

CSD法によるフォトニック結晶の合成に関する基盤研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 丸山, 美保 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006360

博士論文

CSD 法によるフォトニック結晶の
合成に関する基盤研究



光・ナノ物質機能専攻

鈴木・脇谷研

丸山 美保

博士學位論文目次

第1章 序論 1 頁

- 1.1 CSD 法による光学デバイス作製の必要性
- 1.2 フォトニック結晶
- 1.3 チューナブル・フォトニック結晶の概念と提案
- 1.4 本研究の目的

第2章

CSD 法による単分散粒子からのフォトニック結晶の作製 24 頁

- 2.1 シリカ単分散粒子の作製
- 2.2 自然沈降による自己組織化機構の解明
- 2.3 dip coating 法による三次元フォトニック結晶の作製
- 2.4 Bragg 反射条件および FDTD 法による PBG 波長の検証
- 2.5 小括

第3章

CSD 法によるチタン酸バリウムストロンチウム薄膜の作製とフォトニック結晶との複合化 46 頁

- 3.1 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x=0.9, 0.7, 0.5$) 薄膜の作製と電気特性評価
- 3.2 LNO シード層導入による $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($X=0.9, 0.7, 0.5$) 薄膜の配向制御
- 3.3 高濃度 BST 前駆体溶液の調製と $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($X=0.9, 0.7, 0.5$) 薄膜の形成
- 3.4 BST 逆オパールフォトニック結晶のチューナビリティの見積もり
- 3.5 小括

第4章

チューナブル・フォトニック結晶作製の試み 95 頁

- 4.1 チューナブルフォトニック結晶の作製指針
- 4.2 PZT との複合化検討
- 4.3 VO_2 との複合化検討
- 4.4 BST との複合化検討
- 4.5 小括

第5章 総括 114 頁

謝辞

参考文献

第1章 序論

1.1 CSD 法による光学デバイス作製の必要性

光学は、光の発生・伝搬・検出に関する古くから研究されてきた学問である。20 世紀中頃までは科学と技術がほとんど個別に展開されてきたが、20 世紀後半から光学と技術が常に交わって、分光器をはじめとする種々の光学機器や、光ファイバーや光半導体等、技術の要請の元、大きな発展を遂げている。近年では光の回折限界を打破する事を目的に近接場光学・ナノフォトニクスが注目され、その応用研究にも新しい流れの一端を見ることが出来る。

光学は物質電子系と電磁場の関わりから論じていくのが基本である。物質の配置にさまざまな工夫を凝らし、光との相互作用が生み出す多様な世界から目的にかなう過程を抽出する。そして、光を制御することによって、信号や情報のプロセスを行う多種多様なデバイスを生み出すことは、現代の科学にとって必然の進歩である。これまでも精緻で巧妙な物質系の配置を考え出し、光との相互作用を極限まで制御することで、様々な光学デバイスおよびこのようなデバイスを用いた応用装置が開発されてきた。

しかし光学デバイスの作製には、高度な半導体プロセスが必要となり、それが光学デバイスの世の中への広がりをも不可能にしている。

我々は光学デバイスが広く世の中に受け入れられるためには、高価な半導体プロセスを使うのではなく、量産性に優れた安価なプロセスでの作製が必須と考える。その実現には、これまで材料分野で研究が進められてきたコロイド科学や CSD 法を元にした合成プロセスが有効であろう。

本研究では、今後発展が期待される光学デバイスとしてフォトニック結晶を選択した。この光学デバイスを、シリカ単分散ナノ粒子の自己組織化により作製するためのケミカルプロセッシングを検討した。ついで、新規なチューナブル・フォトニック結晶の提案を行い、これを作製する材料としてチタン酸バリウムストロンチウム ($(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$, BST) を選択、新規な CSD 法による調製を確立した。BSTに加え、PZT, VO_2 についてもチューナブル・フォトニック結晶を作製する手法を検討した。

1.2 フォトニック結晶

1.2.1 フォトニック結晶とは

フォトニック結晶とは、屈折率（誘電率）が異なった物質を、光の波長程度の間隔で周期的に配列した構造体である。この構造体の中ではある波長範囲の光の存在が許されないフォトニックバンドギャップ (Photonic Band Gap ; 以下 PBG) という光の禁制帯が現れる。Fig.1-1 の模式図に示すように一次元、二次元および三次元周期構造がある。一次元フォトニック結晶は、ブラッグ・ミラーのような多層膜フィルターが古くから使われており、分布回帰レーザーの反射構造として応用されている。更に二次元、三次元

と拡張した多次元周期構造も長年研究が行われてきた。特に三次元周期構造体による完全なフォトニックバンドギャップの提案および実現の可能性に関する、1987年のE.Yablonovitch、S.Johnの研究報告により^{[1][2]}、三次元フォトニック結晶を基にした新規な光学デバイス応用を目指した研究が一挙に広がり、精力的に研究されるようになった。

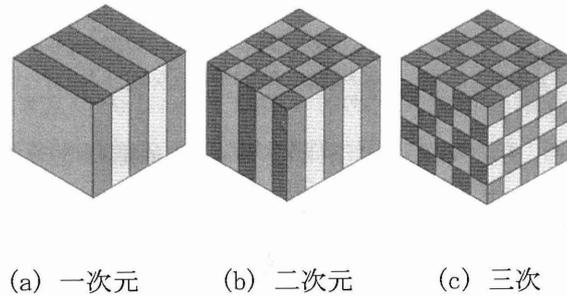


Fig.1-1 フォトニック結晶周期構造模式図

フォトニック結晶の特徴である PBG は、固体結晶中での電子に対するバンドギャップと同じように説明することができる。固体結晶で原子がある周期で規則正しく配列しているとき、電子に対する禁止帯が現れるのは、電子を波とみた場合のドブロイ (de Broglie) 波としてみた波長が原子間隔程度の大きさであるためである。従って次のように説明できる。光 (電子) の波の波長 λ と周期構造の周期長 a が同じ程度である場合 ($\lambda=2a$)、波はブラッグ反射により反射されるが、反射により逆方向に進もうとした波はまた反射を受け、前にも後ろにも進めないことになる。一次元的な周期構造である場合は前後に進めないことになるが、三次元的に周期構造である場合は前後、左右、上下、いずれの方向にも波は進めないことになり、波として存在は不可能であることを意味する。

物質の屈折率が n の場合、真空中で波長 λ の光は物質中では実質的に λ/n の波長の波とみなされるため、この物質が周期構造を有し、その周期が a の場合、ブラッグ反射の条件は

$$m \frac{\lambda}{n} = 2a \quad (1)$$

となり (m は整数)、波数が

$$k = \frac{2\pi}{\lambda/n} = \frac{m\pi}{a} \quad (2)$$

のとき Bragg 反射を起こす。したがって、このような波数の波は結晶中に存在できなく、Fig.1-2 に示すように PBG が現れる。

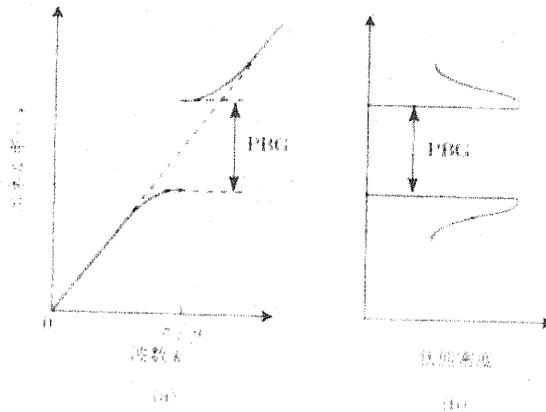


Fig.1-2 フォトニック結晶中における
 (a) エネルギーと波数ベクトルの分散関係 (b) 状態密度の概念図

最も単純な1次元フォトニック結晶でPBGを説明する。屈折率 n_1, n_2 の二種類の物質がFig.1-3に示すように周期構造を形成している場合、ブラッグ反射の条件は(3)式で示めされ、(4)式で示す波数においてPBGが現れる。

$$m \frac{\lambda}{n_{av}} = 2a \quad (3)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda/n_{av}} = \frac{m\pi}{a} \quad (4)$$

m は整数、 λ は真空中の波長、 n_{av} は周期構造の平均屈折率 $n_{av} = \sqrt{n_2^2 + (n_1^2 - n_2^2)f}$ ($f=d/a$)である。

ただし、一次元周期方向に垂直な方向においてのみPBGは存在し、他の方向に進む波に対してPBGは現れない。同様に二次元周期構造の場合には、二次元面内を進行する光に対してのみPBGが存在する。どの方向からもPBGが存在する可能性があるのは、三次元フォトニック結晶のみである。

