

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：13801
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2013
 課題番号：23656397
 研究課題名（和文） 2次元最密充填球殻構造を用いた磁気電気光学フォトニック結晶の作製
 研究課題名（英文） SYNTHESIS OF MAGNETOELECTRIC PHOTONIC CRYSTAL USING 2D CLOSE-PACKED NANO-SPHERICAL SHELLS
 研究代表者
 脇谷尚樹（WAKIYA NAOKI）
 静岡大学・工学部・教授
 研究者番号：40251623

研究成果の概要（和文）：2次元に最密充填させた直径 $3.5\mu\text{m}$ の単分散ポリスチレン微粒子をテンプレートに用いたボトムアッププロセスで新しいフォトニック結晶の作製技術を確立した。作製したキャビティ構造を有する1個の自立薄膜した強誘電体において強誘電性が測定された。

研究成果の概要（英文）：We have established a bottom up process to fabricate novel ferroelectric photonic crystal with cavity structure using 2D close-packed monodispersed polystyrene nano-particles. The self-supported ferroelectric thin film is composed of a cavity structure and it showed ferroelectric properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：ポリスチレン、テンプレート、PLD、フォトニック結晶

1. 研究開始当初の背景

2次元規則配列構造はこれまで主に高価な装置が必要なフォトリソグラフィを用いて作製されてきた。近年、フォトリソグラフィに代わる方法として単層のコロイド結晶(MCC)を用いた方法が注目されている(ナノスフィアリソグラフィ)。これはポリスチレン(PS)などの単分散微粒子を基板上に単層で最密充填構造させたテンプレート上に成膜を行って2次元規則配列構造を作る方法である。しかし、従来のナノスフィアリソグラフィでは球の隙間(三重点)を利用するものが多く、周期的に三重点の突起構造が並んだ構造の作製に関する研究が数多く、球殻を利用したものは少なかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

(1) PS-MCC をテンプレートに用い、球殻構造を利用したフォトニック結晶の作製のプ

ロセスの開発すること。

(2) この方法で磁気-光-電気(MOE)フォトニック結晶を作製し、相互作用を観測すること。

3. 研究の方法

基板上にMCCを作製するためには粒子を分散させた溶液が基板上で撥水せずに、広がらなければならない。そのためMCC作製には基板を親水性にする工程が必要である。ピーカーに 100°C の $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ の混合液(ピラニア溶液)を調製しSi基板を1時間浸けることで基板表面の油脂や汚れを除去した。その後、 $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$ の混合液(RCA)に浸け、超音波を1時間当てることで基板表面を親水性にする処理を施した。 $\text{H}_2\text{O}:\text{トルエン}=8:2$ の混合液に平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の単分散ポリスチレン(PS)を分散させ濃度が5wt%の分散液を調製した。この分散液を用いて親水処理を施したSi基板にスピコート法(1300rpm 30s)

で PS-MCC を作製した (図 1)。

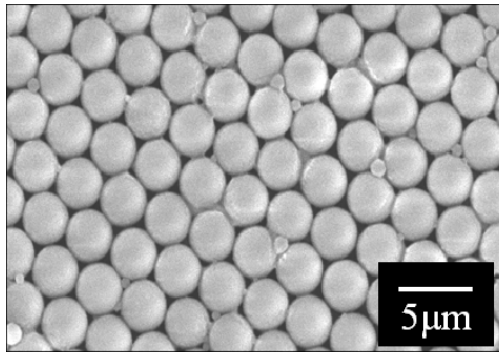


図 1 作製した PS-MCC の SEM 画像

PS-MCC 上に図 2 の模式図に示した下部電極層(LaNiO₃(LNO))、強誘電体層(PZT)および上部電極層(LNO)の積層構造を作製した。

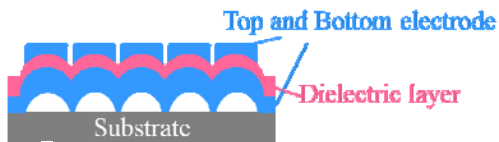


図 2 本研究で作製を目指した強誘電体フォトニック結晶の模式図

図 2 に示した構造の作製は、PS-MCC を形成した基板を水平位置に置き LNO の成膜を PLD 法により室温で行った。この試料を PLD チャンバーから取り出してアニール後、再度水平位置に設置して LNO, PZT の成膜を PLD 法により 500°Cで行い、続いて基板を垂直位置に設置して LNO を室温で成膜した後、チャンバーから取り出して再びアニールを行うことにより作製した。

