では脱水が起こり、500-800nmの可視発光強度は低下、その代わりに紫外発光が現れた。500-800nmの可視発光の、みかけのピークトップ波長が長波長側にずれたが、これは、発光の原因となる複数の欠陥の、熱安定性の差と考えた。300℃で紫外発光強度は最大値をとり、紫外光パターンのカソードルミネッセンスイメージをとることができた。
- (3) 300℃から500℃では、さらに H_2O の脱離が続いた。可視光の発光強度は、450℃まで温度に従って多少上昇した。可視発光のみかけのピークトップ波長がさらに長波長側にずれた。水素の脱離があり、それに伴って紫外光の発光強度が減少した。
- (4) 500℃から700℃では、可視、紫外光の発光強度とも低く、無輻射欠陥がこの温度域では働いていると考えられる。可視発光のみかけのピークトップ波長は一定となった。
- (5) 700℃から800℃では、酸素欠陥由来と考えられている緑色発光が現れ、発光強度は、温度とともに増加した。

このように酸化亜鉛のルミネッセンス特性は、結晶中の欠陥に大きく依存しており、プロセス中で結晶析出中に取り込まれると考えられる、 OH^- を除去することで紫外発光のパターン膜が得られた。さらに H^+ を除去すると紫外発光強度が低下する知見から、 OH^-

第3章 酸化亜鉛粒子パターンのキャラクタリゼーション

量を低下させ H^+ 量を保つという紫外発光を得る条件が理解できた。さらに、これら OH^- , H^+ 等の水溶液法特有の欠陥を制御することで、高輝度化、紫外光発光体などの高機能材料化が期待される。

引用文献

- 1) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *Langmuir* **17** 1461 (2001).
- 2) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *Adv. Mater.* **14** 418 (2002)
- 3) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110** 335 (2002).
- 4) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **153** C170 (2006).
- 5) N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **151** H169 (2004).
- 6) W. J. Dressick and J. M. Calvert, *Jpn. J. Appl. Phys* **32** 5829 (1993).
- 7) N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., *Academic Press*, New York (1990).
- 8) K. Koumoto, S. Seo, W. J. Dressick *et al.*, *Chem. Mater.* **11** 2305 (1999).
- 9) M. Izaki and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.* **144** L3 (1997).
- 10) J. E. A. M. van den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.* **11** 395 (1981).
- 11) T. Homma, H. Nakai, M. Onishi and T. Osaka, *J. Phys. Chem. B* **103** 1774 (1999).
- 12) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein, *Anal. Chem.* **49** 2023 (1977).
- 13) M. Izaki and J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.* **147** 210 (2000).
- 14) K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- 15) F. W. Kleinlein and R. Helbig, *Z. Phys.* **266** 201 (1974).
- 16) T. Sekiguchi, N. Ohashi and Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L289 (1997).
- 17) P. Fernandez, J. Llopis and J. Piqueras, *Phys. Status Solidi A* **107** 197 (1988).
- 18) B. J. Pierce and R. L. Hengehold, *J. Appl. Phys.* **47** 644 (1976).
- 19) M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki and M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 481 (2003).

第3章 酸化亜鉛粒子パターンのキャラクタリゼーション

第4章 酸化亜鉛および酸化チタンの 可視光応答型光触媒の合成と物性

4.1 はじめに

光触媒とは、触媒物質に照射された光のエネルギーを光触媒が吸収することによって触媒中に生じた励起状態(具体的には電荷キャリアー)が形成され、この電荷キャリアーが触媒表面に付着した物質の酸化、あるいは、還元に寄与することで触媒として機能することを指す。すなわち、光のエネルギーが励起状態の電子、すなわち、電子のケミカルポテンシャルとして蓄えられ、これが、化学反応を誘起して、化学的なエネルギーに変換される。この光触媒作用という現象は1930年代に、すでにその発現が知られている¹⁾。1950年代、この光触媒作用は塗料に含まれている顔料による塗料の劣化(チョーキング現象)の原因として知られた。1960年代、ZnO粉末を用いた光触媒反応による有機化合物の反応がいくつかのグループで研究された²⁾。しかし、ZnOはそのもの自身が光溶解するという欠点を有しており、それほど多くの注目を集めるまでには至らなかった。1970年代に入り、本田・藤島らにより、TiO₂電極に光を照射することにより水素発生が促進されることが見出された³⁾。このホンダ・フジシマ効果をきっかけに、この分野は急速に発展し、光触媒研究のブームが到来した。1980年代には、有害物質分解にも応用できることが判明した⁴⁾。TiO₂等光触媒は、強い酸化分解力を持ち、分解対象物質を選ばず、有機塩素化合物でも炭酸ガスと塩酸にまで完全分解でき、かつ、二次汚染の心配も無いとされる。現在では光触媒は光を利用するだけで分解されにくい種類の化学物質を安全かつ容易に無害化することができる、環境にやさしい環境浄化材料として脚光を浴びている。

現在市販されている光触媒製品では、ほとんどすべての場合、光触媒としてTiO₂が使われている。その理由は、以下の四点に要約される。(1)光触媒活性が高い。(2)物理的・化学的に極めて安定である。(3)無害無毒で環境にやさしい。(4)原材料が廉価である。従っ

て、TiO₂は環境中で大量に使用できる条件が揃っている。一方、有機物を分解する能力、コスト面から見ると、ZnOも有望であるが、先に述べたように光溶解する欠点があり、この克服が課題となっている^{5),6)}。また、こうした、ZnOやTiO₂といった酸化物粉末は、広いエネルギーバンドギャップ(3.2eV)を持つため、波長が短い紫外線しか吸収せず、可視光による励起では触媒反応がほとんど起こらない。室内灯や太陽光の大部分を占める可視光を有効利用できる第二世代の光触媒の開発とその応用が現在の重要な研究課題である。こうした背景から、本グループでは、ZnO/TiO₂-基可視光応答型光触媒の開発、および可視光応答特性の起源について研究を行った⁷⁾⁻¹⁶⁾。

4.2 実験

4.2.1 粉体合成方法-噴霧熱分解法

酸化物光触媒への可視光応答性付与の手段として、光触媒粒子へのアニオンドーピング、および光触媒粒子と異種金属酸化物のカップリングが挙げられる。その調製方法として、種々の方法が提案されているが、我々はその可能性の高い方法として、噴霧熱分解法を選択し、これを検討した。噴霧熱分解法は、元来セラミックス作製の際によく使われる方法である。噴霧熱分解法は、固体出発原料を混合して熱分解して酸化物粉体を得る、いわゆる仮焼、固相反応の方法と異なり、出発原料を含む溶液を霧化し、炉内にて溶媒蒸発や出発原料の熱分解等プロセスを経て酸化物を得る方法である。この方法で得られた複合粉体の特徴の一つに、各成分の分布は極めて均一であることが挙げられる。特に、分解温度、噴霧条件、反応雰囲気等を制御することでさまざまな組成や形状の粉体が得られる。本課題では、この噴霧熱分解法を用いて窒素添加(アニオンドーピング)や、遷移金属酸化物添加を施したZnO系

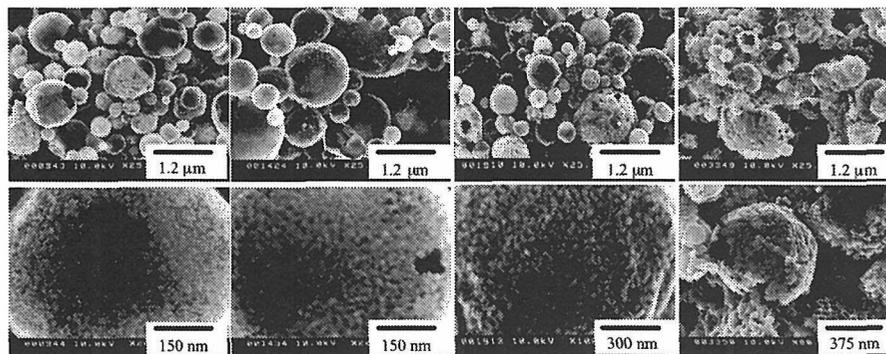


Fig. 1: SEM micrographs of NWZO (line 1); NVZO (line 2); NFeZO (line 3); and NZO (line 4).

複合光触媒，窒素添加，フッ素添加，あるいは，窒素・フッ素同時添加を施した TiO_2 光触媒を合成した。

窒素添加した ZnO と遷移金属酸化物との複合光触媒（窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒）の合成は，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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ や NH_4VO_3 ，または $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ を加えて調整した溶液を原料として行った。原料液体をネブライザを用いて微小な液滴として霧化し，この液滴をアスピレーター吸引により高温管状炉内へ送り，炉内部で各種出発原料を熱分解することで，所望の粉体の合成を目指した。噴霧熱分解温度は 1073K とした。熱分解によって合成された粉末は，炉の他端のガラスフィルターで収集した。以下の記述において，合成した試料は，NZMO (M=Fe, V, W) で表すこととする。N は窒素を含むことを意味し，遷移金属として，鉄，バナジウム，タングステンを加えた。 Fe_2O_3 ， V_2O_5 ， WO_3 の添加量はそれぞれ 1.0, 2.5, 7.3wt% である。また，比較のため，遷移金属を添加せず窒素のみを添加した，N-doped ZnO (NZO) も合成した。

陰イオン添加 TiO_2 光触媒の合成は， TiO_2 の原料である四塩化チタン (TiCl_4) 水溶液に窒素源となる尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，フッ素源となるフッ化水素 (HF)，あるいは，窒素とフッ素の共出発原料となるフッ化アンモニウム (NH_4F) を加えたものを出発混合原料とした。その混合溶液をさきの酸化亜鉛系材料の場合と同様に，ネブライザで霧化し，アスピレーター吸引により高温反応炉内へ導き，熱分解させた。この場合の熱分解温度は，1173K とした。こうして得た N-doped, F-doped, 又は N-F-codoped TiO_2 粉末を，これ以降，

NTO, FTO, NFTO で表す。また，比較試料として，窒素やフッ素を添加していない TiO_2 (TO と略す) も同様の噴霧熱分解法で合成した。

4.2.2 粉体特性の評価方法

合成した粉末の特性は X 線回折 (XRD) 測定，走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察，X 線光電子分光 (XPS) 測定，フォトルミネッセンス (PL) 測定，アンモニアの昇温熱脱離曲線 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)，可視-紫外 (UV-Vis) 吸収測定等で評価した。また，光触媒反応は閉鎖循環系で評価した。触媒特性を評価するための被分解ガスは，930ppm のアセトアルデヒド (AAH)，あるいは 943ppm のトリクロロエチレン (TCE) を含む 760Torr の合成空気 ($\text{O}_2/\text{N}_2=21/79$) とした。可視光源には発光波長 470nm の青色発光ダイオードアレイを使用し，反応物と生成物濃度の経時変化をガスクロマトグラフで測定した。

4.3 成果と考察

4.3.1 窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒

合成した窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合粉末は，すべて，オレンジ色であった。元素分析の結果，NZO, NWZO, NVZO, NFeZO の窒素含有量は，それぞれ 600, 700, 1900, 2600ppm であった。また，BET 表面積はそれぞれ 39, 49, 45, $41\text{m}^2/\text{g}$ であった。図 1 は窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒の SEM 写真である。すべての

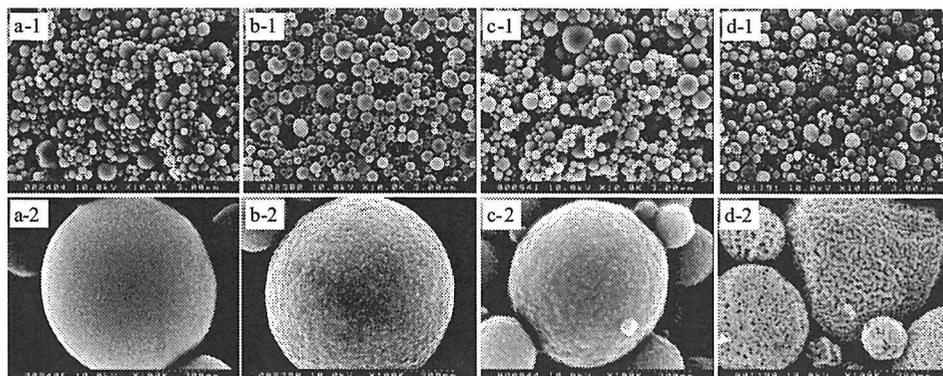


Fig. 3: The SEM images of the anion-doped TiO_2 powders. (a) TO, (b) FTO, (c) NTO, and (d) NFTO.

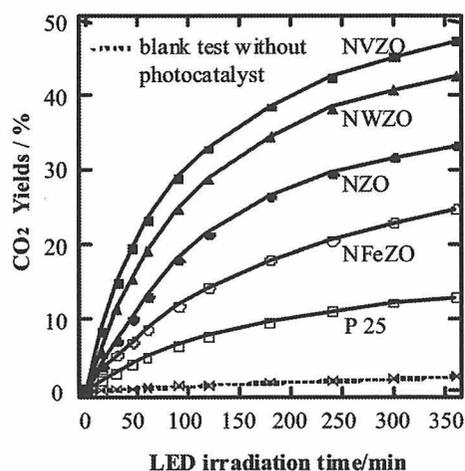


Fig. 2: CO_2 evolution during the acetaldehyde decomposition on the N-doped $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ powders.

試料は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。 MO_x の添加の効果として、 ZnO の一次粒子径が小さくなる傾向が認められた。 UV-Vis 拡散反射スペクトル測定により、窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒の光吸収端近傍の特徴を評価したところ、純粋な ZnO 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特徴を持っていることが分かった。

図2に合成した窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒と参考試料のLED照射下における光触媒性能を示す。今回合成した窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒、および、窒素添加 ZnO 光触媒の機能は、典型的な市販の TiO_2 光触媒である P25 型に比べて非常に高い活性を示した。

また、窒素添加 $\text{MO}_x\text{-ZnO}$ 複合光触媒の活性は添加した MO_x の種類に強く依存した。 V_2O_5 添加 (NVZO) や WO_3 添加 (NWZO) を施した際に特に高い活性が認められた。一方、 Fe_2O_3 添加 (NFeZO) の場合は、 MO_x と複合化していない窒素添加 ZnO (NZO) に比べて低いものとなった。

4.3.2 陰イオン添加 TiO_2 光触媒

陰イオン添加 TiO_2 光触媒のSEM像を図3に示す。各試料の粒子は球状で、粒子の形状とサイズの添加物依存性は顕著ではなかった。しかし、粒子の表面形態は、添加物、あるいは陰イオンの出発原料に強く依存した。TO粒子が比較的スムーズな表面を持っているのに対して、NTOとFTOでは、表面粗さが目立つ構造となっており、さらに、NFTOは多孔体としての構造が認められた。 N_2 吸着等温線によりもとめた、TO、NTO、FTO、NFTOの表面積はそれぞれ5.0、23.1、19.8、103.0 m^2/g であった。XPSスペクトルの解析結果により、NTOとNFTOにおけるドーブされた窒素濃度はそれぞれ0.22と0.18 $\text{at}\%$ 。FTOとNFTOにおけるドーブされたフッ素濃度はそれぞれ0.29と0.40 $\text{at}\%$ 程であることがわかった。また、XRD測定の結果からは、無添加の試料であるTOがわずかにルチル型のチタニアを含むという以外、いずれも、アナターゼ相単相の状態であった。

これら試料の光触媒特性を図4に示す。今回得られた光触媒試料では、いずれも、P25型触媒に比べて高

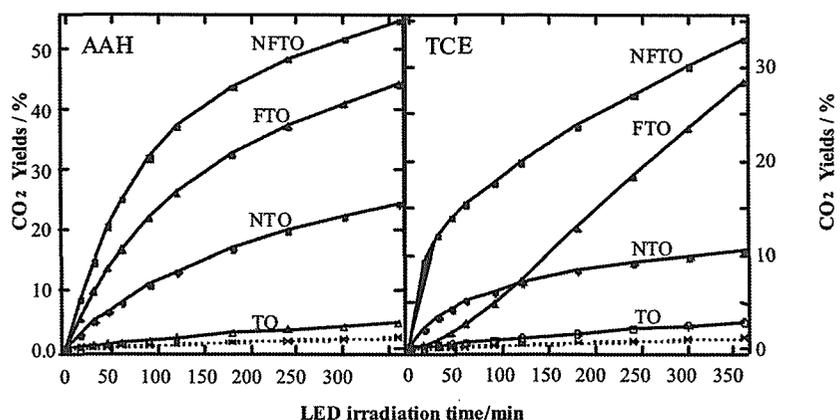


Fig. 4: CO₂ evolution during the AAH and TCE decomposition on the anion-doped TiO₂ powders. The dotted line represents the test without photocatalyst.

い光触媒活性が現れた。特に NFTO が最も高い光触媒活性を示し、特に、分解反応初速度では市販の P25 より AAH の分解に対して 6 倍、TCE の分解に対して 18 倍という高い初期速度が得られることがわかった。これらから、チタニアへの窒素・フッ素同時添加が、高い可視光応答性を実現する上で、有効な手段であることが明らかとなった。この NFTO の高活性は、NFTO 粒子表面のポーラス化、N-doping による可視光吸収の改善、F-doping による強酸性付与、表面酸素欠陥の創出等の効果によると考えられた。これらの原因については以下部分に詳しく検討する。

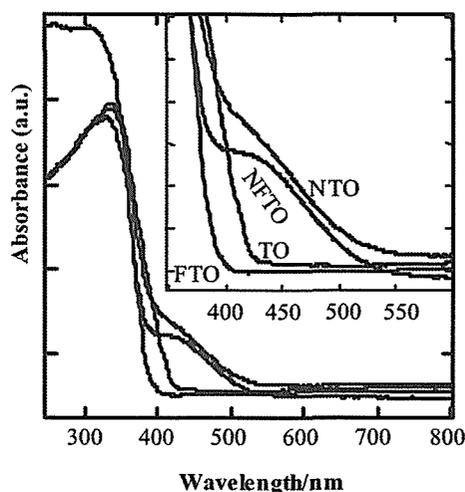


Fig. 5: UV-Vis absorption spectra of the anion-doped TiO₂ powders.

4.3.3 可視光応答型酸化チタン基光触媒における窒素とフッ素作用

4.3.3.1 窒素とフッ素の作用：可視光吸収の改善

N-F-codoped TiO₂ 光触媒 (NFTO) が高い活性を示した。その原因を解明するため、窒素とフッ素の作用から考察する。図 5 は紫外-可視光吸収スペクトルの測定結果を示す。N-doped NTO と NFTO は、TiO₂ 本来の紫外線の吸収特性 (破線で示す) を維持したまま、可視光の一部も吸収する。可視光の吸収は 550nm 波長に及ぶ。NTO において最大の可視光吸収が得られた。これに対して、F-doped FTO 吸収スペクトルは、anatase TiO₂ と同じであった。したがって、N-doping

は TiO₂ の可視光吸収が強調される効果が見られるのに対して、F-doping は TiO₂ の可視光吸収に与える影響がないことがわかった。

4.3.3.2 窒素とフッ素の作用：表面酸素欠陥の創出

図 6 は PL スペクトルの測定結果である。NTO, FTO, NFTO において、比較的強くブロードな可視発光ピークが見られた。これに対して、un-doped TO の

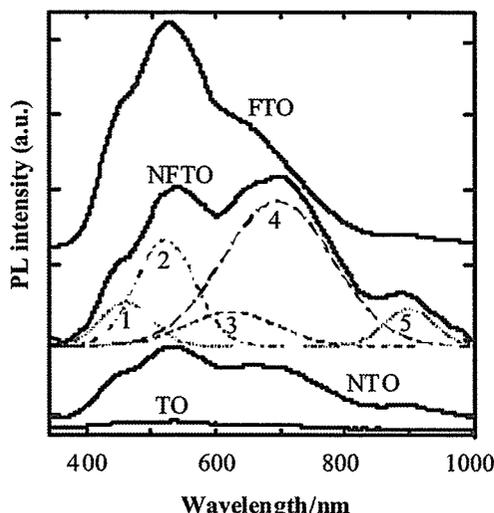


Fig. 6: PL spectra of the anion-doped TiO_2 powders and the peak deconvolution for NFTO.

発光は、きわめて弱いものであった。ここで、NFTOのスペクトルを例としてpeakの分離を行った結果を示す。NFTOのブロードな可視発光バンドは5つのピークに分離された。文献によるとPeak 1 (465nm)は二つ電子を持つ酸素欠陥、いわゆるFセンター、peak 2 (525nm)は一つ電子を持つ酸素欠陥、いわゆる F^+ センターによるものである。Peak 3 (627nm)の起因は現在検討中で、peak 4 (700nm)は窒素添加で生じた準位によるものと考えられる。その理由はN-dopingしない試料においてこのピークが見られないからである。peak 5 (905nm)は波長が長いことから、ギャップ内に生じた深い順位の間電子遷移と考えられる。また、NTOとTO、FTOとTOの間で比較するとN-dopingとF-dopingはともに酸素欠陥の形成を促進するが、その効果はフッ素の方がより顕著であると、見ることができる。光触媒機能との関連では、酸素欠陥(Fセンターと F^+ センター)は酸素の吸着サイトと光触媒反応の活性種 superoxide radicalを形成するうえで不可欠である、との報告がなされている¹⁴⁾。そのため、一定量の酸素欠陥の存在は可視光の光触媒反応を促進するためであるとすれば、PL測定で捉えられた酸素欠陥の存在が、光触媒特性の向上に寄与している可能性がある、と考えられる。

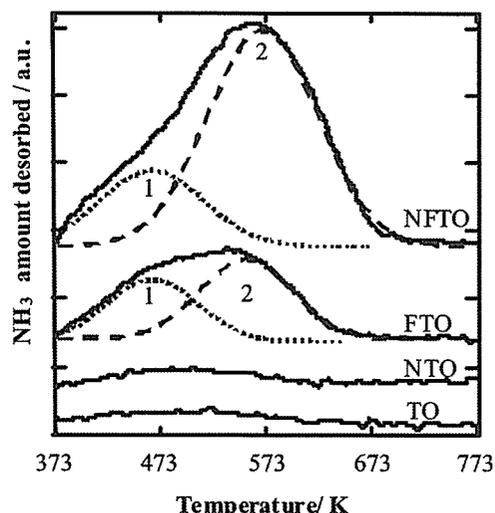


Fig. 7: NH_3 -TPD profiles for the anion-doped TiO_2 powders.

4.3.3.3 窒素とフッ素の作用：表面酸性の増強

各試料の NH_3 -TPDスペクトルの測定結果を図7に示す。これらの結果は、FTOとNFTOが強い酸性表面を持つことを示した。これに対して、NTOとTOでは、そうした表面酸性が見られなかった。この結果からF-dopingによって TiO_2 表面の酸性が著しく増加することに対して、N-dopingは TiO_2 表面の酸性に与える影響が小さいことがわかる。こうした光触媒の表面酸性と、AAH吸着量、反応活性の間の関係について検討した結果¹³⁾。高い表面酸性を持つFTOとNFTOは高いAAH吸着量を示し、また、AAH吸着量が高い時に高い光触媒活性が得られることがわかった。すなわち、光触媒表面の酸性を適当に増加すれば、光触媒活性が増加することが明らかとなった。

4.3.3.4 窒素とフッ素の作用： Ti^{3+} イオンの増加

各試料のESRスペクトルの測定結果¹³⁾を図8に示す。Anion-doped NTO、FTOとNFTOにおいて Ti^{3+} イオンとsuperoxide radical(スーパーオキシドラジカル)に関するピークが観察された。これに対して、undoped TOからはこれらのピークが観察されな

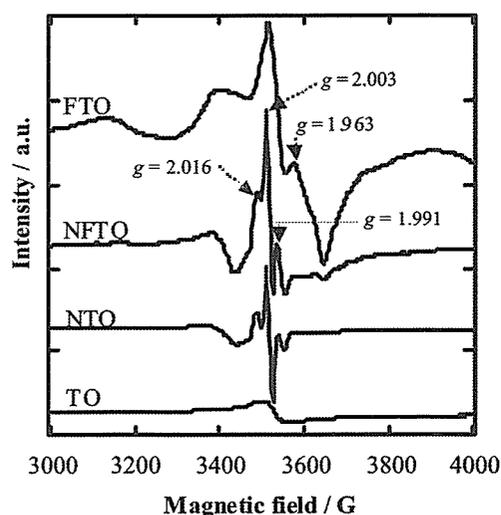
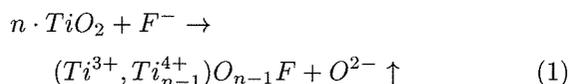


Fig. 8: ESR spectra of the anion-doped TiO_2 powders.

