

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成8年度採択研究代表者

鯉沼 秀臣

(東京工業大学応用セラミックス研究所 教授)

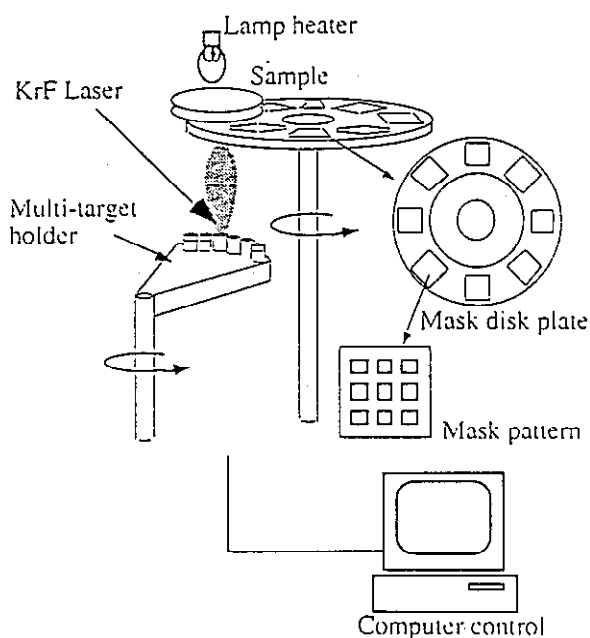
「低次元超構造のコンビナトリアル分子層エピタキシー」

1. 研究実施概要

本戦略的基礎研究は原子レベルで制御された薄膜技術をセラミックスや有機分子等にまで拡張して確立し、コンビナトリアルケミストリー概念と組み合わせることにより、新物質やその機能探索を画期的に高めることを目的としている。

コンビナトリアル材料探索の3要素である「計算設計」、「高速合成」、「高速評価」について、1) コンビナトリアル薄膜形成装置の試作機を完成し、コンビナトリアル手法を用いた新たな物質を高速に合成する手はずが整った。2) また、材料設計のための効率的なスクリーニング手法として、コンビナトリアルケミストリーと計算化学を融合したコンビナトリアル計算化学を提唱し、その有効性を確認した。3) 高速評価のための物性評価装置を試作、検討し、その基礎データの集積を行った。

今後、コンビナトリアル薄膜合成については、試作した「コンビナトリアルレーザMBE装置」や「コンビナトリアル超格子作成装置」、「有機コンビナトリアルレーザMBE装置」を最大限に活用し、新規物質探索を精力的に推し進めていく。その一方で、コンビナトリアル手法をプラズマCVDや大気圧プラズマなどの他の成膜プロセスへと拡張し、さらにデバイス作成の条件最適化プロセスに対してもコンビナトリアル手法を適用し、本手法の有効性を実証する。また、コンビナトリアル合成に見合った高速物性評価法の開発をさらに推し進めるとともに、物質設計の指針となる理論計算に基づいて得られたさまざまな情報のデータベース化を図り、コンビナトリアル物質探索のさらなる高効率化を目指す。



