

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820338

研究課題名(和文) 配向酸化物薄膜/構造体の高オンデマンド作製手法の開発

研究課題名(英文) Development of on-demand processes for oriented oxide films/structures

研究代表者

中島 智彦 (Nakajima, Tomohiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・主任研究員

研究者番号：50435749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：光MOD法を用いた基材を問わない酸化物の高配向成長法の確立に成功し、層状ペロブスカイト型酸化物の直立配向やRuddlesden-Popper相、CeO₂、Li_xV₂O₇などの配向成長も実現し、本手法による配向成長のためのシード層作製の適用範囲を拡大した。また、ペロブスカイト型Mn酸化物のシード層から受ける歪みが物性に与える影響などを明らかにし、単結晶基板の代替材料としての利用可能性であることや、水分解反応用光電極材料の配向多層膜作製によって、より高い光電流を得られることを明らかにするなど簡便な配向成長法の確立がもたらす恩恵について示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：New processes for oriented oxide films/structures by using photo-assisted chemical solution deposition have been developed. The applicable materials such as Ruddlesden-popper phase, CeO₂, Li_xV₂O₇ have also discovered. Moreover, an epitaxial strain effect of perovskite manganites from the oriented seed layer has been studied, and showed the possibility of applications of these oriented seed layers instead of single crystal substrates. High photocurrent in the photoelectrochemical water splitting in oriented multilayer photoanodes has been also shown. Thus, I have successfully shown the benefits of straightforward process for oriented oxide films.

研究分野：材料化学

キーワード：薄膜形成 配向成長 ペロブスカイト酸化物 レーザープロセス 光電極

1. 研究開始当初の背景

伝導性、誘電性、化学センサ、電池材料などの多彩な機能を発揮する酸化物材料は、実際の応用においては薄膜化や結晶粒子を基板に固定化することで利用されることが多く、特に誘電特性や電気伝導特性は結晶性及び配向性がより高い方が高特性を現す。配向方向もまた特性を大きく変える。また、近年光触媒材料の結晶面制御によって特性を向上させる試みも進んでおり、これを利用した水分解用光電極(アノード)など物理特性、化学特性を問わず、配向を簡便に制御する材料・プロセス開発が極めて重要な要素技術課題となっている。しかし実際の応用において結晶面制御のために単結晶基板を利用することはコストやサイズの制限などから稀であり通常は無配向な多結晶セラミクスやガラス、多結晶金属基板等が用いられる。そのため、酸化物薄膜材料の高特性化を目指す配向制御を促進するシード層の開発が試みられてきた。高配向シード層を用いればその上部に種々の配向材料が形成出来る。従来の配向技術は主にスパッタリングやイオンビームアシスト法などの気相法やナノシートシード層法が挙げられるが、製膜雰囲気制御等の製膜環境の制限や複雑な工程を必要とする問題点があり、応用展開を加速するためには材料の大量積化やスループットに対して依然として課題があった。

2. 研究の目的

上記の問題点を解決するために申請者らが開発を進めている高スループット・高オンデマンド性を特徴とする光 MOD (Metal-Organic Deposition) 法に注目した。本手法(光 MOD)は化学溶液法を基礎とし、有機金属溶液を塗布、乾燥して形成された前駆体膜にエキシマレーザーなどの紫外線パルスレーザーを照射して結晶化する。基板や薄膜中の前駆体膜あるいは発生結晶核の光吸収を利用して、マクロな加熱ではなく、ナノ秒紫外線レーザー照射による反応界面における光化学的な効果、及びナノ秒光加熱効果によって結晶成長が進行することが特徴である。特にナノ秒光加熱は光照射条件の制御によって極めて短時間、表面から強い傾斜熱勾配が実現する。これまでに、この特徴を生かし、極めて2次元性の強い結晶構造を持つ Dion-Jacobson 型ペロブスカイト酸化物を成膜することで薄膜表面から完全に一軸配向(001 面方位)することを見出した。この配向薄膜上で種々のペロブスカイト型酸化物を高い配向度を保持して成長させ、伝導・誘電体特性を向上させることに成功した。即ち、溶液塗布、乾燥、レーザー照射のみの簡便な工程でガラスなど安価な基板上に高物理特性を示す配向膜を成長させることが可能になった。本研究提案において、この結果に基づいて以下に挙げる課題を設定した。