4. 研究成果

PS-MCC を形成した基板を水平と垂直に置く方法を組み合わせて作製した薄膜の SEM 写真を図 3 (a) (全体図) と図 3 (b) (拡大図) に示す。図 3 (a) より周期構造薄膜が得られたことが分かる。一つの半球の拡大図である図 3 (b) を見ると半球の中心を境に左右で表面構造が異なることが分かる。PLD 法での成膜時、プルームの流れが画像の左から右の方向になるよう基板を設置したため上部電極 LNO は左半分の緻密な領域で、右半分の柱状成長している領域は PZT であると考えられる。気相法での PZT の成膜は柱状成長しやすい。つまり、柱状成長した PZT 薄膜を PLD 法において垂直に設置して半球の半分の領域にのみ LNO を成膜したことにより柱が埋まり図 3 のような表面構造になるという生成メカニズムが考察される。この薄膜はきれいな干渉色を示し、目的通りのフォ

トニック結晶ができていることが分かる。

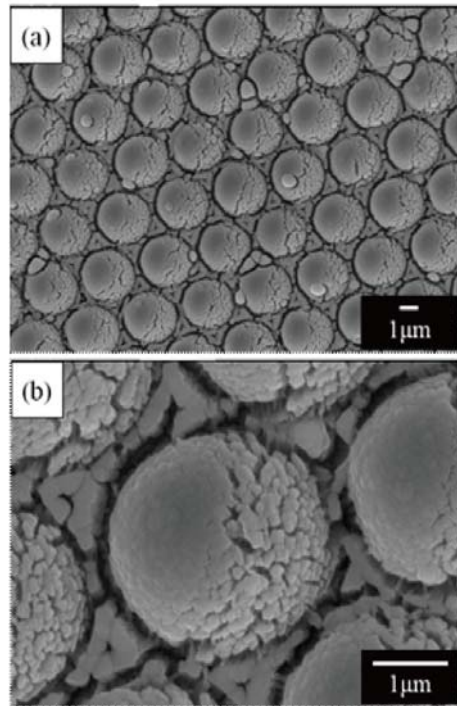


図 3 基板の置き方を組み合わせて作製した積層薄膜の SEM 画像 (a) 表面画像 (b) 半球の拡大図

図 3 に示した試料の X線回折図形を図 4 に示す。この図より得られたサンプルは(100)優先配向した LNO/PZT/LNO/Si 薄膜であると分かった。PZT 薄膜が(100)配向した原因は最初に導入した LNO 層が配向制御用のシード層として機能していたためである。

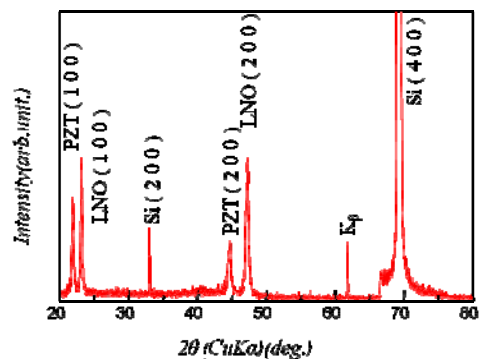


図 4 基板の置き方を組み合わせて作製した薄膜の X線回折図形

この試料に FIB を用いて球殻の断面の SEM および TEM-EDS 観察を行ったところ、上電極の LNO と下部電極の LNO がつながっている点があることが観察された。また、球殻の一部にはクラックも存在することが認められた。これらの点を改善するために、試料の作製プロセスを以下のように工夫した。

