

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656140

研究課題名（和文）自己組織化相分離を経由した酸化物半導体ヘテロナノ構造・界面と伝導性の同時制御

研究課題名（英文）Simultaneous Control of Oxide Semiconductor Hetero-interface and Electrical Properties via Self-organized Phase Separation

研究代表者

関野 徹（SEKINO TOHRU）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：20226658

研究成果の概要（和文）：

酸化スズ-酸化チタン系材料の相分離、ナノ組織界面形成および電気的性質について精査し、鉄を微量添加することでラメラ組織を伴うスピノーダル相分離構造が一段階で自己組織化形成されることを初めて見だし、作製条件によりこれら構造を制御できること、鉄添加量及び焼結条件の制御により導電性を制御できることなどを示し、本法により相分離構造および半導体的性質を同時に制御したセラミックス創製の基礎的な指針を得た。

研究成果の概要（英文）：

SnO₂-TiO₂ binary system is well known to exhibit an absolute solid solution and spinodal decomposition with characteristic lamellar structure. Such a phase separation is expected to forms self-organized structure with coherent and clean interface between different phases in nanometer scale. In this study, trivalent Fe³⁺ ion was doped to the system in order to control the both microstructures and electrical properties simultaneously. Through the experimental work, it was firstly revealed that self-organized phase-separation with characteristic periodic ordered-structure could be successfully obtained for the as-sintered samples without any annealing. The characteristic phase-separated microstructures and properties by doping to the binary oxide system was caused by the thermodynamical control of the system. It is thus concluded that the present materials design is useful and expectable to develop new-type of ceramic composite with nano-scaled hetero-structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	390,000	3,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学無機材料・物性

キーワード：セラミックス、ナノ材料、表面・界面物性、半導体物性、自己組織化相分離

1. 研究開始当初の背景

セラミックスや金属をはじめとするバルク型材料においては、その微細組織のみならず界面の重要性も高く、これら構造や性質が材料の力学的、電気的、磁氣的、熱的、化学的および光学的特性などの多様な機能へ影響を与える。本研究代表者らは、これまで、バルク型のセラミックスへ機能性金属ナノ粒子やカーボンナノチューブなどを複合させた多様なナノコンポジットや、セラミックス粒界を3次元ナノ連続構造と捉えてこれに伝導性を付与する手法を展開し、力学的性質に加えて磁気機能や電気機能が重徴した高次機能型セラミックスを創製し、構造-特性相関、機能発現機構などを明らかにした。また、これらナノ構造におけるヘテロ界面の、構造形成、力学的性質ならびに多様な機能発現へ与える影響を解明し、ヘテロ界面が材料機能に対して重要な役割を担っていることを確認してきた。

一方、トランジスタをはじめとする多様な半導体デバイスや、近年注目されるスピニエレクトロニクスデバイスにおいても材料物性と共に p/n 接合界面など半導体ヘテロ界面が極めて重要な機能発現の鍵である。多くのデバイスではこうしたヘテロ界面にともなう機能発現を期待して物理的プロセスなどで精緻に界面を形成している。こうした半導体プロセスでは原子層レベルで構造を制御することができることから、多様な界面構造形成が可能である。しかしながら、その構造化プロセスは複雑であり、時として大型デバイス作製は必ずしも容易とは言えない。

ところで、材料の組織形成過程は様々あるが、その一つに相分離メカニズムが知られている。このうち、スピノーダル相分離は熱活性化・冷却過程で自発的な変調連続構造が形成され、パイコールガラスなどでは2相が「入り子」構造を持つことが知られている。これら相分離プロセスを用いる場合のヘテロ構造形成は、比較的容易なプロセス操作により達成できるため、その生成メカニズムや構造および特性といった学術的な観点のみならず、構造化に由来した機能発現のため、またデバイス等への応用といった工学的観点からも優位であると考えられる。また、こうした相分離構造化プロセスではプロセス並びに組織制御によりナノスケールで高密度なヘテロ界面を形成できると期待された。

2. 研究の目的

以上の背景より本研究者は3次元的なバルク中にナノレベルのヘテロ界面（2次元）を自己組織化的に形成させると共に、同時に両相を異なる半導体的性質（p型とn型など）へと制御することで、半導体デバイスの様な機能性界面構造を構築できるのでは

