

元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出  
平成 23 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告
----------------

長谷川 哲也

東京大学大学院理学系研究科・教授

軽元素を活用した機能性電子材料の創出

## § 1. 研究実施体制

### (1) 「長谷川」グループ

① 研究代表者: 長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算とエピタキシャル薄膜合成

### (2) 「島田」グループ

① 主たる共同研究者: 島田 敏宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の有機デバイスへの展開

### (3) 「中尾」グループ

① 主たる共同研究者: 中尾 祥一郎 (神奈川科学技術アカデミー・イノベーションセンター、常勤準研究員)

② 研究項目

・軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### 1) 軽元素を含んだ機能性薄膜のエピタキシャル薄膜合成(中尾グループ、長谷川グループ)

低バンドギャップの強誘電体は、新たな光電変換材料として注目されている。本研究では、 $\text{SrTaO}_{3-y}\text{N}_y$  エピタキシャル薄膜をパルスレーザー蒸着 (PLD) 法により合成した。基板には  $\text{SrTiO}_3(100)$ 面を用い、窒素は、電子サイクロトロン共鳴プラズマ装置 (ECR) により一部ラジカルに分解した  $\text{N}_2$  ガスとして導入した。

窒素の含有量  $y$  は合成条件(温度や酸素分圧)に依存したが、 $y=1$  の化学量論組成の試料 ( $\text{SrTaO}_2\text{N}$ ) についてキャパシタ構造を作製し、誘電率を評価した結果、明確なヒステリシスを得た。以上の結果から、本  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  エピタキシャル薄膜が室温で強誘電性を示すことが確認された。バルク体の  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  は常誘電体であることから、エピタキシャル歪により強誘電性が誘起されたものと考えられる。また、吸収スペクトルからは、600 nm 以下の可視光を吸収することが確認された。

次に、高い導電性と低仕事関数が期待されるアナターゼ型 TaON の PLD 合成を行った。基板には  $\text{LaAlO}_3(100)$ 面を用い、窒素源である  $\text{N}_2$  ガスは ECR により活性化させた。ペロブスカイト型の基板上では、TaON と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の混相となり、TaON 単相膜は得られなかったが、アナターゼ構造を安定化するためのシード層として、アナターゼ  $\text{TiO}_2$ (厚さ 5~10 nm)を導入した結果、LAO 基板上で TaON 単相膜を得ることに成功した。今後は、輸送特性や仕事関数を測定し、透明導電体としてのパフォーマンスを評価する。

### 2) 軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算(長谷川グループ)

軽元素を導入した酸化物では、軽元素/酸素の配置が物性を決める重要な要因になると考えられる。例えば  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の強誘電性発現には、trans 型の N 配列が必要だと指摘されている。そこで、密度汎関数法(DFT)を用い、 $\text{SrTaO}_2\text{N}$ 、 $\text{TiOF}$ 、 $\text{TaOF}$  最も安定な N、F 配置を計算した。その結果、いずれの場合にも、金属(Ta、Ti)周囲の N、F の分布は、cis 配置が最も安定であるとの結論を得た。これは、歪が分散するためと考えられる。1) で強誘電性が観測されたことから、エピタキシャル応力が trans 配置を安定化させた可能性がある。今後は、エピタキシャル歪を考慮した計算を行う予定である。

### 3) 実用プロセスの開発(中尾グループ)

スパッタ法による軽元素の添加された酸化物の作製プロセスの開発の一環として、確実に軽元素(窒素)をドーピング可能な窒化物ターゲット出発による反応性スパッタ法を試みた。具体的には可視光応答光触媒として広く研究されている N 置換  $\text{TiO}_2$  を、 $\text{TiN}$  ターゲットと反応性ガス(酸素)による反応性スパッタによって作製した。その結果、非晶質の as-grown 薄膜を窒素雰囲気中でポストアニールすることで 400-500nm に吸収を持つ N 置換  $\text{TiO}_2$  の作製に成功した。以上のことから窒化物ターゲットを用いる反応性スパッタは酸窒化物の作製に非常に有効であると考えられる。

なお光触媒活性の向上には結晶性の良いアナターゼ相の作製が必要である。そこでシード層による結晶性の向上を試みた。しかしながら今の所、結晶性の向上は見られていない。これは N 置換が結晶化を妨げている事が原因と考えられる。そこで今後は as-grown の状態で結晶性の薄膜が得られる高基板温度での成膜に取り組む。

#### 4) 高移動度透明導電体の開発(中尾グループ)

これまで PLD 法において進めてきた高移動材料の大面积化および新物質の探索を目指し、スパッタ法による高移動度材料に取り組んだ。H23 年度は PLD 法において実績のある Ta 置換  $\text{SnO}_2$  のスパッタ薄膜作製に取り組んだ。

スパッタ法では、プロセス圧力が極めて重要なパラメーターとなる。そこでまず、プロセス圧力の最適化を行った。その結果、プロセス圧力は移動度に殆ど影響を与えない一方、キャリア濃度に対して大きな効果を及ぼすことがわかった。シード層を用いない場合は、キャリア濃度はプロセス圧力に大きく依存し、特に低圧側でキャリア濃度の抑制が顕著であった。一方シード層を用いることで、キャリア濃度の抑制が解消され、プロセス圧力 1 Pa においてキャリア濃度  $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  が得られた(活性化率 70%)。また、シード層を用いることで、移動度が2倍以上向上し、シード層の有効性が再確認された。キャリア濃度に対する影響も合わせると 1 Pa がプロセス圧力として最適であることが判明した(文献1)。

#### 5) デバイス評価法の確立とグラフェンの構造制御(島田グループ)

長谷川および中尾グループが作成する新規透明導電膜を有機デバイスに応用するためのデバイス作成及びその評価を行うための装置の立ち上げおよび予備的実験を行った。また、軽元素を用いた新電子機能材料開発のための取り組みも行った。炭素からなる電子機能材料であるグラフェンに対してグラフェン端の構造を規定して微細加工する方法として、酸性水溶液中での電気化学的還元エッチングを開発した(文献3)。また、新規透明導電膜を生かした新規薄膜有機材料として、圧電体であるポリ尿素を蒸着重合によりnm単位で膜厚をコントロールする手法を開発した(文献4)。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Shoichiro Nakao, Naoomi Yamada, Yasushi Hirose and Tetsuya Hasegawa, "Substrate-Strain-Induced Carrier Generation in Nb-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films", submitted.
2. C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang and T. Hasegawa, "Metal-induced solid-phase crystallization of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films", submitted.
3. Shosei Kubota, Tetsu Yonezawa, Taro Nagahama and Toshihiro Shimada, "Change in the Morphology of the Terrace Edges on Graphite Surfaces by Electrochemical Reduction", Chem. Lett. 41, No. 2 p.187 (2012). ( DOI: 10.1246/cl.2012.187)
4. Takashi Yanase, Tetsuya Hasegawa, Taro Nagahama and Toshihiro Shimada "Fabrication of Piezoelectric Polyurea Films by Alternating Deposition", Jpn. J. Appl. Phys. 51, 041603 (2012) (DOI: 10.1143/JJAP.51.041603)