

平成21年 6月 24日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18360338  
 研究課題名（和文） ナノグラニューラー構造を有する次世代無機エレクトロルミネッセンス薄膜材料の創製  
 研究課題名（英文） Development of next generation inorganic electroluminescent thin film materials with nanogranular structure

研究代表者  
 阿部 世嗣 (ABE SEISHI)  
 (財)電気磁気材料研究所・光学材料グループ・主任研究員  
 研究者番号：20202666

## 研究成果の概要：

半導体ナノ粒子を用いた無機エレクトロルミネッセンス材料を開発するためには、発光色および色鮮明度に反映するナノ粒子サイズおよび分布幅の制御が不可欠である。本研究課題ではこの点を詳細に検討した。その結果、Ge/Al-O 薄膜において、Ge ナノ粒子の粒径サイズはAl-Oマトリックスの化学量論的組成付近において一峰性の分布を有し、他方、ナノ粒子およびマトリックスを構成する酸化物の生成熱差を大きくすることにより、ナノ粒子は狭分布化することが明らかになった。したがって、本研究課題により、半導体ナノ粒子の制御技術の確立に向けた知見が得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2007年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：電子・情報材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、薄型ディスプレイに注目が集まっている。その方式として、液晶、プラズマ、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 等、さまざまな方式が開発されているが、その中で材料自身が発光する方式はELのみである。したがって、“紙のように曲げられる”ディスプレイ等、究極の薄さを追求するデバイスの開発ではEL材料が最も適している。しかし、有機EL材料は、空気による酸化劣化や湿気による劣化を受けやすい、という本質的な弱点を抱えていることから、デバイス化に際しては、乾燥剤とともにパッケージングせざるを得

ない。さらに、高輝度化のために駆動電流を上げると寿命が短くなる、という輝度と寿命のトレードオフの問題も存在する。このため、有機EL材料の普及は、未だ携帯電話等の小型ディスプレイに留まっている。そこで、我々は、次世代発光デバイスを実現するための候補材料として、大気中で安定な“無機EL材料”を選択した。

無機EL材料として、古くからII-VI族等の化合物半導体が研究されているが、有機EL材料と比較すると、顕著な進展が見られていない。その主な原因として、化合物を合成す

るために、基板温度を 600°C 程度の比較的高温に保つ必要があることと、高輝度・長寿命の青色材料がないことが挙げられる。したがって、赤青緑の三原色が揃わないことに加え、従来の無機 EL 材料では、耐高温性に優れるガラス基板を用いざるを得ず、“紙のように曲げられる”次世代ディスプレイの実現は困難である。そこで、我々のグループでは、従来の化合物合成に基づかない新しい無機 EL 材料として、量子効果を利用した自己組織化ナノ粒子複合材料に着目した。その着想の源は、研究分担者の大沼繁弘が見出したスパッタリング成膜装置を用いたナノグラニューラー構造薄膜材料の利用である。量子効果を利用する発光は既知の現象であるが、従来、ナノ粒子の自己組織化が不十分であるため、ナノ粒子のサイズ分布はブロードであり、三原色を良好に発色する EL 特性は未だ報告されていない。

## 2. 研究の目的

当研究課題では、量子サイズ効果が顕著に現れる粒径約 5nm 以下の Ge (or Si) ナノ粒子が自己組織化し、かつ、均一にサイズ制御された複合材料を、ナノグラニューラー構造薄膜作製法を用いて創製することを目的とする。

## 3. 研究の方法

半導体ナノ粒子を酸化物マトリクス中に分散させた半導体ナノグラニューラー構造薄膜材料の創製において、粒径約 5nm 以下のナノ粒子を有効に自己組織化させるために、熱力学的な材料設計に基づくマトリクス用材料の選択を行った。すなわち、マトリクス用酸化物材料の生成熱および標準生成自由エネルギーが、ナノ粒子用元素半導体 Ge (or Si) の酸化物  $\text{GeO}_2$  (or  $\text{SiO}_2$ ) のそれと比較して負に大きい材料の組み合わせを材料の選択基準とした。この際、酸化物マトリクスとして誘電体および磁性体など、様々な機能性酸化物がマトリクス用材料候補として想定されるが、この点に特に選定条件を設けず研究を推進した。したがって、次世代無機 EL 材料の創製に加え、新奇特性が発現する可能性を考慮し、各種特性評価も平行して進行した。