- (1) ペロブスカイト用シード層の表面の平滑化、面内粒成長、及び最表面原子層の最適化による上部薄膜の高配向化及びそれに伴う大幅な特性向上を目指す。
- (2) 光 MOD 法を用いて、現時点で成功しているペロブスカイト構造 001 面方位以外の配向面制御や、その他の結晶構造、特にルチル、アナターゼ構造の配向制御に取り組む。
- (3) 作製に成功した配向シード層を用いて TiO_2 を代表とする光触媒材料の薄膜あるいは凝集構造体の配向制御を行い、光電気化学セルのアノード材料としてその光触媒機能の大幅な向上を目指す。

3. 研究の方法

研究の方法について上記の3つの小課題毎に記す。

- (1) ペロブスカイト型酸化物シード層の高機能化のため a)表面平滑化、b)面内粒子サイズ増大を目指した製膜条件最適化を行い、伝導体・誘電体膜・蛍光体膜を上部に形成してその効果を評価する。
- (2) 多様な配向シード層の開発については主として2次元性固体を中心にシード層候補物質を探索。
- (3) 配向光電極の形成について、まず単結晶基板を用いて配向性と光電極特性の相関を調べ、上記課題 1,2 にフィードバックする。作製可能な材料、シード層を検討し製膜・特性評価を行う。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト型酸化物シード層の高機能化
まず光 MOD 法によって作製する層状配向 Dion-Jacobson 型ペロブスカイト酸化物 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ (RLNO)薄膜への上部配向膜作製の質を向上させる検討を行い、前駆体膜の仮焼条件の最適化を行った。それにより明らかになった成膜条件を用いて配向膜を作製し、マイクロクラックを大幅に低減させることに成功した。その機能を確認するため、種々の機能性ペロブスカイト酸化物膜の配向成長とその機能向上について調べたので結果を以下に記す。
ペロブスカイト Mn 酸化物は巨大磁気抵抗効果を示し、 SrTiO_3 (STO)、 LaAlO_3 などのペロブスカイト単結晶基板上へエピタキシャル成長させた際にその基板から受ける歪みによって物性が制御できるため、配向状態とその効果を調べるために好適な材料である。本研究では $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ (LCMO)をガラス基板上へ作製した(010)配向 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ 薄膜(本材料では(010)配向が層状配向を示す)上へ MOD 法を用いて作製し、同じく LCMO をガラス基板、及び STO 基板上へ作製した場合と比較した。基材の格子定数の調整のため、Ba ドープ SrTiO_3 (SBTO)を LCMO の下部へ挿入している。