【クラックの無い半球最密充填構造を有する LNO 下部電極薄膜の作製】

LNO 下部電極を室温で PLD 法で成膜しアニーリングを行った後、LNO 溶液を用いて液相法であるスピコート法とディップコート法によって薄膜を堆積させることで問題の解決を試みた。ディップコーティング法を組み合わせることで作製した LNO 下部電極層の SEM 写真を図 5 (a) に示す。この図から、半球最密充填構造を有する LNO 薄膜にディップコート法により LNO を成膜することにより、問題となっていたクラックを埋めることはできたが、一方で半球も大部分が埋まってしまい、高さが低くなってしまった。半球の高さが低いと PLD 法で基板を垂直に設置して上部電極を形成する際にブルームの照射されない影が小さくなってしまいうため好ましくない。そのため半球最密充填構造を有する LNO 薄膜にスピコート法により LNO を成膜した図 5 (b) のようにクラックが無く、半球の高さのある結果が最適な構造であると判断した。

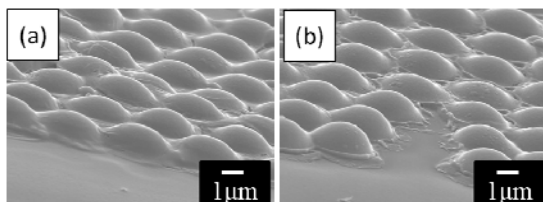


図 5 液相法により成膜した LNO/Si 上に成膜 LNO 薄膜 (a) ディップコート法 (b) スピコート法

【高真空 PLD 法での孤立した上部電極 LNO 薄膜の作製】

上部電極が孤立していないと安定して電気特性が測れないことに加え、値も不適當になってしまう。そこで PLD 法において基板を垂直に設置して LNO 上部電極の成膜時、雰囲気を高真空にすることで平均自由行程を長くし、膜の孤立化を図った。スピコート法で LNO を成膜した周期構造 LNO/Si 基板上に PLD 法により成膜を行い、高真空雰囲気中で垂直位置成膜をした後チャンバーから取り出してアニールを行なった。なお PZT 成膜前に LNO 下部電極表面を平滑にするため LNO 薄膜を PLD 法で 100 nm 成膜する前処理を行った。

この方法で作製した試料の表面 SEM 画像を図 6 (a), (b) に示す。この図より、周期構造薄膜が得られたことが分かる。また、一つの半球の拡大図である図 6 (b) をみると、半球の中心を境に左右で表面構造が異なることが分かる。前述の結果と同様に考えて右半分が上部電極 LNO で左半分は PZT であると考えられる。しかし真空度を高めてプ

ム粒子が回り込まずに直線的に進みやすくなったため、半球上に膜が堆積しにくくなった。そのため上部電極の膜厚は 50m Torr で成膜した場合と比較して薄くなった。

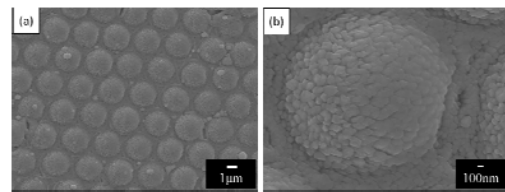


図 6 高真空で LNO 上部電極を作製した積層薄膜の SEM 画像 (a) 全体像 (b) 半球の拡大図

なお、得られたサンプルの X 線回折図形は図 4 と同様に PZT 薄膜は(100)に高い優先配向していた。LNO 薄膜の結晶性が若干低い PZT を優先配向させるシード層として働き、電気抵抗率も $4.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い値であるため下部電極として適当な物質であるといえる。

次に STEM による断面観察結果を図 7 (a) ~ (c) に示す。

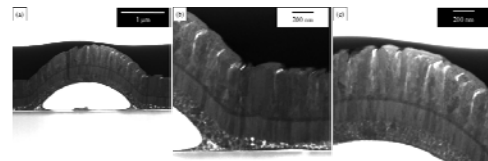


図 7 高真空で LNO 上部電極を作製した積層薄膜の断面 STEM 像 (a)全体像 (b) 基板-半球界面付近 (c) 上部電極付近

図 7 の写真で示した試料の FIB 加工に際しては周期構造薄膜上にタングステン保護膜を被覆してサンプルの加工を行った。また基板を垂直に設置した際の PLD におけるブルームの流れが画像の右から左の方向になるよう観察している。図 7 (a) を見ると LNO 溶液を用いたスピコート法を行っても半球の内部には完全には浸透せず中空を保っていることがわかる。また図 7 (a) の半球と基板の界面付近の拡大図が図 7 (b) である。この画像から LNO 溶液を用いた成膜によって半球と基板の界面に存在したクラックが無くなり、基板と LNO 下部電極が完全に接合していることが確認できる。図 7 (c) は図 7 (a) の LNO 上部電極が成膜されている領域の拡大図である。50 mTorr で作製した場合と比較して膜厚が薄くなってしまったが 50 nm 程の LNO 上部電極が確認された。薄くなった原因は先ほど SEM 画像の結果で述べたとおりである。