と考え、この様な構造化を目的に、その基礎的知見として自己組織化ヘテロ界面構造形成のためのプロセス最適化と、これらプロセス因子とヘテロ界面構造ならびに電気的性質と構造・プロセスとの相関を解明することを目的とした。具体的にはスピノーダル相分離系として既知の酸化スズ-酸化チタン二元系についてモデルケースとした。

二元系酸化物全率固溶体の $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ は典型的なスピノーダル型相分離系として知られており、全率固溶体を適切に熱処理することによりラメラ構造を形成する。このような変調構造特性を持つ相分離構造では整合性の良い異相界面が形成される。そこで本研究では、ドーパント添加により相分離する両相の電気的機能を制御することで、自己組織的に半導体接合界面を持たせることが可能と考え、こうした複合体の創製を行い、その構造・機能制御を行った。

3. 研究の方法

合成する材料の原料として、酸化チタン (TiO_2) および酸化スズ (SnO_2) 粉末をそれぞれモル比で1:1となるよう秤量し、2または5mol%の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末をドーパント原料として添加した。これら粉末を湿式ボールミルで6時間混合を行った後、乾燥させた。その後、1100°Cで6時間仮焼を行い、再び同様に湿式ボールミルを行った。得られた混合粉末を直径15mmの金型で1軸加圧形成を行い、続いて200MPaで5分間冷間等方加圧（CIP）処理を行うことでペレット成型した。これらを大気中1300°C~1550°Cで保持時間を変えて（1分間~24時間）焼結を行い、サンプル焼結体を得た。また、Fe未添加試料の場合、1450°Cで24時間焼結を行い、その後1000°Cにて熱処理（アニール）を行った。

得られた焼結体について表面を粗研磨したのち、X線回折法（XRD）による相同定、走査型および透過型電子顕微鏡（FE-SEM・TEM）による微細構造の観察を行い、化学組成分析および分布測定はエネルギー分散型X線分析（EDX）および電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）により行った。得られた試料の電気的特性評価として、電気抵抗率測定（Van Der Pauw法）およびホール係数測定を室温にて行った。

4. 研究成果

(1) Fe添加による相分離構造の形成

様々な焼結条件で作成した $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 系試料 XRD 測定結果を図1に示す。Fe未添加試料の場合、1450°Cでの焼結により正方晶ルチル型の全率固溶体が形成され（図1a）た。更に1000°Cでのアニールにより二組のルチル型構造に帰属できる相が認められ、これは全率固溶体を熱処理することで相分離構造が

得られる従来から既知のスピノーダル相分離挙動であると確認できた (図 1b)。一方、Fe を添加した場合、Fig. 1c に示すように焼結の段階で SnO₂ および TiO₂ 由来と思われる 2 相が認められた。

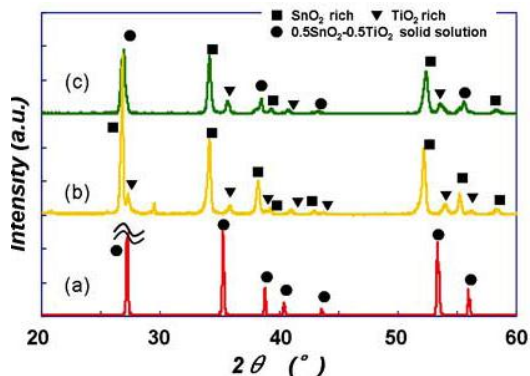


図 1 SnO₂-TiO₂系焼結体の XRD パターン。(a) Fe 未添加、1450° C 焼結体、(b) Fe 添加、1450° C 焼結体、(c) Fe 未添加焼結体の熱処理 (1000° C) 後のサンプル

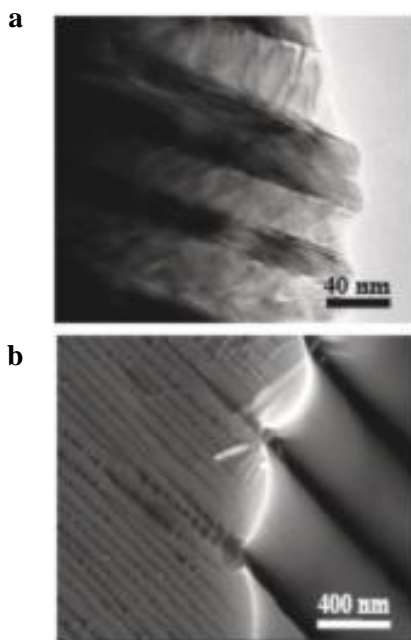


図 2 Fe2mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体 (1450° C、24 時間) の (a) TEM および (b) SEM 組織写真。