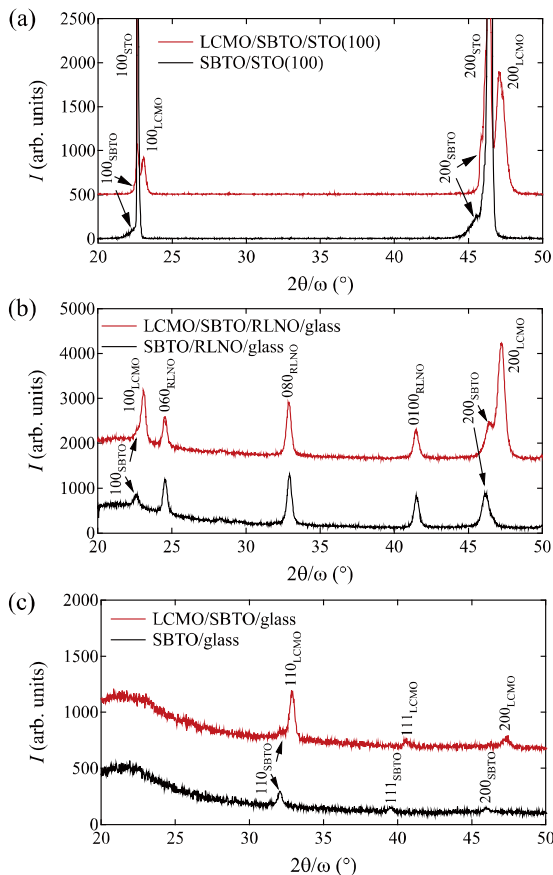


図 1. (a)STO(100), (b)ガラス上の(010)RLNO 配向膜, (c) ガラス基板上へ作製した LCMO/SBTO 薄膜の XRD パターン

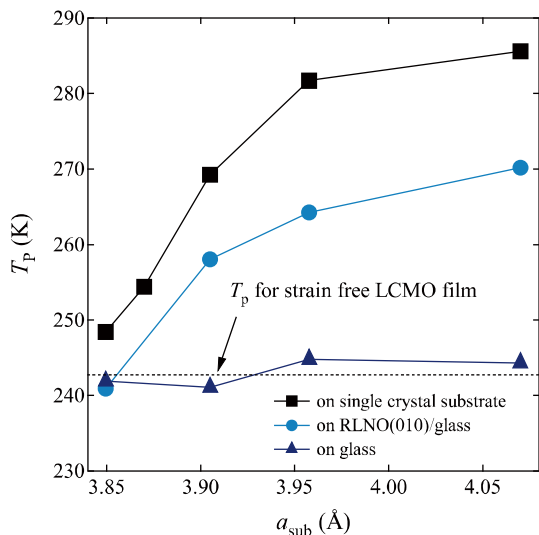


図 2. STO(100), ガラス上の(010)RLNO 配向膜, ガラス基板上へ作製した LCMO/SBTO 薄膜の格子定数と金属絶縁体転移温度

図 1 に作製した薄膜の XRD パターンを示す。無配向基板であるガラス基板上では通常多結晶成長しか示さないが、(010)配向 RbLaNb₂O₇ 薄膜上では SBTO 及び LCMO が (100)配向を示し、配向成長することが明らかとなった。また、これらの膜の格子定数 a_p を解析し、単結晶基板上に作製したエピタキシャル膜、ガラス基板上へ作製した多結晶膜

と比較した結果、図 2 のようになり、物性値 (金属絶縁体転移温度 T_p) がその歪みの大きさによって制御できることが明らかとなった。このことは光 MOD によって作製した配向シード層が物性制御のための単結晶基板代替材として利用できる可能性を示している。

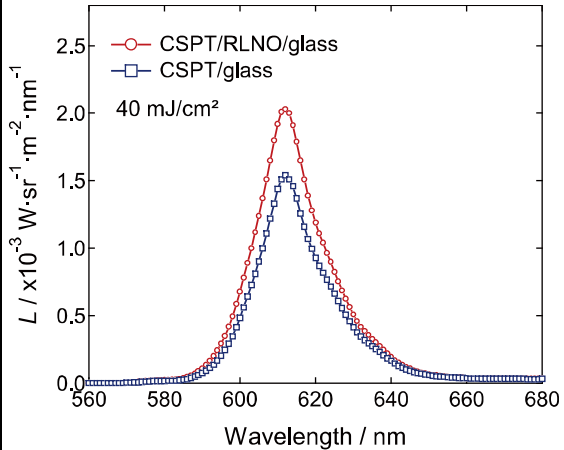


図 3.ガラス上の(010)RLNO 配向膜,ガラス基板上へ作製した CSPT 薄膜の蛍光輝度

また、蛍光体材料である Pr doped (Ca, Sr)TiO₃ (CSPT) について同様にシード層上に作製したところ完全一軸配向膜が得られ、輝度が 30%程度上昇することを確認した(図 3)。このような上部配向膜の特性向上を実現することに加え、フレキシブル基板であるポリイミド上への(010)配向 RbLaNb₂O₇ 薄膜の作製も試みた。これまでの本プロセスの最高温度が 400 であり、パルスレーザー照射時のパルス光加熱の効果も伴うため基材表面の炭化が課題であったが、基板上への中間層の挿入と前駆体膜形成条件の細かな最適化により、プロセス温度を 250~300 程度に低減し、フレキシブルポリイミド上への配向シード層作製に成功した。現在、さらなる結晶性の向上を進め、上部へのフレキシブルペロブスカイト酸化物層の形成を試みている。