先ほどの STEM 画像からだけでは LNO 上部電極が薄いため、各々が孤立しているかあまり明確にできなかった。そのため STEM による EDS を行った。その結果を図 8 (a) ~ (f) に示す。

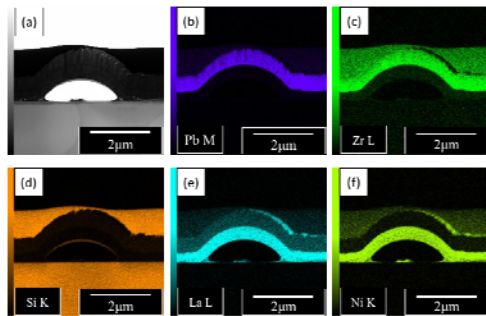


図 8 高真空中で LNO 上部電極を作製した積層薄膜の STEM-EDS の結果
(a) 二次電子像 (b) Pb M (c) Zr L (d) Si K (e) La L (f) Ni K

この試料からも PZT 由来の Pb と Zr、La と Ni が同じ層に検出され、隣り合う半球とつながった PZT/LNO/Si 薄膜が得られたことがわかる。LNO 上部電極部分の La と Ni に注目すると膜厚が減少してしまっただけでなく、上部電極の存在を確認できる。また先ほどの結果と異なり、半球の左側のプルームの当たらない影の部分からは LNO 成分の元素が検出されていないことから、雰囲気を高真空状態にすることでプルーム粒子が直線的に進み回り込み難くなるため、影となる部分に膜は形成しにくいと判明した。以上の結果から成膜を高真空中で行うことで電極を各々の半球上に孤立させることができるとわかった。次に得られたサンプルの電気特性を評価するため、AFM を用いて強誘電性の測定を行った。上部電極の面積は、先ほどと同様に直径 3.0 μm の半球半分の領域にのみ電極が堆積したと仮定し

$$(((3.0/2)^2 \times \pi))/2 = 3.5(\mu\text{m} \times \mu\text{m})$$

とした。この方法で測定した球殻 1 個あたりの P-E ヒステリシスを図 9 に示す。

図 9 の左半分は非線形を描き強誘電的挙動を示したが、右半分が常誘電的挙動を示したため、ヒステリシスループが繋がらず割れてしまった。本測定は 1000Hz で行ったが 20 Hz、5000Hz の場合でもヒステリシスループをうまく描くことはできなかった。この原因としてリークしていると考えた場合、右側のマイナス方向のループと y 軸との交点が、左側のマイナス方向のループと y 軸との交点より下側で接するはずであるが、図 9 では上側で接しているため電流のリークは原因でないと考えられる。