完全なPBGが利用できれば、様々な光デバイスが創成されるであろう。光の局所閉じこめが可能であり、例えば量子光学デバイスへの応用が期待される。フォトニック結晶に積極的に欠陥を導入した導波路や共振器の開発は、すでに積極的に行われている^[58]~^[61]。

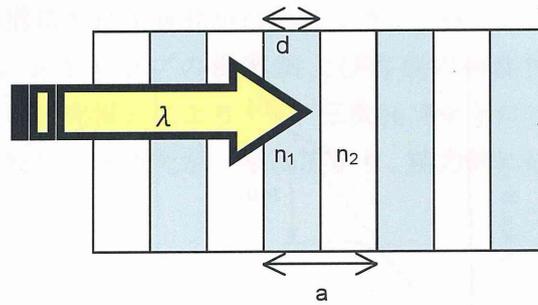


Fig.1-3 屈折率 n_1, n_2 の物質の一次元周期構造

1.2.1.1 自然界のフォトニック結晶

フォトニック結晶の応用の先駆者は自然界の生物である。自然界には干渉などに起因する美しい多彩な色（干渉色）を持つ物質や生物がいる。これらの中には、フォトニック結晶をとりこんだ例も多い。例えば、宝石の1つであるオパール（Fig.1-4）はシリカが周期的に並んだ構造をとっている。その反射スペクトルは Fig.1-5 のように鋭いピークを示し、光の波長程度の三次元周期構造を有することが分かる。また、あわびを始めとする各種の貝殻の内面（Fig.1-6）、玉虫、かなぶん、蝶の羽根、孔雀の羽根などさまざまな生物も干渉色を有する。そのほか、珪藻類をはじめ様々な生物や天然物質において周期構造が見出されており、この構造に由来する干渉色が見られる。

しかし、なぜこのような構造や、美しい色が生物で実現できるかの理由は完全には明らかにされていない。例えば、珪藻類の周期構造内部には光合成に関与するクロロフィル類などを含む珪藻が入っており、この周期構造が光合成などに有効な波長の光を最大限に生かすための構造となっている。しかし骨格構造を形成する過程でたまたま周期構造が出来たのか、光を有効に活用する目的で周期構造が形成されたのかは不明である。



Fig.1-4 オパール

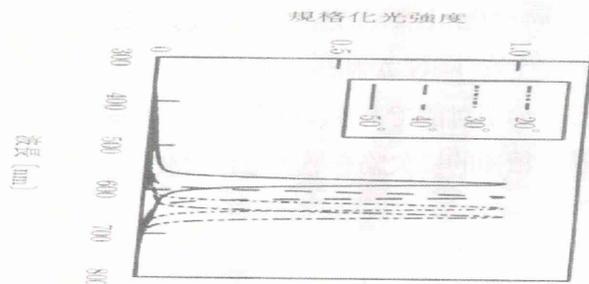


Fig.1-5 オパールの反射スペクトル



Fig.1-6 貝殻

1.2.2 フォトニック結晶の応用

フォトニック結晶はこれまで述べてきたように、規則正しい周期構造を有しており、**PBG** が現れることで特定範囲の光の存在が禁止される。また制御された欠陥を導入することによって、光の局在状態が実現される。このため、フォトニック結晶中では光は単に通過するだけではなく、局所な閉じ込めや、任意の方向へのロスのない導波が可能となる。光と粒子、原子、分子との相互作用に全く新しい局面が現れ、従来の常識を超えた多様な機能発現が可能になると考えられている。Fig.1-7 にフォトニック結晶に期待されている様々なデバイスを示す。下図に示すように様々な光学デバイスへの応用が期待されている。代表的なデバイスを以下に紹介する。

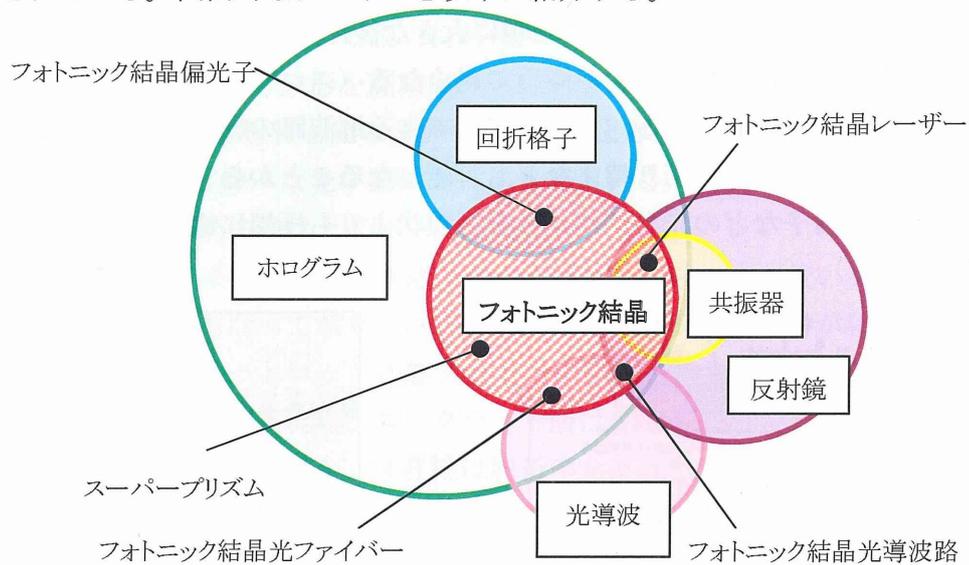


Fig.1-7 フォトニック結晶への期待^[46]

(a) 無しきい値レーザー

フォトニック結晶を用いたレーザーは、①PBG 内に形成される欠陥に由来する局在

状態を利用する、②バンド構造のバンド端の性質を利用する、の2種が知られる。

前者の場合、フォトニック結晶内にある原子、分子等が励起され、その励起状態からの自然放出による発光の光子エネルギーがちょうど PBG 内のエネルギーに相当するとき、発光は抑制される(Fig1-8)。つまり、自然放出が禁制されるので、励起状態に効率よく電子が蓄積される。よって容易に反転分布が生じる。極めて低い励起エネルギーでレーザー発振を起こすことが可能となる。理想的には、無しきい値のレーザー発振が可能となると考えられ、精力的に研究が行われている。

後者のバンド端を利用するタイプは、バンド端では光の群速度がゼロとなる性質を利用したものである。バンド端では、様々な方向に伝播する光がブラッグ反射を通じて、互いに結合しあい、定在波状態が形成される。これを共振器として利用するものである。

(b) フォトニック結晶を利用した光学素子

フォトニック結晶を用いて、光の波長程度の大きさの超小型光学素子が可能となり、さまざまなオプトエレクトロニクス、光学制御素子の応用展開が可能となると考えられている。

i) 波長サイズの光導波路、光分岐回路

フォトニック結晶中に連続した線状欠陥を形成すれば、PBG 内の光でもこの欠陥に沿って伝播することが出来る(Fig1-9)。現在の光導波路では、曲率の小さい導波路の場合、散乱を抑制することができず、ロスを低減できない。これが光導波路の実用化を阻む主要な原因となっている。PBG によるロスのない光導波路の作製が可能となれば、光集積回路の実現に大きな後押しとなる。単色光源において、バンド端での性質—光の速度が極めて遅くなる（スローライト）—を利用した遅延回路の作製も可能となる。また並行して走る導波路の結合モードの利用や点欠陥を利用して導波路の切り替えなども可能となることから、光分岐回路、変調回路、光交換素子などの光学デバイスを、現状よりも極端に小型化することも可能となる。

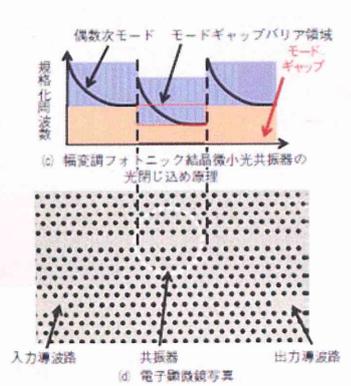


Fig.1-8 PBG を利用したレーザー^[47]