(2) 多様な配向シード層の開発

これまで作製に成功していた(010)配向 RbLaNb₂O₇ 薄膜はペロブスカイト酸化物の(100)配向やアナターゼ TiO₂ の(001)配向に対して有効であった。光 MOD 法の配向成長(配向膜形成)のバリエーションを充実させるために、この他の結晶方位や結晶構造に対して有効なシード層の開発を行い、重要な成果が得られた。

RbLaNb₂O₇ 薄膜と同様 Dion-Jacobson 型のペロブスカイト酸化物である RbCa₂Nb₃O₁₀ の(100)配向、即ち層状構造の直立配向に世界で初めて成功した(図 4)。通常、層状配向物質を直立配向させるのは極めて困難であり、単結晶基板などの格子面を利用した例はあるがガラス基板など基材を選ばずに直立配向させることに成功した例はなかった。本研究

では Dion-Jacobson 型物質の層状化合物の層数とアルカリ土類金属、遷移金属サイトのイオンの組み合わせを種々検討し、光照射条件を精密に制御することによって直立配向可能な条件を見出した。主としてパルス光加熱時の核形成段階における酸素欠損に起因した直立配向核の発生が大きな要因と考えられる。

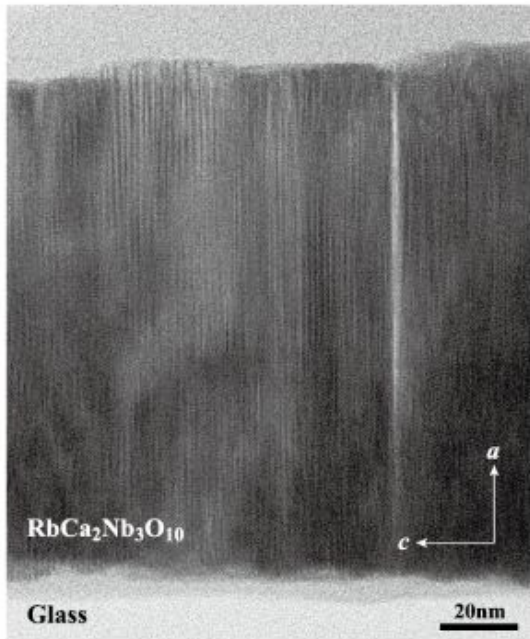


図 4. 光 MOD 法を用いてガラス上に作製した(100)配向 RbCa₂La₃O₁₀ 薄膜の断面 TEM 像

得られた直立配向膜はそれ自体で特異な物性を示した。本材料はアルカリイオンサイトのプロトン伝導性があるが直立配向によって層間が曝された状態となるため効率的に層間利用が可能となった。その効果により電子-プロトン伝導度が無配向時の 10 倍以上向上することを見出した。

また、Ruddlesden-Popper 相の(001)配向、CeO₂(111)配向、Li_xVO₂(001)配向もまた光 MOD で作製可能であることを見出し、本手法によってシード層として利用可能な格子定数のバリエーションを増やすことに成功した。

(3) 配向光電極の形成

光 MOD 法によって導電性 FTO 基板上へ作製した(010)配向 RbLaNb₂O₇ 薄膜上に WO₃ 薄膜を製膜し、500 でポストアニールすることによって、シード層の Rb を WO₃ 層に拡散させ、ヘキサゴナルアルカリタングステン酸化物の m 面配向膜を得ることが出来た。これにより光応答性を有するタングステン・ニオブ酸化物の多層膜を作製するとともに両酸化物の界面がエピタキシャル接合していることを確認した。図 5 に断面 TEM 像を示す。ペロブスカイトユニットを有する RbLaNb₂O₇ 薄膜上でヘキサゴナル構造を有する Rb_xWO₃