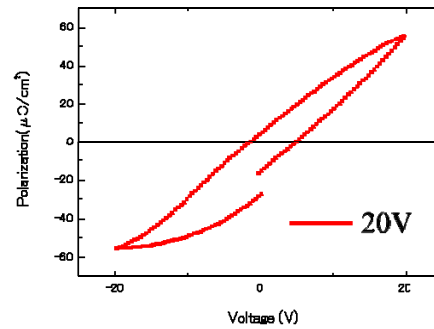


図 9 高真空中で LNO 上部電極を作製した積層薄膜の強誘電特性

そこで考えられる原因として下部、上部電極における LNO の成膜条件の違いである。LNO はもともと p 型半導体として知られているが、 5.5×10^{-4} Torr で成膜した LNO 上部電極は酸素が不足し酸素欠陥が生じる。その酸素欠陥により形成された電子が p 型半導体のキャリアであるホールを埋め導電率が低下し、上部と下部で抵抗値が異なるようになってしまう。このような状態では pin ダイオードなどでよくみられる PN 接合に類似した状態となる。PN 接合には整流性があり、p 型半導体から n 型半導体には電気を流すが、その逆は電気を流さない。今回得られたサンプルの LNO 上部電極はもともと p 型であるが LNO 下部電極と相対的に比較すると n 型(正確には能力の劣る p 型)と見ることができる。また完全な PN 接合ではないため逆方向バイアスにも少なからず電気が流れる。以上から順方向バイアスで流れる電荷量と逆方向バイアスで流れる電荷量が異なるため図 9 のようなヒステリシスを描いたと考えられる。実際に同条件で作製した平滑な薄膜の導電率を四端子法で測定したところ LNO 下部電極の抵抗値は $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程であるが LNO 上部電極は $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程と大きく異なっていることが分かった。今後は PN 接合の影響が小さくなる構造や電極の作製が求められる。

PN 接合の影響が小さくなり、かつ強磁性を有する電極の候補として (La,Sr)MnO₃ 電極を用いて同様のフォトニック結晶の作製を行い、磁気-光-電気 (MOE) の相互作用の検討も行った。下部電極として (La,Sr)MnO₃ を用いた場合には残念ながらリーク電流が大きく、相互作用を観測することには至っていない。しかし、二次元に最密充填させたポリスチレンの単分散微粒子をテンプレートに用いて強誘電体のフォトニック結晶の作製に成功したこと、また、実際にこのような、中空のキャビティを有する自立薄膜の作製技術を確立したことは今後のこの分野の発

展に貢献するものと期待される。

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 13 件)

(1) Dai Suzuki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Magnetic field effects during deposition on crystal structure and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films prepared using PLD in the magnetic field (Dynamic aurora PLD)”, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 [1] (2013) 45-48.

DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.45>

(2) Takanori Nunome, Hiroshi Irie, Naonori Sakamoto, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Magnetic and photocatalytic properties of n- and p-type ZnFe_2O_4 particles synthesized using ultrasonic spray pyrolysis”, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 [1] (2013) 26-30.

DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.26>

(3) Kohei Murakoshi, Kohei Fukamachi, Naonori Sakamoto, Tomoya Ohno, Takanori Kiguchi, Takeshi Matsuda, Toyohiko Konno, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, “Stress state analysis of stress engineered BaTiO_3 thin film by LaNiO_3 bottom electrode”, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 (2013) [3] 273-277.

DOI:<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.273>

(4) Tomoya Ohno, Masaaki Ishiduka, Takashi Arai, Hiroaki Yanagida, Takeshi Matsuda, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, “Strain-Induced Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films on a Si wafer with Controlled Oxide Electrode Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 [9] (2012) 09LA13/1-3.

DOI:<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.09LA13>

(5) Kotaro Ozawa, Masaaki Ishizuka, Naonori Sakamoto, Tomoya Ohno, Takanori Kiguchi, Takeshi Matsuda, Toyohiko Konno, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, “TEM microstructure analysis for compressively stressed $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films by CSD-derived LaNiO_3 bottom electrodes”, Functional Mater. Lett., 査読有, 5 (2012)1260016/1-1260016/4.

DOI: [10.1142/S1793604712600168](https://doi.org/10.1142/S1793604712600168)

(6) Akihiro Inukai, Naonori Sakamoto, Hiromichi Aono, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya,

“Synthesis and hyperthermia property of hydroxyapatite-ferrite hybrid particles by ultrasonic spray pyrolysis”, J. Magn. Mater., 査読有, 323 (2011) 965-969.

DOI:[10.1016/j.jmmm.2010.11.080](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.080)

(7) Masaomi Nagasaka, Masaomi, Dai Iwasaki, Naonori Sakamoto, Desheng Fu, Naoki Wakiya and Hisao Suzuki, “Microstructure and electrical properties of BaTiO_3 thin films by modified CSD”, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 119 (2011) 498-501.

