

「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. 研究実施の概要

本戦略的基礎研究は人工的に設計された組成、超格子、ナノデバイスの超高速合成法を開発し、よって新たな物質機能を組織的に探索することを目的とする。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するとともに、コンビナトリアルケミストリーの概念と組み合わせた集積膜の作成とその高速評価法、および高速材料設計のための計算化学プログラムを新たに開発し、新物質やその機能探索の効率を画期的に高める。

前年度までに開発を行ってきたコンビナトリアル合成装置、材料設計のための計算機シミュレーションプログラムや高速評価装置について、さらに汎用性を高めるための改良を行うとともに、コンビ手法をデバイスプロセスなど他のプロセスに適用するなど、積極的な展開を図った。その一方で高速評価法については、前年度の走査型マイクロ波顕微鏡、走査型X線回折に加え、走査型SQUID顕微鏡を用いた高速磁気特性評価法の共同研究、一括X線回折装置の企業との共同開発など、コンビナトリアル合成に見合った高速評価法の開発に著しい進展が見られた。今後は、物質設計の指針となる理論計算予測と合成、および物性評価のそれぞれが密に連携を図ることで、これまでにない、新規材料の探索と物性の発現を強力に推進していく。実用材料のコンビナトリアル開発には企業との共同研究に積極的に取り組む。また、その結果得られたさまざまな実験結果や理論的予測はデータベースとして活用し、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。

### 2. 研究実施内容

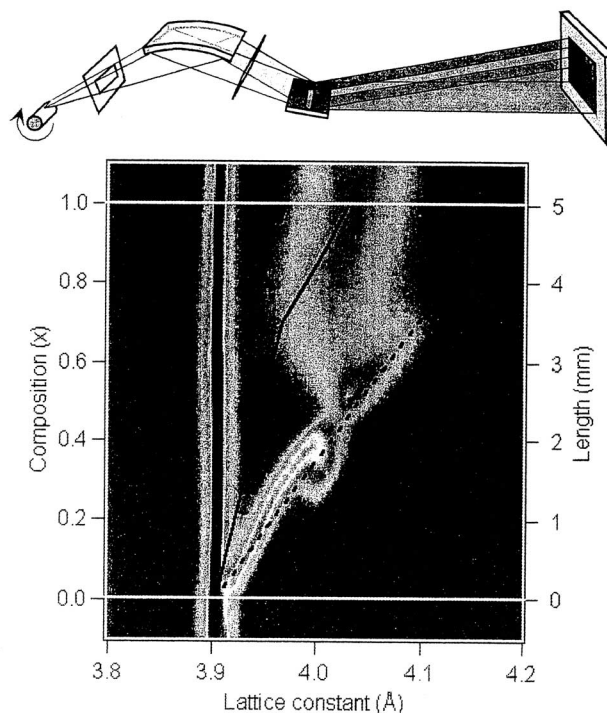
#### (1) 酸化物超構造の形成と評価

鯉沼グループでは、これまで開発を行ってきた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MBE装置」と「コンビナトリアル超格子作成装置」の試作機を用いて、新たな材料探索を積極的に進めてきた。例えば、非線形光学結晶の1つであるGdYCOBの基板材料としての平坦化技術を確立した。さらにその基板上に温度とレーザ条件をコンビナトリアルパラメータとするGdYCOBのエピタキシャル薄膜を成長させることに初めて成功し、組成制御や超

格子化へと展開しつつある。また、ペロブスカイト型酸化物であるSrHfO<sub>3</sub>を母体結晶としたTm発光体の蛍光材料の探索では、AサイトをBaで置換したコンポジションスプレッド法により、蛍光特性の系統的な失活現象が明らかにされ、原子レベルでの蛍光特性の失活機構に関する基礎的な知見が得られ始めている。さらに超格子作成では、ライブラリーの集積度を飛躍的に向上させ、一度に10個の超格子薄膜を作成できるようになった。

一方、これまでのMBE条件下でのコンビナトリアル合成に加えて、PLD条件下でのrole-to-role型の新たなコンビナトリアル合成システムを考案し、高温超伝導などの材料のコンビナトリアル合成に威力を発揮し始めている。さらに高温超伝導材料を用いたジョセフソン接合などのデバイス作成プロセスに、このrole-to-role方式を応用し、再現性のあるデバイスプロセスを考案した。