薄膜作製には、(財)電気磁気材料研究所(電磁研)所有のスパッタリング装置により行った。この際、同時スパッタリング成膜ではマトリクス用機能性酸化物材料ターゲット上にナノ粒子用半導体チップを配置した複合ターゲットを用いて成膜した。一方、基板として、汎用型 Corning7059 基板および Si 基板を用いた。成膜後の熱処理は電磁研所有の真空熱処理炉を用いて行った。

## 4. 研究成果

当研究では、半導体ナノ粒子および酸化物マトリクスから構成される複合材料として(ナノ粒子/マトリクス)、 $\text{Ge/Al-O}$ 、 $\text{InSb/Al-O}$ 、 $\text{Ge/Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ge/TiO}_2$  および  $\text{Ge/Fe}_3\text{O}_4$  について検討を行った。当該材料の選択に際し、ナノ粒子およびマトリクスにおける生成熱差を材料設計指針とした。すなわち、表 1 に当研究で検討したマトリクス用酸

酸化物	生成熱 $\Delta H$ (kcal/mol)
$\text{GeO}_2$	-138.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-400.9
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	-489
$\text{TiO}_2$	-225.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-266.9

化物および Ge 酸化物の生成熱を示す。表より、 $\text{GeO}_2$  の生成熱が  $\Delta H = -138.6$  kcal/mol であることから、マトリクスとして用いる酸化物は、それよりも負に大きい生成熱を有する材料を選択した。その結果、Ge よりもマトリクスを構成する金属元素が優先的に酸化され、Ge は熱力学的に安定に存在することができる。

### (1) Ge ナノ粒子/酸化物複合薄膜

成膜状態において、Ge ナノ粒子および酸化物共にアモルファス状態であり (Fe 酸化物のみは成膜状態において結晶化した)、熱処理を施すことにより、結晶化する。図 1 は、650°C において 1 時間熱処理を施した後の  $\text{Ge/Al-O}$  薄膜の透過型電子顕微鏡による典型的な観察像を示す。また、電子回折像を図中に示す。補助的な円により表示した球状粒子は格子縞が明瞭に観察され、一方、その他の

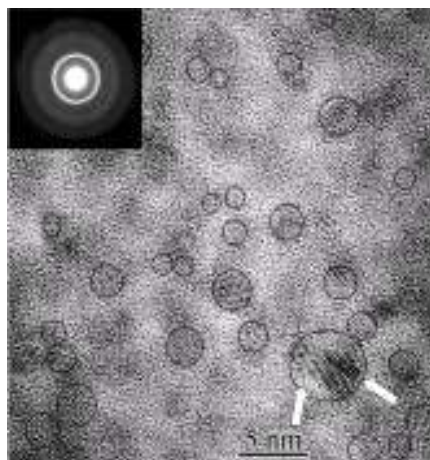


図 1.  $\text{Ge/Al-O}$  薄膜の透過型電子顕微鏡観察像

領域はメーズパターンが観察される。電子回折パターンは Ge により指数付けされることから、球状粒子は Ge であることがわかる。また、矢印は双晶転位を示す。成膜状態では Ge はアモルファス状態であることから、当該転位は熱処理中に導入されたと考えられる。一方、マトリクス領域はアモルファス Al-O が支配的であると推察される。