これら各試料の微細構造を SEM および TEM により精査した結果、Fe をドープした場合、焼結の段階で既に周期的なラメラ状の相分離構造が確認された (図 2)。EDX による各相の組成分析の結果、TEM 像では黒色領域が SnO₂ リッチ相、白色部分が TiO₂ リッチ相となり (図 2a)、一方 SEM 像では逆 (図 2b) であり、これは各像観察原理の違いによるコントラスト形成であると合理的に解釈できる。このラメラ相分離構造は焼結温度や焼結

時間に依存し、焼結時間が短い場合には大きな周期構造の中に更に細かい相分離構造が認められた (図 2b)。このことから焼結過程において、スピノーダル分解と同様に構成元素の濃度ゆらぎにより、変調構造に由来してその周期を変化しながら構造が発達すると考えられた。

以上の結果から、Fe を固溶することで、SnO₂-TiO₂ 系では一段階の焼結反応においてラメラ構造を形成するスピノーダル相分離が生じることを初めて明らかとした。

(2) Fe 添加焼結体微細構造に与える焼結時間および温度の影響

図 3 に焼結温度を 1450° C と一定とし、焼結時間を変化させた場合の 5mol%Fe 添加焼結体の組織変化を示す。焼結時間が 1 時間以下では、両相の周期が 80 から 300nm 程度と比較的大きな相分離構造が得られた。次に、1.5 時間から 20 時間では、150 から 500nm の大きな周期相分離構造の中に、さらに 10 から 50nm 程度の非常に微細な二次的な相分離構造が観測された。更に 24 時間後では、再び、150 から 300nm 程度と大きな周期のみを持つ明確な相分離 (ラメラ組織) が得られた。

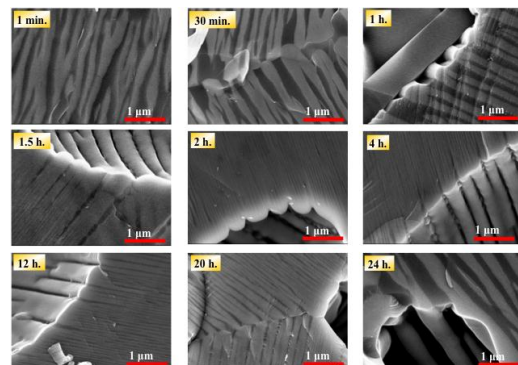


図 3 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体 (1450° C 焼結) の微細組織変化の焼結時間依存性を示す SEM 写真。

XRD 図形から、大きな周期を持つ 1 時間以下および 24 時間焼結体では、Sn リッチおよび Ti リッチ相の異なるルチル相が認められたが、その間の焼結時間では Sn リッチ相が主相であった。以上より、相発達と微細組織発達に強い相関が認められ、また、いずれの条件でも相分離構造は認められるものの、焼結時間の変化、すなわち、焼結の進行により構造がダイナミックに変化していることが明らかとなった。

一方、焼結時間を固定して焼結温度を 1300° C から 1440° C へと変化させた場合の組織写真を図 4 に示す。1320° C 辺りから一部分で相分離したラメラ構造が観測され、焼結温度の上昇と共にラメラ相が増し、1400° C ではほぼ全域で相分離した構造が得られた。この

ラメラ構造の周期はおおよそ 100–300 nm 程度と大きな周期を持っているが、部分的にはさらに微細な周期を形成した粒子も認められた。一方、XRD 測定の結果からは何れも Sn および Ti リッチ相に帰属できる二層からなっており、焼結時間依存性の様な相構成の明確な変化は認められなかった。

以上の結果から、1300°Cにおいては二相構造を有しているが、この場合の各層はラメラ組織由来ではなく、各相を持つ粒子混合型であること、1320°C程度からラメラ組織へと構造が変化・発達してゆく事を示しており、ラメラ相分離構造は時間の因子をより強く受けて変化すると考えられた。