評価に関しては、一括して複数のコンビ試料のX線回折を短時間で測定できるコンビナトリアルX線回折装置を理学電機と共同開発し、周期構造と組成に依存した格子定数の変化、ストレスの緩和などの現象を詳細に調べることができた(図)。また、走査型SQUID顕微鏡を用いた磁気特性の評価では、ペロブスカイト型巨大磁気抵抗材料の磁気相図の高速評価の可能性を実証するとともに、種々の3d元素をコンビナトリアルにドーブしたTiO<sub>2</sub>薄膜のなかで、磁区構造が観察されるものが見い出され、面白い展開を見せ始めている。

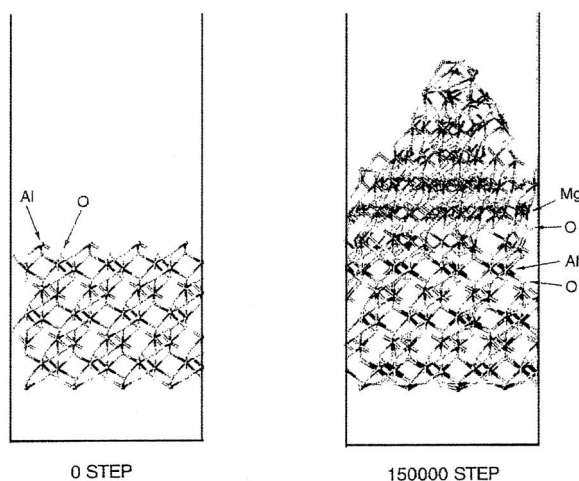


図：コンビX線の原理とSTO/BTOアロイの格子緩和

## (2) 超構造の設計

分子層エピタキシーや低次元構造の実現には、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、ヘテロ接合界面などに対する深い理解が必要である。しかし、実験的にはこれら素過程を詳細に解明することは非常に困難であり、理論化学的アプローチが期待されている。宮本グループでは、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法をこれまでに開発してきた。11年度は、そのプログラムを実用系に適応させるために大幅な拡張に成功した。具体的には、シリコンなどの共有結合系にしか対応できなかった上記プログラムを酸化物対応にするための定式化とプログラム開発、上記手法を用いた結晶成長シミュレータの開発、スピンを考慮できる開殻系への拡張などを行い、表面化学反応を含むダイヤモンドの結晶成長ダイナミクス、Liイオン電池の正極材料である $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中でのLi拡散に伴うCoイオンの電子移動ダイナミクス、金属触媒表面での分子の解離吸着ダイナミクスなどを解明することに成功した。

また、我々は昨年度までに開発した結晶成長シミュレータMOMODYを用いて、酸化物薄膜成長におけるハイヤーオーダーエピタキシー機構の解明に成功した。具体的にはサファイア(0001)面上にMgO分子を連続的に析出させた場合に、MgO薄膜は(111)配向を有し、3次元量子ドット構造をとることを予測した(図)。さらに、本系ではハイヤーオーダーエピタキシー成長が実現されており、そのメカニズムも解明された。



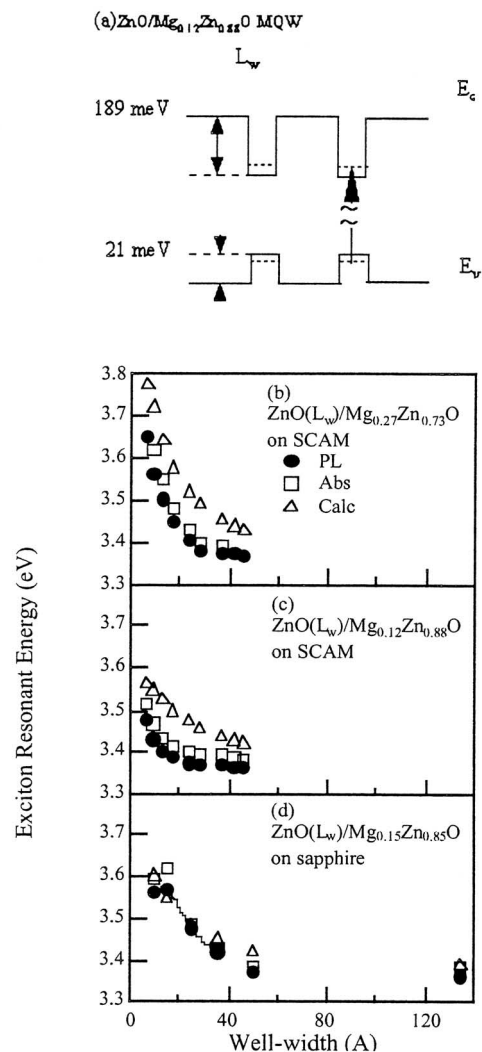
図：サファイア(0001)面上のMgO薄膜の結晶成長ダイナミクス(1000K)  
- 3次元量子ドット構造の(111)配向MgO薄膜の形成が確認できる