かった。Anion-doped TiO_2 における強い superoxide radical シグナルが観測されたことにより、N-doping と F-doping は TiO_2 への可視光応答性の付与に対して有効な手段であることが証明された。特にフッ素の効果は窒素より大きい。F-doping により Ti^{3+} イオンの形成は化学反応式 (1) で説明できる。3 価の Ti イオンはホールをトラップするので、光励起によって生じる電子とホールの再結合を防止することができる。また、強い superoxide radical シグナルは強い Ti^{3+} イオンシグナルと共に観察されるため、適量の Ti^{3+} イオン存在は superoxide radical の形成を促進させ、触媒活性を向上させることが考えられる。

以上の結果により、N-doping は TiO_2 の可視光吸収の改善、表面酸素欠陥の創出に貢献する。F-doping は TiO_2 の表面酸性の増強、表面酸素欠陥の創出と Ti^{3+} イオンの増加に貢献する。NFTO の高活性は、NFTO 粒子表面のポーラス化、N-doping による可視光吸収の改善、F-doping による強酸性付与、表面酸素欠陥の創出等の効果によると考えられた。



4.4 まとめ

噴霧熱分解法を用いて合成した ZnO 系と TiO_2 系光触媒は、ともに、可視光に対する高い応答性を示し、可視光による光触媒として高い機能を持った材料の開発を実現した。

なお、本研究は、平成 16 年度 NEDO の産業技術研究助成事業プロジェクト「高効率エネルギー変換のための光機能性酸化物の表面付活の研究」(ID 04A26018) と文部省科学技術振興調整費「セラミックスインテグレーション技術による新機能材料創製に関する研究」の支援のもとで行われた。

引用文献

- 1) H. Haneda, K. Tada, *Sci. Tech. Trends (Japanese)* **21** 35 (2002).
- 2) M.C. Markham *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **66** 932 (1962).
- 3) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238** 37 (1972).
- 4) M.R. Hoffman *et al.*, *Chem. Rev.*, **95** 69 (1995).
- 5) D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, *Thin Solid Film*, **486** 20 (2005).
- 6) D. Li, V. Balek, N. Ohashi, T. Mitsushashi, S. Hishita, H. Haneda, *J. Colloid and Interface Sci.*, **289** 472 (2005).
- 7) D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, *Catal. Today*, **95** 895 (2004).
- 8) D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, *Res. Chem. Intermed.*, **31** 331 (2005).
- 9) D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Mater. Sci. Eng.*, **B117** 67 (2005).
- 10) D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N. K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.*, **126** 69 (2005).
- 11) D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, 401 579 (2005).
- 12) D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.*, **17** 2588 (2005).
- 13) D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Mater.*, **17** 2596 (2005).
- 14) D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiaznyy, H. Haneda, *J. Solid State Chem.*, **178** 3287 (2005).
- 15) D. Li, H. Haneda, *The Japan Journal*, **2** 27 (2005).
- 16) D. Li, H. Haneda, *The Monthly Journal of Global Environment (Japanese)* **2** 98 (2006).

第5章 関連物質の合成ならびに物性

5.1 コンビナトリアルイオン注入装置の開発

5.1.1 序論

イオン注入法は注入量や注入深さが電氣的に制御できるため、正確なドーピングが可能な優れた方法である。シリコン分野ではこの特徴を生かしてドーピングによる電気特性等の制御が可能となるため、イオン注入法は製造プロセスのキーテクノロジーとなっている。一方、材料の研究開発段階における特性探索では濃度の最適化作業における再現性の問題がある。また、この作業は膨大な時間と労力を消耗する作業である。最近、材料開発における最適条件を決定する能率的な方法として、コンビナトリアル手法が注目されている¹⁾。この手法では短時間で多種類の試料ができる。この思想に立ち、イオン注入法の制御性と再現性の高さを応用すれば、材料研究を加速させることが可能となる。そこで、コンビナトリアル手法が可能なイオン注入装置（コンビナトリアルイオン注入装置）があれば、パワフルな実験装置となる。イオン注入手法において同一サンプル上に注入量変化を作る唯一の方法は、サンプルを部分的にマスクする方法である。このようなアプローチでは、マスクからの汚染、イオンビームの回り込み等の問題がある。本研究では、能率的に連続的な注入量変化を実現する装置開発を目指し、さらに、実証実験を行い性能評価を行うことを目的とした。

5.1.2 装置開発

コンビナトリアルイオン注入装置開発は、小電流型イオン注入装置²⁾のビーム走査系を改造することで実施した。イオン注入は、イオンビームを水平方向・垂直方向2方向で三角波電圧走査を行うことで、サンプルに均一にイオン注入が行える仕様となっている。このシステムをベースに、走査系を改造し任意波形のビーム走査を行えるようにした。走査系は大角度イオン注

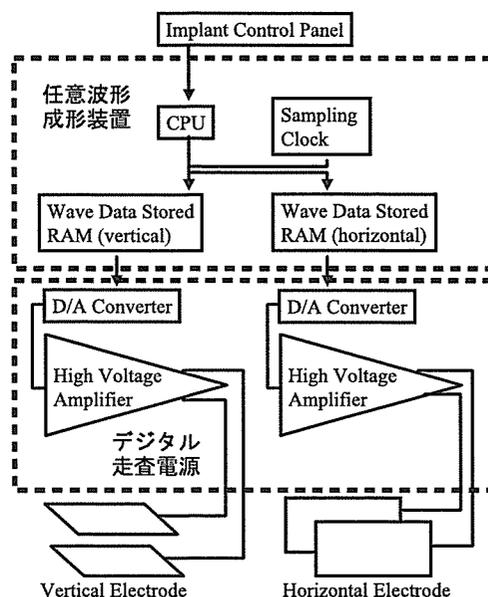


Fig. 1: Digital scanning system.

入のために用いられているデジタル走査系³⁾を導入した。このデジタル走査系は任意波形整形装置とデジタル走査電源から構成されている。構成を図1に示す。任意波形整形装置では、所望の走査波形を作ることができ、デジタル走査電源では作られた波形が走査電極印加のための高電圧に変換される。開発した装置の実証のため、次に示すように、水平方向走査に指数関数波形を用い実験を行った。

5.1.3 電気特性に関する検証実験

図2に示すように15mm×30mmのn型(100)シリコンチップにボロンをイオン注入した。指数関数による水平方向走査を30mmの辺に沿って、また、一次関数による垂直方向走査を15mmの辺に沿って行った。ボロン注入量はサンプル中央で $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ になるようにした。イオン注入エネルギーは30keVとした。各測定の詳細は図2に示す。イオン注入後、2次イオン質量分析法(SIMS)によるボロン濃度の深さ方向分析を図

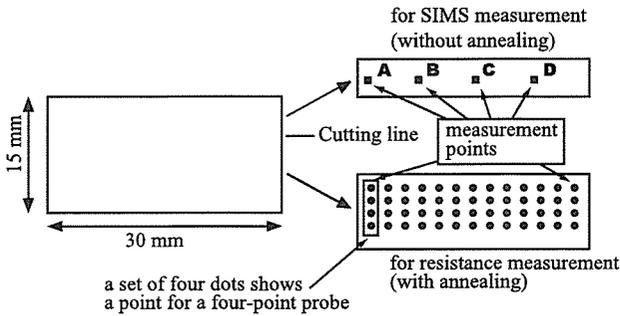


Fig. 2: Measurement points of SIMS and sheet resistance.

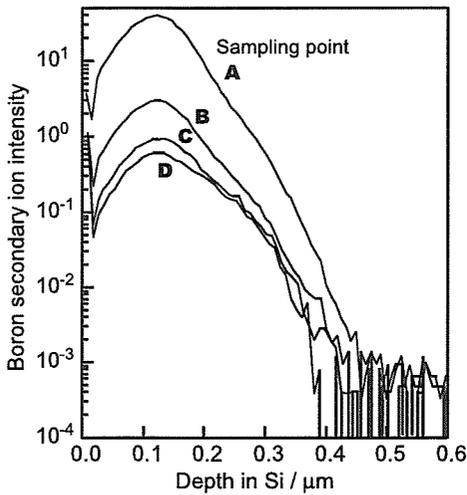


Fig. 3: Boron profiles measured using SIMS.

2のA-Dに示した4点に対して行った。また、このサンプルに対して、イオン注入後、窒素雰囲気において900℃で10分の熱処理を行い、探針ピッチ0.1mmの4探針プローブでシート抵抗を求めた。図3はA-Dの4点の深さ方向ボロン濃度の測定結果で、この図から明らかなように、走査方向にたいして最大50倍以上の注入量差が得られている。サンプルの水平方向に沿ったシート抵抗測定(1mmステップ、印加電流0.1mA)の結果から、文献値⁴⁾を用いてボロンドースに換算した値を、サンプル位置に関してプロットした(図4)。図には、SIMS分布を積分して得たボロン注入量もプロットした。両者の結果の一致は良い。このことはデータの妥当性を示している。ただ、この結果はイオ

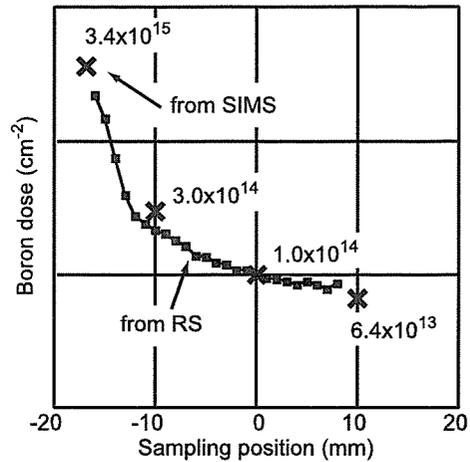


Fig. 4: Implanted boron dose against the horizontal position of the sample: solid line indicates the data calculated from the measured sheet resistance (R_s) and the plotted data are obtained by integrating the SIMS profiles.

ンビームの走査速度を変えることによって注入量差を得ることができたことを示したに過ぎないので、今後は、ビーム走査速度と得られる注入量差について更に解析する必要がある。

5.1.4 発光特性に関する検証実験

本装置は、CVD法でシリコン上に作成した酸化亜鉛薄膜を基板として使用し、可視領域での発光特性に関する一連の研究で威力を発揮している^{5),6)}。一連の研究は酸化亜鉛薄膜基板にマスクシステムとコンビナトリアルイオン注入装置を組み合わせ、2桁に及ぶドース量変化を付けることによって実施された。このようにして試料中に多様なドース量変調を加えた試料から、目的の特性にあったドース量(濃度)をピックアップすることで、材料探索を実施した。以下に、本装置の応用研究として、CVD法で合成した酸化亜鉛薄膜へのアルゴン注入と熱処理後の発光特性に関する研究を例示する⁵⁾。本研究はコンビナトリアルイオン注入装置を応用した酸化亜鉛の可視光領域での発光特性に関する典型的な研究例である。

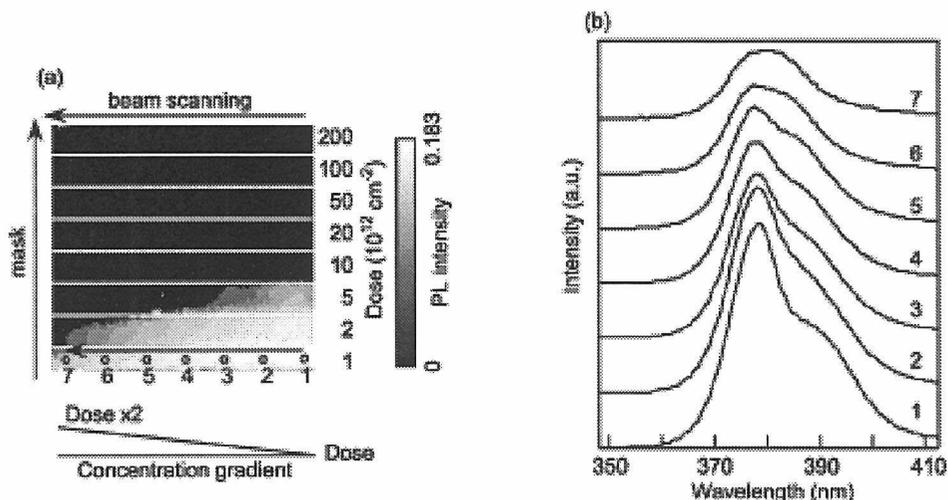


Fig. 5: Band-edge intensity map (a) and spectra (b) from ZnO thin film implanted with Ar.

実証研究は酸化亜鉛薄膜基板 ($10 \times 10 \text{mm}^2$) にアルゴンイオンを 80keV のエネルギーで 1×10^{12} – $4 \times 10^{14} \text{ions/cm}^2$ のドース範囲でイオン注入する。アルゴン注入後の酸化亜鉛バンド端発光の強度マップとそのスペクトルを図5に示す。発光測定ではレーザーに He-Cd (325nm) を使用した。アルゴンのドース量の増加に従いバンド端発光強度は単調に減少している。この結果は、イオン注入により酸化亜鉛に非発光欠陥が導入された結果である。

これまでの研究から、大量の非発光欠陥が導入された酸化亜鉛薄膜は、可視領域に光吸収があるためイオン注入後、酸化亜鉛試料は着色する。注入薄膜を熱処理することで、光吸収は無くなり、そして可視領域での発光が見られるようになることが一般的な結果である⁷⁾。熱処理に伴う薄膜への不純物汚染は、薄膜合成に使用したシリコン (粒界) とリチウム (バルク) であり、薄膜の合成直後に見られた水素は注入と熱処理で消失する。この試料を赤外線集光炉を使用し、 800°C で90分間、空気中で熱処理する。薄膜合成基板としてシリコンを用いているため赤外線の吸収が吸収され酸化亜鉛薄膜の温度制御は良好である。熱処理後の可視領域での発光の強度マップと各点での発光スペクトルを図6に示す。発光強度マップで最強強度位置の存在が確認できる。そして、発光スペクトルの最強強度

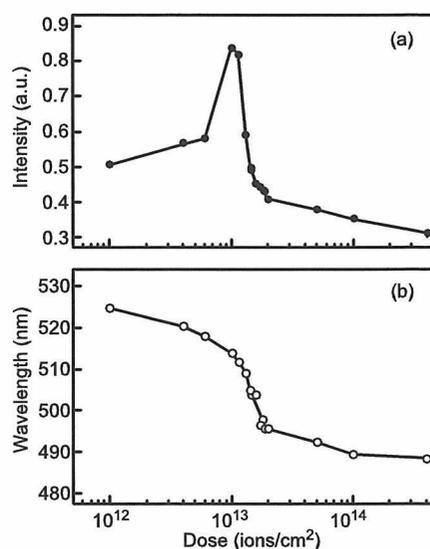


Fig. 7: Intensity (a) and position (b) of the emission peak in spectra as a function of Ar dose.

はドース量の増加に従い、短波長側から長波長側に連続的に変化する。図7は各スペクトルの強度と波長をドースに対してプロットした図である。これから、発光波長はドース量の増加に従い、単調に超波長側にシフトする。発光強度は $1 \times 10^{13} \text{ions/cm}^2$ の時、最大となり、そして小さくなる。この図のようなプロットを作

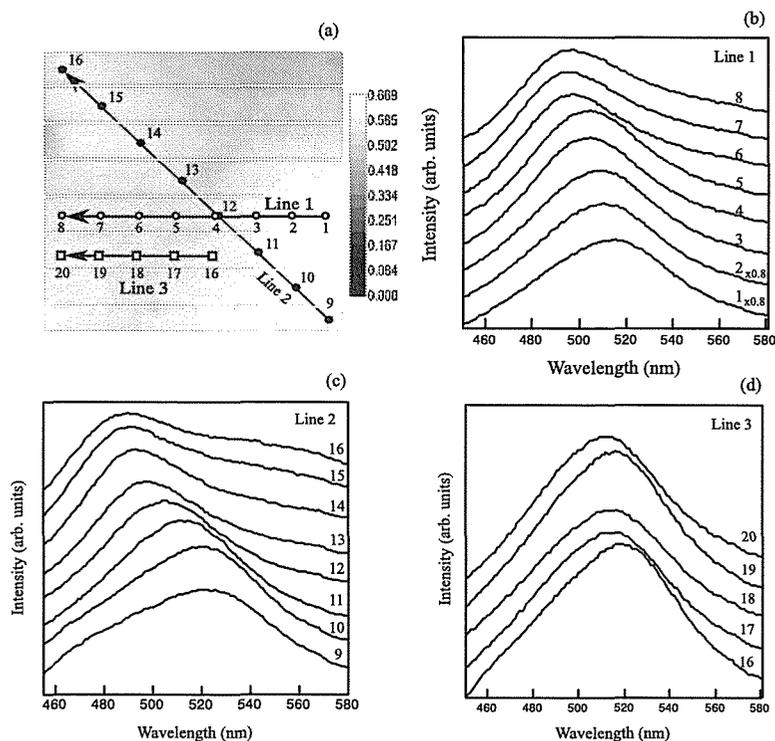


Fig. 6: Intensity map and spectra obtained from Ar-implanted ZnO thin film after annealing: (a) intensity map centered at 515nm, (b-d) spectra obtained at the numbered points along the lines 1-3, respectively, in (a).

成することで、最適値をピックアップできることは勿論のこと、以降の実験指針に対して有効な情報となる。

5.2 ジルコン酸カルシウムの合成

5.2.1 はじめに

積層セラミックスコンデンサ (MLCC)⁸⁾ に代表される電子部品に供されるペロブスカイト型酸化物系セラミックスでは、単なる元素置換による結晶自身の特性制御にとどまらず、複雑な多相構造・焼結体組織制御を伴った特性制御が施される。例えば、チタン酸バリウム (BaTiO_3) を基本とした MLCC では、高い静電容量を有し、かつ静電容量の温度変化が小さく、さらにその素子寿命が長いという複数の特性を同時に満足することが求められる。加えて、安価な内部電極を

利用する際に必要な、低温での還元焼成プロセスに耐える酸化物セラミックスが求められる¹⁰⁻¹³⁾。実際、MLCC 素子の素子寿命を向上させるために添加物が添加され¹⁴⁾、更に、耐還元性や温度特性の調整という視点からも、各種の添加物が加えられる。こうした複雑な化学組成に対応して、MLCC 内のセラミックス粒子もまた複雑な内部構造を持つようになる。

先に挙げた MLCC のみならず、低温で金属やセラミックスが共存した素子を焼き固めるプロセス (Low Temperature Co-firing: LTC) 技術すべてにおいて¹⁵⁾、非平衡性が関与するので、反応速度の制御が、極めて重要である。反応速度の制御において重要な要因として、原料粉体の表面活性・反応性、粒子形状、粒子サイズ、粉体の分散性等があげられる¹⁶⁾。本研究では、ペロブスカイト型複合酸化物の一つであるジルコン酸カルシウム (CaZrO_3) を取り上げ、その粉体合成時に

における原料粉体の粒度・反応性の効果を検討した。

ここで研究対象とした CaZrO_3 は、B サイトを Zr が占有する典型的なペロブスカイト型複合酸化物である。その誘電率は比較的高く ($\epsilon_r=30$)、また、高周波における誘電損失が小さく、さらに、誘電率の温度定数が比較的小さい ($\tau_f=-20\text{ppm}/^\circ\text{C}$) ことから¹⁷⁾、高周波帯域応用の研究もなされている。また、LTC と関連し、 BaTiO_3 と CaZrO_3 との固溶体も興味深い材料である。B サイトを Ti が占有する Ti 系ペロブスカイト酸化物に CaZrO_3 を添加する場合、両者の反応性は、LTC セラミックス微細構造をコントロールするための重要な要因になる。

以上より、この研究では、第1段階として、分散性と反応性に優れた CaZrO_3 の作製条件を検討した。特に、Ca 源に着目し、出発原料として用いる炭酸カルシウム (CaCO_3) の粒子特性と合成される CaZrO_3 の特性の関係について検討した。第2段階として、紛体特性の異なる CaZrO_3 と BaTiO_3 を原料にして、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 固溶体 (BCTZ と略す) からなる焼結体を合成し、その焼結特性と電気特性を調査した。

5.2.2 実験方法

CaZrO_3 粉末は CaCO_3 と酸化ジルコニウム (ZrO_2) を混合して、焼成し合成した。ここでは、出発原料の粒子性と反応生成物の関係を調べるため、粉体特性の異なる2種類の CaCO_3 原料を用いた。一方は超微粒子炭酸カルシウム (平均粒径=50nm)、他方は通常の炭酸カルシウム (平均粒径=200nm) で、何れも、純度99.9%のものを使用した。 ZrO_2 原料は、純度が99.9%、平均粒径が30nmのものを使用した。それらを、Ca:Zr=1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルにより24時間湿式混合した。ミルで混合したスラリーは、ろ過し、乾燥した後、空气中で700~1000 $^\circ\text{C}$ で焼成した。また、BCTZの合成に使用する BaTiO_3 粉末は、比較的微細な粒子が得られる水熱合成により作製した。出発原料には、四塩化チタン (TiCl_4 ; 99%) と水酸化バリウム 8水和物 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 99%) を使用した。 TiCl_4 水溶液にアンモニア水を滴下し、水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) を沈殿させ、これをろ過した後に、洗

浄した。得られた $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及び適量の純水をオートクレーブに投入し、180 $^\circ\text{C}$ 、12時間の水熱合成により BaTiO_3 粉末を得た。以上の方法で得られた CaZrO_3 粉末と BaTiO_3 粉末について、粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、BET 法による比表面積測定にて評価した。BCTZ セラミックスは、これらの CaZrO_3 と BaTiO_3 の粉体を固相反応させて合成した。BCTZ の組成を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ と示したときに、 $x=0.05, 0.15, 0.25$ となる様に、 BaTiO_3 と CaZrO_3 の配合比を決定した。秤量後、 BaTiO_3 と CaZrO_3 をボールミルに投入し、エタノールを分散媒として12時間湿式混合した。混合スラリーをろ過、乾燥して得られた混合粉末を1軸加圧によって錠剤状に成型した。さらに、冷間等方加圧 (CIP) 法によってこの成型体に200MPaの圧力を加えて圧縮し、ペレットを得た。得られたペレットを空气中で700~1500 $^\circ\text{C}$ にて5時間焼成し、 BaTiO_3 と CaZrO_3 の固相反応を促し、BCTZ を合成した。得られた BCTZ 焼結体の微構造は SEM により観察し、また、固相反応の進行と反応後の生成相については XRD により評価した。さらに、焼結体密度はアルキメデス法により測定した。また、BCTZ 焼結体の電気特性は、ベクトルインピーダンスアナライザ (HP4192A) を利用した静電容量測定によって評価した。電気特性の評価にあたっては、円盤状の焼結体ペレットの両端面に電極を形成し、これに振幅10mVの交流信号を印加して測定した。測定周波数は、1kHz から1MHzの範囲とした。

5.2.3 実験結果及び考察

粒径200nm および、50nm の CaCO_3 を出発原料として CaZrO_3 の合成を行った結果、両原料の粒径の違いは、仮焼時の反応性の違いとなって現れた。粒径50nmの超微粉 CaCO_3 を出発原料として用いた場合には、図8に示した XRD パターンから見られるように、700 $^\circ\text{C}$ での焼成で単相の CaZrO_3 粉末が得られることがわかった。これに対し、粒径200nmの CaCO_3 を出発原料として用いた場合には、700 $^\circ\text{C}$ では単相化せず、900 $^\circ\text{C}$ にて単相化した CaZrO_3 が得られた。すなわち、超微粉原料を利用することにより、単相の CaZrO_3 粉

Table 1: Characteristics of CaZrO₃ powder after calcination

Source CaCO ₃ (grain size)	Ordinary (200nm)	Ultra-fine (50nm)
Calcination temp. / °C	900	700
Grain size (by SEM) / nm	200	80
Surface area (by BET) / g·m ⁻²	7	25
Grain size (by BET) / nm	185	52
Crystallite size (by XRD) / nm	104	59

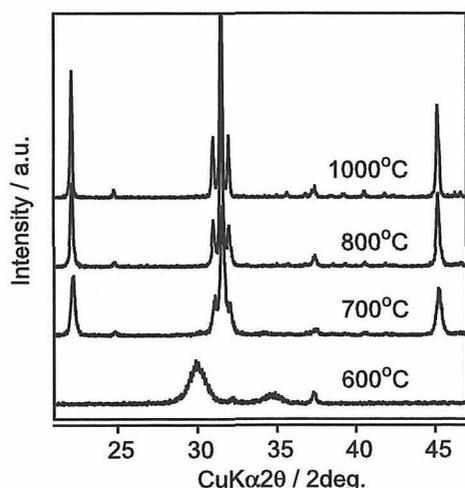


Fig. 8: XRD pattern of the calcined powder made of ZrO₂ and CaCO₃ powder. Here, the grain size of the original CaCO₃ powder was 50nm.