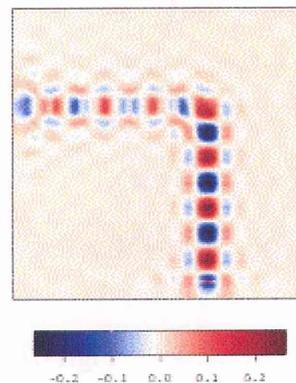


Fig.1-9 PBG を利用した光導波路^[48]

ii) 波長フィルター

一次元周期構造を用いた PBG による波長フィルターは、すでに広く使われている技術である。同様に、二次元周期構造における点欠陥を用いたフィルターも可能であろうし、線状欠陥の結合の波長依存性を利用するフィルターも提案されている。両者とも、実用化に向けて開発が進行中である。

iii) 偏光フィルター、偏光分離素子

屈折率は偏光依存性があり、同じ周期長でも偏光により実効的に周期構造長さが異なることとなる。すなわちフォトニックバンド構造自体が偏光に依存する。したがって、特定の波長に対し一つの偏波がフォトニックバンド内にあり、他の偏波がバンドギャップ外にある場合、バンドギャップ内にある偏波は完全反射され、他の偏波は通過していく偏光分離素子が成立する。

vi) 分散補償素子

フォトニック結晶のバンド端での分散特性を利用した素子も提案されている。光伝送システムにおいて、光ファイバーを透過する速度が光の波長によって異なるために生じる信号劣化（光ファイバー分散）を、フォトニック結晶によって修復したと報告されている。周期的な欠陥を短い間隔で作製した、いわゆる欠陥結合型フォトニック結晶において、欠陥からしみ出した光が隣の欠陥からしみ出した光とオーバーラップし、それを介して、欠陥から欠陥へ光が乗り移ることができるが、この時のスピードが波長によって大きく異なる。すなわち波長分散が大きいことを利用し、用いる膜の材料や厚さ、数、間隔など構造を最適化することで、劣化した光信号波形を高精度に修復することが出来る。

その他、非線形媒質と組み合わせることにより、オシレーター、コンバーター、リミッターなど様々な光学素子が提案されている。

(c) フォトニック結晶の光ファイバー

通常の光ファイバーは同軸構造で、中心部コアを屈折率の低いクラッドで円筒状に取り巻いた形となっており、コアとクラッドの界面の全反射が利用され光を軸方向に伝送する。フォトニック結晶ファイバーと称するものには二種類ある。一つはコアとしては通常の高純度石英、クラッド層は長さ方向に多数の穴が延びている構造のものである。このとき、多孔性は屈折率を下げるためであり、その断面は必ずしも規則的な穴の配列となっていなくてもよい。もう一つは、クラッドの穴の配置が規則的でこのファイバーの断面ではクラッド層が一種の二次元フォトニック結晶を形成するようになっているものである。導波する光の波長に対しクラッド層が PBG を有するものとして働きクラッド層への光の侵入を妨げることになり、中心を光が導波することになる。実際に、光ファイバーメーカーで実用化されている。

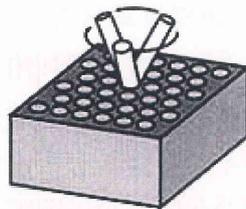
1.2.3 フォトニック結晶の作製方法

フォトニック結晶には、その周期構造から一次元、二次元、三次元結晶がある。フォトニック結晶は光の回折・散乱・干渉を利用する。そのため可視光波長域で利用するフォトニック結晶の構造周期は、波長の半波長程度、数百 nm 程度のスケールが必須となる。

完全な PBG が存在する可能性がある三次元フォトニック結晶の代表的な作製方法を以下に述べる。

(a) ヤブロノバイト

フォトニック結晶の提唱者である Yablonovitch が作製したことで“ヤブロノバイト”と称される。誘電体ブロックに各々 120° ずれた方向から穿孔して作製する。Yablonovitch が作製した結晶は mm オーダーであるが、現在は半導体プロセスを応用することで、可視光波長サイズのヤブロノバイトが作製されている。



(ヤブロノバイト)

Fig.1-8 (a) ヤブロノバイト型フォトニック結晶^[46]

(b) 誘電体ロッドを利用

ウッドパイル型と呼ばれることの多いフォトニック結晶 (Fig.1-8 (b))。マイクロマシニングでサブミクロン・サイズのロッドブロックを作製し、これをウェハ溶着法等の手法を使い積層し、規則構造配列を作製する。

(c) 自己クローニング法

基板に形成した凹凸パターンを保ちながら成膜を繰り返す、規則構造を多層積層する手法 (Fig.1-8 (c))。



ウッドパイル型



自己クローニング型

Fig.1-8 (b)(c) ウッドパイル型および自己クローニング型フォトニック結晶^[49]

(d) フォログラフィ技術を利用

フォログラフィ技術を使用し、誘電体内部にレーザーの干渉により周期構造を描き、これを反応に利用し、周期構造を形成する。

以上の作製方法は、半導体作製技術である微細リソグラフィ加工技術、ウェハ溶着法、積層成膜技術、等を用いる。複雑で半導体プロセスを繰り返すため、高額な装置を必要とする高価な技術がどうしても必要となる。

(e) オパール型フォトニック結晶

可視光の波長程度のナノ粒子（シリカ、ポリスチレン、etc…）を、（可能な限り）自己組織化で最密充填構造に積層する^{[62]~[65]} (Fig.1-8 (d))。コロイド科学を応用した作製法であり、(a)~(d)と比較してプロセスは著しく安価になりうる。



オパール型

Fig.1-8 (d) オパール型フォトニック結晶^[49]

オパール型フォトニック結晶^{[94]~[109]}の場合、完全なフォトニックバンドギャップは存在しないが（ダイヤモンド構造では完全フォトニックバンドギャップが可能）、この構造を鋳型として、いわゆる逆オパール型フォトニック結晶^{[110]~[115]}を作製することが可能であり、それは完全な PBG を有する。

コロイド科学を応用することで、安価で簡便にフォトニック結晶を作製できるメリットは非常に大きい。また sol-gel 法を使えば、数百 nm サイズのシリカのナノ粒子を容易に作製できることも大きな利点である。オパール型フォトニック結晶は、可視域で PBG が発現するフォトニック結晶として、現在多くの研究者がプロセス研究を行っている。

本研究の狙いは、経済性の優れた作製手法を提案することにある。よって可視光帯のスケールの周期構造を有するフォトニック結晶を、シリカ単分散ナノ粒子を用いて作製することを選択した。単分散性の良い粒子を作製する手法として、sol-gel 法の一つである、いわゆる Stöber 法を用いる。以下に Sol-gel 法に関して説明を行う。

1.2.4 sol-gel法^{[36] [37]}

アルコキシド(alkoxide) は、アルコールの水酸基の水素を金属元素で置換した化合物の総称である。金属アルコキシドは $M(OR)_n$ の一般式で表される。ここで M は金属元素、R はアルキル基、n 金属元素の酸化数である。金属アルコキシドは電氣的陰性の強いアルコキシル基 (-OR) を持ち、分極の強い M-O 結合があるため、M が求核的攻撃を受けやすいため反応性に富み、加水分解と重縮合反応を受けて、O-M-O の結合からなる金属酸化物重合体を生成する。また一般に金属アルコキシドはアルコールに可溶であるため、複数の金

属元素を一定の割合で含む複合アルコキシドも調製することができる。その際、一つの M について、R の種類によって加水分解特性、重縮合特性が異なるので、目的に応じて R の種類を選択することが必要である。

金属アルコキシドの反応で最も重要なものは加水分解反応であり次式で表される。

① 加水分解反応



この反応式で $x = n$ とすれば、M と結合しているすべてのアルコキシル基が加水分解されたことになるが、実際の反応では条件によって x の値は変化すると考えられる。この加水分解反応の後脱水反応と脱アルコール反応からなる重縮合反応が起こる。

② 脱水反応



③ 脱アルコール反応



これらの反応の連続によって三次元ネットワークが形成され、ゾルはやがて流動性を失ってゲル化する。このような金属酸化物重合体を前駆体物質として、熱処理により最終的に金属酸化物が得られる。そしてこの加水分解—重縮合過程を精密に制御することで、組成の均質なセラミックスを低温で得ることができる。

このように sol-gel 法とは無機材料の湿式合成法の一つであり、出発物質の分子設計、溶液からの合成の各過程の精密なコントロールなどによって、様々な無機材料を合成することが出来る。すなわち、溶液（通常、金属アルコキシドのアルコール溶液）から化学反応（通常、加水分解および縮重合）によってポリマー粒子（ゾル）を得て、これをゲル化、乾燥、焼結によりセラミックスやガラスを得る。そして各過程のコントロールによりセラミックスやガラスの微細構造および特性をコントロールしようとするものである。Sol-gel 法を初めとする化学溶液から微粒子や薄膜を形成する方法を化学溶液析出法 **Chemical Solution Deposition Method**（以下、CSD 法と略す）と呼ぶようになっている。

CSD 法のメリットを以下に列挙する。

- (1) 均質性が良い。
- (2) 高純度（金属アルコキシドは蒸留、再結晶等により精製可能）。
- (3) 常法では得られない準安定相、ガラスなどが得られる。
- (4) 他の方法で作製したものと異なる新しい特性の膜、ガラスが得られる。
- (5) 低温合成のメリット（省エネルギー、蒸発ロスが少ない、大気汚染が少ない、反応が少なく高純度を保てる）。
- (6) ファイバー、コーティング膜等の形状自由度が大きい。
- (7) 原料の使用量は少ないので、原料コストが低い。
- (8) プロセスの大部分が常温、常圧またはこれに近い条件下で行われるので、PVD 法に比べて簡単な装置で済む。