### (3) 超構造の光物性

瀬川グループでは、鯉沼グループがSCAM格子整合基板の上にコンビナトリアル作成したZnO薄膜ライブラリーの光学スペクトルを幅広い温度領域で測定を行った。ZnO単膜の6 Kでの透過スペクトルにおいてはA (367.0nm) およびB励起子 (366.3nm) 共鳴に帰属できる2つのピークが分離して初めて観測された。スペクトルにおける鋭いピーク構造は小さな励起子無輻射レートを反映し、ZnOの高レベルな結晶性に起因すると考えられる。反射スペクトルにおいてもA,B励起子共鳴に対応する2振動子構造の観測に成功した。その結果、吸収スペクトル幅の温度依存性を詳細に調べることができ、励起子・フォノン間の相互作用定数が定量的に求められ、ZnOレーザ素子の特性評価に必要な基礎データが得られた。

ZnO/(Mg,Zn)O超格子構造の光学的性質について、測定結果を図に示す。格子不整合基板(サファイア)上量子井戸との主な相違点=改善点をまとめると次の3つになる。励起子の低次元化による状態密度の先鋭化の結果、キャリアの閉じこめの限界となるような井戸厚が存在しない。高品質の緩衝層フリーの試料を用いることによって、スペクトルの解釈が明瞭に行えるようになった。発光の量子効率の向上がみられ、室温においても発光が観測できた。

また、井戸層と障壁層が殆ど完全に格子整合しているというGaN系にはない特色をもつ、(Cd,Zn)O/(Mg,Zn)O多重量子井戸における時間分解発光スペクトルの測定を行った。励起子発光の減衰時定数は、発光波長によって大きく値が変わっていることが分かった。この時定数の依存性は混晶の組成揺らぎ、量子井戸の井戸幅揺らぎに起因する励起子の局在化によって解釈可能であった。発光の減衰時定数と発光強度を同時に測定し、励起子輻射再結合時間の温度に対する依存性を求めた。ここでは量子井戸における励起子の2次元性を反映し、輻射再結合時間は温度に対して、線形に増えていく



図：ZnOライブラリーの光特性

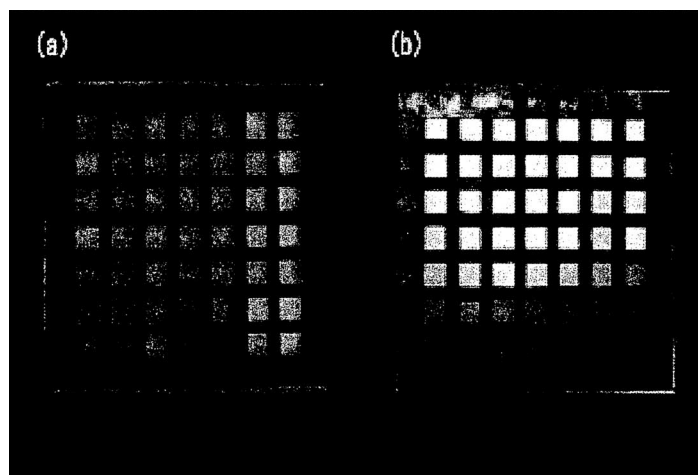
結果となった。

以上の結果は、現在あるGaN青色発光素子と比べて、超格子などの積層デバイスに適しており、より低波長でかつ室温で安定したレーザ発振を低いエネルギーしきい値で達成できる可能性を強く示唆している。

#### (4) 共役系の作成と評価

共役高分子は、主鎖に沿った一次元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、山本グループでは、真空蒸着、およびPLDの双方で蛍光特性を有する有機共役高分子材料の薄膜作成の最適化を行うとともにpn接合などのデバイス構造のコンビナトリアル合成を行った。

