

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03382

研究課題名(和文) 窒化物ゲル膜と溶融塩の反応による窒化物系薄膜の低温合成

研究課題名(英文) Low temperature synthesis of nitride thin films through a reaction between oxide gel films and molten salts

研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA, Kiyoharu)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90244657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゾル-ゲル法により作製したゲル膜を、窒素を含む低温溶融塩の液相と反応させる、あるいは、様々な窒素含有化合物のと共に熱処理を行うことにより、低温プロセスで窒化物あるいは酸窒化物の薄膜を形成する新規手法を開発することを目的とした。

作製した窒化物ゲル膜を窒素気流下の電気炉で熱処理する際に、上流に尿素を置き、尿素を加熱して発生する化学種を用いてゲル膜を窒化する方法を検討したところ、あらかじめ液相法で作製した酸化銅あるいは酸化タンタルの薄膜を尿素存在下、窒素気流中熱処理を行うことにより、Cu₃NまたはTaON薄膜形成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶液法による膜形成と尿素を用いた窒化反応により、金属窒化物や酸窒化物薄膜を、様々な基板上に容易に形成できる手法を見出した。本手法では、金属窒化物薄膜および酸窒化物薄膜を得るために、容易に手に入る尿素粉末を窒素源として用いており、窒化反応において有毒なアンモニアガスを用いる必要がないことが大きな特徴である。

今回見出した手法を他の系に適用することが可能となれば、金属窒化物薄膜あるいは酸窒化物が容易に得られることから、窒化物薄膜あるいは酸窒化物薄膜の研究の大きく進展し、さらに、応用の拡大が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, new processes to obtain thin films of metal nitrides or metal oxynitrides at rather mild conditions have been studied. Gel films prepared by the sol-gel process were reacted with a liquid phase of a low-temperature molten salt containing nitrogen, or heat-treated with various nitrogen-containing compounds.

Oxide gel films were heat-treated in an electric furnace, where urea was placed upstream, under a nitrogen flow. Cu₃N or TaON thin films were obtained by this heat-treatment with copper oxide or tantalum oxide thin films prepared by a liquid phase process.

研究分野：無機材料化学

キーワード：窒化物薄膜 酸窒化物薄膜 液相法 低温窒化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに、電子、光、電気化学、化学機能など様々な機能を有する酸化物薄膜が研究され、実用化も進んでいる。また、酸化物以外にも、様々な窒化物薄膜が電子材料用途や硬質薄膜用途用に研究され実用化されている。一方、近年、酸化物イオンと窒化物イオンが共存する酸窒化物が次世代型材料として注目を集めており研究が進められている。窒化物薄膜の場合、その形成には有機金属気相成長法 (MOCVD 法) や分子線エピタキシー法 (MBE 法) が用いられている。その際には、700°C以上での高温での成膜が行われ、窒素源に窒素プラズマやアンモニアガスが用いられる。酸窒化物に関しては、今のところ、粉末・焼結体に関する研究が中心の段階であり、薄膜化に関する研究は限られている。酸窒化物粉末・焼結体の合成に関しては、1000°C付近の高温のアンモニア気流中での合成が主に行われている。今後、酸窒化物の電気特性、光学特性など、様々な特性評価を進めるためには、容易に薄膜を形成するプロセスの開発は必須であると考えられる。

窒化物や今後進展が期待される酸窒化物の薄膜形成において、高真空や高温条件での成膜、あるいは窒素プラズマやアンモニアガスの使用による成膜を行うと、基板や組成に制限が生じる。さらに、十分な実験環境を整えないとその作製が行えない。このような制限が、この分野の発展の障害となっていると考えられる。したがって、大規模な装置を必要とせず、よりシンプルで低温でのプロセスによって窒化物や酸窒化物の薄膜形成法が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに研究代表者が取り組んできた、ゾル - ゲル法を中心とする液相法による様々な組成・形状の酸化物薄膜作製に関する知見と、研究分担者が取り組んできた低温溶融塩と酸化物の反応による窒化物の合成法に関する知見を融合させ、ゾル - ゲル法により作製したゲル膜を、窒素を含む低温溶融塩の液相と反応させることにより、ゲル膜内で結晶成長反応を進行させ、低温プロセスで窒化物あるいは酸窒化物の薄膜を形成するという新規手法を提案する。