が(10-10)面を上にして配向成長していることが分かる。

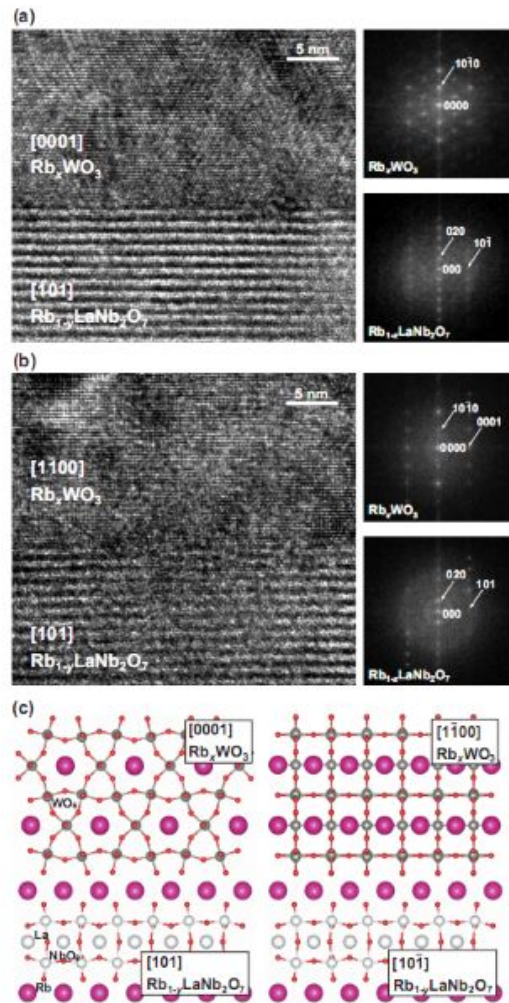


図 5. 光 MOD 法を用いて FTO ガラス上に作製した(010)配向 RLNO 薄膜の上部に作製した Rb_xWO₃ 膜の断面 TEM 像

作製した配向接合界面の光電極特性を調べるため、比較として以下のサンプルの作製も行った。

- oRW/oR... 配向 Rb_xWO₃/配向 RLNO
- poRW/oR... 部分配向 Rb_xWO₃/配向 RLNO
- uRW/uR... 無配向 Rb_xWO₃/無配向 RLNO
- uRW... 無配向 Rb_xWO₃
- oR... 配向 RLNO

oRW/oR、poRW/oR、uRW/uR についての Rb_xWO₃ 膜の配向度(ロットゲーリングファクター)はそれぞれ 94.1%、69.9%、2.5%であった。これらサンプルに対し、1M 硫酸中(oRW/oR, poRW/oR, uRW/uR, uRW)、1M 水酸化カリウム(oR)中で 40mW/cm² の UV LED (365nm)を照射し、リニアスイープポルタンメトリーを測定した結果を図 6 に示す。得られた光電流値(1.25V_{RHE})について多層膜 uRW/uR は単層膜 uRW、oR のそれぞれ 7.6 倍、28.9 倍の高い値を示した。さらにこの多層膜を配向成長させた oRW/oR は uRW/uR、uRW

のそれぞれ 9.4%、71.7%となり、大きな光電流値増大効果を確認した。この光電流値の増大について配向成長させることによって主として二つの重要な効果を生み出すと考えられる。良好な界面における電荷分離の促進（再結合の低減）、結晶子増大による粒界抵抗の減少である。