図：コンビナトリアルレーザMBE薄膜形成装置主要部

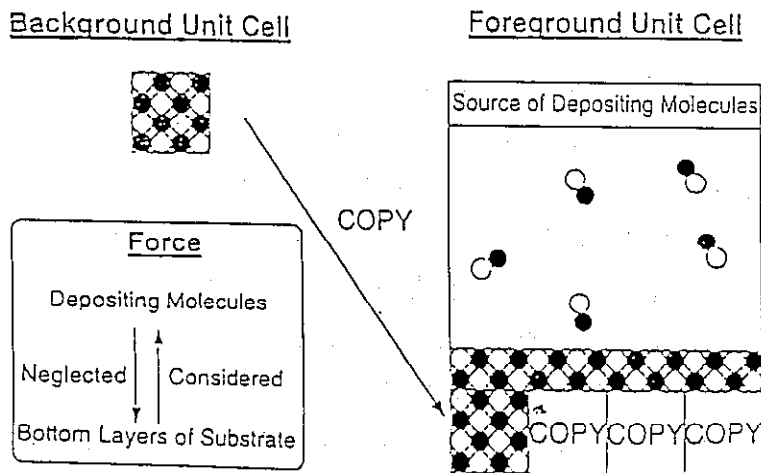
2. 研究実施内容

(1) 酸化物超構造の形成と評価

レーザー MBE 法による酸化物薄膜のエピタキシャル成長技術は、基板の平坦化がブレークスルーとなり、著しく進歩し、半導体、金属をしのぐレベルにまで達してきた。昨年度から開発を行ってきた2種類のコンビナトリアル薄膜形成装置、「コンビナトリアルレーザー MBE 装置」と「コンビナトリアル超格子作成装置」の試作機を完成し、すでに光機能特性の発現を狙った ZnO や TiO₂ 薄膜の 3d 元素ドーピング、ペロブスカイト系酸化物超格子の作成等に本装置を適用し、その有効性を実証した。さらにプラズマ CVD を用いたアモルファスシリコン太陽電池や超伝導 SIS 接合などのデバイス作製プロセスや触媒探索にもコンビ手法の適用を試み、その威力を発揮し始めている。また、格子整合性の良い酸化物基板を用いることによって、これまでとは比較にならない結晶性の良い ZnO の薄膜の作成に成功するとともに、酸素のみを用いたサファイア上のダイヤモンド薄膜の形成など、その結晶成長機構や新物性に対する研究にも進展をみせている。評価法では、走査型 X 線構造解析によるコンビ試料の構造解析の自動化や走査型マイクロ波顕微鏡の新たな導入により、誘電率や導電率などの高速評価が可能となった。

(2) 超構造の設計

原子・分子レベルでの結晶成長機構、析出分子の表面拡散過程、結晶核形成過程などの素過程の詳細を実験的に明らかにする前に、理論化学的アプローチは有効な指針を与える。大規模系の結晶成長過程をシミュレーションすることが可能な粗視化分子動力学法のプログラム開発、および有限温度下での化学反応をシミュレーションすることが可能な高速化量子分子動力学計算手法の開発を行った。また、低次元構造材料の物性予測も理論化学に科せられた大きな課題である。そこで本研究では周期境界条件第一原理量子化学計算を活用することにより、様々な酸化物の物性予測を行った。具体的には、ZnO のバンド構造を変化させるために適切なドーピング金属の予測、Li 二次電池用正極材の劣化防止用ドーピング金属の予測などに成果を得た。さらに、材料設計のための効率的なスクリーニング手法として、コンビナトリアルケミストリーと計算化学を融合したコンビナトリアル計算化学を提唱し、脱硝触媒設計においてその方法論の有効性を確認、さらには新規脱硝触媒として Ir イオン交換 ZSM-5 と Tl イオン交換 ZSM-5 が有効であることを予測した。

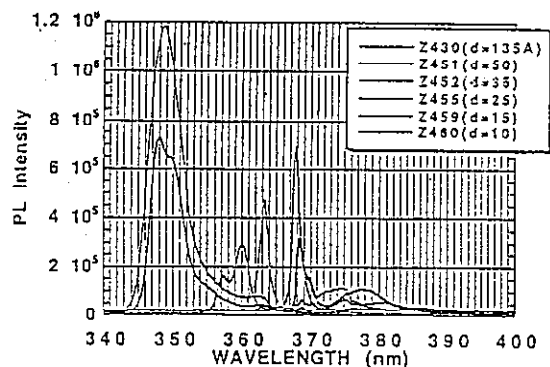


図：粗視化分子動力学法による結晶シミュレーションの概念図

(3) 超構造の光物性

超構造の一例として、鯉沼グループによりコンビナトリアル手法を用いて製作された酸化物半導体量子井戸構造の光学的性質を測定し、系統的な量子閉じ込め効果を観測し、コンビナトリアル手法の有効性を示した。また、格子整合基板上に成長した極めて結晶性の良い ZnO 薄膜では、低温 (6K) で透過スペクトルに励起子の微細構造が観測されるとともに、多成分励起子構造に関連するパラメーター (例：振動子強度など) の直接決定に初めて成功した。さらに、超構造の新たな光学的評価手段として、低温光原子間力顕微鏡を開発し、CuCl 量子ドット、GaN や ZnO 単膜で近接場領域の発光や透過光の測定を行った。