Ge ナノ粒子の粒径サイズは成膜プロセス中の酸素分圧により変化する。図 2 は、X 線小角散乱法により得られた Ge ナノ粒子の平均粒径サイズ分布を示す。ここで、成膜プロセス中の酸素分圧を 0.5% から 1.2% まで変化させ、図 1 と同様に成膜後 650°C で 1 時間熱処理を施した。図より、いずれの酸素分圧においても Ge ナノ粒子の粒径サイズは比較的狭分布化されていることがわかる。0.9% 以上の酸素分圧では、粒径サイズ分布は数 nm 領域において二つのピークが存在し、二峰性のサイズ分布が生じていることがわかる。また、0.5% では、2nm 以下の半径に加えて 30nm を越えるサイズも確認され(図中には非表示)、同様に二峰性の分布であることがわかる。一方、0.7% では緩やかな Ge ナノ粒子の凝集が確認されたものの、ほぼ 2nm 以下程度の半径を有するナノ粒子が支配的な一峰性の粒径サイズ分布が得られる。したがって、Ge ナノ粒子の粒径サイズ分布は成膜プロセスの酸素分圧により大きく変化することがわかる。そこで、各組成と粒径サイズ分布についてまとめた結果を図 3 に示す。図より、▲は 30nm 以上および数 nm サイズの粒子が二峰性的に混在するのに対して、△は数 nm サイズのナノ粒子が二峰性的に混在する領域を示す。また、○は、一峰性サイズのナノ粒子が支配的に存在する領域を示す。すなわち、一峰性分布が支配的な領域はマトリクスの化学量論的組成において得られることがわかる。したがって、Ge ナノ粒子の粒径分布はマトリクス組成に大きく影響を受けることがわかる。

他方、マトリクスの生成熱が比較的負に小

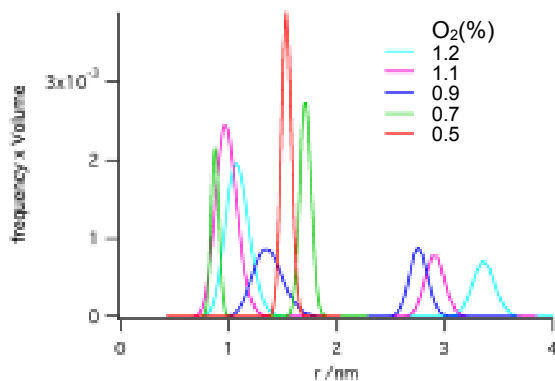


図 2. Ge/Al-O 薄膜の平均半径分布

さい場合、Ge ナノ粒子の粒径分布はブロード化する。図 4 は、Ge/TiO<sub>2</sub> 薄膜における Ge ナノ粒子の半径分布を示す。ここで、Ge 濃度は 8.7 at% であり、成膜後、600°C において 1 時間の熱処理を行った。また、図中に X 線小角散乱スペクトルを同時に示す。測定により得られた当該スペクトルに対してフィッティングを行うことにより、粒径サイズ分布を求めることができる。図より、Ge ナノ粒子の半径は 0.5nm から 8nm の間で変化し、平均半径は 1.9nm (平均粒径サイズ: 3.8nm) であった。この粒径サイズ分布は Ge/Al-O と比較して極めてブロードであることがわかる。これは、マトリクスである TiO<sub>2</sub> の生成熱が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれよりも負に小さいことが一因と推察される。したがって、Ge の粒径サイズを狭分布化させるためにはマトリクスの生成熱を負に大きくすることが重要であると考えられる。また、その他の材料の特徴として Ge/Ta-O では、約 600°C 付近においてマトリクスは結晶化し Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 化合物を構成し、Ge/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> では、Ge 濃度の増加と共に Fe-O マトリクスの結晶構造が変化した。

次に、Ge/Al-O 薄膜の光学特性評価を行った。図 5 は、Ge/Al-O 薄膜の光透過スペクトルを示す。ここで、図中の数字は成膜プロセス中の酸素分圧を示し、成膜後に 650°C で 1 時間熱処理を施した後の結果を示す。各スペクトルの光吸収端は Ge ナノ粒子の量子サイズ効果に起因することが示唆され、酸素分圧の増加と共に短波長側にシフトする。一方、図 2 より明らかなように、Ge ナノ粒子の粒径サイズも同様に変化する。したがって、Ge ナノ粒子の粒径サイズ制御により任意の波長の光を吸収することができる。そこで、Ge/Al-O 薄膜の発光特性を検討するために、rf スパッタリング法により Si 基板上に当該薄膜を作