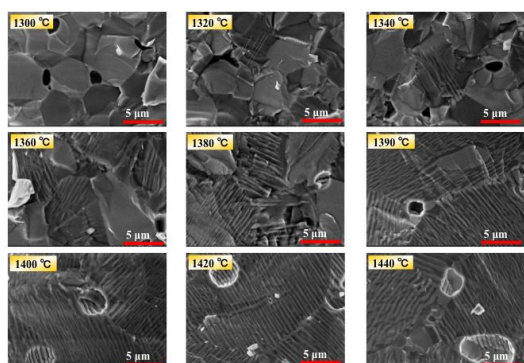


図 4 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体 (焼結時間 24 時間固定) の微細組織変化の焼結温度依存性を示す SEM 写真。

(3) ラメラ構造の発達機構

図 5 に、EMPA を用いた微細構造および元素分布を示す。図からわかるとおり、ラメラ構造が発達した状態では、明らかに Fe 濃度の高い領域が認められた。これら元素分布より、これは Fe₂TiO₅ 相であると考えられた。

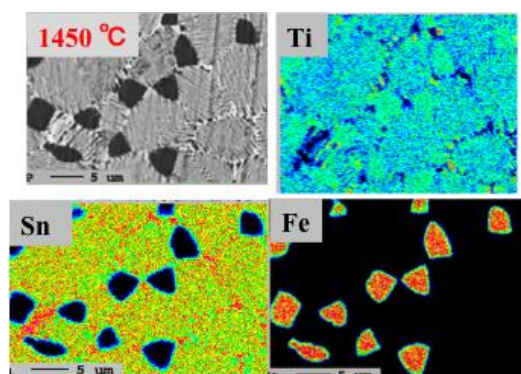


図 5 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体 (焼結温度 1450°C、24 時間) の微細組織および EMPA 元素マッピング図。

また、各結晶粒子内部構造を EPMA-SEM により精査したところ、図 6 に示す通り、コントラストの異なる母相結晶内部の一部からラメラ構造が発達する様子が観察された。元

素分析などから、1360°Cでは TiO₂ 粒子 (濃いグレー) の端部からラメラ構造が発達し、一方、1390°Cでは SnO₂ 粒子 (薄いグレー) 内部の一部にラメラ組織が認められた。これらの事から、焼結温度が低い状態では、はじめに Sn が選択的に TiO₂ 粒子へと拡散し、それにつれて TiO₂ 粒子内部でラメラ構造が発達すること、温度の上昇に伴い Ti も拡散を開始し、この段階では逆に SnO₂ 粒子内部にもラメラ構造が発達を開始することが明らかとなった。更に焼結温度が上昇することで多くの粒子が Sn および Ti の相互方向の拡散により固溶が進行すると共に各粒子内部でラメラ構造が発達してゆき、やがてはバルク全体に均一なラメラ構造を持つ粒子からなる組織へとなるものと考えられた。一方、こうした相互拡散の開始と均一組織発達時に、変調構造に揺らぎが生じ、周期の変化が生じるものと考察された。

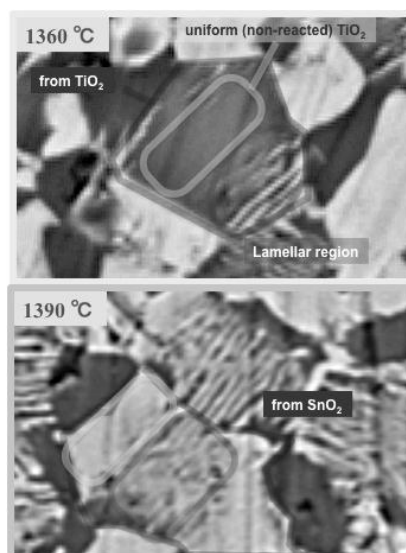


図 6 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体に見られるラメラ構造形成途中の結晶粒子の構造 (焼結温度 1360°C および 1390°C、各 24 時間)。

(4) 電気的性質

図 7 および 8 に、焼結体の電気抵抗率の焼結温度および時間依存性を示す。また、代表的な試料組織について SEM 写真を挿入した。

図 7 から明確な様に、焼結温度に依存して抵抗率の低下が認められ、 $10^{12} \Omega \text{ cm}$ のほぼ絶縁体に近い状態から、焼結温度 1400°C 以上では $10^7 \Omega \text{ cm}$ 台と半導性を示した。この変化は試料の微細組織に依存しており、ラメラ相分離構造の発達 (図 4) と共に伝導性が向上することが明らかとなった。