末を得るための仮焼温度を低下させることが示された。

図9には、通常のCaCO₃（粒径：200nm）を出発原料として900℃での仮焼で得られたCaZrO₃粉末と、超微粉CaCO₃（粒径：50nm）を出発原料として700℃での仮焼で得られたCaZrO₃粉末のSEM像を比較して示した。この図から明らかなように、超微粉CaCO₃を出発原料として合成されたCaZrO₃（図9(a)）は、通常のCaCO₃粉体を原料としたCaZrO₃（図9(b)）に比べて、微細な粒子からなっていることがわかる。超微粉原料を用いた試料では、文字通り原料粉体の粒径が小さいこと、また、仮焼温度が低く粒成長が抑えられたことから、粒径の小さな単一相の仮焼物が得られたと考えられる。通常のCaCO₃を原料とした場合、単

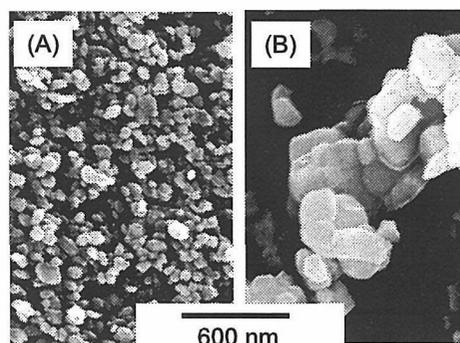


Fig. 9: SEM image of CaZrO₃ powder prepared using CaCO₃ source powder of 50nm (left) and 200nm (right) in grain size.

相化に必要な900℃での仮焼の後に、粒間に焼結初期課程の進行を示唆するネックの形成が確認され、凝集体及び粗大粒子が形成されつつある様子を見ることができる。

表1に、超微粉CaCO₃を出発原料として700℃の仮焼で得られた試料と、通常のCaCO₃粉体を原料として900℃の仮焼で得られた試料の粉体特性を比較して示した。先のSEM像から得られた粒子径、BET比表面積から得られた粒子径、XRDパターンから得られた結晶子径の何れに関しても、超微粉CaCO₃を出発原料とした試料の方が小さな粒径となっている。また、BET比表面積および、XRDから求められた粒子径との関係においては、量サンプルとも、XRDによる結晶子径とBET比表面積からの結晶子径が、ほぼ一致している。超微粒子原料を選択することで、仮焼温度を低減することができ、焼成後も超微細な粉末が得られることが確認できた。

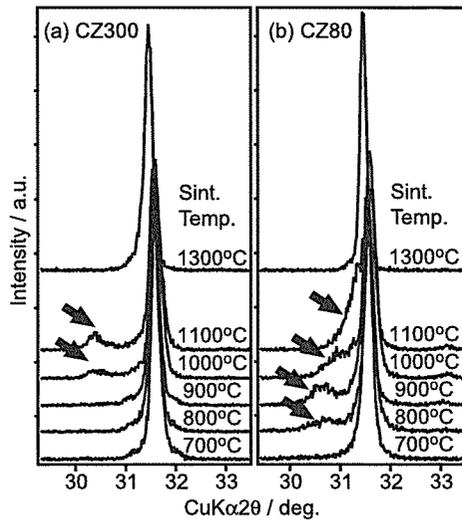
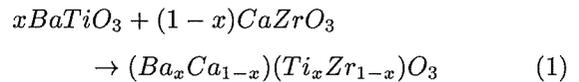


Fig. 10: XRD pattern of BCTZ after sintering at various temperatures using (a) CZ200 and (b) CZ80.

実験結果の詳細は省くが、水熱合成によって得られた $BaTiO_3$ 粉末は、XRD 測定により、 $BaTiO_3$ の単一相であることが確認され、その粒子径は約 150nm であった。今後、表 1 に示した SEM 径 80nm と 200nm の $CaZrO_3$ 粉末を、それぞれ CZ80 と CZ200 とする。また、水熱合成で得られた粒子径 150nm の $BaTiO_3$ を BT と呼称する。図 10 に CZ200 あるいは CZ80 と、BT を混合した粉末を焼成して得られた焼結体ペレットの XRD 測定結果を示す。すべての焼結体試料において、主相はペロブスカイト構造であると同定された。しかし、図 10 に示すように、800~1200 °C で焼成した試料において、ペロブスカイト構造を持つ化合物以外の結晶相の生成が認められた。CZ80 と BT の混合粉の焼成試料では、図 10 の矢印に示すように、焼成温度 800~1200 °C とした際に、ペロブスカイト相以外の相が現れ、1300 °C で焼成した際には、この共存相は見られなかった。一方、CZ200 と BT との混合粉を焼結した試料では、焼成温度 1000~1200 °C の範囲で共存相の生成が認められた。この共存相の化学組成や結晶構造は、現時点では不明である。しかし、XRD プロファイルを見るかぎり、CZ80 と BT の混合粉を焼成した試料で認められた共存相は、CZ200 と BT の混合粉を焼成して得た試料中の共存相とは、異なった回折

角にピークをもつことから、それぞれ別の結晶相であると推定される。さらに詳しく見ると、共存相は、原料だけではなく、焼成温度にも依存しているようである。この原因としては、BT と CZ80 あるいは CZ200 との間の固相反応の様子が、異なるためと考えられる。特に、CZ80 を原料とした試料で、比較的低温から異相の析出が認められた。このことは、CZ80 が微粉であることから、高い表面活性と反応性を有し、より低温から反応が開始されたためであると推察される。

本来、式 (1) が BT と CZ80、あるいは、BT と CZ200 を混合して焼成した際に期待される反応である。



しかし、比較的低温での反応では、共存相の析出が見られ、CZ80 と BT あるいは、CZ200 と BT との間の固相反応は、単に相互拡散して固溶体が形成されるものではなく、中間生成物の生成過程を伴うものと推察される。例えば、次の式 (2) の様な反応が過渡的に起こる可能性が考えられる。



実際、 $BaTiO_3$ 結晶中に形成される Ruddlesden-Popper 型の積層不整のように、 Ba_2TiO_4 に相当する構造が積層不整としてペロブスカイト系酸化物結晶に報告されている¹⁸⁾。今回の試料において、XRD の範囲では、こうした長周期構造の存在は確認されていない。しかし、ペロブスカイト型構造以外に共存相が見られ、 $A_{1+x}BO_{3+x}$ という平均組成を持った同種積層不整のあるペロブスカイト構造が、BCTZ 固溶体形成の過程で過渡的に形成されている可能性が高い。CZ80 と CZ200 の何れの原料を用いても、1300 °C 以上の高温で反応させると、その反応はマクロに見て式 (1) で示されるものとなっている。比較的高い温度の場合には、固相拡散、表面反応が活性化され、平衡状態が実現しやすいためであると考えられる。

図 10 に示す XRD パターンを測定したのと同じ試料の焼結体微細構造を図 11 に示す。1200 °C、1300 °C で焼結した試料において、CZ80+BT 焼結体の微細構造は CZ200+BT 焼結体とは明らかに違っている。こ

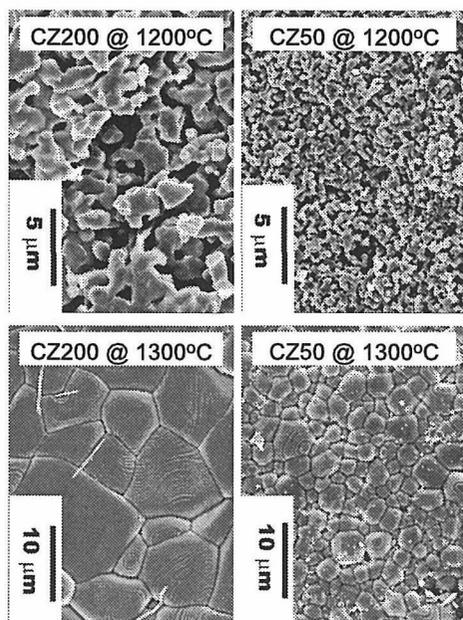


Fig. 11: SEM photograph of BCTZ ceramics prepared using CZ80 or CZ200 for CZ source.

の違いは CZ200 に比べて、CZ80 がより微粒であることに起因すると思われる。ただし CZ80 を出発原料とした場合でも、1400 °C 以上の高温で焼成した場合には、CZ200 を出発原料として焼成した場合と同様の粒成長が確認された。

図 12 に焼結後の試料の密度の測定結果を示す。この図から明らかなように、CZ80 を出発原料として用いた場合には 1250 °C で顕著な緻密化が開始されているのに対して、CZ200 を用いた場合には 1300 °C から緻密化が始まっている。先の XRD のデータと比較すると、CZ80 を原料とした試料において、顕著な緻密化が始まる焼成温度と共存相が見られなくなる温度とが一致している。このことは、共存相の生成が緻密化を阻害している可能性を示唆している。低温焼成の際、CZ80 と CZ200 を原料とした場合に、それぞれ異なった反応が見られたが、共存相の析出が起こらない高温で焼成した際には、粒度の小さな CZ80 を原料とした場合、固相反応が加速され、CZ200 を原料にした場合に比べて比較的低温で単相化が起こるために、50 °C 程低い焼成温度から緻密化が生じたものと考えられる。

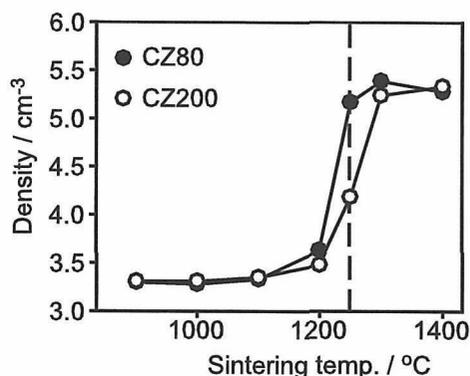


Fig. 12: Density of BCTZ ceramics prepared using CZ80 or CZ200 for CaZrO₃ source.

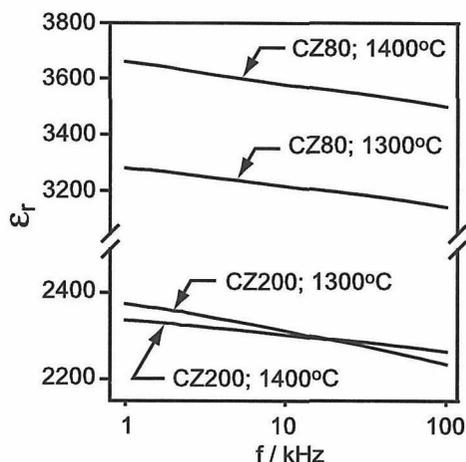


Fig. 13: Frequency dispersion of dielectric constant of BCTZ ceramics prepared using CZ80 or CZ200 as precursor. Measurements were carried out at 25 °C.

図 13 は、1400 °C および、1300 °C で焼成した試料 (BaTiO₃ : CaZrO₃=85 : 15) の 25 °C における誘電率の周波数依存性を示している。CZ80 を出発原料として得られた BCTZ は、CZ200 を出発原料として得られた BCTZ に比べて、大きな誘電率を示した。また、CZ80 を出発原料として得られた BCTZ 焼結体の誘電率は、顕著な焼成温度依存性が認められた。

先に図 10 に示したように、1400 °C で焼成した後、XRD パターンは、CZ80、CZ200 の何れを出発原料にしても、共存相の形成は認められず、同じ格子定数

を持つペロブスカイト型固溶体となっていることを示唆する結果となった。また、図 11 の SEM 像を見ると、1300 °C 以上の温度で焼成した試料では、CZ80 と CZ200 の出発原料の違いによる焼結体組織の顕著な違いは認められなかった。しかし、図 13 の結果から明らかのように、CZ80 と CZ200 を出発組成とした BCTZ の誘電率は異なっている。このことは、BCTZ を合成する際に用いた BaTiO₃ および、CaZrO₃ 粉末の性状が、焼成の後に得られた BCTZ 焼結体の電気的な性質に影響を及ぼす可能性を示唆している。この原因として、現時点でもっとも有力なものは、SEM 観察や XRD 測定では検出できない微細構造の存在である。図 10 の XRD 測定の結果から明らかな様に、CZ80 と CZ200 とでは、BT との固相反応の進行において差異が見られ、BaTiO₃ 成分と CaZrO₃ 成分の反応は、単純に式 1 では記述できない。1400 °C での焼成においても、式 (2) の様な反応が BCTZ 形成の初期過程として起り、単純なペロブスカイト構造ではない準安定構造が、積層不整などの形で取り残されている可能性がある。また、出発原料の反応性に依って粒界析出物に変化し、これが粒内欠陥構造の変化をもたらし、結果として誘電体特性を変化させた可能性もある。

5.2.4 まとめ

CaCO₃ と ZrO₂ の固相反応による CaZrO₃ 粉末の合成を行った結果、超微粉 CaCO₃ を出発原料として用いることで、仮焼温度の低温化が実現した。この低温仮焼により、微細な CaZrO₃ 粉末の合成が可能となった。得られた超微粒子の CaZrO₃ 粉末と粗大粒子の CaZrO₃ 粉末とを原料として BCTZ 焼結体を合成した結果、得られた焼結体の構造、構成相、誘電体特性に関して、出発原料の粒度の差異による違いが観測された。これらの差異は、粉体の反応性に起因する反応速度の違いによって生じたと推定された。特に、誘電特性については、マクロに見て BCTZ 固溶体が形成された平均組成が同一の試料であっても、異なった値を示した。このことから、焼成過程で現れる準安定な状態の履歴が最終的に得られる焼結体の構造・物性に影響することが示唆された。

5.3 ペロブスカイト薄膜の合成と物性

5.3.1 はじめに

チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に代表されるペロブスカイト構造を有する圧電材料は通信用フィルターやマイクロプロセッサのクロックジェネレーター用の発信子、インクジェットプリンタヘッド用アクチュエータ、液晶ディスプレイのバックライトインバータ用トランス、また自動車のナビゲーション用ジャイロや衝撃センサ、測距用超音波センサ、エンジン用ノッキングセンサ等に広く用いられており、高度情報化社会においてますますその重要度を増してきている¹⁹⁾。

マイクロ-エレクトロ-メカニカル-システム (MEMS) の分野においても圧電材料は期待されている。管などの微小な空間を移動する機械、または多くの自由度を持つシステムを構築する場合、センサ機能を持つ微小で強力なアクチュエータの製作が必要である。初めは、このようなデバイスは静電力によって駆動するものが主で、半導体集積回路製造技術によってセンサやアクチュエータを製作していた。しかし静電力のアクチュエータは、駆動時の大きなエネルギー損失、製作に高精度の加工技術を要すること、駆動時の制御が困難であること、などの欠点があることも否めない。これに対し、圧電性を持つ材料で製作されたセンサやアクチュエータは材料自体にアクチュエータ機能とセンサ機能を同時に備えているため、静電原理で駆動するセンサやアクチュエータの欠点を克服することができると考えられる。その応用例としては、マイクロミラー素子、メンブレンタイプのマイクロポンプ、原子間顕微鏡 (AFM) のカンチレバー等がある。このようなデバイスに应用される可能性のある有力な候補は、優れた圧電性を示す圧電セラミックス材料であり、その薄膜の製作はマイクロマシンにおける重要なテーマである。

一方、圧電性を有する薄膜材料は周波数制御・選択ならびに信号処理のための弾性波デバイスとして開発され、電子・情報通信システムの高度化に大きな役割を果たしてきた。しかし、高度情報化社会に向けて、

弾性波デバイスの超高周波化，高度集積化，高機能化の実現，ならびに新しい弾性波機能デバイスの開拓が大きな課題となっている．その解決のために，高品質圧電薄膜の形成が必要である．さらに，弾性波動の線形・非線形伝搬特性を解明し，弾性波と光波や半導体中キャリアとの相互作用を用いた新機能デバイスの開拓などが求められており，この点でも圧電体薄膜の研究は重要である．

本研究グループが主に扱うウルツァイト化合物も圧電性を有し弾性波フィルター等に応用されている．今後 MEMS や弾性波デバイスに応用するためには，より優れた特性を持つペロブスカイト型圧電材料の薄膜プロセス最適化や，基板による物性への影響など薄膜特有のバルクとは異なる物性の理解がよりいっそう要求されてくる．それら要求に応える研究の一環として薄膜と基板との関係に注目して研究を行った結果を報告する．

5.3.2 下部電極が $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ and Sm) 薄膜の圧電特性に及ぼす影響

現在，MEMS 用材料として精力的に研究されている圧電材料のほとんどは，1950 年代に発見されたチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{PZT}; \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) やチタン酸鉛 ($\text{PT}; \text{PbTiO}_3$) などの鉛系ペロブスカイト型強誘電体をベースにしたものである．しかし，近年の環境保全に対する意識の高まりを受け，電子部品においても有害物を排除しようとする動きがあらわれてきた．そのため，圧電セラミックスにおいても無鉛化の要求は日増しに強まってきている．鉛系圧電セラミックスは，その製造や廃棄に際し，有害物質の拡散という負の財産を地球にもたらしているとの認識から，欧米を中心にその使用が規制の対象となりつつある²⁰⁾．こうした動きを受け，酸化ビスマス層によってペロブスカイトブロック層がはさまれる結晶構造を持つビスマス層状構造化合物は，発振子等の一部の用途に限定されてはいるものの，PZT 代替材料としての可能性を持った材料として検討され始めている．特に，このビスマス層状構造化合物が，PZT 系圧電セラミックスと比べ

て，比誘電率が小さい，誘電損失が小さい，キュリー点が高い，共振周波数の温度係数が小さい，エージング特性が良好である，機械的品質係数が高い，などの特徴を有することが明らかになってきている．そのため，高温用および高周波用の，あるいは高安定性が要求される分野の特殊な圧電セラミックスとしての応用が期待されている²¹⁾．また，優れた疲労特性を示し，100nm 程度の膜厚までバルクと同様の特性を維持できるとい特徴を有することから，不揮発性メモリ用の材料として注目され，薄膜研究が活発に行なわれている²²⁾．しかし，薄膜材料としてビスマス層状化合物の圧電特性，焦電特性を利用したデバイス応用研究はあまり報告されていない．

ビスマス層状構造化合物を薄膜化してその圧電特性を応用しようとする場合，配向制御が重要になる．圧電性能を示す圧電定数 d は現象論的に

$$d = 2Qe_0e_rP_sE \quad (3)$$

で表される．ここで Q は電歪係数， e_0 は真空の誘電率， e_r は相対誘電率， P_s は自発分極， E は電界である．この式からわかるように，高い d 値を得るためには P_s あるいは e_r を大きくすればよいことがわかる．ビスマス層状化合物は c 軸が a ， b 軸に比べて非常に大きい結晶構造を有し，そのため電気特性に非常に大きな異方性を生じることが知られている．典型的なビスマス層状化合物である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶は， c 軸方向では $P_s = \sim 4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， a 軸方向では $P_s = \sim 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という自発分極値を持つことが報告されている²³⁾．このように，一般にビスマス層状化合物は a 軸方向に大きい自発分極値を持つ．以上のことから膜厚方向に大きい自発分極を得るためには a 軸配向膜の成長が必要であり，この配向膜の作製が応用上のキーポイントであることがわかる． $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は一連のビスマス層状化合物の中では比較的大きい自発分極値を持つ物質であるため，これら化合物群なかでは大きい圧電特性を示すこと期待される．しかし，これまで，薄膜化した場合，残留分極値が小さな薄膜しか得られていなかった．近年，ペロブスカイトブロックの Bi イオンを 3 価のランタノイドイオンで置換することにより残留分極値が改善されることが明らかになり，なおかつ，低温合成

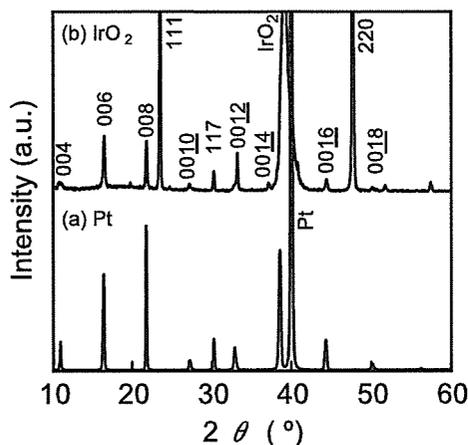


Fig. 14: XRD patterns of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films grown on (a) (111)Pt/TiO₂/SiO₂/Si and (b) (100)IrO₂/TiO₂/SiO₂/Si.

が可能であり、耐疲労特性が高いという優れた特性を有することが Park らにより報告されたことから²³⁾、不揮発性メモリ用キャパシタとして脚光をあびるようになった。しかし、下部電極として一般的に用いられる Pt 上に作製した薄膜は c 軸配向しやすく、元素置換によってその特性が改善されたとはいえ、バルクと比較すると小さな残留分極値しか示すことができなかつた。こうしたビスマス層状構造化合物の a 軸配向膜が作製できれば、約 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極値が得られるはずである。配向制御するための手段として第一に思いつくのが下地基板の選択である。我々は下部電極に (100) IrO₂ 電極を用いると、(111)/(110) に優先配向した $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Ln=La, Nd and Sm) 膜が成長することを発見した²⁵⁾。この配向は c 軸が基板表面にはほぼ平行になっており、a 軸配向に非常に近いため大きな残留分極値が期待される。図 14 に Pt および IrO₂ 下部電極上に作製した $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の XRD パターン、図 15 に P-E ヒステリシスループを示す。これらの結果から、Pt 上に作製された薄膜は c 軸配向しているのに対して IrO₂ 上に作製された薄膜は (111)/(110) 優先配向しており、Pt 上に作製された薄膜よりも大きな残留分極値を有していることがわかる。図 16 にダブルビーム・インターフェロメーターで測定された薄膜の圧電定数 d_{33f} 値の直流バイ

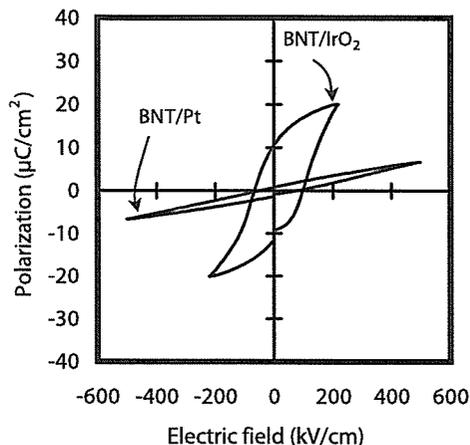


Fig. 15: P-E hysteresis loops of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films grown on (111)Pt and (100)IrO₂ electrodes.