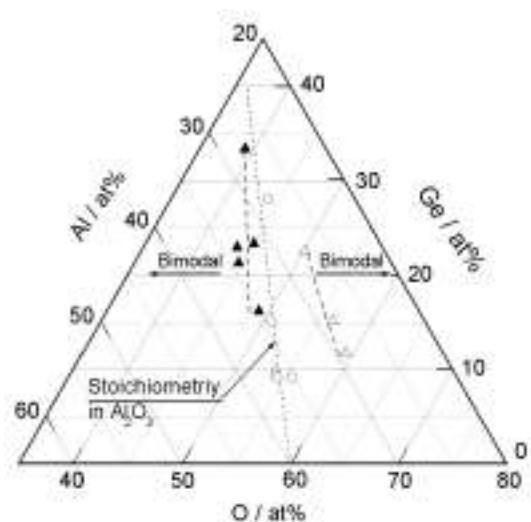


図 3. 各組成と Ge 粒径サイズ分布の関係

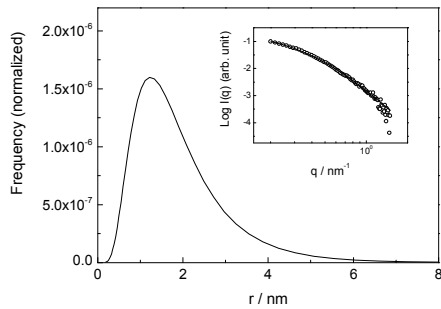


図 4. Ge/TiO<sub>2</sub> 薄膜の半径分布

製し、950°Cにおいて1時間熱処理を行った。その結果、当該薄膜の室温におけるフォトルミネッセンススペクトルは~3.0eV付近にブロードなピークを有することが明らかになった。これは、Ge 酸化物に関連した欠陥を起源とする発光であると考えられ、粒径サイズに依存した発光は観測されなかった。

## (2) InSb ナノ粒子/酸化物複合薄膜

Ge は間接遷移型のバンド構造を有することから、直接遷移型の InSb をナノ粒子として用いることにより、損失の少ない発光過程を期待することができる。そこで、マトリクスとして Al 酸化物、ナノ粒子として InSb から構成される新規ナノグラニューラー構造薄膜を作製した。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲット上に InSb チップを配置した複合ターゲットを用いてスパッタ成膜し、約 550°C以上の熱処理を施すことにより、結晶化した InSb ナノグラニューラーがアモルファス Al-O マトリクス中に分散した複合構造薄膜が得られた。また、複合ターゲットに Sb を追加して補償リザーバとすることにより、InSb ナノ粒子中の Sb 欠損を同時に抑制することも可能であることが明らかになった。複合薄膜の光吸収端は、InSb 濃度の減少と共に短波長側にシフトすることから、InSb の量子サイズ効果が発現していると考えられる。また、300~900nm の波長領域にわたって室温における発光は観測されず、非発光性再結合が支配的であると考えられる。

## (3) 複合薄膜化における新奇特性

複合薄膜作製の過程で以下の新奇な特性が付随的に得られた。すなわち、Fe 酸化物中に Ge を添加した複合材料の作製の際、Ge 添加濃度が 3~5at%において、比較的作製が困難とされる強磁性マグネタイト単相薄膜が得られた。また、前述の TiO<sub>2</sub> をマトリクスとし、Ge 濃度を 6~8at%とした場合、アナターズ構造が支配的なマトリクスを形成することが明らかになった。この構造は、半導体ナノ粒子を用いた次世代太陽電池のマトリクス構造として適しており、