3. 研究の方法

まず、酸化物ゲル膜をゾル - ゲル法により形成し、その膜に直接、窒素を含む低温溶融塩であるナトリウムアミド粉末を塗布し、熱処理を行うことにより、ゲル膜と液相を直接反応させることを試みた。しかし、ゲル膜と液相で一部反応は起こるが、膜質が非常に悪くなることがわかった。

そこで、次に、異なる窒素源として尿素を用いることを検討した。酸化物前駆体膜と尿素の反応方法について、様々なプロセスを検討した結果、最終的に、窒素を流通した管状電気炉において、上流に尿素を配置し、下流に前駆体薄膜を配置し、加熱を行うことにより、いくつかの系について酸化物ゲル膜の窒化反応が進行することがわかった。

4. 研究成果

得られた成果の中で、代表例として、 Cu_3N 薄膜および TaON 薄膜の形成について説明する。

(1) Cu_3N 薄膜

酢酸銅を出発原料としてコーティング溶液を作製し、基板へのディップコーティングおよび空気中 400°C の熱処理により CuO 前駆体膜を作製した。窒素を流通した管状炉の中に CuO 前駆体膜を置き、その上流に尿素粉末を置いて様々な条件で熱処理することで CuO の窒化を試みた。

図 1 と図 2 に CuO 前駆体膜を様々な条件で熱処理した後の X 線回折パターンと可視光吸収スペクトルをそれぞれ示す。まず、 CuO 前駆体膜を窒素雰囲気下で尿素を導入することなく熱処理した場合には、 Cu_2O 結晶が析出した膜が得られた。一方、尿素存在下、200°C、300°C で 12 時間熱処理しても Cu_3N の十分な生成は確認されなかったが、400°C、12 時間熱処理した際に Cu_3N の単相が得られることがわかった。また吸収スペクトルにおいても、この 400°C、12 時間の熱処理によって Cu_3N のバンドギャップとして妥当な約 1.5 eV の吸収端が見られた。これらのことから、尿素あるいは尿素の分解生成物が CuO の窒化に寄与していると考えられる。さらに、熱処理時間が 6 時間の場合には、十分な Cu_3N が析出せず、24 時間の場合には、 Cu_2O が得られることがわかった。

赤外吸収スペクトルおよび X 線回折パターン測定により、膜に吸着している有機物につ

いて分析をおこなったところ、200,300,350 °C で熱処理すると、メラミンまたはその派生物と考えられる物質が生成した。一方 400 °C で熱処理すると Cu₃N の単相が得られた。また熱処理温度を高くするにしたがって C=N や N-H など有機物由来のピークが大きくなることがわかった。尿素を 300 °C 付近まで加熱していくとメラミンが生成し、その後 400 °C 以上でメラミンの類似体の生成に伴ってアンモニアが発生することが報告されていることから、熱処理温度が上昇するとともに上流の尿素が分解し、気相成分として下流の前駆体膜に付着してメラミンが生成する。400 °C の熱処理中にメラミンが分解し、その分解生成物が CuO の窒化に寄与し、Cu₃N が生成したと考えられる。

(2) TaON 薄膜

Ta(OC₂H₅)₅、C₆H₁₀O₃ および H₂O を 2-PrOH 中に加えて攪拌し、前駆体ゾルを作製した。得られた前駆体ゾルを用いて基板にコートし、空气中、100 °C で加熱して Ta₂O₅ 前駆体薄膜を作製した。続いて、Ta₂O₅ 前駆体薄膜を窒素雰囲気下において尿素粉末とともに熱処理した。

図3に得られた薄膜の XRD パターンを示す。尿素粉末とともに 1000 °C、1 h および 6 h で熱処理したとき TaON の単相の薄膜が得られた。いずれも黄色の透明の薄膜であった。続いて、得られた薄膜を電子顕微鏡で観察したところ。直径が 60 ~ 80 nm の粒が均一に膜を形成していることが分かった。また、断面の観察により、膜厚は 100 nm 程度であることが分かった。

図4に得られた薄膜の吸収スペクトルを示す。波長が 500 ~ 800 nm における透過率は 70 ~ 80 % であることが分かり、薄膜の光学バンドギャップは 2.7 eV と推定された。得られた薄膜の導電率を測定した結果、 $8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。これはアンモニア窒化で作製したものと同程度の値であった。以上の結果から、本手法により TaON 薄膜が得られることが分かった。