また、光電流スペクトル測定装置の開発を行い、光透過、反射、フォトルミネッセンスと光電流法を用いた ZnO の薄膜の光物性に関する研究を行い、室温での光電導は一つの深い準位によって支配され、励起子遷移は幾つかの吸収ラインとして現われることを明らかにした。一方、低温では励起子による光電流のピークは観測されたが、電導のメカニズムはやはり欠陥によって支配されることがわかった。



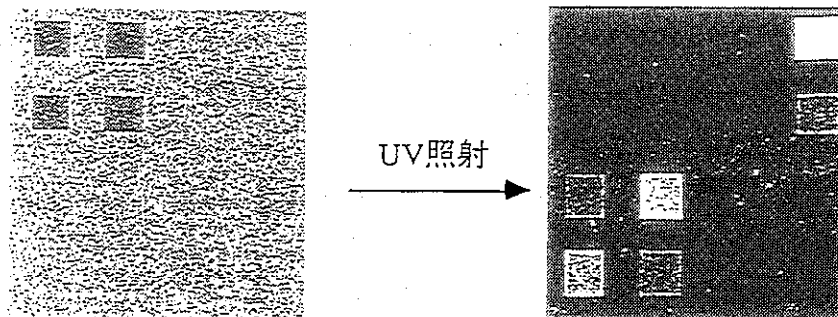
図：ZnO/MgZnO における発光スペクトルの井戸層厚依存性

(4) π 共役系の作成と評価

π 共役高分子は、主鎖に沿った一次元 π 電子系に起因した興味深い電子・光特性を発現することから、次世代の電子・光機能材料として注目を集めている。しかしながら、 π 共役高分子化合物の特徴でもある主鎖に沿った一次元的な π 電子の広がり、これらの高分子を剛直にし不溶不融なものとしてしまうため、粉末状態で得られた π 共役高分子の薄膜化は困難である。そこで本研究では、分子配列を制御した状態で有機薄膜の作製が可能な手法として、真空蒸着およびレーザー分子線エピタキシー法を、有機化合物、特に π 共役高分子にも適用することにより、有機物質をベースとした新規機能性材料および電子デバイスの開発をコンビナトリアルケミストリーの手法を用いて効率良く行うことを目的としている。

原料として用いた π 共役高分子は、本チームで開発した手法を含むニッケルおよびパラジウムの有機金属錯体を用いた重縮合法により合成した。いずれの場合も収率良く反応が進行し、目的の構造を有する高分子が粉末状態で得られた。

本年度は新規 π 共役高分子の設計・合成、真空蒸着機のコンビナトリアル仕様への改造、 π 共役高分子のコンビナトリアル真空蒸着による薄膜ライブラリーの作製および解析、コンビナトリアルレーザー分子線エピタキシーチャンバーの開発、コンビナトリアルレーザー分子線エピタキシー法による π 共役高分子の薄膜作製を他グループと協力して行った。



図：コンビ手法による有機薄膜ライブラリーの例

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

- J. Appl. Phys., 84[1],(1998) 1, An ab initio molecular-orbital study on hydrogen-abstraction reactions at the growing surface of hydrogenated amorphous silicon; K. Nakajima, K. Miyazaki, H. Koinuma
- J. Mat. Sci. Eng. B., 56, (1998) 256-262, Coaxial impact-collisions ion scattering spectroscopy analysis of ZnO thin films and single crystals; T. Ohnishi, A. Ohtomo, I. Ohkubo, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma

- J. Mat. Sci. Eng. B, 56, (1998) 239-245, Excitonic Ultraviolet Laser Emission at Room Temperature from Naturally Cavity in ZnO Nanocrystal Thin Films ; M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z.K. Tang, P. Yu, G.K.L. Wong, B.P. Zhang, Y. Segawa
- J. Mat. Eng. B, 56, (1998) 213-217, Epitaxial BaTiO₃ thin films grown in unit-cell layer-by-layer mode by laser molecular beam epitaxy; G.H. Lee, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, K. Sasaki, H. Koinuma
- Jpn. J. Appl. Phys., 37, (1998) 3441-3445, Determination of Cation Distribution in Mn-Zn Fe Ferrites by X-Ray Anomalous Scattering; A. Okita, F. Saito, S. Sasaki, T. Toyoda, and H. Koinuma
- Bull. Mat. Sci. (1998), Device simulation and fabrication of field effect solar cells; K. Miyazaki, N. Matsuki, H. Shinno, H. Fujioka, M. Oshima, H. Koinuma
- Proc. of SPIE , July, 153 (1998) 3481, Nucleation and Growth Control in Pulsed Laser Epitaxy of Oxide Thin Films; H. Koinuma, M. Kawasaki, S. Ohashi, M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Iwasaki, and X. G. Qiu
- Pure & Appl. Chem., Chemical Aspects of Solar Photovoltaic Materials and Devices; H. Koinuma, and M. Sumiya
- Ext. Abst. 1998 Int'l Conf. Solid State Mat. Devices Hiroshima, Japan (1998) 356-357, ZnO Quantum Structures towards UV Diode Lasers; M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Kimura, G. Isoya, T. Yasuda, Y. Segawa, and H. Koinuma
- Proc. of 2nd Int'l Symp, Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan, (1998) 711-714, ZnO Alloy System and Quantum Structures towards Ultraviolet Laser; A. Ohtomo, I. Ohkubo, M. Kawasaki, H. Koinuma, G. Isoya, Y. Yasuda and Y. Segawa
- Proc. of the Second Symposium on Atomic Scale Surface and Interface Dynamics, 2, (1998) 225-231, Excitonic Ultraviolet Laser Emission at Room Temperature from Naturally Made Cavity in ZnO Nanocrystalline Thin Films; A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z.K. Tang, P. Yu, G.K.L. Wong, B.P. Zhang, Y. Segawa, and M. Koinuma
- Proc. of the Second Symposium on Atomic Scale Surface and Interface Dynamics, 2, (1998) 221-224, Yba₂Cu₃O₇ Trilayer Junction Fabricated thorough Atomic Control of Heteroepitaxy; R. Tsuchiya, J. Nishino, E. Fujimoto, H. Koinuma, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki

- Ext. Abst. of the 17th Electric Materials Symposium, Izu-Nagaoka, July 8-10, (1998) 79-80, Alloys and Superlattices of ZnO-based Oxide Semiconductors towards Ultraviolet Emitting Devices; M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Kimura, G. Isoya, T. Yasuda, Y. Segawa, and H. Koinuma
- Proc. of Spin-related Phenomena in Semiconductors, 109, (1998), A Novel Oxide DMS: Mn doped ZnO; T.Fukumura, Z.W. Jin, A. Ohtomo, H.Koinuma, M.Kawasaki
- Mat. Sci. Eng. B56, (1998) 263, Fabrication of alloys and superlattices based on ZnO towards ultraviolet laser: A. Ohtomo, K. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Ohkubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, and H. Koinuma
- Appl. Phys. Lett. vol.73, (1998)187, In situ Determination of the Terminating Layer of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films Using Coaxial Impact-collision Ion Scattering Spectroscopy; M. Yoshimoto, H. Maruta, T. Ohnishi, K. Sasaki and H. Koinuma
- J. of Magn.Soc. Japan, vol. 23,(1999)685, Epitaxial Growth of MnSb on Single Crystalline Ferrite Substrates; T. Ikeda, H. Fujioka, K. Ono, M. Oshima, H. Akinaga, M. Yoshimoto, H. Maruta, H. Koinuma, and Y. Watanabe
- Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol. 24 (1999)47, Atomic-scale Analysis of the Terminating Layer of BaTiO_3 Thin Films by laser MBE-CAICISS System;
K. Sasaki, K. Mizuno, T. Ohnishi, H. Koinuma and M.Yoshimoto
- Nature, Vol.399, (1999) 340, Epitaxial Diamond Growth on Sapphire in an Oxidizing Environment; M.Yoshimoto K.Yoshida H. Maruta, Y.Hishitani, H. Koinuma, S.Nishio, M.Kakihana and T. Tachibana
- Appl. Phys. Lett., 74, (1999) 2531-2533, A-site Terminated Perovskite Substrate: NdGaO_3 ; T. Ohnishi, K. Takahashi, J. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma
- Proc. of 2nd NIMC Int'l Symp. on Photoreaction control and Photofunctional Materials, 51 (1999), Laser MBE as a Promising New Technology for Photoreaction Control and Photofunctional Oxide Synthesis: H. Koinuma
- Proc. of Chiba-Japan Symp. Adv. Mat. Eng., 46 (1999), New application of sft rf plasma generated under atmospheric pressure; H. Koinuma
- Proc. of 2nd Int'l Symp. on Electronic Materials between Korea and Japan (TaeJon, 5/7/99) Appendix, (1999) 1-2, Combinatorial Technology for High Throughput Screening of New Materials and Devices; H. Koinuma