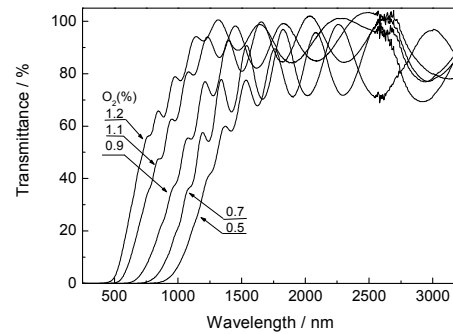


図 5 Ge/Al-O 薄膜の光透過スペクトル

Ge微量添加によりマトリクス結晶構造を制御できることが明らかになった。

## (4) まとめと今後の展望

次世代無機エレクトロルミネッセンス薄膜材料の開発に向けて、半導体ナノ粒子サイズおよび分布幅の制御について検討を行った。その結果、Ge ナノ粒子の粒径サイズはマトリクス酸化物の化学量論的組成付近において一峰性分布が支配的であることが明らかになった。また、粒径サイズ分布幅はマトリクスとナノ粒子酸化物との生成熱差に依存し、当該差が大きい材料の組み合わせを用いることにより、狭分布化すると考えられる。得られた薄膜の室温における発光特性は、紫外領域における欠陥を介した発光が支配的であり、粒径サイズの変化に伴う発光は観測されなかった。この理由として観察像(図1)に示すように結晶化した Ge ナノ粒子には欠陥が導入され、ナノ粒子-マトリクス界面も含めた欠陥の低減が今後の課題である。さらに、半導体ナノ粒子について組成を拡大し、InSb 化合物半導体ナノグラニューラー薄膜を作製した。その結果、結晶化した InSb ナノ粒子サイズの変化に伴う明瞭な量子サイズ効果を確認した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Abe, Solubility range and energy band gap of powder-synthesized Ti<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, solid solution, Jpn. Journal of Applied Physics, in press., 査読有
- ② S. Abe, M. Ohnuma, D.H. Ping, and S. Ohnuma, Anatase-dominant matrix in Ge/TiO<sub>2</sub> thin films prepared by rf

sputtering method., Applied Physics Express, **1**, 095001 1-3, (2008). 査読有

- ③ S. Abe and S. Ohnuma, Magnetite thin films containing a small amount of Ge., Applied Physics Express, **1**, 111304 1-3, (2008), 査読有
- ④ S. Abe, M. Ohnuma, D.H. Ping, and S. Ohnuma, Single dominant distribution of Ge nanogranule embedded in Al-oxide thin film., Journal of Applied Physics, **1**, 095001 1-3, (2008), 査読有
- ⑤ S. Abe, M. Ohnuma, D.H. Ping, and S. Ohnuma, Preparation of Ge nanogranules embedded in anatase-dominant TiO<sub>2</sub> thin films prepared by rf sputtering, Proceedings of the International Conference on Thin Films (ICTF14), 101-104, (2008), 査読無
- ⑥ H. Gao, S. Toh, S. Matsumura, S. Abe, and S. Ohnuma, Microstructure of Ge:Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> granular thin films: an application of TEM-tomography., Materials Transactions, **48**, 2567-2571, (2007), 査読有
- ⑦ S. Abe and K. Masumoto, Growth and energy band gap of CaSeS thin films prepared by hot wall epitaxy, J. Crystal Growth, **300**, 394-397, (2007). 査読有
- ⑧ S. Abe and K. Masumoto, Journal of Crystal Growth, Compositional plane of a wide-gap semiconductor CaCdSeS lattice-matched to InP and GaAs., **290**, 388-391, (2006), 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① 薄井洋行, 阿部世嗣, スパッタリング法による InSb/Al-O ナノグラニューラー薄膜の作製, 応用物理学会関係連合講演会, 2009年3月31日、筑波大学
- ② 阿部世嗣, 大沼繁弘, Ge 添加による赤外光透過性 Fe-O 薄膜の作製, 日本金属学会春期大会, 2009年3月29日、東京工業大学
- ③ 薄井洋行, 阿部世嗣, Ge 添加により作製した Magnetite ナノ結晶薄膜の微細構造観察, 日本金属学会春期大会, 2009年3月29日、東京工業大学
- ④ S. Abe, M. Ohnuma, D.H. Ping, S. Ohnuma, Preparation of Ge nanogranule embedded in anatase-dominant structure of TiO<sub>2</sub> thin films, 14<sup>th</sup> International Conference on Thin Films, 2008年11月19日、Gent, Belgium
- ⑤ 阿部世嗣, 大沼正人, 平徳海, 大沼繁弘,