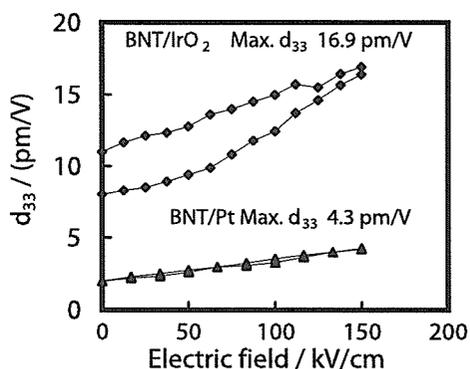


Fig. 16: Piezoelectric coefficient d_{33f} of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films grown on (111)Pt and (100)IrO₂ electrodes at different dc fields.

アス電圧依存性を示した。ヒステリシス測定の結果から予想されるように IrO₂ 上に作製した薄膜は Pt 上に作製した薄膜よりも大きい d_{33f} 値を示した。これらの結果は IrO₂ 下部電極が優れた強誘電・圧電特性を得るために有用であることを示している。IrO₂ 下部電極は a 軸配向を得るために必要であるが、デバイスへの応用のためには改善しなければならない点がある。ひとつは電極・薄膜界面に生成される反応層の抑制である。図 17 に IrO₂ と $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の界面付近の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。界面付近で電極と薄膜が反応している様子が観察され

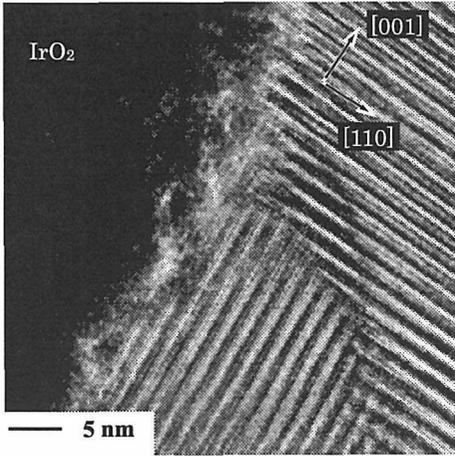


Fig. 17: Cross section high-resolution TEM image of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films grown on (100) IrO_2 electrodes.

る。図 15 で見られる IrO_2 上に作製した薄膜のヒステリシスループのシフトはこの反応層に起因するビルトイン電圧によるものと思われる。さらに、Ir の圧電体薄膜中への拡散がマイクロ・アナリシスにより確認された。図 15 において、 IrO_2 下部電極上に成長させた試料については、自発分極の飽和が確認されるまでの電界が印加されていない。これは、 IrO_2 上に作製した薄膜の絶縁破壊電圧が Pt 上に作製した薄膜と比べると低く、分極値が飽和するまで電圧をかけることができなかったことによる。Ir の圧電体薄膜中への拡散はこの低い耐電圧に寄与している可能性があり、界面での反応の抑制と Ir の拡散防止が IrO_2 下部電極を用いるための重要な改善課題である。

5.3.3 収束イオンビームにより微細加工された PZT ナノ・ロッドの圧電特性

圧電体薄膜を MEMS 等のデバイスに応用するためには、微細加工を施して所望のパターンに加工する必要がある。近年、デバイスの小型化や高密度化の要請は MENS の分野にも及び、現在ではナノ・エレクトロ・メカニカル・システム (NEMS) へと移行しつつある。こうした要請に応えるためには、パターンを縮

小化していく必要がある。しかし、パターンがより微細化していくと、その微細加工された薄膜が加工される前の薄膜と同じ特性を示すのか、という疑問が生じてくる。パターンがナノレベルにまで微細化されると、比表面積が増加し、いわゆるサイズ効果が発現してくる。さらに、薄膜の場合、膜厚が薄くなることで基板との相互作用の効果も顕著に現れてくることが予想される。また作製プロセスの過程でパターンがダメージを受け、そのダメージが特性に与える影響も大きいであろうことが予想される。ナノレベルで加工された圧電薄膜をデバイスで利用するためには、微細加工されたパターンの特性を評価して、その特性の起源を推察することが非常に重要となってくる。圧電体薄膜を面内サイズ数百 nm から数十 nm のパターンに加工して、それらの圧電特性を評価した報告はこれまでにいくつかある²⁶⁾。

我々は厚さ $2\mu\text{m}$ の PZT 薄膜を収束イオンビーム (FIB) を用いて面内サイズが $400\text{nm}\times 400\text{nm}$ のロッドに加工し、それらロッドの圧電特性を圧電応答顕微鏡 (PFM) で評価した。図 18 に作成したロッドの走査電子顕微鏡 (SEM) 写真と PFM 測定結果を示す。PFM 測定結果から明らかのように 400nm サイズのロッドは、周辺の加工されていない部分と比べて非常に大きな圧電応答を示している。これは圧電薄膜の面内サイズが数百 nm サイズのレベルまで縮小されると通常の薄膜よりも大きな圧電性を示すようになることを示唆している。この大きな圧電応答の起因については次のような理由が考えられる。一般に、薄膜の d_{33f} 値は基板に拘束される効果を考慮して次のような計算式で求められる。

$$d_{33f} = d_{33} - \frac{2s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} d_{31} \quad (4)$$

ここで d_{33} と d_{31} はバルクの圧電定数、 s_{11}^E 、 s_{12}^E 、 s_{13}^E は電界 $E=0$ でのバルクのコンプライアンスを表す。この式から薄膜の圧電定数 d_{33f} はバルクの値よりも小さくなることがわかる。しかし、今回我々が作製したロッドは基板との界面の面積と比較して振動方向の長さが大きく、拘束される面積が表面積全体と比較して小さくなっていた。基板との界面以外は自由表面であり、その結果として基板の拘束による効果が減

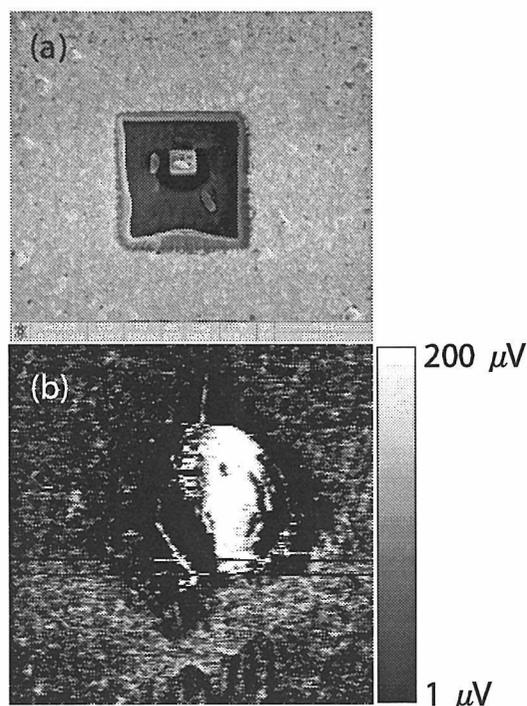


Fig. 18: (a) SEM image and (b) PFM image (amplitude) of the PZT capacitor with a lateral size of 400nm.

少して大きな圧電応答が得られた可能性がある。また、Nagarajanらは強誘電体薄膜の面内サイズが縮小してくると90°ドメインのスイッチングが大きな圧電応答に寄与することを報告しており、それと同様の効果が今回作製したロッドにも現れた可能性がある²⁷⁾。Buhlmannらは自己組織化により作製したPZTロッドは面内サイズが小さいほどより大きな圧電応答を示すことを報告している²⁸⁾。本研究でも同様に、より小さな面内サイズがより大きな圧電応答を示しておりBuhlmannらの結果と一致する。自己組織化により作製されたPZTロッドの膜厚は100nm程度で面内サイズ/膜厚のアスペクト比は1以上である。我々の作成したロッドのアスペクト比は1以下であり、より自由な表面積の割合が大きい。このアスペクト比はどのように圧電応答に影響するのか、また、さらにアスペクト比を小さくしていった場合どうなるのか、といった点が今後の研究課題である。

5.3.4 おわりに

この節で述べてきたように圧電材料を薄膜化した場合、その下地基板や薄膜の形状がその圧電特性に与える影響は非常に大きい。デバイス応用のためには高品質な圧電薄膜の作製プロセスの開発とともに基板電極の開発や形状・サイズが特性に及ぼす影響の調査などが今後も重要であると考えられる。

5.4 チタン酸バリウムの物性と欠陥構造

現在、「新三種の神器」ともいわれるDVDレコーダー、薄型テレビ、デジタルカメラなどのデジタル家電が新機軸となって、電源回路やデジタル回路の増加に結びつきコンデンサ市場の拡大に拍車をかけている。なかでも小型で周波数特性に優れ高容量化が進む積層セラミックコンデンサ(MLCC)は、その適用範囲が広がると期待され、今後も技術革新が続くものと予想される。次世代MLCCの誘電体と電極材には超微粒化・高分散成膜性が要求され、高次元制御技術の確立が課題となる。その制御技術の一つに、結晶粒内や粒界で起こるイオン拡散の制御が挙げられる。MLCCは低コスト化の要求のため、内部電極として用いる材料を、高価なPd系電極からNi電極にシフトした。Ni電極を使用する場合、電極の酸化を抑制するためMLCCの焼成工程は低酸素分圧下で行われる必要がある。従来のチタン酸バリウム基化合物では焼成時の還元が原因となり、寿命特性に問題が生じた。この問題を解決する為の有効な手段としてチタン酸バリウム基誘電体への希土類元素の添加が見出され、現在では希土類化合物を添加した誘電体がほとんどのMLCCに用いられている。しかし、この希土類元素の添加が、チタン酸バリウム中の欠陥構造に与える影響は、必ずしも明らかになっていない。そこで、本研究では、この希土類元素添加効果の本質について、チタン酸バリウム中の固相拡散を評価することによって検討した。

実験は次の手順で行った。(BaR_x)(Ti_{1+x})O₃組成を有する希土類添加チタン酸バリウム焼結体は固相法により合成した。添加する希土類元素RはLaとHoと

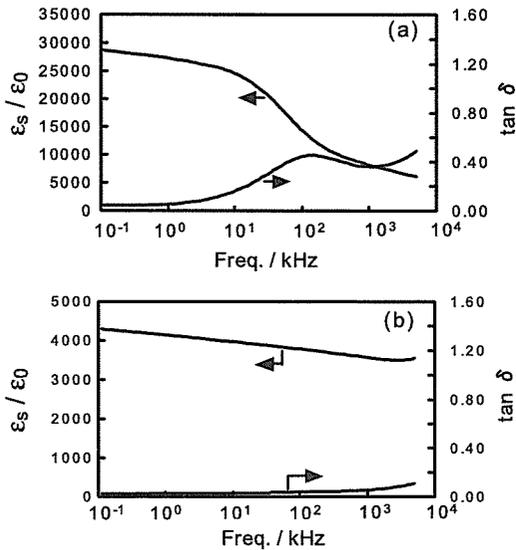


Fig. 19: Dielectric constants ϵ_s and dielectric losses $\tan\delta$ of La- and Ho-doped BaTiO_3 ; (a) La-doped BaTiO_3 , (b) Ho-doped BaTiO_3 .

し、原料はそれぞれの酸化物を用いた。混合粉末をペレット状に成型し、最高保持温度 $1360\text{ }^\circ\text{C}$ (昇・降温速度 $100\text{ }^\circ\text{C/hr}$)、1hr 大気中で焼成を行った。得られた焼結体について電気特性および欠陥構造の評価を行った。電気特性評価にはインピーダンスアナライザー (HP4192A) を用いて誘電率 ϵ_s および $\tan\delta$ の周波数依存性を測定した。欠陥構造は次のような酸素拡散測定から評価した。焼結体表面を鏡面研磨し、拡散のトレーサーとなる酸素の同位体 ^{18}O をエンリッチした酸素雰囲気中で $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ において熱処理し、試料中に酸素同位体を拡散させた。こうして、同位体トレーサーを導入した資料中のトレーサー濃度の深さ方向分布を質量二次イオン分析計 (SIMS IMS-4f, Cameca) を用いて評価し、得られた酸素イオンの拡散プロファイルから体積拡散係数を算出した^{29),30)}。図 19 に La および Ho イオンを $x=0.02$ (2mol%) 添加した BaTiO_3 の誘電率 ϵ_s と $\tan\delta$ の周波数依存性 ($100\text{ Hz}\sim 10\text{ MHz}$) を示す。La-doped BaTiO_3 は周波数の増加に伴い ϵ_s が大きく減少し、それと相伴って $\tan\delta$ は増加した。一方、Ho-doped BaTiO_3 は周波数が増加しても ϵ_s , $\tan\delta$ とともに著しい変化は認められなかった。なお、両サン

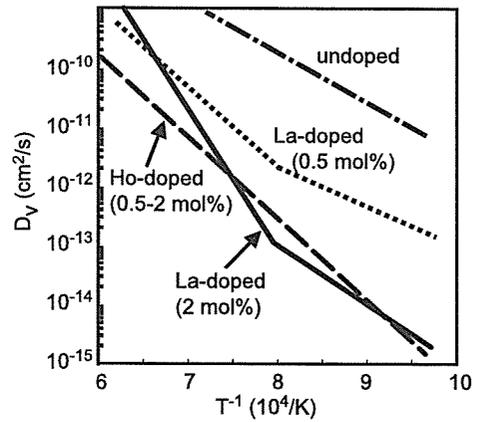
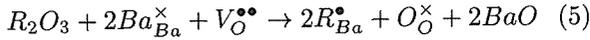


Fig. 20: Volume diffusion coefficients of oxygen in undoped, La- and Ho-doped BaTiO_3 .

プルの比抵抗はともに $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。すなわち、La-doped BaTiO_3 は粒界層のみが絶縁化され結晶粒内部は半導化した粒界絶縁型コンデンサの特性を示しており、Ho-doped BaTiO_3 は MLCC で多用される BaTiO_3 誘電体と同様の特性を示した。このような両者の違いはバルク内の欠陥構造に起因するものと考察した。

先の我々の研究では、 BaTiO_3 中の陽イオン (Ho^{3+} or Ni^{2+}) と酸素イオンの体積拡散係数を比較すると、酸素拡散係数の方が 5 桁以上も大きい値となることを示した^{31),32)}。一般に、体積拡散係数は欠陥量に比例する性質をもつとされる。そのため、 BaTiO_3 は陽イオン欠陥より酸素欠陥を多く含む、ということ先の研究結果は示している。酸素欠陥は電気特性に大きく関与するものと考えられ、また、La や Ho を添加したことによって、酸素欠陥濃度や、酸素欠陥の状態に変化が起こった可能性の考えられた。そこで、 BaTiO_3 に La および Ho を添加した系について酸素拡散評価を行った。図 20 に各組成の試料についての酸素拡散係数の温度依存性をアレニウスプロットとして示す³³⁾。 BaTiO_3 に希土類を添加することで、undoped BTO ($x=0$) に対し、酸素拡散係数が大幅に減少した。この理由は、希土類元素は BaTiO_3 に固溶すると酸素欠陥を抑制する働きがあるため、そのメカニズムは式 (5)

によって説明できる。



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中の酸素欠陥を消費する反応が起こると考えられる。この反応は、LaやHoの元素種類に関係なくYやDyなど3価の陽イオンとなる希土類元素なら全て適用できる。しかし、La添加系にはHo添加系とは異なる特徴があった。それは、図20において高温域と低温域で活性化エネルギー(勾配)が異なる2つの領域が存在することである。undoped- および Ho-doped BaTiO₃にはこのような領域は存在しない。すなわち、La添加系には特異的な性質を持った酸素欠陥が存在することが示唆された。Shirasakiらは³⁴⁾、陽イオン欠陥生成の存在が、隣接するTi-Oの結合強度を低下させ、高温域では酸素の熱解離により酸素欠陥濃度が著しく大きくなる、と考察している。更にその裏付けとして、Baサイトに陽イオン欠陥を含まないundoped- BaTiO₃およびAサイト過剰のLa-doped BaTiO₃では、このような2つの領域は存在しないと報告している。このことを考慮すると、酸素欠陥の挙動について、以下のことが考えられる。まず、試料が高温状態にある間には、熱解離によって多量の酸素欠陥が形成され、その酸素欠陥は化学平衡論で説明しうる平衡な欠陥となっていたと考えられる。ところが、有限速度で試料を冷却する際、試料中の欠陥構造が冷却温度に追従することができないため、高温で生成した酸素欠陥がクエンチされると考えられる。こうしてクエンチされた酸素欠陥の存在が、先に示した酸素拡散係数の添加物依存性として観測されたものと考えられると推察した。

そこで、焼成プロセスにおける最高保持温度後の冷却速度について検討した。冷却途中の1250℃から700℃までを2℃/hrの速度でゆっくりと冷却した場合の酸素拡散を評価し、先に示した比較的早い速度で冷却した試料と比較した。ここでは便宜上、前述の100℃/hrで冷却した場合をA-process、2℃/hrでゆっくり冷却した場合をB-processと呼ぶことにする。図21は、B-processで得られたLa-doped および Ho-doped BaTiO₃の酸素拡散係数をアレニウスプロットとして示したものであ

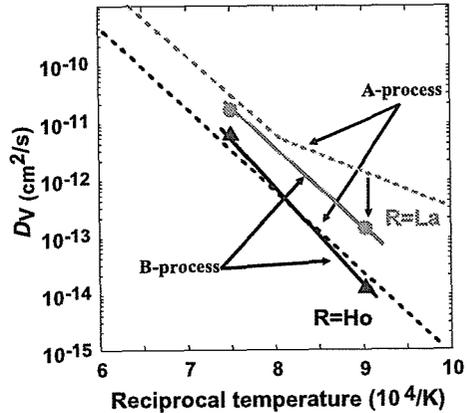
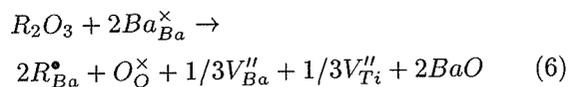


Fig. 21: Volume diffusion coefficients of oxygen in La- and Ho-doped BaTiO₃ fabricated by A- and B-process.

る。B-processのLa-doped BaTiO₃では、A-processで見られたような高温域と低温域の2つの領域はなく、全温度領域で一つのアレニウス式に従ったことから、ひとつの活性化プロセスで全温度域の拡散が説明できると考えられた。さらにB-processの活性化エネルギーは、A-processの高温域の活性化エネルギーと同程度の値になることが明らかとなった。すなわち、焼成後の冷却速度が酸素拡散挙動を大きく変化させ、冷却速度が速い場合、高温では平衡欠陥として存在した酸素欠陥状態が、低温では非平衡欠陥として凍結されたものと考えられる。一方、Ho-doped BTOの場合には、A-processとB-processを比較しても拡散係数、活性化エネルギーともに大きな差異が認められず、焼成後の冷却速度を変化させても酸素拡散挙動に変化がなかった。

欠陥化学に立脚すると、希土類元素がBaTiO₃に固溶することで著しく酸素欠陥量が減少する。しかし、酸素欠陥濃度が、全酸素量の数%もの濃度になっているとは考えにくく、したがって数mol%以上固溶した希土類イオンRの全てが酸素欠陥の抑制に寄与しているとは考えがたい、例えば、式(6)にしたがって陽イオン欠陥の生成にも関与すると考えられる。



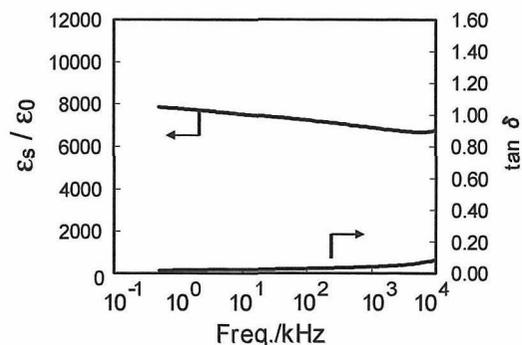
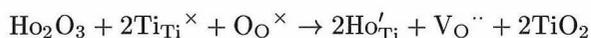


Fig. 22: Dielectric constants ϵ_s and dielectric losses $\tan\delta$ of La -doped BaTiO_3 fabricated by B-process.

ここで、La と Ho のイオン半径の違いを考慮すると、La は Ba サイトにのみ置換し陽イオン欠陥を生成するが、Ho のイオン半径が小さいことから Ba サイトと Ti サイトの両サイトを占有する^{35),36)}と、考えることが可能である。Ho イオンが Ti サイトに占有した場合は式 (7) で表され、自己補償効果により式 (5) と式 (7) が相殺し、陽イオン欠陥の生成は起こらない。



Ho-doped BaTiO_3 において、冷却速度の違い (A-process vs. B-process) による酸素拡散係数の変化が見られないのは、高温域での酸素の熱解離が起源となつて生成する非平衡欠陥が少ないためと解釈できる。

次に、このような非平衡欠陥が誘電特性にどのような影響を及ぼすのか、A-process と B-process で得られた La-doped BaTiO_3 における誘電率と $\tan\delta$ の周波数分散を比較評価した。B-process で得られた試料の評価結果を図 22 に示す。A-process で得られた試料の誘電特性 (図 19) は周波数に大きく影響された。しかし、B-process で得られた試料では周波数依存性が小さく、その特性は undoped- BaTiO_3 や Ho-doped BaTiO_3 と類似する結果であった。したがって、焼成過程で高温域から極めて遅い速度で冷却された場合は低温域でも熱平衡状態が保たれるため、前述したような非平衡欠陥の生成は抑制され、周波数特性が著しく改善されることを示唆した。このように、Ho は自己補償効果によって BaTiO_3 ペロブスカイト中の陽イオンと酸素の

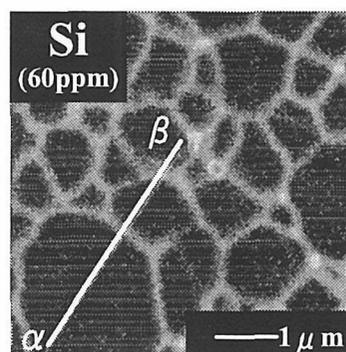
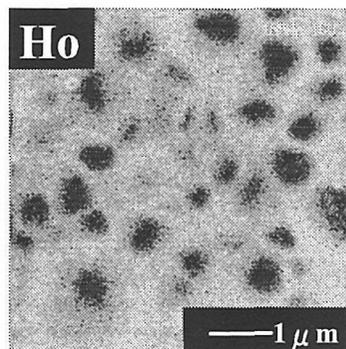


Fig. 23: $^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}^-$ and $^{28}\text{Si}^-$ ion images in Ho-doped BaTiO_3 ($x=0.01$).