DOI:[10.2109/jcersj2.119.498](https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.498)

(8) Kohei Fukamachi, Naonori Sakamoto, Tomoya Ohno, Desheng Fu, Naoki Wakiya, Takeshi Matsuda and Hisao Suzuki, “Effect of Stress Engineering on the Electrical Properties of BaTiO_3 Thin Film”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 (2011) 09NA03

DOI:[10.1143/JJAP.50.09NA03](https://doi.org/10.1143/JJAP.50.09NA03)

(9) Takayoshi Kubo, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Magnetic Properties of Epitaxial NiFe_2O_4 Thin Films prepared using Dynamic Aurora PLD in a Magnetic Field”, Key Engineering Mater., 査読有, 485 (2011) 221-224.

DOI:[10.4028/www.scientific.net/KEM.485.221](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.485.221)

(10) Kiyotaka Yamashita, Yoshihiro Sakamaki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Ferroelectricity of SrTiO_3 Thin Films prepared by Dynamic-Aurora pulsed laser deposition”, Key Engineering Mater., 査読有, 485 (2011) 11-14.

DOI:[10.4028/www.scientific.net/KEM.485.11](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.485.11)

(11) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shigeki Sawamura, Desheng Fu, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, “Preparation of heteroepitaxial SrRuO_3 thin film on Si substrate and microstructure of BaTiO_3 - NiFe_2O_4 epitaxial composite thin film deposited on the SrRuO_3 bottom electrode using PLD”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1308 (2011) dd07-12.

DOI:[10.1557/opl.2011.631](https://doi.org/10.1557/opl.2011.631)

(12) Takeshi Misu, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Nobuyasu Adachi, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Magnetic and optical properties of MgAl_2O_4 - $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films prepared by pulsed laser deposition”, Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 12 (2011) 034408/1-4.

DOI:[10.1088/1468-6996/12/3/034408](https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034408)

(13) Ryo Usami, Naonori Sakamoto, Kazuo

Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya,
“Fabrication of two-dimensional
close-packed shell structure in ceramic thin
films”, Sci. Technol. Adv. Mater., 査読有, 12
(2011) 034406/1-6.
DOI:10.1088/1468-6996/12/3/034406

〔学会発表〕(計8件)

- ① Dai Suzuki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Formation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films with spontaneous superlattice structure by pulsed laser deposition”, The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2012年11月21日～24日, EXCO in Daegu (Korea)
- ② Naoki Yamamoto, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Fabrication and ferroelectric property of LNO/PZT/LNO self-supported thin film using monodispersed polystyrene particle templates”, 6th, Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-6), 2012年6月26日～28日, 横浜メルパルク (神奈川県)
- ③ Ryo Usami, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya, “Fabrication of two-dimensional close-packed structure in ceramic thin films for new device applications”, The 28th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2011年11月23日～26日, 岡山大学 (岡山県)
- ④ 宇佐美了、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹, 『新規デバイス応用を目指した二次元周期構造を有する誘電体薄膜の作製』、第31回エレクトロセラミックス研究討論会、2011年10月28日、東京大学 (東京都)
- ⑤ Naoki Wakiya, “Spontaneous Formation of Superlattice Structure in Strontium Titanate Thin Film Prepared by Dynamic Aurora PLD”, Autumn Conference of Korean Ceramic Society (招待講演), 2011年10月24日, 光州国際会議場 (韓国)
- ⑥ 宇佐美了、坂元尚紀、篠崎和夫、鈴木久男、脇谷尚樹, 『二次元周期構造を有するセラミックス薄膜の新規デバイス応用を目指した構造の作製』、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2011年9月8日、北海道大学 (北海道)
- ⑦ Naoki Wakiya, Kazuki Tanemura, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, “Preparation and phase stability of ZnIn_2O_4 thin film with spinel family”, ISFM2011 (招待講演), 2011年8月5日, 東北大学 (宮城県)
- ⑧ Naoki Wakiya, “In-situ magnetic field

induced functional oxide thin film by PLD”, PacRim9 (招待講演), 2011年7月12日、ケアンズ国際会議場 (オーストラリア)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tnsakam/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

脇谷 尚樹 (WAKIYA NAOKI)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：40251623

(2) 研究分担者

鈴木 久男 (SUZUKI HISAO)
静岡大学・創造科学技術大学院・教授
研究者番号：70154573

坂元 尚紀 (SAKAMOTO NAONORI)
静岡大学・工学部・助教
研究者番号：80451996

(3) 連携研究者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI KAZUO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00196388