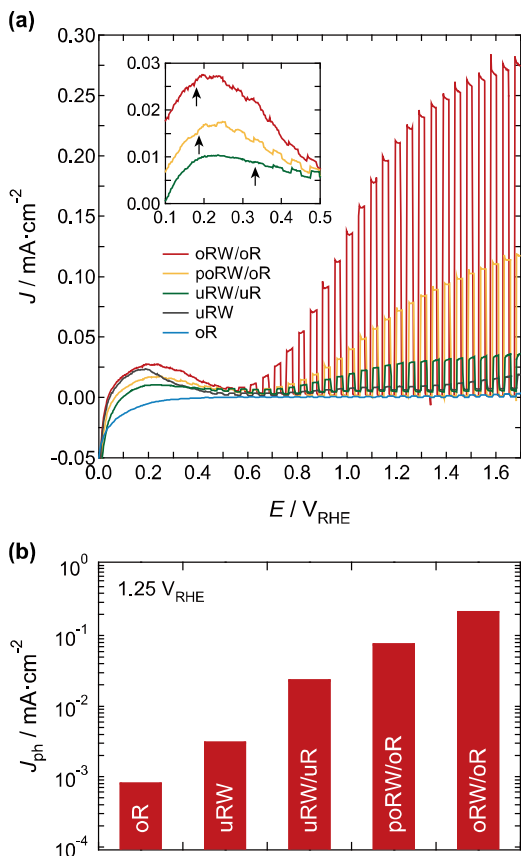


図 6. (a) oRW/oR、poRW/oR、uRW/uR、uRW、oR のリニアスイープボルタンメトリー (b) $1.25V_{RHE}$ における光電流値

以上のように、光 MOD 法を用いて酸化物の配向成長の実現に対し多角的な観点から取り組み、シード層のクオリティ向上、エピタキシャル歪みの利用可能性やフレキシブル配向膜作製の可能性を示し、いくつかの結晶構造に対して有効な新たなシード層の創出にも成功した。その中で明らかにした世界初の基板の結晶格子を利用することなく層状物質の直立配向膜の実現など極めて興味深い現象を見出した。配向光電極多層膜の有効性などの新たな側面についてもその効果を明確に示すことに成功し、以上の結果から本課題に対して有用な結論を多く得たと考えられる。

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 3件)

中島智彦、小林清、篠田健太郎、土屋哲

男、Unconventional Upright Layer Orientation and Considerable Enhancement of Proton-Electron Conductivity in Dion-Jacobson Perovskite Thin Films、CrystEngComm、査読有、Vol.16、2014、pp.4113-4119、DOI: 10.1039/C3CE42418A
中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男、Solution-Processed Perfect Uniaxial Orientation of Perovskite Titanate ($Ca_{0.65}Sr_{0.35}$) $_{0.997}Pr_{0.002}TiO_3$ Phosphor Thin Films、CrystEngComm、査読有、Vol.53、2014、pp.05FB05 1-4、DOI: 10.7567/JJAP.53.05FB05
中島智彦、中村孝子、土屋哲男、The Significant Effect of Heterojunction Quality on Photoelectrochemical Water Splitting in Bilayer Photoelectrodes: Rb_xWO_3 Thin Films on $RbLaNb_2O_7$ Layers、Physical Chemistry Chemical Physics、査読有、Vol.16、2014、pp.26901-26908、DOI: 10.1039/C4CP03917C

[学会発表](計 6件)

中島智彦、小林清、篠田健太郎、土屋哲男、Various Oriented Growth of Dion-Jacobson Perovskites from Amorphous Matrix under Pulsed Laser Irradiation and Their Ionic Conduction Property、2013 JSAP-MRS、2013年9月16日~9月20日、同志社大学

中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男、紫外パルス照射における酸化物薄膜結晶成長機構と高効率成膜を実現する主要因、第50回日本電子材料技術協会秋季講演大会、2013年11月8日~2013年11月8日、日本セラミックス協会ビル

中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男、パルス紫外光下で起こる酸化物薄膜の結晶成長と磁性薄膜への応用、日本磁気学会第192回研究会(招待講演)、2013年11月19日~2013年11月19日、中央大学駿河台記念館

中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男、Photo-Assisted Chemical Solution Deposition and the Potential Applications、6th Tsukuba International Coating Symposium 2014、2014年12月04日~12月05日、物質材料研究機構

中島智彦、篠田健太郎、土屋哲男、Critical Value for Efficient Nucleation in Oxide Thin Films under Pulsed UV Laser Irradiation、9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications、2014年09月29日~10月03日、松江くにびきメッセ

中島智彦、中村孝子、土屋哲男、Conductive Black TiO_2 -Related Photoelectrodes、IUMRS-ICAM 2015(招待講演)、2015年10月27日~10月27日、Jeju、韓国

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中島 智彦 (NAKAJIMA, Tomohiko)

(国)産業技術総合研究所・先進コーティング技術研究センター・主任研究員

研究者番号：50435749