- (9) 熱処理時の収縮は主として膜厚方向のみであり、均質な膜が比較的容易に得られる。膜厚の制御も比較的簡単である。
- (10) 低温合成なので基板の選択範囲が広く、高温熱処理の困難な基板にもコーティングできる。
- (11) 準安定相、均一な化学組成比の多成分膜、コンポジット膜などが作製可能である。
- (12) 再現性の良い膜を作製することができる。

デメリットとしては、以下の問題点が挙げられる。

- (1) 原料が高価である（特に金属アルコキシド）。
- (2) 有害で高価な溶媒を多量に用いる。
- (3) 熱処理（乾燥、焼結）による収縮が大きい。
- (4) 微細な空孔が残りやすい。
- (5) 有機物起源のカーボン、OH基等の不純物が残りやすい。

sol-gel法は共沈法を発展させた方法に分類されるが、大きく異なるのは溶液中で種々の分子を組み立てることが可能な点である。よって分子設計を行うことが可能となる。アルコキシドは異なる金属を分子内にとり込んで複合アルコキシドを生成することが可能であり、例えば $(R'O)_n-M-O-M'-(OR)_n$ のような分子式が考えられる。複合化の方法はそれぞれのアルコキシドを同一溶媒(アルコールなど)に溶解し、混合する。溶媒等の蒸発を防止するために、通常は環流(Refluxing)操作を行う。複合化の度合いは、IRスペクトルやNMRにより解析されることが多い。

加水分解・重縮合反応を制御することで、分子設計が可能となり、さまざまな共重合前駆体の調製が可能となる^{[117][118]}。例えば耐熱衝撃性に優れたコーゼライト等のLAS系ケイ酸塩鉱物を作製する場合、ケイ酸エチルとAl,Mg等のアルコキシドを原料とするが、TEOS等のSiのアルコキシドとAl,Mg等のアルコキシドは加水分解・重縮合速度が著しく異なるため、反応制御しない場合は不均質なゾルとなる。そこでSiのアルコキシドとその他のアルコキシド間の反応速度を立体障害や触媒などの使用により制御して、これらのアルコキシド間で共重合反応するようにプロセスを設計することで、高均質なコーゼライトを作製することが報告されている^[50]。

アルコキシドが加水分解すると水酸化物が生成する。一般に非水性溶媒(脱水アルコールなど)中で反応させるため、水への溶解度が大きい水酸化物も核生成し、粒子を生成することが出来る。核生成が急激におこり核密度が高くなると、ほとんどのアルコキシドを消費するため、それ以降核はほとんど成長することが出来ない。このようにして1nm程度の微細な粒子を作製する事が可能となる。この微細な粒子からなるゾル状態を制御することにより、種々の形態で材料を得ることが出来る^{[3][4]}。ゾル状態の微粒子をゲル化したウエット・ゲル状態から溶媒を乾燥させれば緻密化な粒子が得られる一方、微粒子の凝集を抑制しながら溶媒を除去すれば多孔度の高い粒子(アエロジェル)を作製することも可能である^[92]。ゾル状態の微粒子の凝集を抑制しつつ沈降させることで、

そのままの均質な微粒子状態で得ることも可能である。ゾル状態の微粒子を基板等にコーティングし焼成すれば緻密膜を得ることができ、紡糸することでファイバーとして得ることも可能である。

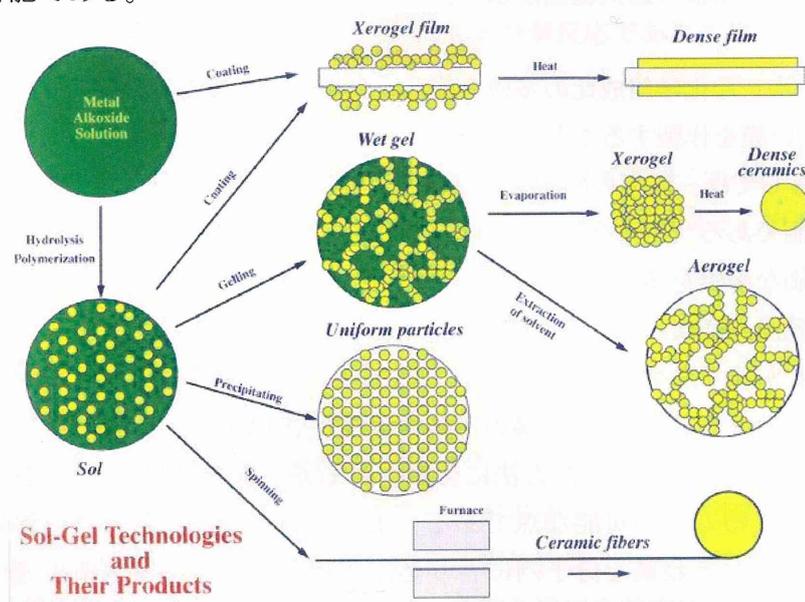


Fig.1-9 sol-gel法の概念—sol-gel法とナノ粒子調製の考え方—

水の添加量を著しく少なくして、生成する核の数密度を小さくし、その後緩やかに加水分解と縮重合反応を起こし、核の成長だけを進めると大きな粒子に成長させることができる。この操作により、数十～数百nmサイズの単分散粒子を作製することが可能となる^{[89]~[91]}。

1.2.5 微粒子の集積化

1.2.5.1 微粒子の集積化の種類

微粒子を規則的に並べるには、微粒子に固有の技術が必要となる。サブ μm ～数 100nm オーダーの物体では、静電気力や分子間力、摩擦力など重力以外の力が支配的になる。一般に大きさが n 倍になると、質量は n^3 倍、表面積は n^2 倍になるように、他の物理量は n^m 倍になるスケール則が働く。よって微粒子には状況によりさまざまな力が加わるので、いかにして他の力の影響を抑えつつ、利用したい力を作用させるかが問題となる。

粒子の集積化は主に以下のように分類される。

- a) 粒子を持ち運んで並べる
- b) 粒子をパターン状に並べる
- c) 大量の粒子を一度に並べる

微小粒子を扱う際に、それぞれにある特徴を活かして具体的な応用を掲げて研究が行われている^{[70]~[75]}。以下に分類を簡単にまとめる。

Table.1 粒子集積化技術の分類と特徴

	持ち運んで並べる	パターン状に並べる	一度に並べる
方法	ピンセットでつまむ プローブに付ける ・静電気力 ・自然の付着力 毛細管に付ける ・真空 ・液体 レーザー マニピュレーション	液体で運んで吹き付ける ・ガスで運ぶ ・液体で運ぶ ・粒子を溶融して運ぶ 基板に細工をする ・自己組織化膜を作る ・帯電パターンを作る ・配線パターンを作る モールドを使う	自己組織化を利用する ・界面エネルギー最小 ・位置エネルギー最小 ・静電エネルギー最小 複合粒子を作る ・機械的混合 ・流動層 ・静電気力
速度	×	○	◎
精度	◎	△	○
形状の 自由度	◎	○	×
応用	試作・基礎研究	微細構造体	デバイス

1.2.5.2 粒子の自己組織化

本研究では自己組織化による3次元フォトニック結晶の作製を目指した。以下に、粒子の自己組織化と3次元フォトニック結晶について述べる。

パチンコ玉を適当な数だけ箱の中に入れると、玉は不規則に散らばるが、この箱を少しだけ傾けると玉は低いところに整然と並んで集まる。部分的に穴が空いているような不規則な領域があっても、軽くたたくなり振動を加えると穴は消える。これは2次元の最密充填状態で、このときの系全体のエネルギーの総和は最小になる。

このように粒子群が、全体のエネルギーを最小にするように自然に整列することを自己組織化と呼ぶ。このような現象を利用した粒子集積化技術を用いれば、大量の粒子を最密充填構造とすることが可能と考えられている。

数多くの粒子を溶液中で沈降させると、系全体のエネルギーが最小になるように、最密充填と呼ばれる規則的な集積状態になるはずであるが、実際にはそうならない。最密充填の一部に穴が空いた欠陥が無数に発生する。箱の中のパチンコ玉の場合は、振動を加えることで位置を修正できるが、微粒子の場合は、一度どこかに付着すると、その付着力は、サイズ効果により、振動などにより加えられる外力では動かすことが出来ない。また、粒子が電荷を有すると、粒子間に相互作用がはたらき、必ずしも最密充填が最も安定とはいえなくなる。沈降で自己組織化を利用するには、適当な粒子と液との組み合わせ