格子欠陥をうまく抑制する添加元素であることが明らかとなった。

そこで、実際に Ho が BaTiO_3 の結晶粒内でどのように固溶しているのか、結晶粒内における Ho の濃度分布を一次イオン垂直入射型の高分解能 SIMS (Nano SIMS 50, Cameca) を用いて分析した。図 23 に BaTiO_3 粒内の Ho 分布と不純物 Si でマーキングした粒界像を示す。この結果から、Ho は粒界近傍層に多く分布していることが判明した。この部分を透過型電子顕微鏡で観察するとコア・シェル構造を形成しており、コア部は強誘電相を示す縞状の組織が認められた。Nano SIMS の結果と照合してシェル部に Ho が高濃度に分布していることがわかった。このような微構造の発達は、焼結過程で生じる液相の関与によると推察される。また、強誘電相のコア部にも Ho の拡散が認められ、その濃度は数百 ppm であった。この値は、イオン注入法で作

製した Ho-doped BaTiO₃ から見積もった Ho の固溶限界量とほぼ一致した。従って、Ho イオンが BaTiO₃ の欠陥構造を制御する濃度は数百 ppm 程度であると推測される。なお、コア部とシェル部それぞれの酸素拡散係数に差異はなく、前述の欠陥化学に矛盾はないことが確認された。

本稿では、チタン酸バリウムセラミックスの誘電特性に大きく影響を及ぼす因子の一つとして、非平衡欠陥の存在を明らかにした。これを防ぐためには材料の選択とそれに応じたプロセスの最適化が必須である。周波数依存性に優れ低損失・高容量のコンデンサを得るためには、必ずしも従来選ばれた添加元素 (Ho, Y, Dy etc.) に限定されるものではなく、熱力学的平衡状態で追従できる焼成プロセスを選択することでも可能である。しかし、工業的な観点からは、Ho のように短時間の焼成プロセスでも非平衡欠陥を抑制でき、欠陥構造を最適化するものが好ましいといえる。本研究で得られた非平衡欠陥をはじめとした欠陥化学、微細構造、組成分布に関する知見は、今後の微細化および低温プロセス化が技術的課題の中心となる電子セラミックスにおいて、特性改善や新たな機能創出に役立つものと期待する。

5.5 一次元錯体の光物性

5.5.1 始めに

π 共役電子系による一次元電子系を有する炭化水素系高分子は、電界発光等の優れた光機能や、非常に大きな非線形光学効果や特殊な非線形格子緩和状態等、三次元的な物質に見られない光物性を有することから基礎応用の両面からこれまで膨大な量の研究が行われてきた。しかし炭素の π 電子に基づく電子系であるため、電子の共鳴移動エネルギーや電子相関、電子格子相互作用などの光機能、光物性を支配する基本的な物理量を大きな範囲で変化させることは出来ない。さらに単結晶が得づらく、異方性の欠落、乱れの効果等が実験結果の精密な解釈を難しくしている。ハロゲン架橋混合原子価金属錯体 (MX 錯体) では、 $M^{3+\rho}-X^{-}-M^{3-\rho}-X^{-}-M^{3+\rho}-X^{-}-M^{3-\rho}-X^{-}$ の様に金属 (M=Pt, Pd, Ni)

イオンとハロゲン (X=Cl, Br, I) イオンが交互に並ぶ構造を持ち³⁷⁾、金属イオンとハロゲンイオンで形成される主鎖上に理想的な一次元電子系を有する物質である。構成要素である、金属イオン、ハロゲンイオン、配位子、カウンターイオン等の構成要素の置換により、電子格子相互作用、電子の共鳴移動エネルギー、電子相関等の物理量を広範な領域で変化させ、物性の変化を引き起こすことが可能な物質である^{38),39)}。このことから MX 錯体は、炭化水素系高分子では到達できない物理量の領域で未知の新現象の発見も期待される物質系であると考えられる。さらに容易に単結晶が得られるという特徴を有しているため、異方性についての情報を失うことなく、乱れの効果による複雑化を排除して、精密な光機能、光物性の評価、解明を行うのに適した物質である。電荷密度波状態 (CDW) を基底状態とする Pt 及び Pd 錯体では、ハロゲンイオンの金属イオン間の中心からのずれによるパイエルス歪みと電荷密度分布の釣り合いで構造、電荷分布、バンドギャップその他の物性が決定されている。このため、光励起により電荷分布が局所的に変化すると格子歪みと電荷分布との釣り合いが崩れ、光励起状態は新しい安定点に向け格子変形を引き起こす。この結果光励起後の始状態である励起子、自由電子正孔対は、ソリトン、ポーロン、自己束縛励起子等の一次元系特有の格子緩和状態に緩和する^{38),40)}。一次元電子系において自由電子、正孔、励起子状態と格子緩和を起こした電子、正孔、励起子状態の間にポテンシャルバリアーが存在しないため、光生成直後に始状態からそれぞれの格子緩和状態の安定点に向けて格子緩和が始まると考えられる。一次元電子系の光機能、光物性は主としてこれらの格子緩和状態の挙動によって決められており、光励起後の格子緩和初期過程を解明することは、光機能の発現のメカニズム、光物性の詳細を明らかにする上で不可欠である。このため、Pt-錯体単結晶について構成要素であるハロゲン (Cl, Br, I) イオンを置換し、電子格子相互作用と電子の共鳴移動エネルギーを変化させ、緩和初期過程のダイナミクスと、これらの物理量と緩和初期過程との関係について、過渡吸収測定を主な手段として研究した。本報告では、特に格子緩和過程における波束運動が観測された I-錯

体, $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Pt-I) の光励起後の格子緩和過程について報告する. MX 錯体では電子正孔間のクーロン引力が強いために励起子と自由電子正孔対では緩和過程が大きく異なることが明らかになっている. そこで波長選択励起により励起子が主として光生成する場合, 自由電子正孔対が主として光生成する場合のそれぞれについて過渡吸収測定を行った.

5.5.2 近赤外域での過渡吸収測定

Pt-I 錯体の励起子吸収帯のピークエネルギーが 1.5eV であるので, 近赤外域で過渡吸収測定が必要となる. 再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力の基本波と第二高調波を励起光源として使用した. 基本波の一部 (約 200 μJ) を石英セル中を循環させた四塩化炭素に集光し, 自己位相変調によりフェムト秒白色光を発生させこれをプローブ光として使用した. 長波長領域になるべく広がった白色光を得るためレーザー光の強度は石英セルが損傷を受けない範囲で強くした. 過渡吸収測定の実験配置は通常のポンプ&プローブ法を用いた. 時間分解能は基本波および第二高調波を使用した場合, それぞれ約 150fs, 約 200fs であった. 光検出器として, HgCdTe 二次元光検出器, 及び InGaAs ダイオードアレイ光検出器を使用する事により, それぞれ, 0.9 μm ~2.2 μm および 0.9 μm ~1.75 μm の波長領域での測定を行った. InGaAs ダイオードアレイ検出器を使用する場合には, 白色光の揺らぎの影響を押さえ, 精度よく測定するために, 励起光をチョップして測定を行った.

5.5.3 自由電子正孔対の緩和過程

Pt-I 錯体をチタンサファイア再生増幅器の第二高調波 (3.1eV) で励起した場合の過渡吸収スペクトルを図 24 に示す. 励起子吸収帯のピークエネルギーは 1.5eV であり, 第二高調波は励起子吸収帯より充分高いエネルギーであり, 自由電子正孔対が主な始状態であると考えられる. 励起直後には 0.7eV 付近 (A) と 1.1eV 付近 (B) に吸収帯が観測され, 時間の経過とともに吸収帯 A は高エネルギー側, 吸収帯 B は低エネルギー側

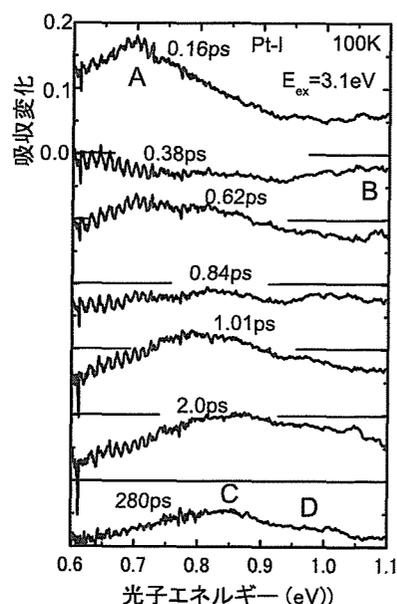


Fig. 24: Time evolution of transient absorption of Pt-I for $E_{\text{ex}}=3.10\text{eV}$.

へシフトしながら消滅して行く事が観測された. 各観測エネルギーに対する過渡吸収強度の変化を図 25 に示した. 比較的緩やかに変化する成分に重畳して, 約 400fs の周期で振動する成分が重畳しているのが明瞭に観測される. これらの振動成分を高速フーリエ変換することにより, 0.7eV~1.2eV の観測波長領域にわたって 74cm^{-1} の振動成分が主要な成分として観測されることがわかった. さらに低エネルギー側では 45cm^{-1} の振動成分も, 高エネルギー側では 114cm^{-1} の振動成分も観測された. 光励起後の過渡吸収強度 (f) の時間変化が減衰の無視できる成分, ゆっくり変化する成分, 各振動数 (ω_i) の振動成分の和になっていると仮定し, 以下のような関数で最小二乗フィッティングを行った.

$$f = P_1 + P_2(\exp(-t/\tau_{d,s}) - \exp(-t/\tau_{r,s})) + \sum P_{3,i} \text{Cos}(\omega_i t - \theta_i)(\exp(-t/\tau_{d,v,i}) - \exp(-t/\tau_{r,v,i})) \quad (8)$$

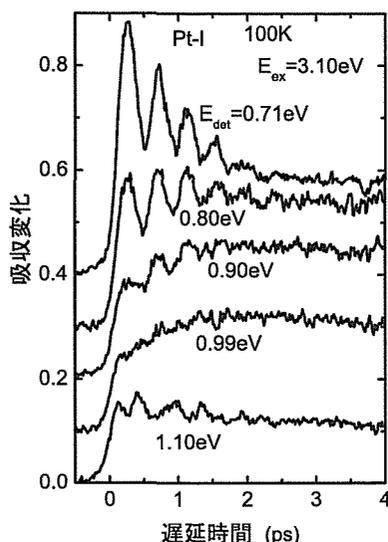


Fig. 25: Transient absorption spectra of Pt-I for excitation photon energy (E_{ex}) of 3.10 eV.

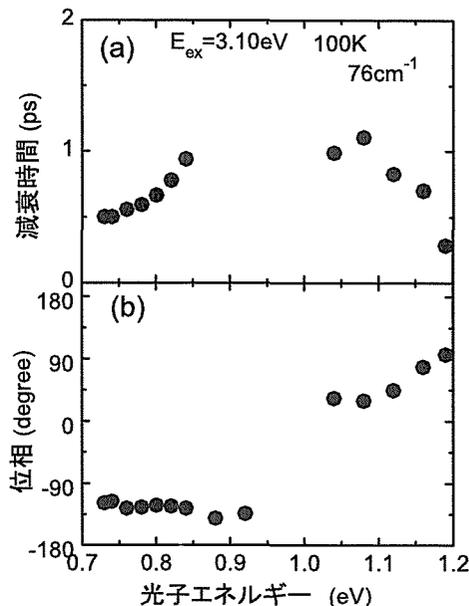


Fig. 26: (a) Decay times and (b) phases of the 74cm^{-1} vibration component in transient absorption of Pt-I for $E_{ex}=3.10\text{eV}$.

図 26(a) に得られた 74cm^{-1} の振動成分の減衰時間 ($\tau_{d,v,i}$), 図 26(b) に 74cm^{-1} の振動成分の位相 (τ_i) の観測波長依存性を示す. 図 26(a) において 74cm^{-1} の振動成分減衰時間が観測領域の低エネルギー端と高エネルギー端から中央付近に近づくにつれて長くなっていることがわかる. さらに図 26(b) において 74cm^{-1} の振動成分の位相が 1.0eV 近傍を境に反転し互いに逆位相になっていることがわかる. 以上の 74cm^{-1} の振動成分の振る舞いは, 光生成した格子緩和状態が新しい格子の安定点を中心に波束として振動運動をしながら緩和していく過程を観察していると考えられる. 光生成した始状態は格子緩和状態との間にポテンシャルバリアが存在しない, いう 1 次元電子系特有の性質から, 即座に新しい格子の安定点に向かい緩和を開始する. 安定点では余分なエネルギーを有しているため, 安定点を通り過ぎ反対側の転回点まで達した後反転して再度安定点に向け運動を開始する. このような振動を 74cm^{-1} の振動数で繰り返しながら, エネルギーを失って行く過程が観測されていると考えられる. ゆっくりと変化する成分の立ち上がり時間と減衰時間の観測波長

依存性をにおいても, 同様に観測エネルギー領域の両端から 1.0eV 近傍に近づくにつれ時定数が長くなるものが観測された. さらに図 25 に示された $E_{det}=0.71\text{eV}$ のゆっくりと変化する成分の減衰と $E_{det}=0.99\text{eV}$ のゆっくりと変化する成分の立ち上がりの時定数はそれぞれ 1.1ps , 1.2ps とほぼ一致している. この事実は励起直後に A, B 吸収帯を発生していた緩和状態が吸収帯図 24 の D 吸収帯を発生させる状態に緩和した事を示している. 自由電子正孔対が始状態であり, ミリ秒光誘起吸収において 0.95eV 近傍にポーラロン吸収が見られることから振動成分, 遅い成分とも光生成した非平衡のポーラロンに起因すると思われる. MX 錯体では, X-M-X の対称伸縮振動が強く電子系と結合している事が明らかになっている. Pt-I 錯体の基底状態においてはこの対称伸縮振動の振動数は 124cm^{-1} である. 74cm^{-1} の振動数の振動はポーラロン状態でソフト化した I-Pt-I 対称伸縮振動であると考えられる.

5.5.5 まとめ

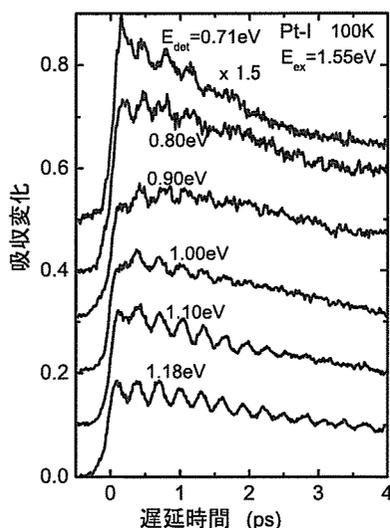


Fig. 27: Time evolution of transient absorption of Pt-I for $E_{ex} = 1.55\text{eV}$.

5.5.4 励起子の緩和過程

図 27 に Pt-I 錯体をチタンサファイア再生増幅器の基本波 (1.55 eV) で励起した場合の各観測エネルギーに対する過渡吸収強度の時間変化を示した。励起光のエネルギーは励起子吸収帯のピークエネルギー (1.5 eV) の近傍であるため、主として励起子が始状態として生成していると考えられる。自由電子正孔対励起の場合と類似した時間変化が観測されているが、振動の周期は約 300 fs で少し短くなっている。これらの振動成分を高速フーリエ変換することにより、0.7 eV ~ 1.2 eV の観測波長領域にわたって 104cm^{-1} の振動成分が主要な成分として観測される。さらに高エネルギー側では 114cm^{-1} の振動成分も観測される。 104cm^{-1} の振動成分では第二高調波励起の場合のような観測波長に依存した位相の反転も観測される。始状態が励起子であることから、 104cm^{-1} の振動成分は非平衡自己束縛励起子の安定点を中心とした波束としての振動運動によると考えられる。

Pt-I 錯体のフェムト秒過渡吸収測定により、波束として振動運動をする非平衡のポーラロン及び非平衡の自己束縛励起子を選択的に光生成できる事を発見した。波束として運動する格子緩和状態が生成するのは、強い電子格子相互作用及び、電子、正孔、励起子の自由状態と格子緩和状態の間にポテンシャルバリアが存在しないという一次元電子系のポテンシャル面特有の性質によると考えられる。ポテンシャルバリアが存在しないために、安定点への格子緩和が光励起直後、開始されるので、非平衡格子緩和状態の位相が揃い波束が形成されると考えられる。格子緩和状態が波束で運動するため、光励起後の遅延時間により波束のポテンシャル面上での位置が一意的に決められる事になる。生成した非平衡格子緩和状態を時間的に遅延した第二パルスで光励起すれば、ポテンシャル面の安定点から大きく離れたポテンシャル面上の点にある格子緩和状態を光励起することが可能になる。その点近傍の励起状態のポテンシャル面の形状によっては、通常の光学的手段では到達できない状態の高効率な光生成が可能になる可能性がある。このような性質を利用した全く新しい光機能、光物性を今後探索していこうと考えている。

5.6 有害物質分解触媒の開発

5.6.1 はじめに

ルテニウムとルテニウム酸化物は工業上あるいは環境上重要な多くの反応に対して優れた触媒効果を示す材料として古くから注目されてきた⁴¹⁾。特に、CO+NO や HC+NO の自動車排気ガスの酸化触媒効果が知られているが、ルテニウム酸化物は高温で不安定で、酸化雰囲気下の高温反応や自動車排気ガス処理への応用に関してはまだ実用的な成功を取っていない。ルテニウム酸化物の高温での蒸発を抑制するために、ペロブスカイト型やパイロクロア型ルテニウム酸塩として耐熱性を向上させる試みがなされてきた。これらルテニウム酸塩は導電性、化学的な安定性、磁性などの特徴を持っている。ペロブスカイト型金属酸塩は通常高温焼成さ

れるため表面積が小さいことが触媒への応用に関するもう一つの課題として指摘されてきた。これらの合成法は触媒開発の基本課題で、幾つかの試みが報告されているが十分には成功していない⁴²⁾。ペロブスカイト化学から考えて、ルテニウムペロブスカイトは自動車排ガス触媒を含む不均一触媒として有望であると期待される。我々は、 LaRuO_3 、 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ 、 BaRuO_3 、 SrRuO_3 、 CaRuO_3 等について検討した⁴³⁾⁻⁴⁸⁾。これまでの研究の概要と展望について述べる。

5.6.2 ペロブスカイト型ルテニウム酸塩の合成

ルテニウムペロブスカイトの合成法として、非担持型の場合は共沈法と金属溶液の直接加熱、担持型では共沈水酸化物、in-situ 法、沈殿堆積法を試みた。具体的には、 LaRuO_3 と $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ の合成法について記す。

5.6.2.1 非担持試料の合成

・共沈法 従来は固体反応が多く用いられたが、共沈法は触媒材料合成の観点からは多くの利点を持っている。三塩化ランタン溶液 (200ml 中に La が 4.426g) と三塩化ルテニウム溶液 (200ml 中に Ru が 3.681g) の混合溶液を 100ml の脱イオン水で希釈、2N、800ml の NH_3 水で共沈、洗浄後 2 時間静置し、400 °C、4 時間窒素雰囲気中で加熱した。乾燥体を 6 μm 以下の粒径に砕き、大気中、900-1000 °C、8 時間加熱し、最終試料 LR-1 とした。

・混合金属溶液の直接加熱 上記溶液を 60 °C 以下で乾燥 (減圧乾燥、凍結乾燥など) し、窒素雰囲気、500 °C、3 時間加熱後粉碎し、LR-1 と同様な熱処理をして、試料 LR-2 を得た。

5.6.2.2 担持試料の合成

$\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ は高温合成を必要とするため粒成長を抑制することが困難なので、担持法を新規に工夫した。担体として、 La_2O_3 で表面被覆したアルミナ粒

子と同様に表面被覆したコーディエライト ハニカム (100-200psi) の小片を用いた。

・スラリー浸漬法 共沈 La-Ru 水和沈殿物のスラリー (固相 25w%) に上記担体を浸漬し、乾燥機で乾燥した。十分な量に達するまでこの手順を繰り返し行った後に、大気中、900-1000 °C、8 時間加熱して、試料 LR-3 とした。

・in-situ 法 上記混合金属溶液を希釈し、前記アルミナ担体に沁みこませ、70 °C ないし減圧下で乾燥した。この手順を 10 回繰り返し、出発試薬の 15wt% 相当の装填量を得た。窒素雰囲気、500 °C、4 時間加熱した後、大気中、900-1000 °C、12 時間加熱して、アルミナ上に被覆した $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ 試料 LR-4 を得た。この試料の比表面積は 64m² であった。

・沈殿物堆積 (deposition precipitation, DP) 法 共沈法と同じ金属溶液を 20% に希釈して前記アルミナを混入分散させた後、尿素を加え、攪拌しながら 90 °C まで加熱し、3 時間保持した。この操作は Climino et al. の '均一溶液からの沈殿'⁴⁹⁾ のプロセスに準じている。この方法によって、共沈体をアルミナ上に堆積させて得た固形物を前述のように 900-1000 °C で熱処理を行った。得られた被覆体は比表面積 67m² を有し、 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ の他に微量の不純物が混在していた。この試料を LR-5 とした。

なお、同様な操作がハニカムにも適用された。

5.6.2.3 ペロブスカイト型ルテニウム酸塩のキャラクタリゼーション

触媒試料の組成は湿式化学分析と ICP-AES で分析した。また、粉末 XRD データをリートベルト法 (RIETAN-200) で解析し、構造の精密化を行った。耐熱性は熱分析、XRD、化学分析から評価した。大気中、900、1000、1100 °C、12 時間保持の条件で、重量減少を調べた。触媒特性の評価に関しては CO 及び HC の酸化反応、NO+CO、NO+HC、メタンの燃焼反応、炭素/すすの酸化を触媒評価装置あるいは燃焼反応による重量減少を TG 測定から評価した。触媒評価装置においてはガス分析は GC により行い、ガスの供給は、反応ガス濃度 200-2000ppm、酸素濃度 2%、バランス

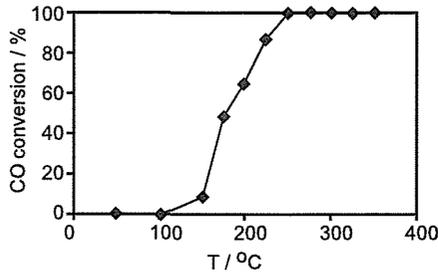


Fig. 28: CO Oxidation Activity

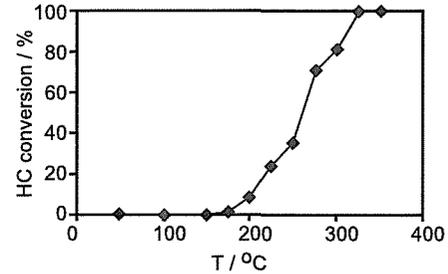


Fig. 29: HC Oxidation Activity

He, W/F 空間速度 0.15-0.2g s/N cm⁻³ とした.