- セラミックス, 33 No.5 (1998), 「新材料における創造戦略」 鯉沼秀臣
- FSST NEWS No.70 (1998) 「薄膜技術とコンビナトリアルケミストリー ―新物質・物性開発の改革的方法―」 鯉沼秀臣
- 表面科学 第19巻 第10号 (1998年10月) 50-57 「CAICISS (同軸型直衝突イオン散乱分光法) を用いた単結晶の最表面原子層制御」 篠原真・西原隆治・林茂樹・吉本護・鯉沼秀臣・西野茂・更家淳司
- 科技厅 振調費調査レポート'98 3. 「新材料・新デバイスコンビナトリアルケミストリーによる酸化物機能材料の探索」 鯉沼秀臣
- 化学(化学同人), 53[4] (1998) 「電界効果を用いる新型高効率アモルファス太陽電池の開発」 鯉沼秀臣、川崎雅司、Jan Kocka、Chenming Hu、George J. Collins、藤岡 洋
- 現代化学 (東京化学同人)、No.332 (1998) 「特集：コンビナトリアルケミストリーの新展開」 鯉沼秀臣 他
- セラミックス, 34, (1999) 373-376 「コンビナトリアルケミストリーによる無機材料のハイスループット開発」 松本祐司、鯉沼秀臣
- 応用物理, 68, (1999) 391-396 「高温超伝導体積層型 SIS ジョセフソン接合と酸化物界面工学」 川崎雅司、藤本英司、土屋龍太、M. Lippmaa、佐藤 弘、赤穂博司、鯉沼秀臣
- 化学技術ジャーナル, 6, (1999)20-21 「情報通信 ―デバイス開発とコンビナトリアルケミストリー―」 鯉沼秀臣
- マテリアルインテグレイション,12,(1999)52-55 「Combinatorial Chemistry- 材料開発の新しい方法論 (Combinatorial Chemistry : Innovative Methodology for Material Development)」 (総説) 鯉沼秀臣、宮崎香織
- 短波長光デバイス第162委員会 第13会研究会資料 (解説), (1999) 1-10 「酸化物薄膜の次元制御エピタキシと光デバイス応用」 鯉沼秀臣
- J. Chem. Phys., 109 (1998) 8601-8606, Molecular Dynamics Simulation on a Layer-by-Layer Homoepitaxial Growth Process of SrTiO_3 M. Kubo, Y.Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma,
- J. Chem. Phys., 109 (1998) 9148-9154, Layer-by-Layer Heteroepitaxial Growth Process of a BaO Layer on $\text{SrTiO}_3(001)$ as Investigated by Molecular Dynamics: M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma
- Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2603-2605, Periodic Boundary Quantum Chemical Study on ZnO Ultra-Violet Laser Emitting Materials: Y. Oumi, H. Takaba, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M.

Yoshimoto, and H. Koinuma

- Appl. Phys. Lett. 72, (1998) 3270-3272, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films; Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa,
- J. Crystal Growth, 184/185, (1998) 601-604, Room-Temperature Gain Spectra and Lasing in Microcrystalline ZnO Thin Films; P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kamasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa
- Chem. Lett., (1998) 613, "Preparation of New Poly(phenylene vinylene) Type Polymers by Ni-Promoted Polymerization and Their photoluminescenet Properties; T. Yamamoto, Y. Xu, and H. Koinuma,

他 23 件