わせで、沈降速度を極めて遅く（数日～数ヶ月）する必要がある。

横毛管力を使って大量の粒子を一度に並べる方法もある。横毛管力とは、部分的に溶媒に浸かった粒子間に働く表面張力由来のパッキングの力である。粒子を溶媒に分散させてから溶媒を蒸発させていくと、液面が粒子の高さ以下になったときに、粒子は強い横毛管力により相互に引きあう。しかも、液量が少なくなるほど強く引き合うので最終的に溶媒が消失すると、粒子は自己組織的に最密充填されている。

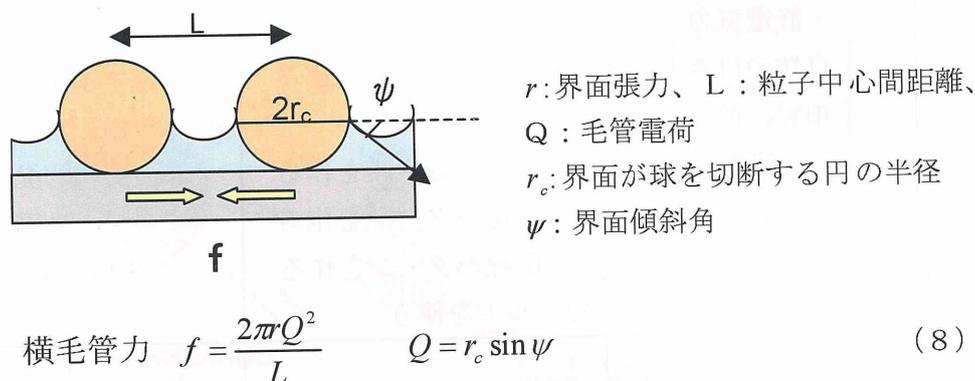


Fig.1-10 気液界面を貫通する粒子間に働く横毛管力^[51]

1.2.6 sol-gel 法によるフォトニック結晶作製の意義

従来のオプトエレクトロニクスにおいて光は単に通過する存在であったが、フォトニック結晶を用いれば光を局在化させ、長い時間留め置くことが可能となり、新しい段階の光の制御性が可能となる。フォトニック結晶を用いる新しい光技術は、既存の「光」の概念を超えた全く新しい技術をもたらす可能性がある。近年、半導体作製で用いられる微細加工技術、積層技術や計算技術を応用することで、フォトニック結晶作製技術も発展し、産業界での期待も高まっている。

しかし、それと同時にフォトニック結晶は実用的なデバイスとして本当に優位なのか、という疑問も投げかけられている。微小かつ高機能な光集積回路が実現できる可能性を持つフォトニック結晶だが、作製の困難さを考えると、現段階ではデバイスや光集積回路の微小化が大きなメリットになるとは思えないという意見もある。

現在、フォトニック結晶作製の考え方には2通りあり、一つは光の波長程度の規則構造を最新の半導体プロセスで実現し、学術的に最先端のデータを得ること。もう一つは微細な規則構造を低コストプロセスで作製し、実社会に受け入れられる新しい光デバイスを作製することである。フォトニック結晶を用いた優れたデバイスを提案する報告の多くは前者に属している。しかしながら、フォトニック結晶を実社会に展開していくためには、後者の視点も重要となって来るであろう。本研究では、後者の視点から、シリカナノ粒子による三次元フォトニック結晶の作製を目指した。

ナノ粒子を用いることにより、粒子間に働く横毛管力を利用して最密充填構造を形成

できるため、高度な半導体技術を必要とせず光の波長程度の微細な規則配列を得ることができる。コロイドフォトニック結晶を作製する場合には、ポリスチレン (PS) やポリスチレンラテックス (PSL) のナノ粒子が用いられることが多い。しかし、本研究では sol-gel 法によるシリカナノ粒子を研究アイテムとした。何故ならば、sol-gel 法により作製したシリカナノ粒子を用いることで、PS などを用いる場合と比べてコストを数十分の 1 に抑えることが出来るからである。

以上のように、本研究では、安価なプロセスでのフォトニック結晶の作製を目指す。安定的にフォトニック結晶を得るために、どのような作製プロセスのパラメータがあり、どのように影響するのかを明らかにすることを目標とした。

1.3 チューナブル・フォトニック結晶の概念と提案

さらに次世代のフォトニック結晶として、チューナブル・フォトニック結晶を提案する。電場や磁場などの外場により PBG 波長を制御することの可能なフォトニック結晶を作製すれば、フォトニック結晶に新しい応用領域が出現する。

1.3.1 チューナブル・フォトニック結晶

1.3.1.1 チューナブル・フォトニック結晶の定義

チューナブル・フォトニック結晶の研究で最も著名なのは、1997~1999 の NEDO 国際共同研究「電子機能性浸透ネットワークを用いたチューナブル・フォトニック結晶—設計、創成およびデバイス応用—」において行われた一連の研究^{[53][54]}であろう。チューナブル・フォトニック結晶の作製方法として、微粒子を電子・光学活性な分子・高分子で作製する方法と、無機微粒子であらかじめフォトニック結晶を作製し、その中の規則的自由空間に機能分子、高分子を導入した浸透ネットワークを形成する方法が検討された。チューナブル・フォトニック結晶を「フォトニック結晶の構造周期、結晶構造、次元性、充填率、屈折率等の動的な制御により、PBG 構造をダイナミックに制御、スイッチする。」と定義している。

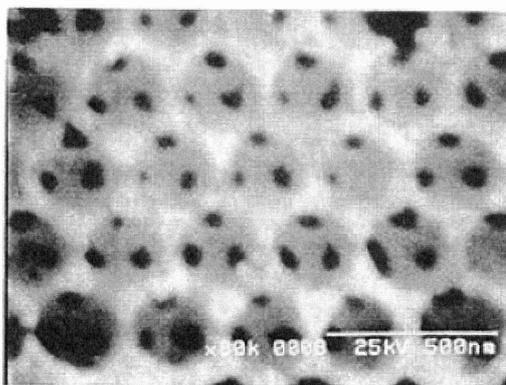


Fig.1-11 作製されたチューナブル・フォトニック結晶の例^[55]

液晶^[116]やサーモクロミック材料、フォトクロミック材料によるチューナビリティの付与が検討されたが、残念ながら実用化レベルにまで達してはいない。この原因として、応答速度が必ずしも高くはないこと、不安定な材料を使用していること、そしてデバイス化に必ずしも向いてはいない構造を必要とすること等が挙げられる。

1.3.1.2 強誘電体によるチューナブル・フォトニック結晶の提案

我々が提案するのは、強誘電体によるチューナブル・フォトニック結晶である。デバイスとしてチューナブル・フォトニック結晶を考えるならば、高速の応答性とデバイス化が可能な単純な構成で実現可能であることが必須と考えるからである。フォトニック結晶にチューナビリティを付与するためには、チューナビリティを持つ強誘電体によるフォトニック結晶の作製が最も実現に近いストーリーと考える。そこで、本研究では、代表的なチューナブル強誘電体として、チタン酸バリウムストロンチウム($\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST))を選択した。チューナブル・フォトニック結晶を作製するには、高い tunability を有する誘電体が必要となるからである。

1.3.2 (Ba,Sr) TiO_3 強誘電体

BST は電子材料への応用が期待されているセラミックス材料の一つである。BST はチタン酸バリウム BaTiO_3 (BT)の A サイトを占めている Ba^{2+} を Sr^{2+} で置換することにより、キュリー温度の室温方向へのシフト、室温における誘電率の増加、誘電分散の抑制が可能となる。また BST は直流バイアス電圧の印加により誘電率を制御できるというチューナビリティ特性も有する。このため BST 薄膜は高誘電キャパシタやチューナブルキャパシタへの応用が期待されている。本研究では Pt/Ti/SiO₂/Si 基板、そしてシード層にニッケル酸ランタン LaNiO_3 (LNO)を用いて、組成比を変化させた 0.1M, 0.3M の BST 前駆体溶液を CSD 法により薄膜化し、配向度や特性の違いについて検討した。

1.3.2.1 強誘電体材料

1.3.2.1.1 強誘電体^[28]

誘電体を電界中におくと、イオンの移動、あるいは双極子の回転によって分極を生じる。しかし、正負のイオンが互いに逆向きに一齐に移動したり、あるいは双極子の向きが一齐に同じ方向に揃ったりする方が、エネルギーが下がって安定になるとき、電界がなくても分極を生じることがある。このような状態を強誘電相と呼び、発生した分極を自発分極と呼ぶ。しかし、温度が上昇すると熱運動が盛んになるので、イオンの変位はゼロとなり、双極子の向きはランダムとなるため、せっかく生じた自発分極が消滅する。この状態を常誘電相と呼び、強誘電相から常誘電相に移るときの温度をキュリー点 (温度) と呼ぶ。