5.6.3 実験結果と考察

5.6.3.1 ペロブスカイト型ルテニウム酸塩の合成

共沈法は高純度合成の効果的方法である。リートベルト法で XRD データを精密に解析したが、固相反応で合成した同物質の文献値とよく一致した。共沈法で得た合成粉末の比表面積は 2-4m²/g であった。表面積は合成温度の操作では改善が期待できなかったが、表面積改善のために担持法を検討した結果は次のようである。(a) ペロブスカイト前駆体と担体 (コーディエライト, アルミナ) は反応しやすいため不活性な La₂O₃ か BaO による前駆的な被覆処理が必要である。(b) 溶液状態の前駆体では担体に浸み込み, 不純物副生物が生成し易い。(c) 共沈前駆体を用いると担体と高分散状態で密着し, なおかつ高純度のペロブスカイトを合成することが出来る。この手法により La_{3.5}Ru_{4.0}O₁₃ やその他のペロブスカイトを合成し, 55-68m²/g の比表面積を容易に得ることができた。沈殿堆積 (DP) 法は担体と高分散状態で密着したペロブスカイトの合成には更に良い方法で, アルミナをワシコートしたハニカムや前記のように表面処理をしたアルミナへの均一被覆に適していた。その際, 担体を振動させながら, ゆっくりと共沈させることが重要であった。

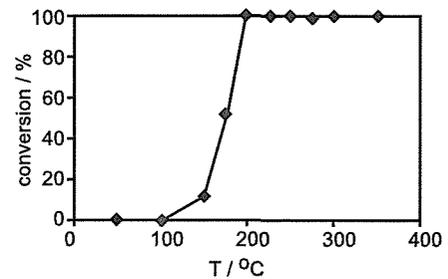


Fig. 30: Catalytic activity for NO+CO Reaction

5.6.3.2 ペロブスカイト型ルテニウム酸塩の触媒活性

・LaRuO₃ の触媒活性 LaRuO₃ は, 図 28 及び図 29 に示すように, CO や HC に対して高い酸化活性を示した。両者の間では CO がより高い活性を示したが, この理由として, CO は表面に吸着しやすいこと, 必要な酸素量が少ないこと, 酸化反応における表面の立体障害が小さいことが挙げられる。

Ru³⁺ を持つ LaRuO₃ は Ru⁴⁺ を持つ La_{3.5}Ru_{4.0}O₁₃ より高い酸化活性を示した。また, 両者の担持試料も高い活性を示し, 特に, 高い空間速度の場合, 非担持

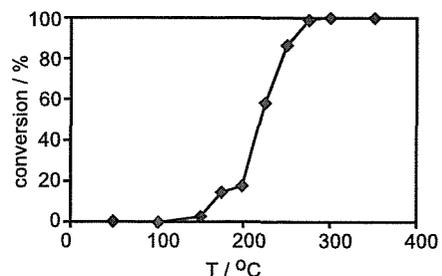


Fig. 31: Catalytic activity for NO+HC Reaction

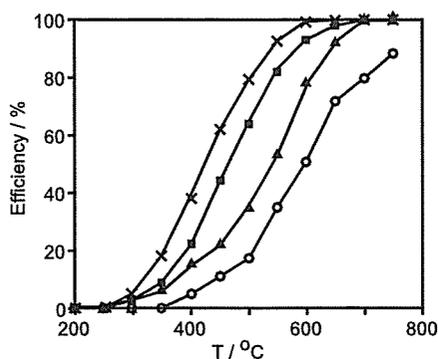


Fig. 32: Catalytic Activity of $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ for Methane Oxidation: (■) LR-1, 15sccm; (○)- LR-1, 130sccm; (∇)- LR-5, 130sccm; (X)- LR-5, 15sccm

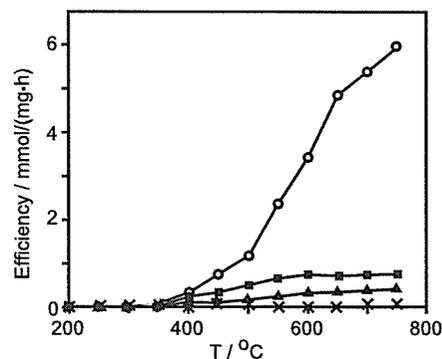


Fig. 33: Catalytic activity of $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ for methane oxidation per unit surface area (■) LR-1, 15sccm; (○)- LR-1, 130sccm; (∇)- LR-5, 130sccm; (X)- LR-5, 15sccm)

試料よりかなりの改善が認められた。これは比表面積の相違に因るのは明らかである。同様な活性は、図 30 及び図 31 に示すように $\text{CO}+\text{NO}$ と $\text{HC}+\text{NO}$ ガスに関しても観測された。特に、前者の場合、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ の低温でも NO から N_2 への 100% の変換が認められた。混合ガスの触媒酸化機構は Mars-Von Krevelen (MVK) 機構で説明される⁴²⁾。上記ペロブスカイトでは価数の違いによる差異は認められなかったため、ルテニウムペロブスカイトは環境上重要な大気汚染物質の酸化反応に関する良い触媒であるといえる。

・メタンの酸化に関する $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ の触媒活性
ペロブスカイト型ルテニウム酸塩は高い酸化触媒活性を示し、酸化雰囲気でも熱的安定性を持つので、環境・エネルギーの観点から重要な物質であるメタンに関して、その酸化反応に関する触媒活性を非担持試料 LR-1 と担持試料 LR-5 について調べた。なお、この物質はルテニウム酸塩の熱安定性を改善する目的で合成された。図 32 に示すように、メタンの CO_2 と H_2O への転換効率は非常に低い空間速度では、LR-5 が最も高い活性を示し、50% 転換温度 T_{50} は $460\text{ }^\circ\text{C}$ であった。図 33 に示すように、表面積あたりの変換効率にすると、非担持試料 LR-1 は空間速度が大きいほど高い活性を示した。このことは変換速度が速く、また、非担持試料の活性サイトは有効に活用されていることを示している。一方、担持試料 LR-5 は非担持試料 LR-1 の 15 倍以上の比表面積を持つことを考慮すると、担持試

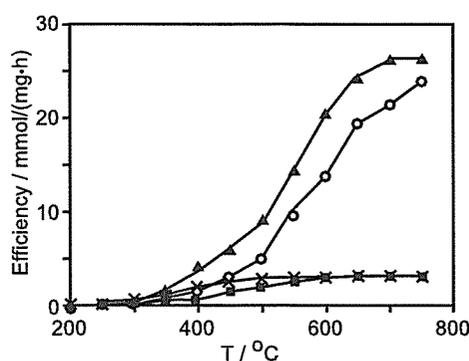


Fig. 34: mmols of methane converted on per unit mass of $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ catalyst (■) LR-1, 15sccm; (○)- LR-1, 130sccm; (∇)- LR-5, 130sccm; (X)- LR-5, 15sccm

料では表面の活性サイトは見かけの表面積に比例していない。SEM 観察の結果から、ルテニウムペロブスカイトの粒子が大きくて細孔を持つアルミナ表面は触媒によって完全には被覆されていないことが原因と思われる。触媒単位質量あたりのメタンの変換量を図 34 に示す。気体の空間速度が小さい場合、触媒担体の有無に関係なく変換量は低い値を示し、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ でほぼ最大量に達したが、空間速度が大きくなると、メタンの変換量は著しく多くなった。図の結果は、単位質量換算では担持触媒がもっとも大きな変換量と低温活性を示している。以上のことから、担持 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ の活

性サイトは表面積から期待されるほどには多くはないが、実用的な重要性を持つメタンの燃焼に対して良い触媒活性を示すことが明らかになった。

・メタンの酸化に関する触媒メカニズム ペロブスカイト型触媒のメタン酸化はレドックス容量、Aサイトの置換によるBサイトイオンの電荷変化と、それによる酸素放出の改善、あるいは表面への酸素の化学吸着、を基準にして検討されてきた。Pena & Fierro⁵⁰⁾は次の機構を提案している。(a) Aサイト置換により、Bサイト陽イオンの高酸化状態と、それによるいわゆる α 酸素の低温放出、あるいは、格子サイズの変化と、B-O結合の共有性への影響、あるいは、構造欠陥の導入による酸素移動度への影響、(b) 酸素空孔起源の酸素とメタンの suprafacial 反応及び気体酸素による空孔の補充、(c) 構造酸素が関係する高温における intrafacial 機構。以上のように、suprafacial 機構を促進し、メタンの低温燃焼を容易にするための酸素空孔を獲得するためにはAサイト置換が必要である。

$\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ は 450 °C で活性が急に向上する。これは低温における内因的触媒活性の重要性を示している。 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ における低温酸素脱離は TPD では観測されないが、高温ピークが観測された。このピークはBサイト金属イオンの還元といわゆる β 酸素の放出に対応させることが出来るので、興味ある酸化触媒機構と考えられる。 $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ は Ru^{3+} を持つ LaRuO_3 よりメタン酸化活性がはるかに高い。両者間の酸素吸着・脱離特性に大きな差異はないので、メタンの吸着が重要な役割を果たしている可能性がある。 RuO_2 も $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_{4.0}\text{O}_{13}$ と同様な酸化活性を示す。 Ru^{4+} を持つ他のペロブスカイトについてもメタン酸化触媒特性を検討中である。

5.6.4 まとめ

ペロブスカイト型ルテニウム酸塩は環境上重要な反応に関する高い触媒活性を持っている。合成法の欠如、低表面積、耐熱性の不足が触媒としての実用化を妨げてきた。共沈法や沈殿堆積法など新規な担持型、非担持型合成法を用いてルテニウムをペロブスカイト型に組み込むことにより耐熱性が大きく向上した。比表面積

も数倍以上に拡張され、大きな気体空間速度下での利用が可能である。ペロブスカイト型ルテニウム酸塩は耐熱性に優れ、高温燃焼反応への利用が可能である。更に、実用化の研究と触媒機構の詳細を解明する必要がある。

5.7 薄膜系材料の熱物性評価法開発

5.7.1 はじめに

薄膜・結晶極表面の熱物性測定、特に熱拡散率・熱伝導率測定には超短パルス光を用いた非定常法が最も有望な方法の一つとされている⁵¹⁾。過渡反射格子 (TRG) 法は単純な反射法⁵²⁾と比較して、熱拡散率以外に弾性波の評価も同時測定することが可能である。しかしながら、測定精度や適用性に関しては解明が十分進んでいない。例えば、(1) 薄膜の多くは基板上に析出される。薄膜と基板間の汎用的熱移動解析法はまだ確立されていない。(2) 透明・半透明物質では試料表面での光吸収が不十分であるが、バルク試料の測定で考案されている吸収膜は薄膜・極表面では利用できない。(3) 10^{-12} 秒程度の超短パルス光の入射によりフォノン励起と電子励起が起こるが、両者の励起・減衰過程は十分には解明されていない。以上の事柄はパルス幅、パルス波長、パルス強度と密接な関係がある。幾つかの因子は trade-off 的な条件になっている (極端な条件ではレーザアブレーションが起こる)。これら諸問題点の解明に資するために、装置開発を行い、 RuO_2 や SiC 等の薄膜、結晶極表面の熱拡散率の評価を試みた。これまでの研究の概要⁵³⁾⁻⁵⁵⁾と今後の展望について述べる。

5.7.2 過渡反射回折格子法の原理

コヒーレントなレーザ光の重ね合わせによって出来る干渉パターンの中に光を吸収する物質を置くと、光の干渉縞の周期と照射エネルギー量や照射時間によって各種の物性変化 (光, 密度, 熱, 音波等) が誘起される。光の照射によって熱分布が生じた場合、その発生した熱が周期的な熱膨張を介して表面超音波源とな

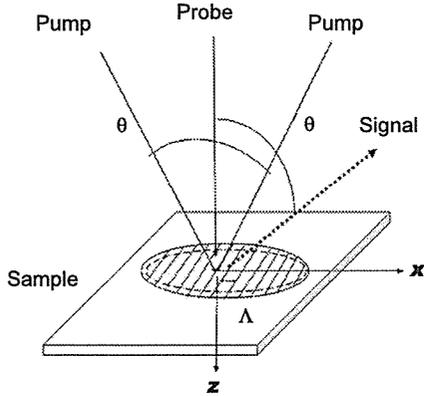


Fig. 35: Transient grating excited due to two crossing laser pulses.

る．熱の空間的な分布パターンと表面超音波の波長は干渉縞間隔と等しくなる．過渡的な熱膨張の時間変化から熱拡散率の知見が得られる．ポンプ-プローブ法ではポンプ光に超短パルスを使用し，干渉縞間隔を制御することにより試料表面近傍の熱物性情報を与えることが出来る⁵⁶⁾．

$$\Lambda = \lambda/2 \sin\theta \quad (9)$$

図 35 に示すように，干渉縞の間隔 Λ は式 (9) の関係から励起光交差角度 2θ と励起光の波長 λ により決定され，また，回折光の回折角は 2θ に等しい．厚み L の平板試料に関して，図のように格子の直角方向を x 軸，試料の厚み方向を z 軸と取ると，回折光強度の時間変化 $S(t)$ は，熱源が試料の深さ方向に吸収係数 η で分布している場合，それぞれ，以下の式で与えられる⁵⁶⁾⁻⁵⁹⁾．

$$S(t) = S_0 \cdot g(t)^2, \\ g(t) = \exp(-t/\tau_x) \exp(t/\tau_z) \operatorname{erfc}(t/\tau_z)^{1/2} \\ - r \cdot \exp(-t/\tau_a) \cos\left\{2\pi f(t + t_D)\right\} \quad (10)$$

ここで $g(t)$ のみが時間依存項である． S_0 : 定数， f , τ_a : それぞれ音波の周波数と緩和係数， r : 熱と音波とが回折に及ぼす寄与の割合， t_D : 励起光照射後に音波発生が起こるまでの時間で， erfc は余誤差関数である．この式は⁵⁶⁾と⁵⁹⁾の結果を利用して得られた．

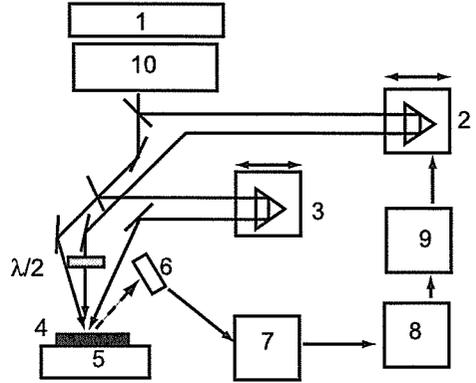


Fig. 36: Experimental arrangement for tripler-laser-induced surface gratings. 1: primary laser (Ti-sapphire) system, 2: optical delay line for probe beams, 3: optical delay line for pump beams, 4: sample, 5: x-y stage, 6: photomultiplier, 7: preamp, 8: lock-in amplifier, 9: computer, 10: time-plate tripler.

x, z 方向の熱拡散率 α_x, α_z 及び音速 ν はそれぞれ， $\alpha_x = \Lambda^2/4\pi^2\tau_x$, $\alpha_z = 1/\eta^2\tau_z$, $\nu = f \cdot \Lambda$ で示される．

5.7.3 装置の試作

初期の装置⁵⁹⁾を改良し，以下の仕様を有するフェムト秒過渡反射格子法装置を試作した；光源チタン：サファイヤ，パルス幅 200 フェムト秒，一次波長 800nm，最大出力 80mW，繰り返し周期 9kHz，ポンプ光：スポット径 200 μm ，最大出力 71 $\mu\text{Jmm}^{-2}/\text{pulse}$ ，プローブ光：スポット径約 150 μm ，最大出力 6.6 $\mu\text{Jmm}^{-2}/\text{pulse}$ ．この基本波を BBO 結晶を用いた 3 倍波発生モジュール (time-plate tripler) により 267nm (400nm の 2 倍波も発生) に波長変換を行った．この結果，3 倍波出力は約十分の一に低下した．プローブ光の片側を遮断することにより，過渡反射光測定になる．装置のブロック図を図 36 に示す．測定は 1.178 から 3.533 μm の干渉縞間隔 (交叉角 2θ は 29.1 $^\circ$ から 13 $^\circ$) で測定した．なお，多くのセラミックスは可視光に対して透明ないし半透明なので，基本波 800nm のレーザパルスを照射しても有意な信号を得ることが出来ない．しかしなが

ら、照射光のエネルギーがバンドギャップより高い場合、レーザ光を吸収することが出来る。三倍波 267nm は 4.65eV のエネルギーに相当し、これより広いバンドギャップを持つダイヤモンドや ZrO_2 等を除く多くのセラミックスによって吸収され、応答信号を得ることが期待される。

5.7.4 試料

・ RuO_2 薄膜試料作成には DC マグネトロンスパッタ装置を用いた。高品質膜を得るために、次の成膜条件について検討した。基板: Si 及び高純度 MgO (100), 基板の厚み: 何れも 0.3mm, 成膜温度: 室温 (RT), 350, 400, 450, 600, 700 °C, 膜厚: 25~3000nm. 薄膜 XRD の結果から, RuO_2 膜は RuO_2 (200) / SiC (0001) 及び RuO_2 (110) / MgO (100) のエピタキシャル成長膜であることが分かった。一部の試料については、試料を液体窒素で冷却しながら 2MeV の加速電圧で $10^{16}cm^{-2}$ の Ar を注入し、物性変化を検討した。

・SiC S1(SiCLG): 6H 型 (0001) SiC 単結晶半導体基板 (新日鉄製), 厚み 0.3mm, 窒素ドーパ量 $10^{17}cm^{-3}$, 淡緑色, S2 (SiCG): 6H 型 (0001) SiC 単結晶半導体基板 (新日鉄製), 厚み 0.3mm, 窒素ドーパ量 $10^{18}cm^{-3}$, 濃緑色. S3: S1 に $10^{16}cm^{-2}$ の Ar を液体窒素温度で注入. Ti-サファイアレーザの基本波 800nm に対して, SiC 結晶は顕著な透光性を示したが, 3 倍波 267nm に対して光透過率が 0 になった。

5.7.5 不透明膜 RuO_2 の熱拡散率と音速

RuO_2 膜の過渡反射格子 (TRG) 法による回折強度の測定結果を図 37 に示す。過渡信号は試料の膜厚が Λ より薄い場合、基板の影響を受ける可能性があるため、 τ と膜厚の関係を調べた結果、 Λ が数 μm 以下の場合、 RuO_2 (200) / SiC (0001) に関して 100~1500nm 以上の膜厚、及び RuO_2 (110) / MgO (100) に関して 50nm 以上の膜厚では、熱の緩和過程に対する基板の影響が小さいことが分かった。更に、この見かけの熱拡散率 α には、 z 軸方向の熱流の影響を受けている文献 58 と文献 59 では、 $\tau^{-1} \cdot 4\pi^2 / \Lambda^2$ プロットの勾配の値から x

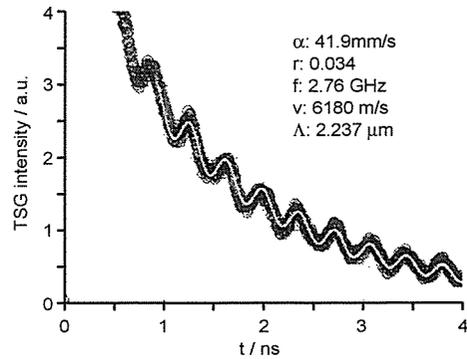


Fig. 37: TRG signal (o) of RuO_2 films of 150nm thickness, and fitting date (line) calculated using eq. 5.7.2

軸方向の試料の熱拡散率を求めている。150nm 以上の膜厚の平均熱拡散率 α として $3.6 \pm 0.4 mm^2/s$ の値が得られた。一方、過渡信号の弾性波の成分を除いた後に、異なる格子間隔で観測された信号の比をとることにより、式 (11) に示すように、 z 軸 (厚み方向) の成分がキャンセルされることになる。即ち、基板の影響を受けない膜固有の熱拡散率を求めることが出来る。

$$S/S' = \exp\{-8\pi\alpha(1/\Lambda_1^2 - 1/\Lambda_2^2)t\} \quad (11)$$

この関係を利用して、図 38 RuO_2 膜の室温における熱拡散率 $3.8 mm^2/s$ が得られた。 $\tau^{-1} \cdot 4\pi^2 / \Lambda^2$ プロットは一次元モデルに基礎を置いているが式 (11) は汎用的な二次元モデルから求められているので、信頼性が高い。近似的に $\alpha_x = \alpha_z$ を仮定し、800nm レーザ光に対する RuO_2 の吸収率 $2.4 \mu m^{-1}$ を求めた。式 (10) から光吸収率が小さい場合、過渡信号の対数プロットは直線になる。即ち、熱流は面方向に流れ、一次元モデルと二次元モデルは一致する。イオン注入 RuO_2 膜では面方向の熱流とみなすことが出来たので、膜厚や基板の影響を考慮することなく直接熱拡散率を求めることができた。得られた熱拡散率は未注入試料の $3.8 mm^2/s$ から $0.4 mm^2/s$ に変化した。なお、試料の弾性波の音速は、 MgO 基板試料では 5300-5400m/s, SiC 基板試料では 4100-4450m/s の値を示した。両者の値の差異は基板の影響や RuO_2 結晶の異方性による可能性がある。又、試料 100SiC700 に Ar を注入した場合、音速

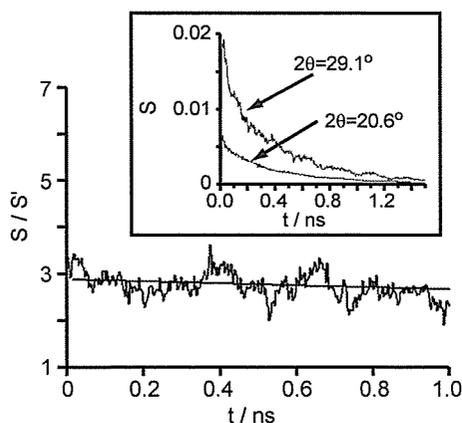


Fig. 38: TRG signals of RuO₂ films (upper: $\Lambda=2.237\mu\text{m}$ lower: $\Lambda=3.533\mu\text{m}$) and ratio of upper signal to lower signal.

は 5800m/s に増加した。音速を $(2\pi/\Lambda) \cdot$ 膜厚 に対してプロットした関係から、3 種類の分散関係が観測された。

5.7.6 透明・半透明試料の熱拡散率

SiC 及び TiO₂ 基板についてバンドギャップ以上の短波長光に対しては不透明化することを拡散反射型分光器で確認した。レーザ光の基本波 800nm の 3 倍波 267nm を用いて、 $\Lambda 3.533\mu\text{m}$ の条件で各種透光試料について測定した。高純度 SiC 基板に関する測定結果を図 38 および図 39 に示す。得られた TRG 信号 (図 39 下段) に関して、式 (10) は広いデータ範囲では十分フィットしなかった。大部分の光励起エネルギーは最終的には熱エネルギー変換されることを考慮して、信号のテールを含む領域を解析した結果、室温における高純度 SiC 基板の見かけの拡散率は試料 S1 と S2 に関して 520 と 200mm²/s がそれぞれ得られた。前者の値は SiC 結晶の熱拡散率の最大値と考えられる単結晶の熱拡散率 240mm²/s より遥かに大きな値を示した。また、これらの過渡信号は、窒素ドーパ量に、また、照射強度にも敏感に依存した。高純度 Si 基板に関しても、極超短パルス光の照射では過渡信号はホットエレクトロン等の光励起キャリアの拡散に起因し、照

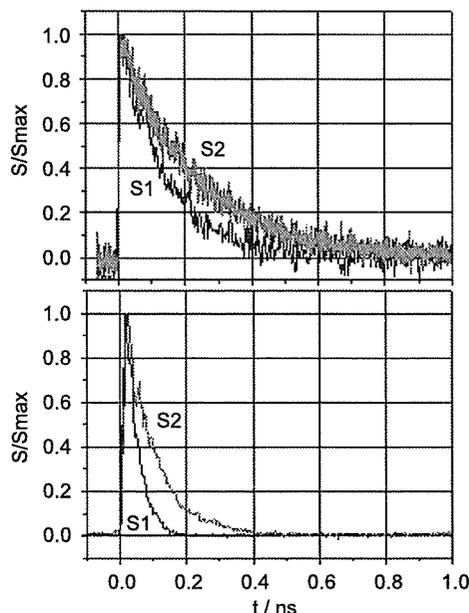


Fig. 39: Reflecting and TRG signals of SiC substrates S1 and S2. Both signals were measured under grating conformation.