1,4-dibromobenzeneと1,3-dibromobenzene、2,5-dibromopyridineと3,5-dibromopyridineを10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10の各割合で混合し、重縮合によりPoly (PP-co-Py) およびPoly (PPy-co-MPy) を合成した。Poly (PP-co-Py) を薄膜化したサンプルは青色発光を示し、中でも5:5のコポリマーが最も高い発光強度を示した。これらにPoly (PPy-co-MPy) をクロス方向に蒸着すると、青色から緑色の強い発光を示すライブラリーが得られた。これらのうち、最も強い青色発光を示すPoly (PP5-co-Py5) /PMPyの組み合わせに関して、各ポリマーの膜厚の最適化を行い、PPPのおよそ17倍程度の強度を有する青色発光積層膜の作成に成功した(図)。



図：青色発光積層膜のコンビナトリアルライブラリー

一方、5種類のp型およびn型の共役高分子を原料とし、スリットマスクを用いてコンビナトリアルに25種類のpn接合を石英ガラス、シリコンウェハー、2 mm幅にエッチングしたITOガラス上に作成した (Fig. 1)。得られたpn積層膜上にAg電極をとり電流-電圧特性を測定したところ、整流特性を示すことが分かった。そこで、さらに[ITO/PPP/PPy/Metal]デバイスに関して各ポリマーの膜厚、電極金

属をコンビナトリアルに最適化を行った。また、電子輸送層と金属電極との間に 10 nm の LiF 層を挿入することで ([ITO/PPP/PPy/LiF/Mg]) 立ち上がり電圧が 1 V 以下の pn 接合デバイスが得られることが分かった。

### 3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H. Koinuma, S. Nisho, M. Kakihana, and T. Tchibana, Epitaxial diamond growth on sapphire in an oxidizing environment, *Nature*, 398[6734], 340-342 (1999)

T. Ohnishi, K. Takahashi, J. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, A-site Terminated Perovskite Substrate: NdGaO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2531-2533 (1999)

A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda, and Y. Segawa, Structure and optical properties of ZnO/Mg<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>O superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 980-982 (1999).

A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Single crystalline ZnO films grown on lattice matched ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2635-2637 (1999)

I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Matsumoto, H. Koinuma, M. Kawasaki, In-Plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically sapphire, *Surf. Sci. Lett.*, 443, L1043-1048 (1999)

X.G. Qiu, H. Koinuma, M. Iwasaki, M. Kawasaki, Y. Segawa, Influence of annealing oxygen pressure on in-plane epitaxy and twinning in (110) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films, *Phys. Rev. B*, 60, 707-712 (1999)

H. Koinuma, T. Koida, T. Ohnishi, D. Komiyama, M. Lippmaa, M. Kawasaki, Parallel fabrication of artificially designed superlattices by combinatorial laser MBE, *Appl. Phys. A*, 69, S29-S31 (1999)

Y. Matsumoto, M. Murakami, Z.W. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Combinatorial Laser Molecular Beam Epitaxy (MBE) Growth of Mg-Zn-O Alloy for Band Gap Engineering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, L603-L605 (1999)

H. Koinuma, Laser MBE as a Promising New Technology for Photoreaction Control and Photofunctional Oxide Synthesis, *Proc. 2nd NIMC Int'l Symp. on Photoreaction control and Photofunctional Materials*, 51 (1999)

H. Koinuma, Combinatorial Technology for High Throughput Screening of New Materials and Devices, *Proc. 2nd Int'l Symp. on Electronic Materials between Korea and Japan (TaeJön, 5/7/99) Appendix*, 1-2 (1999)

T. Ohnishi, M. Lippmaa, D. Komiyama, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Parallel

Synthesis of Perovskite Superlattices Controlled by scanning RHEED, Proceedings of the third Symposium on Atomic Scale Surface and Interface Dynamics, 3, 125-130 (1999)

M. Kawasaki, B. D. Choi, T. Itoh, K. S. Yun, and H. Koinuma, Tri-phase epitaxy for single crystalline superconducting thin films, Proceedings of the third Symposium on Atomic Scale Surface and Interface Dynamics, 3, 151-155 (1999)

松本祐司、鯉沼秀臣、「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」、セラミックス, 34, 373-376 (1999)

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、「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」応用物理, 68, 391-396 (1999)

鯉沼秀臣、「量子力学の物理から化学へ 材料科学の新たな展開 」、化学, 54[12], 43-45 (1999)

鯉沼秀臣、「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」、化学技術ジャーナル, 6, 20-21 (1999)

鯉沼秀臣、宮崎香織、「Combinatorial Chemistry- 材料開発の新しい方法論 (Combinatorial Chemistry, Innovative Methodology for Material Development)」(総説) マテリアルインテグレイション, 12, 52-55 (1999)