強誘電体は、外部電場によって反転可能な自発分極を持ち、その大きさが温度や応力に応答して変化するため、温度センサーやアクチュエーターなどに広く利用されている。

自発分極形成のメカニズムは、変位型と秩序無秩序型に大別でき、今日研究開発が盛んに行われている強誘電体は変位型がほとんどである。変位型の例としてチタン酸バリウム

(BaTiO₃)が挙げられ、その結晶構造中の Ti⁴⁺イオンは、酸素 8 面体の中心位置からわずかにずれている。このように、変位型はイオンのずれにより生じた電荷の偏りが自発分極を形成する。

変位型の中でも、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体は最も種類が多く、その用途も多岐にわたっている。この結晶型の強誘電体は、分極軸を 3 本有するため、その焼結体においても分極処理により単結晶に匹敵する特性を持つ材料が作製できる。また、ペロブスカイト型は、最初に発見された変位型強誘電体のため、その性質に関する多くの蓄積があり、現在アクチュエーター等に利用されている圧電振動子のほとんどはこの材料である。最近では焼結体の透明化、薄膜化により応用範囲は拡大している。

1.3.2.1.2 強誘電体の薄膜化とその応用^[29]

強誘電体のもつ、残留分極反転特性、焦電性、圧電性、電気光学効果などバルク材料で良く知られた特性を薄膜化により集積デバイスや光学素子に応用することが期待されている。現在では強誘電体の物性を利用した薄膜の応用が広範に検討されており、一部で既に実用化が始まっている。現在注目されている強誘電体薄膜の応用例を Table 2 に示す。ほとんどの応用分野で鉛系ペロブスカイト化合物が候補材料となっていることがわかる。既知の特性を利用するために薄膜化するのは、次の 5 つの理由による。

① 素子の厚みを減らすメリット

スイッチング電圧が数 V に下がることにより半導体の TLC (transistor-transistor logic) レベルで駆動可能となった不揮発メモリ、容量が増大するキャパシタ、ノイズが減少し赤外線検出能が改善される (焦電センサーなど)。

② 集積化技術が利用できるメリット (大容量化できるメモリ、2 次元素子のアレイ作製が容易になる焦電センサーや圧力センサー)。

③ 表面を有効利用するメリット (表面弾性波 (SAW) デバイス、光導波路)。

④ 素子の微小化による用途開拓 (圧力センサー、マイクロアクチュエーター)。

⑤ エピタキシャル成長による分極軸配向による機能の向上 (上記のすべての応用)。

不揮発メモリは 1988 年に米国の krysalis 社が試作品開発を発表して以来、世界的に研究開発が続けられている。これは残留分極の方向によって“1”または、“0”の情報を記憶するもので、放射線耐性に優れた高速読み・書き可能な不揮発性 RAM になり得る。この応用では高い残留分極量 (Pr) と低い抗電界 (Ec) が望ましく、材料は残留分極量の大きな PZT 系と抗電界の低い Bi₄Ti₃O₁₂ 系および Bi 層状化合物を主に検討が為されている。焦電型赤外線センサーは、セラミックスでポイント型赤外線センサーとして用いられている PbTiO₃ (PT) 系材料を薄膜にして、高感度かつアレイ化するものである。マイクロアクチュエーター用素子には、ピエゾ、電歪、相変態の 3 種類の電界誘起歪み機構を利用する材料がある。ペロブスカイト型以外の強誘電体薄膜では、LiNbO₃ や LiTaO₃ が盛んに研究されている。これら LiNbO₃ 型構造の薄膜は、表面弾性波デバイス、あるいは電気光学効果や非線形光学特性を利用した光導波路デバイス (光スイッチ、SHG 素子) としての応用が提案されている。

Table.2 強誘電体薄膜の応用例

用途	適用特性	候補材料
不揮発性メモリ	分極反転	PZT, Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
薄膜キャパシタ	高誘電率感受性	BST, PLZT
焦電型赤外線センサー	焦電気	PT, PST, LT, Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
圧電センサー	圧電気	PZT
マイクロチュエーター	逆圧電気	PZT
	電歪	PMN, PLZT
	電界誘起相変態	PZ, PZST
表面弾性波デバイス	逆圧電気	LN, LT
光スイッチ	電気光学効果	PZT, PLZT, LN
SHG 素子	非線形光学特性	LN, LT

1.3.2.2 ペロブスカイト構造

1.3.2.2.1 ペロブスカイト型構造とは^{[30] [31]}

前述のようなチタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸バリウムをはじめとする多くの強誘電体は、ペロブスカイト(perovskite)構造である。この構造は、化学式が ABO_3 で表され、通常 Fig.1-12 に示す原子半径の大きい方の陽イオン(A イオン)を頂点に、原子半径の小さい方の陽イオン(B イオン)を体心に、酸素イオンを面心に有する単純立方格子として描かれる。結晶は、この単純格子を3次元方向に積み重ねたものであり、中心に B イオンを有する酸素 8 面体を除いた部分にできる酸素 12 面体の中心に A イオンが有する。

しかし、現実にはペロブスカイト自身ですら単純な立方構造を有しておらず、そのため酸素 8 面体が正 8 面体ではなく、少々ゆがんでいても、酸素 8 面体の中央には B イオン、残りの 4 面体の中央に A イオンを有し、酸素が頂点で共有し、3 次的に連なっていればペロブスカイト構造であると言われている。そして、A イオン B イオンとして、種々の陽イオンを配置することが可能である。

A イオン、B イオン、それに酸素イオン半径をそれぞれ、 r_A 、 r_B 、 r_O とするとき、理想的なペロブスカイト構造では、これらのイオンが接していると考えられる。ここで許容係数(tolerance factor) t を考えると、このとき $t = 1$ となる。

$$t = \frac{r_A + r_B}{r_B + r_O} \quad (9)$$

しかし、現実的には、 $t = 0.95 \sim 1$ のときペロブスカイト構造は立方構造となり、0.95 よりも大きいとき強誘電性になりやすいと言われている。

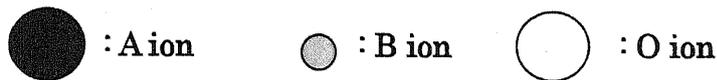
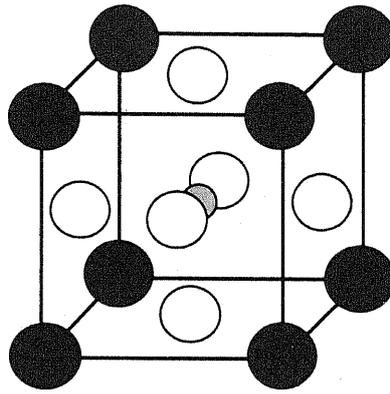
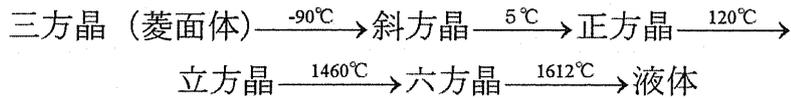


Fig.1-12 ペロブスカイト型構造

1.3.2.2.2 チタン酸バリウム^[32]

チタン酸バリウムは(BaTiO₃)はBaOとTiO₂が1:1の比率で組み合わせられた複合酸化物で、融点は1612℃である。塩基性の強いBaOと比較的酸性のTiO₂が中和して生成した塩とみなすこともできる。BaOもTiO₂も強いイオン結合性を持つので、当然この物質もイオン結合性であるが、次のように広い温度範囲でいくつもの多形を持つ。



キュリー点(強誘電体の常誘電体への転移温度)は120℃~130℃であって、これ以上の温度では立方晶型ペロブスカイト構造に転移し、常誘電体となる。室温では強誘電体であるから焦電体や圧電体としての特性を持ち、焦電型赤外線センサー、高周波共振子フィルター、音波センサーとして用いられるほか、電気光学変調素子や光屈折効果材料などの用途もある。

BaTiO₃は化学量論組成では絶縁体ではあるが、バンド幅は2.5eV~3.2eVと比較的小さいので半導体的性質もある。通常1200前後、また不純物の添加によっては数千にも及ぶ高い誘電率を持つ。またはキュリー点前後では誘電率の大きな変化が存在するが、この理由については数多くの研究がある。種々の添加剤を加えて特性を制御することができるのでコンデンサ用誘電体としても広く用いられている。