射エネルギーやパルス幅に大きく依存する^{55),60)}。図示されている減衰曲線上のノッチ信号に関しては近似的に周期性があり、弾性波の可能性がある。測定した SiC 高純度試料では、信号は電子系キャリアーと熱的信号が重畳していると思われる。一方、同じ過渡格子条件の下で、ポンプ光の交差角 ($2\theta_{\text{pump-pump}}$) とプローブ光-検出光の角度 ($2\theta_{\text{probe-probe}}$) を一致させ、反射光として測定したときの信号 [図 39 上段] は TRG 信号より明らかに緩和時間が長く、異なる信号源であることを示している。この信号は広いデータ範囲で式 (10) にフィットさせることが可能で、SiC 基板結晶の熱拡散率として妥当な値 135 (S1), 78 (S2) mm²/s を示した。同様に、水素注入試料 S3 については熱拡散率 12mm²/s が求められた。過渡反射格子法と過渡反射法は薄膜や結晶極表面の熱物性測定法として補完的特長を備えているが試料の形状や性質による制約が大きく、両者の関係はまだ十分には解明されていない。信頼性と適用性を高めるためには装置や方法論の一層の進展が必要である。

5.7.7 まとめ

波長可変 200 フェムト秒レーザーパルスを用いた過渡反射回折格子法による薄膜・極表面の熱拡散と弾性波評価装置を試作した。透明・半透明結晶を含む各種試料の評価を行い、薄膜・極表面熱物性測定法の高度化について検討した。過渡反射格子法は薄膜・極表面の熱物性評価法として興味ある方法であるが、過渡反射法との同時評価法について、また、基板の影響やホットキャリアーとの関係など更に検討する必要がある。

引用文献

- 1) J. N. Cawse: *Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development* (Wiley-Interscience, 2002).
- 2) Model RD-200L, Nisshin Electric, Kyoto.
- 3) M. Sasaki, M. Tanaka, H. Kawakami and H. Kumazaki, *Nucl. Instrum. & Methods B* **37/38** 469 (1989).
- 4) W. E. Beadle, R. D. Plummer and J. C. Tsai: *Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology* (John Wiley & Sons, 1985) p. 7-27.
- 5) I. Sakaguchi, H. Hishita, and H. Haneda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43 8A** 5562 (2004).
- 6) I. Sakaguchi, H. Ryoken, Y. Sato, H. Hishita, N. Ohashi, N. Saito and H. Haneda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** L770 (2005).
- 7) I. Sakaguchi, Y. Sato, D. Park, N. Ohashi, H. Haneda and S. Hishita, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, **B217** 417 (2004).
- 8) 茶園 広一, セラミックス, **37** 899(2002)
- 9) Y. Sakabe and M. Murata : *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **58**, 800-804 (1990).
- 10) H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono: "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003) 1-15.
- 11) H. Saito, H. Chazono, H. Kishi and N. Yamaoka: "X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 2307-2310.
- 12) J. M. Herbert: "High-permittivity Ceramics Sintered in Hydrogen", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **62** (1963) 645-658.
- 13) I. Burn and G. J. Maher: "High resistivity BaTiO₃ ceramics sintered in CO-CO₂ atmospheres", *J. Mater. Sci.*, **10** (1975) 633-640.
- 14) H. Shizuno, S. Kusumi, H. Saito and H. Kishi: "Properties of Y5V Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4380-4383 (1993).
- 15) M. Pollet, S. Marinel and G. Desgardin: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 119-127 (2004).
- 16) S. Sano: Study on Zinc oxide based compounds (AML/NIMS Rerpot No. 8, ISSN 1347-3212), National Institute for Materials Science, 71-76 (2003). (in Japanese)
- 17) J. KATO, H. Kagata and K. Nishimoto: "Dielectric Properties of Lead Alkaline-Earth Zirconate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2343-2346 (1991).
- 18) T. Suzuki, Y. Nishi and M. Fujimoto: "Ruddlesden-Popper Planar Faults and Nanotwins in Heteroepitaxial Nonstoichiometric Barium Titanate Thin Filme", *J. Am. Ceram.*, **83**, 3185-3195 (2000).
- 19) 日本電子材料工業会, 圧電セラミックス新技術, (オーム社, 1991).
- 20) 塩崎忠, セラミックス, **40**, 631 (2005).
- 21) 木村雅彦, 白露幸祐, セラミックス, **40**, 627 (2005).
- 22) M. Mitsuya, N. Nukaga, T. Watanabe, H. Funakubo and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L758 (2001).
- 23) S. E. Cummins and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **39**, 2268 (1968).
- 24) B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo, *Nature*, **401**, 682 (1999).
- 25) Y. Adachi, D. Su, P. Murali and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **86** 172904 (2005).
- 26) Alexe M, Harnagea C and Hesse D, *J. Electroceramics*, **12**, 69 (2004).
- 27) V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello and R. Ramesh, *Nature materials*, **2**, 43 (2003).
- 28) S. Buhlmann, B. Dwir, J. Baborowski and P. Murali, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3195 (2002).
- 29) J. Itoh, D. C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda and J. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 3798 (2002).
- 30) J. Itoh, D. C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metal.*, **49**, 626 (2002).
- 31) J. Itoh, I. Yashima, N. Ohashi, I. Sakaguchi, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 955 (2001).
- 32) J. Itoh, H. Haneda, S. Hishita, I. Sakaguchi, N. Ohashi, D. C. Park and I. Yashima, *J. Mater. Res.*, **19**, 3512 (2004).

第5章 関連物質の合成ならびに物性

- 33) J. Itoh, D. C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda and J. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 495 (2002).
- 34) S. Shirasaki, M. Tsukioka, H. Yamamura and H. Oshima, *Solid State Commun.*, **19**, 721 (1976).
- 35) Y. Okino, H. Shizuno, S. Kusumi and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** 5393 (1994).
- 36) Y. Tsur, T. D. Dunbar and C. A. Randall, *Electroceramics*, **7** 25 (2001).
- 37) M. Yamashita, N. Matsumoto and S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **31**, L381 (1978).
- 38) K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3865, (1983), **53**, 302, (1984), **53**, 427, (1984).
- 39) Y. Wada, T. Mitani, M. Yamashita, and T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3143 (1985).
- 40) H. Okamoto, T. Mitani, K. Toriumi, and M. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 189 (1992).
- 41) E. A. Seddon and K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier Pub. (1984), p.116.
- 42) T. C. Gibb, R. Greetrex, N. N. Greenwood and K. G. Snowdon, *J. Solid St. Chem.*, **14** 193 (1975).
- 43) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, *Applied Catalysis*, **B40** 20 (2003).
- 44) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, A. A. Belik, D.C. Park and T. Mitsuhashi, Vol-I, MRS Singapore (2001) p. 309.
- 45) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, R. B. Biniwale, R. Kumar and T. Mitsuhashi, *App. Catal.* **B33** 165 (2001).
- 46) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, SAE, No 2001- 01-0020 (2001).
- 47) N. K. Labhsetwar, A. Watanabe and T. Mitsuhashi, SAE, No 2001-28-0044.
- 48) R. B. Biniwale, N. K. Labhsetwar, R. Kumar and M. Z. Hasan, SAE, 2001-01-1303 (2001).
- 49) S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo and M. Turco, *Cat. Tod.*, 59 (2000).
- 50) M. A. Pena and J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, **101** 1981 (2001).
- 51) 澤田嗣郎編, “光熱変換分光法とその応用”, 学会出版センター, (1999).
- 52) N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, *High Temperatures-High Pressures*, **34** 19 (2002).
- 53) T. Mitsuhashi, Y. Wada, S. Okaya, *Proceedings of 20th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 393 (1999).
- 54) T. Mitsuhashi, Y. Takata, Y. Wada, S. Hishita, N. Ohashi, T. Miyagi, *Proceedings of 22th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 85 (2001).
- 55) T. Mitsuhashi, Y. Takata, Y. Wada, S. Hishita, H. Haneda, *Proceedings of 23rd Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 361 (2002).
- 56) A. Harata, H. Nishimura, T. Sawada, *Appl. Phys. Lett.*, **57** 132 (1990), and T. Sawada, A. Harata, *Appl. Phys.*, **A61** 263(1995).
- 57) M. Alam, R. E. Imof and B. Zhang, J. De, *Physique*, **4**, C7-299 (1994).
- 58) J. Jauregui, E. Matthias, *Appl. Phys.*, **A54** 35 (1992).
- 59) Y. Taguchi, Y. Nagasaka, *Int. J. Thermo phys.*, **22** 289 (2001).
- 60) T. Morishita, A. Hibara, T. Sawada, I. Tsuyumoto, A. Harata, *Analytical Sciences*, **16** 403 (2000).

第5章 関連物質の合成ならびに物性

第6章 残された課題と将来の展望

本研究の目的は、基本的には、ヘテロウルツァイト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、薄膜中における非平衡欠陥の役割解明、酸化亜鉛のパターニングのキャラクタリゼーションや可視光応答光触媒のメカニズム等、新しい現象や材料に発展する多くの成果が得られた。とりわけ、酸化亜鉛薄膜中のマグネシウムイオン過剰ドーピングをPLD法により達成し、酸化亜鉛薄膜における非平衡欠陥が単純なものだけでなく、複数の安定化機構が存在する可能性を示したことは重要である。このことにより、非平衡欠陥化学に対して大きな貢献をしたもの、と自負している。

当初5カ年を予定していた計画が3カ年に短縮されたことにより、発足時の目標のうち十分意は達成できなかった事項もある。高濃度固溶によるバンドエンジニアリングに関わる問題も、その一つである。酸化亜鉛薄膜においては、平衡固溶限を超えたマグネシウムイオンを固溶させた薄膜を形成することができたが、それらの薄膜では、化学組成に対してバンド幅が非線形に変化するような、いわゆるバンドボーイングの挙動は見られなかった。また、本報告書には示さなかったが、同材料を用いたヘテロ接合界面で、バンドオフセットやバンドギャップの違いに起因すると思われる非線形的なI-V特性を得ることができたものの、その定量的な解釈は未解決な問題として残されている。また、ヘテロ構造の三次元化という事項も、漸くその端緒についたと言っても過言ではない。すなわち、最終的な目標とした欠陥や添加物をともなったナノ領域あるいはクラスターと真性固溶体との物性的な相違を明らかにし、新たな材料展開を計る上で、その技術的ツールを確立した段階といえる。

一方、「ヘテロウルツァイト化合物」に先立つ「酸化亜鉛基化合物」の課題を通して電子セラミックスグループにおける研究を概観した場合、その研究の意義は、新たな段階に達していると認識している。これらの研究を推進する間、ウルツァイト化合物、とりわけ酸化

亜鉛の研究動向が、単なる基礎的な研究から、応用を見据えた研究に大きく展開しており¹⁾、我々の研究も軌を一にした変化を遂げている。巻末に挙げた成果で、特許が大きな比重を占めていることにこの事が示されている。典型的には、我々の成果が機構内ベンチャーとして結実したことであり、酸化亜鉛単結晶を主体とした事業に展開している²⁾。物質・材料研究機構が第II期中期計画に入るこの時期を好機ととらえ、我々は、本グループを、応用を見据えた基盤研究を目指す二つ方向の研究に発展させていくこととした。すなわち、「ヘテロウルツァイト化合物」、および「酸化亜鉛基化合物」というこれまで行ってきた二つの研究課題進捗と、それを取り巻く周辺状況の視点から、発光を中心とした光学材料への展開、ならびに表面・界面機能を利用した材料への展開という二つの方向が、新たな研究の方向付けとして顕在化してきており、今後はこれらの方向の研究を推進していくこととした。

本報告集にみるように、ウルツァイト化合物は発光材料として有望である。純粋な酸化亜鉛バンド端発光は、380nmであるが、固溶体形成によりその波長を短波長側にシフトしうること、さらに、欠陥制御によってその発光効率を大幅に改善できることが示された。これをさらに発展させることで、波長300nm代を中心とした近視外域での発光・受光材料・デバイスの実現が期待される。一つの新たな研究展開として、かような研究分野に踏み込む。具体的には、この波長領域で高速・高効率の発光の実現を目指し、酸化亜鉛、酸化ガリウム、窒化アルミニウムなどのセラミックス半導体に関するさらなる知見の充実と、ナノレベルでの構造制御技術を開発する方針である。このような分野において、導電性制御、p-n接合形成やヘテロ界面制御が、とりわけ重要である。ヘテロ界面における自己組織的な緩衝層の形成や複合欠陥の形成が、ヘテロ界面制御、導電性制御に大きく寄与することは、本報告書にも随所で主張しているところである。したがって、「ヘテロ」の基本的な考え方を踏まえることで、新たな材料・デバイス発展、あるいは新奇現象の発見につ

第6章 残された課題と将来の展望

ながるもの、と考えている。

本グループ研究の特徴の一つに、欠陥構造と、首尾一貫として界面・表面の現象に拘ってきたことがある。この事から、第4章に表面現象の典型例として光触媒の問題、あるいは5.6節に有害物質分解触媒の開発を取り上げている。一方、近年は安全・安心な社会の形成、という立場から、改めてセンサの研究開発が脚光を浴びてきている³⁾。表面化学反応の観点から、触媒材料と化学センサ用材料は、お互いに表裏一体をなす材料である。そこで、社会的なニーズに応える研究方向として、新奇化学センサの研究にも取り組む所存である。これまでの化学センサは感度向上のために、ポーラスな粉体あるいは単純な薄膜を利用していた。3章で述べてきたように我々は、酸化亜鉛ナノ粒子を単層粒子として二次元的にパターンニングする技術を開発している。酸化物半導体を単粒子層化することで、ポーラス粉体材料と異なった表面化学反応が期待できる。また、センサの系を単純化することにより、センサ機能を支配する因子をより明確化できる、と考えている。

近い将来の研究展開は、以上のように考えているが、次々世代の新たな展開を可能とするシーズを育成するには、地道な基礎研究も不可欠である。そこで、両グループは「電子セラミックス」という共通のカテゴリーの下に連携した研究開発も持続的に進んでいく所存である。単に、物質・材料研究機構の内部組織のみによる研究にとどまっていたら、そうした次々世代の新しいシーズを開拓して行くことは難しい。外部機関の強力な支援あるいは連携があって初めて可能であると考えている。

引用文献

- 1) e.g. A. Tsukazaki, A. Ohtomo and M. Kawasaki, OYO BUTURI, 74, No.10, 1359-1364 (2005).
- 2) <http://www.nims.go.jp/jpn/techtrans/venture.html>
- 3) http://www7.nationalacademies.org/gdest/GDEST_Japan-US_Workshop_Main.html

第7章 研究成果

7.1 投稿論文

1. I. Sakaguchi, "Light element distribution in ZnO thin film deposited by electron cyclotron resonance assisted chemical vapor deposition", *Applied Surface Science* **Vol.15** pp.652- (2003)
2. H. Maki, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Sekiguchi, H. Haneda, J. Tanaka, N. Ichinose, "Nitrogen Ion Behavior on Polar Surfaces of ZnO Single Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **Vol.42** pp.75-77 (2003)
3. H. Haneda, "A study of defect structure in oxide materials by secondary ion mass spectrometry", *APPLIED SURFACE SCIENCE* **Vol.203** pp.625-629 (2003)
4. D. C. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, S. Hishita, H. Haneda, "SIMS depth profiling of N and In in a ZnO single crystal", *APPLIED SURFACE SCIENCE* **Vol.203** pp.369-362 (2003)
5. Uedono, T. Mori, K. Morisawa, K. Murakami, T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, H. Haneda, I. Sakaguchi, "Hydrogen-terminated defects in ion-implanted silicon probed by monoenergetic positron beams", *Journal of Applied Physics* **Vol.93** No.6 pp.3228-3233 (2003)
6. N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, H. Taguchi, I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Haneda, "Passivation of active recombination centers in ZnO by hydrogen doping", *Journal of Applied Physics* **Vol.93** No.10 pp.6386-6392 (2003)
7. D. Li, H. Haneda, "Synthesis of Nitrogen-Containing ZnO powders by Spray pyrolysis and Their Visible-Light Photocatalysis in Gas-Phase Acetaldehyde Decomposition", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **Vol.155** pp.171-178 (2003)
8. D. Li, H. Haneda, "Morphologies of Zinc Oxide Particles and Their Effects on Photocatalysis", *Chemosphere* **Vol.51** pp.129-137 (2003)
9. 安達裕, 大橋直樹, 坂口勲, 羽田肇, 両見春樹, 竹中正, "変調構造酸化亜鉛とその電気導電性", 粉体および粉末冶金 **Vol.50** No.4 pp.292-296 (2003.4)
10. S. -Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, "Highly porous TiO₂/Al₂O₃ composite nanostructures on glass by anodization and the sol-gel process : fabrication and photocatalytic characteristics", *Journal of Materials Chemistry* **Vol.13** pp.866-870 (2003)
11. S. Inoue, S. -Z. Chu, K. Wada, D. Li, H. Haneda, "New roots to formation of nanostructures on glass surface through anodic oxidation of sputtered aluminum", *Science and technology of Advanced Materials* **Vol. 4** [4] pp.269. 276(2003)
12. K. Ishioka, N. Umehara, S. Fukuta, T. Mori, S. Hishita, I. Sakaguchi, H. Haneda, M. Kitajima, K. Murakami, "Formation Mechanism of Interstitial Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", *Japanese Journal of Applied Physics Part1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers* **Vol. 42** pp.5410. 5414(2003)
13. E. M Shishonok, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Haneda, H. Kanda, "Low-frequency Raman scattering of Be-doped cubic boron nitride", *Diamond and Related Materials* **Vol.12** pp.1133-1137 (2003)

14. I. Sakaguchi, D. Park, Y. Takata, S. Hishita, N. Ohashi, H. Haneda, T. Mitsuhashi, "An effect of annealing on In implanted ZnO", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **206** pp.153-156 (2003)
15. S. Hishita, H. Haneda, S. S. Kim, J. H. Moon, "Recrystallization of ion-beam amorphized BSCC thin films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **206** pp.171-174 (2003)
16. H. Haneda, "Role of Diffusion Phenomena in the Processing of Ceramics", *Journal of Ceramic Society of Japan* **Vol.111** No.7 pp.439-447 (2003)
17. D. Li. H. Haneda, "Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition", *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* **Vol.160** pp.203-212 (2003)
18. D. Li. H. Haneda, "Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition", *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* **Vol.160** pp.171-178 (2003)
19. F. Grasset, S. Mornet, J. Etourneau, H. Haneda, J. -L. Bobet, "Effects of ball milling on the grain morphology and the magnetic properties of Gd₃Fe₃Al₂O₁₂ garnet compound", *Journal of Alloys and Compounds* **Vol.359** pp.330-337 (2003)
20. F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnet, S. Mornet, E. Duguet, "Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane", *Journal of Alloys and Compounds* **Vol.360** pp.298-311 (2003)
21. Y. Sato, I. Sakaguchi, M. Suzuki, H. Haneda, "Development of combinatorial ion implantation system", *Japanese Journal of Applied Physics Part1-regular Papers Short Notes & Review Papers* **Vol. 42** pp.5867. 5868(2003)
22. Y. Takata, Y. Adachi, H. Haneda, Y. Wada, T. Mitsuhashi, K. Itaka, H. Ayunuma, "Thermal diffusivity of (Ca_{1-x}Sr_x)₃Co₄O₉ thin films using transient grating configuration", *Journal of Materials Search* **Vol.18**, 10, pp.2473-2477 (2003)
23. N. Ohashi, K. Kataoka, T. Ogagi, T. Miyaki, H. Haneda, "Synthesis of zinc oxide varistors with a breakdown voltage of three volts using an intergranular glass phase in the bismuth-boron-oxide system", *Applied Physics Letters* **Vol.83** Number 23 pp.4857-4859.
24. H. Haneda, "Optoelectroceramics", *Handbook of Advanced Ceramics* **Vol.2** pp.199-240 (2003)
25. T. Miyagi, M. Kamei, T. Ogawa, T. Mitsuhashi, A. Yamazaki, T. Sato, "Pulse mode effects on crystallization temperature of titanium dioxide films in pulse magnetron sputtering", *Thin Solid Films* **Vol.442** pp.32-35 (2003)
26. V. Balek, T. Mitsuhashi, I. M. Bountseva, H. Haneda, Z. Malek, J. Subrt, "Diffusion Structural Analysis Study of Titania Films Deposited by Sol-Gel Technique on Silica Glass", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, pp. 185-189 (2003)
27. Y. Masuda, N. Saito, R. Hoffmann, M. R. De Guire, K. Koumoto, "Nano/micro-patterning of anatase TiO₂ thin film from an aqueous solution by site-selective elimination method", *Science and Technology of Advanced Materials* **Vol.4** pp.461-467 (2003)
28. V. Balek, T. Mitsuhashi, A. Watanabe, V. Zelenak, J. Subrt, P. Bezdicka, J. Bohacek, "Oxi-

- dation behavior of Ru/TiO₂ and metallic Ru fine particles on heating in air”, *Journal of Colloid and Interface Science* **Vol.260** pp.70-74 (2003)
29. T. Ohgaki, Y. Kawamura, T. Kuroda, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami, H. Haneda, “Optical properties of heavily aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by molecular beam epitaxy”, *Key Engineering Materials* **Vol.248** pp.91-94 (2003)
30. Y. Adachi, H. Rhoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Takenaka, “Effect of oxygen source buffer layer on crystal structure and electric property of ZnO films grown by pulsed laser deposition”, *Key Engineering Materials* **Vol.248** pp.83-86 (2003)
31. H. Ryoken, Y. Adachi, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Takenaka, “Basic Examination for Nodulation-Doped (Zn,Mg,Al)O/ZnO”, *Key Engineering Materials* **Vol.248** pp.103-106 (2003)
32. O. Cador, F. Grasset, H. Haneda, J. Etourneau, “Memory effect and super-spin-glass ordering in an aggregated nanoparticle sample”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **Vol.268** 1-2 pp.232-236 (2004)
33. D. Li. H. Haneda, “Enhancement of Photocatalytic Activity of Sprayed Nitrogen-Containing ZnO Powders by Coupling with Metal Oxides during the Acetaldehyde Decomposition”, *Chemosphere* **Vol.54** 8 pp.1099-1110 (2004)
34. K. Takahashi, H. Funakubo, S. Hino, M. Nakayama, N. Ohashi, T. Kigushi, E. Tokumitsu, “Effect of deposition temperature on the characteristics of hafnium oxide films deposited by metalorganic chemical vapor deposition using amide precursor”, *Journal of Materials Research* **Vol.19** 2 pp.584-589 (2004)
35. N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto, “Pattern-Deposition of light-emitting ZnO Particulate film through biomimetic process using self-assembled monolayer template”, *Microelectronics Journal* **Vol.35** pp.349-352 (2004)
36. I. Sakaguchi, Y. Sato, D. Park, N. Ohashi, H. Haneda, S. Hishita, “Recovery of the luminescence property in sulfur-implanted ZnO thin film”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **Vol.217** pp.417-422 (2004)
37. I. Sakaguchi, Y. Sato, D. Li. H. Hajime, S. Hishita, “The Recovery of Radiation Damages in ZnO Introduced by Combinatorial Ion Implantation Techniques”, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* **Vol.29** [1] pp.297-299 (2004)
38. Y. Masuda, Y. Gao, P. Zhu, N. Shirahata, N. Saito, K. Koumoto, “Site-selective deposition of ceramic thin films using self-assembled monolayers”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **Vol.112** [5] pp.1495-1505 (2004)
39. Y. Wada, N. Matsusita, H. Haneda, “Ultrafast Dynamics of Lattice Relaxed States in Quasi-one-dimensional MX-chain Compounds”, *Journal of Luminescence* **Vol.108** pp.285-289 (2004)
40. N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, K. Koumoto, “Effect of Postdeposition annealing on luminescence from zinc oxide prepared by the electroless deposition process”, *Journal of the Electrochemical Society* **Vol.151** [8] pp.H169-H173 (2004)
41. V. Balek, N. K. Labhsetwar, T. Mitsuhashi, J. Subrt, V. Zelenak, H. Haneda, “Study of the preparation of ruthenium based catalytic materials by heating their precursors”, *Journal of Materials Science* **Vol.39** pp.3095-3103 (2004)