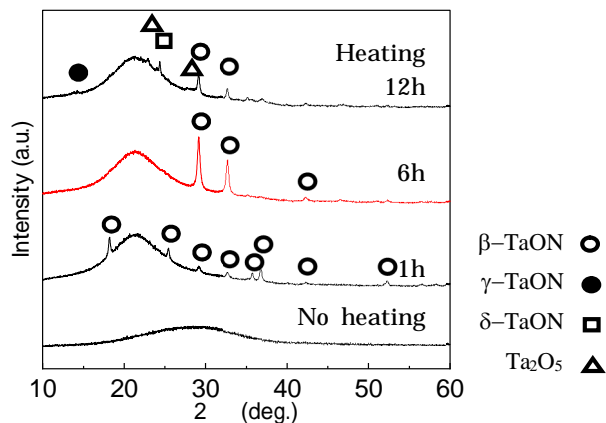


Fig.3 X-ray diffraction patterns of TaON prepared from Ta₂O₅

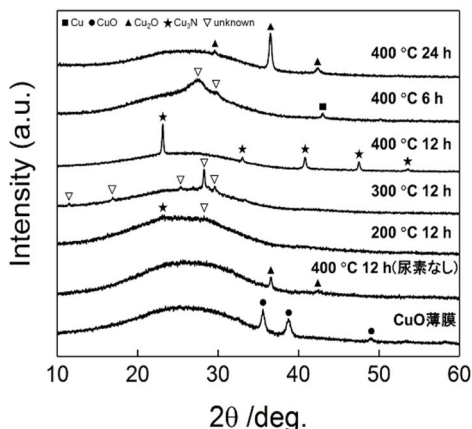


Fig.1 XRD patterns of CuO thin films heated with urea in a nitrogen flow under various conditions

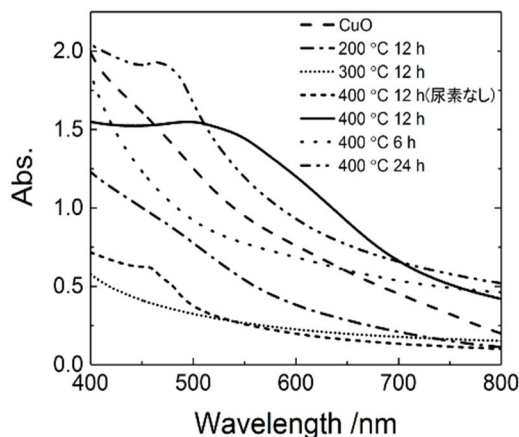


Fig.2 Absorption spectra of CuO thin films heated with urea in a nitrogen flow under various conditions

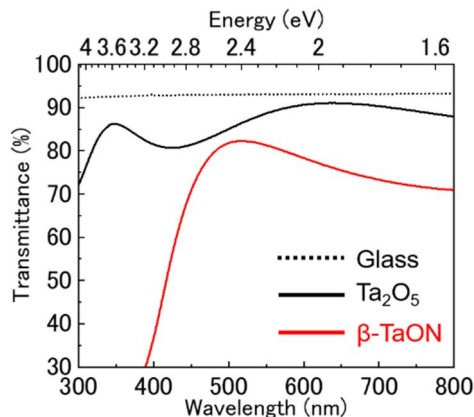


Fig.4 UV-Vis spectra of Ta₂O₅ and β-TaON thin films on SiO₂

(3) その他の系

金属塩化物と尿素を溶媒に溶解して前駆体錯体を形成し、この前駆体錯体を加熱することによる薄膜作製について検討を行った。その結果、Ti を含む尿素錯体を基板に塗布し加熱すると、錯体は揮発し、基板上に膜を形成することができなかった。しかし、溶媒を留去して得られた Ti-尿素錯体の粉末を窒素を流通した管状電気炉の上流に配置し、下流に基板を設置した上で加熱を行ったところ、下流に設置した基板上に TiN 薄膜が形成されることがわかった。