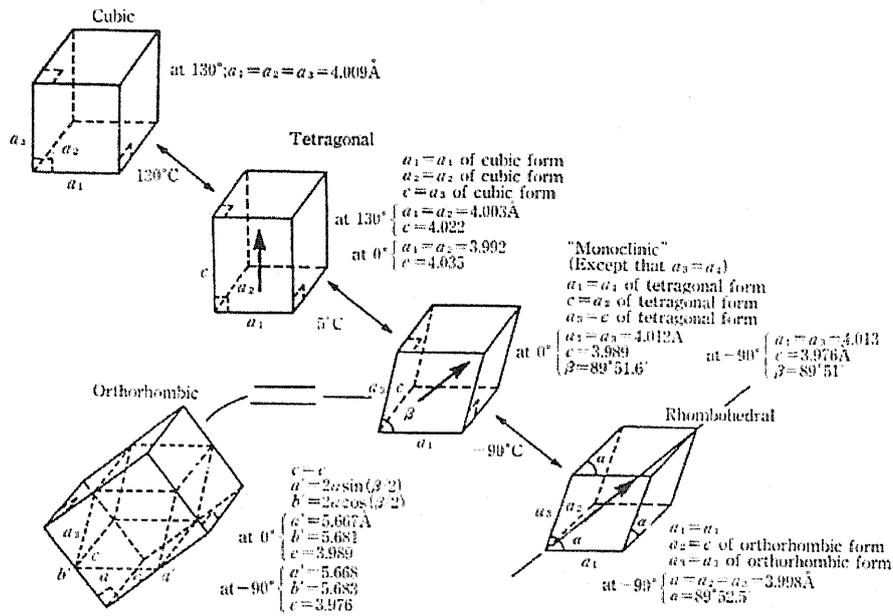


Fig.1-13 チタン酸バリウムの相転移系列と自発分極の向き

1.3.2.2.3 チタン酸バリウムストロンチウム [33]

チタン酸バリウムストロンチウムは強誘電特性を示す強誘電相と高い誘電率を持つ常誘電相の間の相転移温度が 120°C以下であり、常誘電相において高い誘電率(バルクでは、10,000 以上に達する)を利用し、DRAM の高誘電率薄膜キャパシタとして注目されている[76]~[87]。

Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜の組成変化または化学量論的組成比のずれによって、Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜の誘電特性は大きく変化する。そのため Ba と Sr の組成制御は Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜の電気特性を向上させるうえで重要なパラメータである

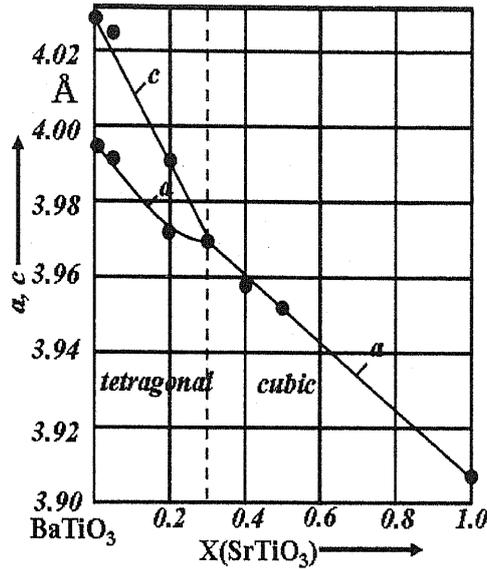


Fig.1-14 SrTiO₃ 含有率に対する格子定数の変化

1.3.2.2.4 ニッケル酸ランタン(LaNiO₃)^{[34] [35]}

LaNiO₃(以下 LNO)は $R\bar{3}c$ の空間群を持ち、菱面体に歪んだペロブスカイト型構造 (菱面体晶系: $a_0=5.461\text{\AA}$ ($a_0=a_p$), $\alpha=60^\circ$, 擬似立方晶系: $a_0=3.84\text{\AA}$) を有する。また、Table1-1 に示すように金属的電気伝導性を有する酸化物として知られている。許容因子 t とそれぞれのイオン半径を $r_A+r_x=t\sqrt{2}(r_B+r_x)$ 式に代入し、求めた t の値は 0.877 であった。この値からも LNO はペロブスカイト型構造を有することが分かる。(La³⁺=1.17Å、Ni³⁺=0.70Å [高スピン]、O²⁻=1.26Å。6 配位における R. D. Shannon によるイオン半径使用。) 正規組成につくったときに電導度が最も高く、 $dp/dT>0$ でかつ磁化率もパウリ常磁性を示し、温度をかえても金属—絶縁体転移が起こらず、普通の金属らしく振舞うものである。LNO のバンド構造を Fig.1-15 に示す。T_{2g}*および e_g*準位が α および β 副準位に分かれ、 $\angle cac^\pi < \angle c < \angle cac^\circ$ すなわち局在化した t_{2g}*準位の副準位と非局在化した e_g*準位の副準位が共存するため、半導体的あるいは金属的な電気伝導を示す。この図は Ni³⁺の反結合性軌道 σ^* の充填されている電子が隣り合う O²⁻の空の反結合性軌道 π^* に流れ込むことにより電気が流れるということを示している。フェルミ準位は化学ポテンシャルに等しいことが示されるが、二つの結晶が接触するときフェルミ準位が等しくなるうとして電子の移動が起こり、これによって接触電気を生じることになる。また、LNO の結晶構造を Fig.1-16 に示す。図に示してある四角形ように O²⁻ (酸素原子) を単位格子の一点と仮定することで、LNO の結晶構造を擬似立方晶とみなすことができる。

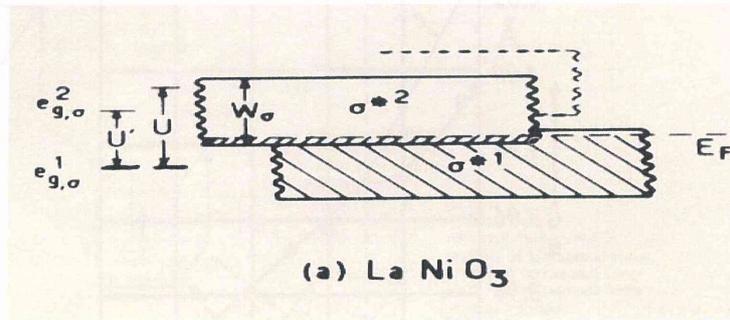


Fig.1-15 LNO のバンド構造

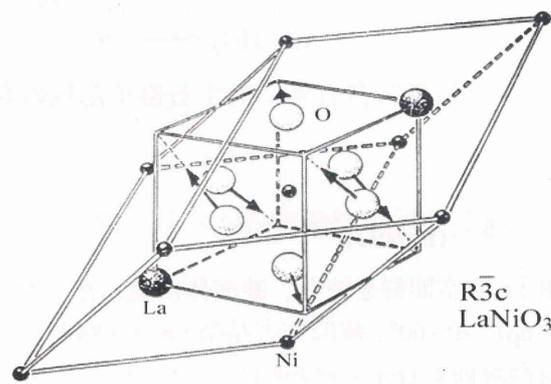


Fig1-16 LNO の擬立方晶構造

1.3.3 CSD 法による BST 薄膜作製の目的

上記で述べたチタン酸バリウムストロンチウムは、組成変化によって電気特性が大きく変化する。CSD (Chemical Solution Deposition) 法で薄膜を作製する場合、低コストで作製が可能だが、電気特性は低いという欠点もある。したがって均一性が良く、重合度の高い前駆体溶液の調整が課題となる。そこで本研究では、加水分解反応性が高い Ba,Ti の前駆体溶液の調製において、B サイトの Ti をキレート化により反応活性を抑制し、その後水を加え部分加水分解する分子設計による調製方法を用いて、均一性が高い重合度の高い BST (Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50) 前駆体溶液の調製を試みた。そして作製した BST 薄膜に対して、配向制御が電気特性に及ぼす影響の調査を行った。また膜厚を厚くし、電気特性の向上のために高濃度前駆体溶液の調製も行い電気特性評価を行った。

1.4 本研究の目的

従来の研究では、フォトニック結晶の作製条件が不明確なことがほとんどである。こ

これは多くの研究において、①表面処理された単分散コロイドを購入して使用していることが多く、②コロイド作製をふくめた詳細な作製条件の記述がなされない傾向にあるためである。工業レベルで信頼性のある3次元フォトニック結晶を作製するためには、(1) シリカ単分散コロイドの作製条件を明確化すること、および(2) シリカ単分散コロイド粒子の自己組織化のメカニズムを理解することが必須である。

シリカ単分散粒子の自己組織化に影響を及ぼす因子はなにであろうか。シリカ単分散コロイドの安定性には、電気二重層の厚さを決めるゼータ・ポテンシャルが影響しているであろうし、自己組織化におけるコロイド粒子と粒子間に作用する力には、重力、毛管力、溶媒の誘電率、等が影響すること考える。