Ge/M-O(M:Ti or Fe)機能性薄膜の構造制御, 日本金属学会秋期大会, 2008年9月23日、熊本大学

- ⑥ 阿部世嗣, 大沼繁弘, Ge 添加による Magnetite 薄膜の作製, 日本金属学会秋期大会, 2008年9月24日、熊本大学
- ⑦ 阿部世嗣, 大沼繁弘, スパッタリング法による可視光吸収性 anatase 型 Ge/TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製, 日本金属学会春期大会, 2008年3月27日、武蔵工業大学
- ⑧ 阿部世嗣, 大沼正人, 平 徳海, 大沼繁弘, Ge/TiO<sub>2</sub> 薄膜のナノグラニューラー構造と固溶体マトリクス形成, 日本金属学会春期大会, 2008年27日、武蔵工業大学
- ⑨ 阿部世嗣, 大沼正人, 大沼繁弘, スパッタリング法による新規 Ge/M-O(Al or Ta) 薄膜とその機能性, 日本金属学会秋期大会, 2007年9月20日、岐阜大学
- ⑩ 大沼正人, 平徳海, 阿部世嗣, 大沼繁弘, X線小角散乱法による半導体ナノ粒子膜の微細構造解析, 日本金属学会秋期大会, 2007年9月20日、岐阜大学
- ⑪ 阿部世嗣, 大沼正人, 大沼繁弘, スパッタリング法による Ge/Al-O 薄膜の作製と粒径分布, 日本金属学会春期大会, 2007年3月28日、千葉工業大学
- ⑫ 阿部世嗣, 大沼繁弘, スパッタリング法によるナノグラニューラー構造 Ge/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の作製と屈折率, 日本金属学会秋期大会, 2006年9月18日、新潟大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称: 光機能性デバイス用薄膜材料及びそれを用いた光半導体素子  
発明者: 薄井洋行, 阿部世嗣  
権利者: (財)電気磁気材料研究所  
種類: 特許権  
番号: 特願 2009-95284  
出願年月日: 2009年3月17日  
国内外の別: 国内
- ② 名称: 光電子素子用薄膜材料の製造方法  
発明者: 阿部世嗣, 大沼繁弘  
権利者: (財)電気磁気材料研究所  
種類: 特許権  
番号: 特願 2008-95534  
出願年月日: 2008年3月4日  
国内外の別: 国内
- ③ 名称: 磁性薄膜材料とその製造方法  
発明者: 阿部世嗣, 大沼繁弘  
権利者: (財)電気磁気材料研究所  
種類: 特許権  
番号: 特願 2008-95533  
出願年月日: 2008年3月4日

- 国内外の別：国内
- ④ 名称：発光素子用材料及び発光素子  
発明者：阿部世嗣, 大沼繁弘  
権利者：(財)電気磁気材料研究所  
種類：特許権  
番号：特願 2006-269436  
出願年月日：2006年9月1日  
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 世嗣 (ABE SEISHI)  
(財)電気磁気材料研究所・光学材料グループ・主任研究員  
研究者番号：20202666

(2) 研究分担者

大沼 繁弘 (OHNUMA SHIGEHIRO)  
(財)電気磁気材料研究所・電磁気材料グループ・主任研究員  
研究者番号：50142633  
大沼 正人 (OHNUMA MASATO)  
(独)物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主幹研究員  
研究者番号：90354208

(3) 連携研究者

該当なし