42. I. Sakaguchi, S. Hishita, "Quantitative analysis of impurities in ZnO", *Surface and Interface Analysis* **Vol.36** [7] pp.645-648 (2004)
43. S.Hishita, Z.Stryhal, I.Sakaguchi, N.Ohashi, N.Saito, H.Haneda, "Sn film deposition on silica glass substrates", *Thin Solid Films* **Vol.464-465** [1] pp.146-149 (2004)
44. 羽田肇, 坂口勲, "固相ダイナミックコンビナトリアル", コンビナトリアルテクノロジー pp.48-52 (2004)
45. 坂口勲, 佐藤芳之, "コンビナトリアルイオン注入装置の開発", コンビナトリアルテクノロジー pp.81-84 (2004)
46. 坂口勲, "イオン注入効果", コンビナトリアルテクノロジー pp.183-187 (2004)
47. M. Yamashita, D. Kawakami, S. Matsunaga, Y. Nakayama, M. Sasaki, S. Takaish, F. Iwahori, H. Miyasaka, K. Sugiura, Y. Wada, H. Miyamae, H. Matsuzaki, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, K. Marumoto, S. Kuroda, "[Pt(en)₂][PtX₂(en)₂]₃][{(MX₅)X₃}₂].12H₂O: Quai-One-Dimensional Halogen-Bridged Pt^{II}-Pt^{IV} Mixed-Valance Compounds with Magnetic Counteranions", *Angewandte Chemie-International Edition* **Vol.43** pp.4763-4767 (2004)
48. J. Ito, H. Haneda, S. Hishita, I. Sakaguchi, N. Ohashi, D. Park, I. Yashima, "Diffusion and solubility of holmium ions in barium titanete ceramics", *Journal of Materials Research* **Vol.19** [12] pp.3512-3520 (2004)
49. D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, "Synthesis of nanosized nitrogen-containing Mox-ZnO (M=W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition", *Catalysis Today* **Vol.93-95** pp.895-901 (2004)
50. 両見春樹, 坂口勲, 大垣武, 安達裕, 竹中正, 大橋直樹, 羽田肇, "PLD法により作製された酸化亜鉛薄膜中の酸素拡散", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **Vol.51** [12] pp.852-858 (2004)
51. Y. Sato, I. Sakaguchi, H. Haneda, "Characterization of Ion-Implanted Gallium Diffusion in Silicon", *Japanese Journal of Applied Physics* **Vol.43** [12] pp.8024-8025 (2004)
52. N. K.Labhsetwar, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, H. Haneda, "Thermally stable ruthenium-based catalyst for methane combustion", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **Vol.223** pp.217-223 (2004)
53. O. Fukunaga, T. Miyake, N. Ohashi, "Formation of diamond and graphite at high pressure using glassy carbon source", *Diamond and Related Materials* **Vol. 14** [2] pp.160. 166
54. T. Ohgaki, S. Sugimura, N. Ohashi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, H. Haneda, "Structure and properties of GaN films grown on single crystalline ZnO substrate by molecular beam epitaxy", *Journal of Crystal Growth* **Vol.275** pp.e1143-e1148 (2005)
55. N. K. Labhsetwar, R. B. Biniwale, R. Kumar, M. A. Bawase, S. S. Rayalu, T. Mitsuhashi, H. Haneda, "Application of catalytic materials for diesel exhaust emission control", *Current Science* **Vol.87** [12] pp.1700-1704 (2004)
56. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies", *Chemical Physics Letters* **Vol.401** pp.579-584 (2005)

57. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde", *Journal of Fluorine Chemistry* **Vol.126** pp.69-77 (2005)
58. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts; effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants", *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **Vol.171** [1] pp.67-75 (2005)
59. N. Ohashi, N. Ebisawa, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, Y. Wada, T. Takenaka, H. Haneda, "Yellowish-white Luminescence in Codoped Zinc Oxide", *Applied Physics Letters* **86**, art. no. 091902 (2005)
60. J. S. Cross, K. Kurihara, N. Kamehara, H. Haneda, I. Sakaguchi, "Oxygen tracer diffusion in Pb(Zr,Ti)O₃ thin film enhanced by catalytic platinum", *Applied Physics Letters* **86**, art. no. 141909 (2005)
61. D. Li, N. Ohashi, T. Mitsunashi, S. Hishita, H. Haneda, "Self-Assembly Primatic Aggregates Formed during the Calcination of ZnO Powders:in-situ Monitoring by ETA Technique and Their Photocatalytic Properties", *Journal of Colloid and Interface Science* **Vol. 289** [2] pp. 472. 478 (2005)
62. 天谷仁, 加藤祐三, 植木明, 斎藤紀子, 大橋直樹, 羽田肇, "CaZrO₃ ならびに (Ca,Ba)(Zr,Ti)O₃ セラミックスの焼結・電気特性に及ぼす原料粉体粒度の影響", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **Vol.52** [4] pp.255-260 (2005)
63. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts: I. Synthesis by Spray Pyrolysis and Surface Characterization", *Chemistry of Materials* **Vol. 18** pp. 2588.2595 (2005)
64. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts: II. Optical Characterization Photocatalysis and Potential Application to Air Purification", *Chemistry of Materials* **Vol. 17** pp. 2596-2602 (2005)
65. D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, N. Saito, S. Hishita, "Morphological reform of ZnO particles induced by coupling with MO_x (M=V, W, Ce) and the effects on photocatalytic activity", *Thin Solid Films* **Vol. 486** pp. 20.23 (2005)
66. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, "Visible-Light-Active Nitrogen-Containing TiO₂ Photocatalysts Prepared by Spray Pyrolysis Technique", *Research on Chemical Intermediates* **Vol. 31** [4-6] pp. 311.341(2005)
67. Y. Adachi, D. Su, P. Muralt, N. Setter, "Ferroelectric and piezoelectric properties of lanthanoid-substitute Bi₄Ti₃O₁₂ thin films grown on (111)Pt and (100)IrO₂ electrodes", *Applied Physics Letters* art. no. 172904 (2005)
68. I. Sakaguchi, S. Hishita, H. Ryoken, Y. Sato, H. Haneda, "Effects of annealing on the surface structure of Ga-isotope-implanted single-crystal ZnO", *Surface and Interface Analysis* **Vol.37** pp.332-335 (2005)
69. V. Balek, T. Banba, M. Benes, Z. Malek, I. N. Beckman, I. M. Bountseva, H. Haneda, T. Mitsunashi, "Thermal behavior of perovskite ceramics as a matrix for encapsulation of Hazardous elements", *Journal of thermal Analysis and Calorimetry* **Vol.80** pp.649-654 (2005)
70. S. Hishita, I. Sakaguchi, N. Ohashi, N. Saito, H. Haneda, "Effect of ion irradiation on the evo-

- lution of Pt film morphology”, *NUCLEAR INSTRUMENTS & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **Vol.232** pp.348-352 (2005)
71. N. K. Labhsetwar, V. Balek, S. Rayalu, T. Terasaka, A. Yamazaki, J. Subrt, H. Haneda, T. Mitsuhashi, “Thermal behavior of the precursors of tuthenia-titania based mixed oxides”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **Vol.80** pp.671-677 (2005)
72. H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, T. Sekiguchi, S. Hishita, H. Haneda, “Non-equilibrium defects in Aluminum-doped zinc oxide thin films grown with a pulsed laser deposition method”, *Journal of Materials Research* **Vol.20** [10] pp. 2866.2872 (2005)
73. D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, H. Haneda, “Origin of Visible-Light-Driven Photocatalysis: A Comparative Study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ Powders by Means of Experimental Characterizations and Theoretical Calculations”, *Journal of Solid State Chemistry* **Vol.178** pp. 3293.3302 (2005)
74. I. Sakaguchi, H. Ryoken, Y. Sato, S. Hishita, N. Ohashi, N. Saito, H. Haneda, “Optimization of annealing time and Cu concentration for study of luminescence properties of Cu-implanted ZnO thin films”, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **Vol. 44** [24] pp.L770.L773 (2005)
75. T. Nakagawa, I. Sakaguchi, K. Matsunaga, H. Haneda, Y. Isohara, “Control of point defects and grain boundaries in advanced materials - Optical properties and diffusion induced by Li doping in ZnO”, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **Vol. 232** pp.343.347(2005)
76. T. Aizawa, S. Suehara, S. Hishita, S. Otani, M. Arai, “Surface core-level shift and electronic structure on transition-metal diboride (0001) surfaces”, *Physical Review B* **Vol.71** [16] (2005)
77. A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, “Preparation and Characterization of Well Ordered Hexagonal Mesoporous Carbon Nitride”, *Advanced Materials* **Vol.17** [13] pp.1648-1652 (2005)
78. S. Chu, S. Inoue, K. Wada, S. Hishita, K. Kurasima, “Self-organized nanoporous anodic titania films and ordered titania nanodots/nanorods on glass”, *Advanced Functional Materials* **Vol.151** [8] pp.1343-1349 (2005)
79. S. Sano, N. Saito, M. Takemoto, S. Matsuda, H. Arita, N. Ohashi, H. Haneda, “Synthesis of high density and transparent forsterite ceramics using nano-sized precursors and their dielectric properties”, *Journal of the American Ceramic Society* **89** [2] pp. 568.574 (2006)
80. H. Ryoken, I. Sakaguchi, T. Ohgaki, Y. Adachi, T. Takenaka, N. Ohashi, H. Haneda, “Effect of Al-doping into Zinc Oxide Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Method with Various Oxidation Assists”, *Key Engineering Materials* **Vol.301** pp.75-78 (2006)
81. T. Ohgaki, S. Sugimura, H. Ryoken, N. Ohashi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, H. Haneda, “Interfacial structure of GaN and InN thin films grown on ZnO substrates”, *Key Engineering Materials* **Vol.301** pp.79-82 (2006)
82. N. Saito, H. Haneda, M. Komatsu, K. Koumoto, “Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Study of Zinc Oxide Micropatterning on Self-Assembled Monolayer Template”, *Journal of the Electrochemical Society*, **Vol. 153** pp. C170-C175 (2006)

7.2 プロシーディングス

1. N. Ohashi, T. Ishigaki, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, H. Haneda, "PASSIVATION OF DEFECTS IN ZNO BY HYDROGEN PLASMA IRRADIATION", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol.744** pp.M5.1.1-M5.1.6 (2003) [Proceedings of 2002 MRS Fall Meeting]
2. T. Ohgaki, Y. Kawamura, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, "Electrical and Optical Properties of Zinc oxide Thin Films and Heavily Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Molecular Beam Epitaxy", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **Vol.744** pp.M5.3.1-M5.3.6 (2003) [Proceedings of 2002 MRS Fall Meeting]
3. S. Hishita, S. S. Kim, J. H. Moon, "Effect of ion irradiation on structural and electrical properties of BSCC thin films", JAERI-Conf 2003-001 pp.223-227 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
4. S. Hishita, T. Aizawa, S. Suehara, H. Haneda, "Formation mechanism on SIC in C-Si system by ion irradiation", JAERI-Conf 2003-001 pp.228-232 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
5. T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda, "Surface Modification of ceramic materials induced by irradiation of high power pulsed ICP", JAERI-Conf 2003-001 pp.137-142 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
6. V. Balek, T. Mitsuhashi, J. Subrt, "Emanation thermal analysis for characterization of surface and near surface layers of advanced materials", JAERI-Conf 2003-001 pp.143-148 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
7. J. Malek, T. Mitsuhashi, "Kinetic study of solid-state processes", JAERI-Conf 2003-001 pp.149-155 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
8. N. Saito, H. Haneda, K. Koumoto, "Pattern-deposition of zinc oxide particles using self-assembled monolayer template", JAERI-Conf 2003-001 pp.233-236 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
9. T. Miyagi, T. Ogawa, M. Kamei, Y. Wada, T. Mitsuhashi, A. Yamazaki, "Anatase thin film with diverse epitaxial relationship grown on yttrium stabilized zirconia substrate by chemical vapor deposition", JAERI-Conf 2003-001 pp.251-256 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
10. Y. Adachi, H. Ryoken, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Takenaka, "Photoluminescence measurements of ZnO heterostructures", JAERI-Conf 2003-001 pp.257-261 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
11. M. Hase, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, K. Ushida, "Dynamics of coherent phonons in ion-irradiated bismuth studied by femtosecond pump-probe technique", JAERI-Conf 2003-001 pp.303-308 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
12. H. Tanaka, T. Mitsuhashi, D. -W. Shin, S. S. Park, "Sintering and polytype transformation of SiC by AlB₂ addition", JAERI-Conf 2003-001 pp.413-417 (2003) [Proceedings of the 3rd in international symposium on MC'02]
13. K. Akiyama, T. Kimura, S. Nishiyama, N. Ohashi, H. Funakubo, "Electrical Properties of beta-FeSi₂ Thin Films on Insulating Substrates", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*

Vol.796 pp.121-126, [Proceedings of 2004 MRS Fall Meeting]

7.3 著書・解説

1. 石垣隆正, 大橋直樹, 羽田肇, 作田忠裕, “パルス変調高周波誘導プラズマの発生と材料プロセスの応用”, 材料の科学と工学 Vol.16 No.2 pp.2-6 (2003)
2. 羽田肇, 木村茂行, 一ノ瀬昇, “セラミックスインテグレーションとは?”, マテリアルインテグレーション Vol.16 No.3 pp.1-6 (2003)
3. 安達裕, “酸化亜鉛薄膜に及ぼす成膜雰囲気の影響”, マテリアルインテグレーション Vol.16 No.3 pp.7-11 (2003)
4. 斎藤紀子, 河本邦仁, “自己組織膜テンプレートをを用いた酸化物セラミックスのパターン製膜”, マテリアルインテグレーション Vol.16 No.3 pp.12-16 (2003)
5. 羽田肇, 李迪, “日本発の有望技術「光触媒」の現状と展望”, 経営センサー No.51 pp.22-26 (2003.4)
6. 大橋直樹, “酸化亜鉛へのドーピング技術”, 未来材料 (NTS 出版)
7. 井上武志, 越智篤, 羽田肇, 一ノ瀬昇, “AC-DCコンバータ用 30W 級圧電セラミックトランス”, Science & Technonews Tsukuba No.66 pp.18-19 (2003.4)
8. H. Haneda, K. Tada, “Current Status and Foresight of Photocatalysis”, Science & Technology Trends Quarterly Review No.7 pp.66-79 (2003.4)
9. 羽田肇, 一ノ瀬昇, 木村茂行, “セラミックスインテグレーションプロジェクトの概要”, セラミックス Vol.38 No.7 pp.479-483 (2003)

10. 安達裕, 柴田典義, “光学デバイス用 ZnO 系薄膜”, セラミックス Vol.38 No.7 pp.506-509 (2003)
11. 斎藤紀子, 河本邦仁, “自己組織化膜テンプレートをを用いた酸化亜鉛パターンの合成と発光特性”, 材料の科学と工学 Vol.41 [4] (2004)
12. 坂口勲, “イメージング SIMS による界面分析”, 金属学会誌マテリア, Vol.43 2 pp.97-102 (2004)
13. 三橋武文, “セラミックスの性質: 熱的性質”, ファインセラミックスのすべて (日刊工業新聞社) pp.39-41 (2005)
14. 菱田俊一, “薄膜プロセス 1 物理的手法”, セラミックス Vol.40 [8] (2005)
15. 北村健二, 竹川俊二, 羽田肇, “LiNbO₃, LiTaO₃ の不定比欠陥制度による拡散・熱伝導特性への影響-材料基礎からデバイスへの応用-”, 応用物理 Vol.74 [5] pp.573-579 (2005)
16. 三橋武文, “熱伝導率-基礎 (1) 1.1 Thermal Conductivity-Fundamentals (1)”, Journal of the Technical Association of Refractories, Japan Vol.25 pp. 50-58 (2005)
17. 羽田肇, 一ノ瀬昇, 水谷惟恭, “「セラミックスインテグレーション」プロジェクトの総括”, セラミックデータブック 2005 Vol.33 [87] pp.22-26 (2005)
18. 岸輝雄, 羽田肇, “日本学術会議の活動/センサーおよびセンサーシステムに関する日米ワークショップ報告”, 学術の動向 Vol.11 pp.34-36 (2005)

7.4 口頭発表件数

国際会議 招待講演	29 件
一般講演	94 件

国内会議 招待講演 32 件

一般講演 87 件

7.5 特許出願

出願番号；発明の名称；発明者（括弧内は外部機関）

1. 特許第 3463246 号；光触媒効果を利用したリフトオフ法によるパターン形成方法；亀井雅之/三橋武文
2. 特許第 3538629 号；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
3. 特許第 3548794 号；親水化した酸化物固体表面の高速疎水化方法；亀井雅之/三橋武文
4. 特許第 3718702 号；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
5. 特許第 3726126 号；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
6. 特許第 3718702 号；カラーホイールの形成方法；亀井雅之/三橋武文
7. 特開 2003-041363；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
8. 特開 2003-041362；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
9. 特開 2003-04069；6 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
10. 特開 2003-171123；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
11. 特開 2003-231878；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
12. 特開 2003-236376；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
13. 特開 2003-253445；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
14. 特開 2003-273385；マスク位置あわせ及びフォトリソグラフ工程を必要としない多層薄膜パターンの形成方法；三橋武文/亀井雅之
15. 特開 2003-277748；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
16. 特開 2003-321225；ルテニウム酸ランタンの製造方法；ラブセトワール・ニチン/渡辺明夫/三橋武文
17. 特開 2003-332254；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)
18. 特開 2003-332256；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)
19. 特開 2004-131301；ZnO 単結晶の育成炉と単結晶育成法；羽田肇/大橋直樹
20. 特開 2004-130171；基体上に形成されたチタニア系結晶体からなるナノ構造及びその製造方法；和田健二/シヨシヨウチク/井上悟/李迪
21. 特開 2004-160327；Mox-ZnO 複合酸化亜鉛光触媒とその製造方法；李迪/羽田肇
22. 特開 2004-183038；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
23. 特開 2004-284829；透光性ケイ酸マグネシウム焼結体及びその製造方法；羽田肇/大橋直樹/齋藤紀子/(佐野聡)/(在田洋)
24. 特開 2004-284830；フォスフェイト系セラミックス焼結体；羽田肇/大橋直樹/齋藤紀子/(佐野聡)/(在田洋)

第7章 研究成果

25. 特開 2004-311183; 発光素子埋込み型表示デバイスとデバイス作製に使用されるシリコン半導体基板; 羽田肇/坂口勲/(藤本正之)/(小林和義)/(増田秀俊)
26. 特開 2005-039131; 酸化亜鉛単結晶ウエファーの製造法; 大橋直樹/羽田肇/大垣武/(佐藤充)/(前田克己)/杉村茂昭
27. 特開 2005-067988; ウルツ鉱型 III-V 族窒化物薄膜結晶の製造法; 大橋直樹/羽田肇/大垣武/(佐藤充)/(前田克己)/杉村茂昭
28. 特開 2005-072067; 酸化亜鉛基積層構造体及びその製造方法; 大橋直樹/羽田肇/両見春樹/坂口勲/安達裕/竹中正
29. 特開 2005-075651; ウルツ鉱型 III-V 族窒化物薄膜とその製造法; 大垣武/大橋直樹/羽田肇
30. 特開 2005-105295; NBT 強誘電体薄膜の製造方法; 菱田俊一/羽田肇/大橋直樹/坂口勲/齋藤紀子
31. 特開 2005-108902; 非酸化物基板上的酸化亜鉛薄膜の熱処理方法; 坂口勲/菱田俊一/羽田肇
32. 特開 2005-108461; イオン注入による特性探索方法; 坂口勲/羽田肇
33. 特開 2005-105297; イオンの共注入による母結晶中での異種化合物の合成方法; 坂口勲/羽田肇
34. 特開 2005-139020; 可視光応答型酸化チタン粉末光触媒およびその製造法; 李迪/羽田肇/菱田俊一
35. 特開 2003-375908; 可視光応答型酸化チタン複合系光触媒およびその製造法; 李迪/羽田肇/菱田俊一
36. 特開 2005-145719; Sn 単結晶薄膜の製造方法; 菱田俊一/羽田肇/大橋直樹/坂口勲/齋藤紀子
37. 特開 2005-156466; 汎用ナノスケール計測技術による熱拡散係数広角一点測定法; 高田吉昭; (2005/6/16)
38. 特願 2003-124743; 酸化亜鉛蛍光体とその製造法及び発光装置; 大橋直樹/石垣隆正/田口広之/坂口勲/羽田肇/関口隆史 (2003/4/30)
39. 特願 2003-143192; 汎用ナノスケール計測技術による熱拡散率一点計測法; 高田吉昭 (2003/5/21)
40. 特願 2003-382327; 欠陥密度制御による分極反転法および光波長変換素子; 北村健二/栗村直/中村優/竹川俊二/寺部一弥/菱田俊一/志村環
41. 特願 2003-特開 382326; 格子点の秩序性制御による分極反転法および光波長変換素子; 北村健二/栗村直/中村優/竹川俊二/寺部一弥/菱田俊一/志村環
42. 特願 2003-389367; 汎用ナノスケール計測技術による熱拡散率一点計測法; 高田吉昭 (2003/11/19)
43. 特願 2003-417819; ジルコニウム酸カルシウム粉末; 羽田肇/齋藤紀子/大橋直樹/(植木明)/(天谷仁); (2003/12/16)
44. 特願 PCT/JP2004/006402; 酸化亜鉛蛍光体とその製造法及び発光装置; 大橋直樹/石垣隆正/田口広之/坂口勲/羽田肇/関口隆史 (2004/4/30)
45. 特願 2004-261759; 酸化物薄膜用 Pt 単結晶電極薄膜の製造方法; 菱田俊一/羽田肇/大橋直樹/坂口勲/齋藤紀子
46. 特願 2004-330369; 酸化亜鉛系蛍光体およびその製造方法; 坂口勲/菱田俊一/羽田肇/両見春樹
47. 特願 2004-364981; ジルコニウム酸カルシウム粉末; 羽田肇/齋藤紀子/大橋直樹/(天谷仁)/(植木明)/(曾我部隆); (2004/12/16)
48. 特願 2005-505959; 酸化亜鉛蛍光体とその製造法及び発光装置; 大橋直樹/石垣隆正/田口広之/坂口勲/羽田肇/関口隆史; (2005/7/15)
49. 特願 2005-243493; 酸化亜鉛発光体と発光素子; 大橋直樹/石垣隆正/王玉光/羽田肇

謝 辞

本報告書で紹介した「ヘテロウルツァイト化合物」あるいは「酸化亜鉛基化合物」に関してある程度の成果が得られたのは、関係する職員、客員研究員、特別研究員、外来研究員あるいは一緒に学んだ学生らの努力のたまものもありますが、これだけではなし得なかったことも事実です。多くの方々に、長い間、本グループをご指導・ご支援いただいたきまいた。ここで得られた成果の多くが、そうした皆様のお陰であると確信しております。この場を借りて深く感謝する次第です。

さらに、成果の一部は、科学技術振興調整費総合研究課題であった「フロンティアセラミックス」ならびに「セラミックスインテグレーション」、あるいは「NEDO 産業技術助成制度」をはじめとする各種プロジェクトへの参画無くしては実現できなかったことです。これらのプロジェクトに関わっていただいた皆様には感謝の念を表す言葉も無いほどです。

来年度より、新たな展開をなすグループですが、今後ともご支援・ご指導の程、宜しく願います。最後に、本グループに関わる諸般の事務を担当した、元・事務補助員の加古千代子氏、現・事務補助員の平藤なをみ氏、両氏の活躍によってグループの活動が円滑に進められてきましたことを申し述べますとともに、その多大な貢献に対して、ここに深謝する次第です。

電子セラミックスグループ
羽田 肇

発行日 平成18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11号

「ヘテロウルツァイト化合物」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

FAX 029-852-7449