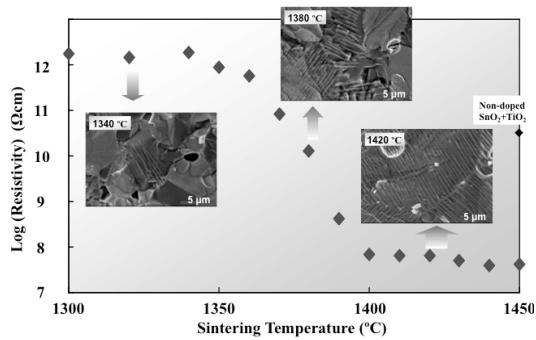


図7 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体の電気抵抗率の焼結温度依存性 (24 時間)。

一方、抵抗率は図8の通り焼結時間にも依存し、90分以上では抵抗率が低下して半導性を示したが、24時間では再び抵抗率がわずかに上昇して $10^7 \Omega \text{cm}$ 台を示した。この変化もまた微細組織に強く依存しており、ラメラ組織発達に伴い低下するが、前述のとおり微細な周期構造を持つ構造が形成された場合 (図3) に最も低い抵抗率 ($10^6 \Omega \text{cm}$ 台) を示した。XRD 回折の結果、これらの段階では Sn リッチ相が見かけ上支配的な相であることから、この状態での複合焼結体の電気伝導は SnO₂ リッチ相に影響を受けていると考えられた。

以上の結果より、Fe を固溶させた二元系焼結体において、その組織発達により伝導性が変化すると共に、組織強く依存した値を示すこと、換言すれば周期構造と化学組成の濃度揺らぎを持つ変調構造に依存した特性を占めすことを初めて見いだした。

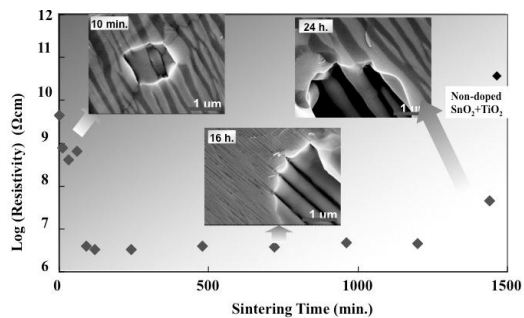


図8 Fe5mol%添加 SnO₂-TiO₂ 焼結体の電気抵抗率の焼結時間依存性 (温度 1450°C)。

(5) Fe 固溶単相焼結体の作製と電気的特性

以上示した様に、Fe 固溶による SnO₂-TiO₂ 系焼結体では、元素固溶および焼結条件により微細組織が変化し、そのラメラ周期を制御できることが明らかとなった。また、電気的性質も微細組織に依存していることが明らかとなった。そこで、焼結体を構成するそれぞれの相について単独で焼結体を作製し、その電気的性質を調べた。

試料は Fe₂O₃ を SnO₂ および TiO₂ にそれぞれ混合して焼結 (1450°C、24 時間) する事で得

た。表1に試料の電気的性質をまとめて示す。Fe 添加では SnO₂ 固溶体の方が低抵抗率を示した。これは、図3および図8の固溶体焼結体において、SnO₂ リッチ相が支配的な相となっている場合に最も低い抵抗率を示したと一致している。しかしキャリア密度 Fe 固溶 TiO₂ の方が、一方移動度は Fe 固溶 SnO₂ の方が僅かに高い値を示した。また、ホール測定の結果、TiO₂ では正の値を、SnO₂ では負の値を示したことからそれぞれ p 型および n 型であると考えられた。これまで TiO₂ 薄膜では酸素欠損の存在などにより p 型性を示すことが報告されていることから、本研究でも Fe 固溶により誘導された酸素欠損の存在により p 型性を示したものと考えられた。

以上の結果から、本研究では Fe 添加および焼結制御によりそれぞれ異なる半導体的性質を持つ酸化物が得られることを初めて示した。この結果から、得られた複合焼結体においても形成された各相は異なる特性を持っているものと考えられた。

表1 Fe 固溶 TiO₂ および SnO₂ 焼結体の電気的性質

試料	Fe 添加 TiO ₂	Fe 添加 SnO ₂
抵抗率 (Ωcm)	5.22×10^6	8.81×10^6
ホール係数 (cm^3/c)	5.78×10^5	-2.67×10^5
キャリア密度 ($1/\text{cm}^3$)	1.08×10^{13}	2.34×10^{12}
移動度 (cm^2/Vs)	2.63×10^0	5.09×10^0