液相法により作製した In_2O_3 薄膜を、ナトリウムアミドを溶解させた有機溶媒中に浸漬し加熱するプロセスを検討したところ、 In_2O_3 薄膜の電子移動度が増加することがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jin Odahara, Wenhao Sun, Akira Miura, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Masanori Nagao, Isao Tanaka, Gerbrand Ceder, and Kiyoharu Tadanaga	4. 巻 1
2. 論文標題 Self-Combustion Synthesis of Novel Metastable Ternary Molybdenum Nitrides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 64-70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.9b00057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Odahara Jin, Miura Akira, Rosero-Navarro Nataly Carolina, Tadanaga Kiyoharu	4. 巻 57
2. 論文標題 Explosive Reaction for Barium Niobium Perovskite Oxynitride	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 24 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b02660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Y. Ohgashi, A. Miura, N. Rosero Navarro, K. Tadanaga
2. 発表標題 Preparation of Cu ₃ N thin films on glass substrate by nitridation of solution process-derived CuO thin film with urea
3. 学会等名 25th International Congress on Glasses (ICG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口亜門・三浦章・Nataly Carolina ROSERO NAVARO・鱗淵友治・忠永清治
2. 発表標題 液相法および尿素による窒化を用いたTaON薄膜の作製
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清藤太郎・三浦章・Nataly Carolina ROSERO NAVARO・忠永清治
2. 発表標題 ナトリウムアミド融液を用いたスピネル型マンガン鉄酸窒化物の低温合成
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Tadanaga, Y. Ohgashi, A. Higuchi, N. C. Rosero Navarro and Akira Miura
2. 発表標題 Preparation of transition metal nitride and oxynitride thin films by nitridation of sol-gel derived oxide thin films with urea
3. 学会等名 The 20th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Miura, J. Odahara, N.C. Rosero Navarro, M. Nagao, I. Tanaka, K. Tadanaga
2. 発表標題 Synthesis of Binary and Ternary Nitrides by Self-Combustion Synthesis using NaNH ₂
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies(PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口壘門・Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO・三浦章・鱒淵友治・忠永清治
2. 発表標題 液相法と尿素による窒化を用いたTa ₂ O ₅ 薄膜の合成と評価
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira MIURA, Jin ODAHARA, Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO, Masanori NAGAO, Isao TANAKA, Kiyoharu TADANAGA
2. 発表標題 Exploring Ternary Molybdenum Superconducting Nitrides by Self-Combustion Synthesis
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成瀬 雅浩・三浦 章・Rosero-Navarro Nataly Carolina・伊左治 忠之・前田 真一・藤本 修・忠永 清治
2. 発表標題 アミド溶液を介した酸化インジウム薄膜への窒素ドーブ
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大東侑生・三浦 章・Nataly Carolina Rosero-Navarro・忠永清治
2. 発表標題 尿素を用いた酸化銅薄膜の窒化とその反応機構
3. 学会等名 2018年日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三浦 章・小田原 仁・Nataly Carolina Rosero-Navarro・忠永 清治・長尾 雅則・田中 功
2. 発表標題 自己燃焼反応による新規マンガンモリブデン窒化物の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Miura, Nataly Carolina Rosero-Navarro, Kiyoharu Tadanaga
2. 発表標題 Explosive Synthesis of BaNbO ₂ N
3. 学会等名 The 8th Advanced Functional Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Miura, Kiyoharu, Tadanaga
2. 発表標題 Synthesis of Nitrides and Oxynitrides using NaNH ₂ for Emerging New Functional Materials
3. 学会等名 2018 International Conference of Young Researchers on Advanced Materials(ICYRAM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小田原仁・三浦章・Nataly Carolina Rosero Navarro・忠永清治
2. 発表標題 NaNH ₂ を用いたBaNbO ₂ Nの合成
3. 学会等名 平成29年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、講演要旨集1P06 (2017.11.1-2)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 成瀬雅浩・三浦章・Nataly Carolina Rosero Navarro・樋口幹雄・忠永清治
2. 発表標題 酸化インジウム薄膜の室温プラズマ窒化と電気特性
3. 学会等名 平成29年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、講演要旨集1P07 (2017.11.1-2)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大東侑生, 三浦章, Nataly Carolina ROSERO NAVARRO, 忠永清治
2. 発表標題 液相法で作製した酸化銅薄膜の尿素を用いた窒化
3. 学会等名 第 56 回セラミックス基礎科学討論会、講演要旨集p.215 (2F18)(2018.1.11-12) .
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小田原 仁・三浦 章・Nataly Carolina Rosero-Navarro・忠永 清治
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸窒化物 BaTaO ₂ N の爆発的反応合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会、講演要旨集1K24 (2018.3.15-17) .
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	三浦 章 (MIURA Akira) (10603201)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	