鯉沼秀臣、大橋 智、大西 剛、「酸化物エレクトロニクス」、電子情報通信学会誌, 82, 1018-1022 (1999)

鯉沼秀臣、「高温超伝導物質の開発と最新分析技術」第9回湘南ハイテクセミナーテキスト, 61-63 (1999)

鯉沼秀臣「酸化物薄膜の次元制御エピタキシと光デバイス応用」短波長光デバイス第162委員会 第13会研究会資料 (解説), 1-10 (1999)

鯉沼秀臣、宮崎香織、「コンビナトリアルケミストリーによる材料開発と計算化学」、計算化学討論会講演集, 68, (1999)

鯉沼秀臣、「高温超伝導薄膜研究の贈り物 酸化物の原子レベル構造制御と光超機能」、1999旭硝子財団研究助成成果発表会 予稿集, (1999) 1-6

鯉沼秀臣、「コンビナトリアルケミストリーの材料科学への応用」、第19回武井セミナーテキスト, (1999) 26-33

X.G. Qiu, Y. Segawa, M. Iwasaki, T. Itoh, Sarin Kumar A.K., M. Kawasaki, H. Koinuma, E. Saitoh, Y. Tokura, K. Takehana, G. Kido, In-plane Orientation Controlled Growth of Oxygen Deficient YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> Thin Films and their c-axis far infrared properties, Proc. of the 4th Symp. on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics, 423-429 (2000)

鯉沼秀臣、「新機能の宝庫・酸化物」巻頭言、表面科学、21, 61 (2000)

鯉沼秀臣、「先端材料開発をリードするコンビナトリアル・ケミストリー」(コラム) 糸れきてる、75 SPRING、5 (2000)

鯉沼秀臣、小宮山大補、鯉田 崇、「ソリッドステートコンビナトリアルケミストリー」、SEAJ Journal、65, 62-68 (2000)

H. Koinuma, H.N. Aiyer, Y. Matsumoto, *Combinatorial Solid State Material Science and Technology, Science and Technology of Advanced Materials*, 1, 1(2000)

K. Yajima, Y. Ueda, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, S. S. C. Ammal, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Combinatorial Computational Chemistry Approach to the Design of deNO<sub>x</sub> Catalysts*, *Appl. Catal. A*, 194/195 (2000) 183-191.

A. Yamada, K. Sugisako, A. Endou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and M. Kitajima, *Tight-binding Molecular Dynamics Simulation on Silicon Plasma Oxidation*, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, 21 (2000) 188-192.

C. Xiao, M. N.-Gamo, Y. Zhang, H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and T. Ando, *Nonlinear Susceptibility of Second Harmonic Generation Corresponded to the Diamond(100) Surface Structures*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 1845-1848.

久保百司、高見誠一、宮本 明、コンビナトリアル計算化学、化学工業、50 (1999) 71-75.

久保百司、高見誠一、宮本 明、分子シミュレーションによる複酸化物の表面・界面表面科学、21 (2000) 81-88.

J. W. Tomm, B. Ullrich, X. G. Qiu, Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Optical and photoelectrical properties of oriented ZnO films*, *Journal of Applied Physics* 87, 1844-1848 (2000)

Y. Muramatsu and T. Yamamoto, *Preparation of Main-chain Type Poly(anthraquinone)s having Alkoxy Groups and their Liquid Crystalline Behavior*, *Polymer*, 40, 6607-6609 (1999).

T. Yamamoto, S. -B. Kim, and B. K. Choi, *XRD Data and Isomorphous Behavior of Several Bridged Poly(p-phenylene)s Including New Poly(biphenyl)s*, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 37, 2544-2547 (1999).

T. Yamamoto, I. Nurulla, H. Hayashi, and H. Koinuma, *p -Conjugated Polymers Containing Thiophene-1,1-dioxide-2,5-diyl Unit in the Main Chain*, *Synth. Met.*, 107, 137-141 (1999).

T. Yamamoto, *-Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities. Preparation by Organometallic Polycondensation, Properties, and Their Applications"*,



Bull. Chem. Soc. Jpn., 72, 621-638 (1999).

村松由季子・鯉沼秀臣、コンビナトリアル固体材料開発のコンセプトと研究状況、  
化学工業, 51, 154-159 (2000).

村松由季子・山本隆一、共役高分子のスタッキングとLED素子への応用、化学  
, 55, 62-63 (2000).