(6) まとめ

本研究では、自己組織化的な相分離構造を形成させると同時に両相の電気的性質を制御させることを目的とした実験を行い、以下の知見を得た。

- ① Fe ドープ SnO₂-TiO₂ 二元系固溶体を作製し、この手法により一段階の焼結プロセスのみでスピノーダル型の相分離構造を形成できることをはじめて見出した。
- ② 得られた相分離構造では、結晶粒子の内部にラメラ層状構造を持つ周期変調構造が自己組織的に形成した。
- ③ ラメラ組織発達初期では Sn が TiO₂ 相へ選択的に拡散することで、粒子内に TiO₂/SnO₂ リッチなラメラ相がナノレベルで発達し、温度或いは時間経過により Sn、Ti 両元素が相互拡散して 1450°C 程度で均一な変調構造が発達した。
- ④ この組織発達は微量 Fe 固溶により SnO₂-TiO₂ スピノーダル相分離二元系の溶解度ギャップの高温側へのシフト、ならびに構成元素濃度揺らぎの促進により生じることを解明した。更に、固溶により構成元素の拡散が活性化されたため相分離が生成しやすくなったためと推測された。

- ⑤ 焼結時間や温度により、その周期が変化するとともに、高次な構造が発達することを見出すと共に、微細構造に対応した電気的特性が得られた。
- ⑥ Fe 添加量及び焼結条件制御により各構成相の導電性を制御できることを見だし、これら制御により、n 型および p 型性を示すそれぞれの固溶体を得られることを初めて確認した。

以上の結果より、焼結プロセス・組成を制御する事でナノスケールにおいて自己組織化的に相分離構造を形成させると共に、異なる電気的特性を持った界面・構造を持つ材料の創製が可能であることを初めて実証し、その材料設計の基礎的な指針を示した。今後さらなるプロセスと物性の精査により同材料を得るためのより詳細な条件と機能化メカニズム、ひいてはデバイス型材料の高効率作製が可能となると期待された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino, Thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxide solid solutions $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$, *J. Ceram. Proc. Res.*, **12**, 223-227(2011). 査読有
2. T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and microstructure of electrically conductive AlN with high thermal conductivity, *Key Eng. Mater.*, **484**, 57-60(2011). 査読有
3. 田中俊一郎, 関野 徹, 佃 諭志, 励起反応場の高次制御に基づく多様なナノ機能材料の創成, *マテリアルインテグレーション*, **24**[4-5], 86-91(2011). 査読無
4. H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino, Temperature Dependence of Electrical and Thermal Properties for Perovskite-type Rare Earth Cobalt Oxide Solid Solutions $\text{Pr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{CoO}_3$ and Their Metal-Insulator Behavior, *J. Alloy. Comp.*, **494**, L3-L6(2010). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

1. T. Sekino, その他計 9 名 (1 番目), Design and Development of Nanostructured Hybrids for Advanced Pressure Sensors (Invited), The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka, February 3-5, 2012, Nagaoka, Japan.

2. M. Hashimoto, T. Sekino, S. Tsukuda, S.-I. Tanaka, Effect of Fe Doping on Spinodal Phase Separation Behavior and Electrical Properties of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ Binary System, The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011), August 2-6, 2011, Sendai, Japan.
3. 橋本雅史, 関野 徹, 田中俊一郎, 清水孝子, 楠瀬尚史, 鉄イオンドーピングによる $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 二元系固溶体のスピノーダル相分離設計と電気特性評価, 日本金属学会 2010 年秋期大会, 2010 年 9 月 25 日-27 日, 札幌市
4. M. Hashimoto, T. Sekino, S.-I. Tanaka, T. Shimizu, T. Kusunose, Fabrication of Fe-doped $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ Spinodal Phase-Separated System and Its Semiconductive Properties, International Conference on Modern Materials and Technologies-The 12th International Ceramics Congress (CIMTEC 2010), June 8-12, 2010, Montecatini Terme, Italy.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関野 徹 (SEKINO TOHRU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：20226658

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

田中 俊一郎 (TANAKA Shun-Ichiro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：00345943

佃 諭志 (Tsukuda Satoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00451633

楠瀬 尚史 (Kusunose Takafumi)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：60314423