本研究の目的を以下にまとめる。

1. CSD法で作製したシリカ・コロイド粒子による自己組織化プロセスの解明
2. オパール型フォトニック結晶を作製する技術の確立
3. 作製したシリカ・フォトニック結晶にチューナビリティを付与するための
基盤研究 (具体的には、電界チューナブルな誘電体を作製するための
インフィルトレーション可能な前駆体溶液をCSD法で作製)

第2章 CSD 法による単分散粒子からのフォトニック結晶の作製

オパール型フォトニック結晶は、通常まず(1)同一径のナノ粒子を規則的な周期構造で積み上げる。プロセスとしては先に述べたように、重力による沈降、蒸発に伴う流れを用いた集積、等が挙げられる。次いで(2)構造を熱処理等で固定化し、フォトニック結晶を作製している。しかしながら、ほとんどの報告で、単分散コロイドの自己組織化のメカニズムとそれに影響を与える因子が示されていない。

本研究では、以下に示す検討を行った。

1. シリカ単分散粒子の調製
2. シリカナノ粒子の自然沈降による自己組織化機構の解明
3. dip coating 法によるオパール型フォトニック結晶の作製
4. Bragg 反射条件および FDTD 法による PBG 波長の検証

2.1 シリカ単分散粒子の作製

2.1.1 シリカコロイドの調製

粒径が均一な粒子が、凝集を起こさない状態にあることを単分散粒子と呼ぶ。単分散粒子を作製するためには、核生成と核成長を明確に区別して調製する必要がある。短時間に核を作製し、その後は核発生を抑制しながら、生成した核だけを成長させるようにコントロールする。溶液の過飽和領域では核の生成も成長も進むが、飽和領域では核は生成せず、成長だけが進行する。単分散ラテックス粒子は、現在市販されているコロイド粒子の中で、非常に高い均一粒径をもつ粒子であるが、これは予めシードとなる微粒子を溶液に添加し、シード粒子上に均一に重合を進めて粒子を成長させている。

本研究で作製したシリカの単分散粒子はゾルゲル(sol-gel)法で作製した^[4]。作製手順を Fig.2-1 に示す。

常圧下において、エタノール 167.1ml、蒸留水 6.15ml、25%アンモニア水 13.4ml、を 30°C で 30 分間混合した。30°C とした TEOS 13.35ml を加え、30°C に保持したまま 72h 攪拌した。250nm 程度の粒径のシリカゾルを目指し、触媒であるアンモニアと TEOS の比は $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}]=2.7$ とし、 $[\text{TEOS}]=0.3\text{mol/l}$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]=4.5\text{mol/l}$ として算出した。シリカゾル濃度は 0.37vol%、 1.3×10^{14} 個/l であった。作製したシリカコロイド溶液は動的光散乱法により粒度分布測定(大塚電子:SELS-800Y)を行った。その後、エバポレーターを用いて、エタノール溶媒から水溶媒へ溶媒置換を行った。

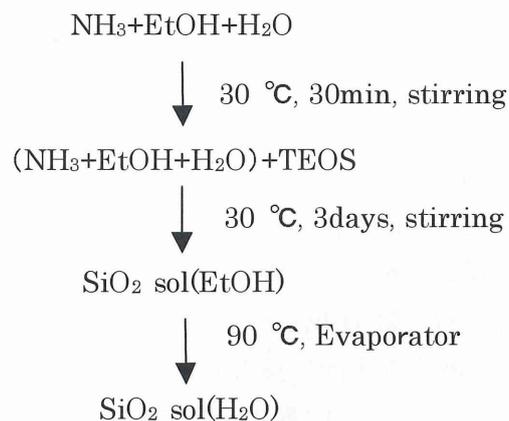


Fig.2-1 単分散シリカコロイド溶液の調製法

使用試薬

オルトケイ酸テトラエチル (TEOS : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)

和光純薬工業株式会社 試薬特級 純度 > 95.0%

25%アンモニア水 (NH_3)

和光純薬工業株式会社 試薬特級 純度 25.0~27.9%

エタノール ($\text{EtOH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

関東化学株式会社 試薬特級 純度 99.5%

作製したシリカ粒子の粒度分布を Fig.2-2 に示す。平均粒径 250nm、分散度は 1.7×10^{-2} となり、単分散シリカ粒子が得られたことを確認した。

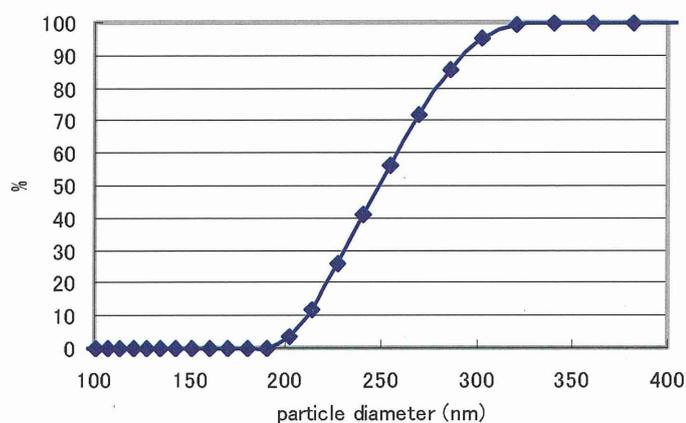


Fig.2-2 作製したシリカ粒子の粒度分布

2.1.2.2 シリカコロイド溶液のゼータ電位測定

溶媒中の酸化コロイドの分散や凝集は、溶液の pH の影響を強く受ける。これは溶液中でコロイド粒子表面に存在する電気二重層の相互作用によることが知られている。

溶液と接する固体(または液体、気体)の界面は特別な場合を除き電荷を帯びており、この電荷による電場は、溶液側から反対符号のイオン(対イオン)を引き寄せ、表面近傍に電気二重層を形成する。Fig.2-3(a)に表面が正に帯電している場合の電気二重層の構造と、対応する電位の分布の模式図を示す。固体表面における電位を表面電位 (Ψ_0) といい、この対イオンの広がり程度は Debye パラメータ (κ) で表され、 κ^{-1} を電気二重層厚さと呼ぶ。また、最近接距離まで表面に接近した対イオンの中心の面(固体表面の外側の第一層で、対イオンが接近しうる限界の面)をシュテルン(Stern)面という。Fig.2-3(b)の Ψ_s はシュテルン面における電位で、シュテルン層内に存在する特異吸着イオンによって影響される。特異吸着力が強い場合には、対イオンは表面電荷を上回って吸着することがあり、この場合には Ψ_s は Ψ_0 と反対符号になる。測定されるゼータ (ζ) 電位は、これより差何外側の“すべり面”での電位だが、多くの場合 $\Psi_s = \zeta$ と定義し、近似的に表面電位に等しいとされている。

ゼータ電位値が増加すれば帯電量は多く、より強く反発し、コロイド粒子の安定性はより高くなる。逆に ζ 電位がゼロに近づくにつれて粒子間反発力は弱まり、不安定で凝集しやすくなる。このようにゼータ電位はコロイド溶液の性質を表す指標に用いることができる^[8]。

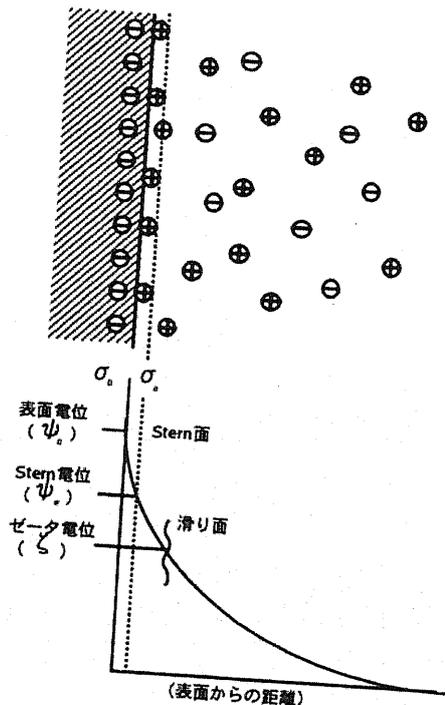


Fig. 2-3 (a) 粒子表面の電荷状態 (上)
(b) 電気二重層構造模式図 (下)

水に溶媒置換したシリカコロイド溶液の表面ゼータ電位を測定した結果を Fig.2-4 に

示す(大塚電子:SELS-800Y)。アンモニア水、及び塩酸で溶液の pH を制御して行った。値は 10 回測定した平均値をとった。

シリカの等電点は $\text{pH}=1.8\sim 2.5$ である^[9]。本測定でもほぼ同じ結果が得られた。pH 値が大きくなるほどゼータ電位が大きくなる傾向にある。

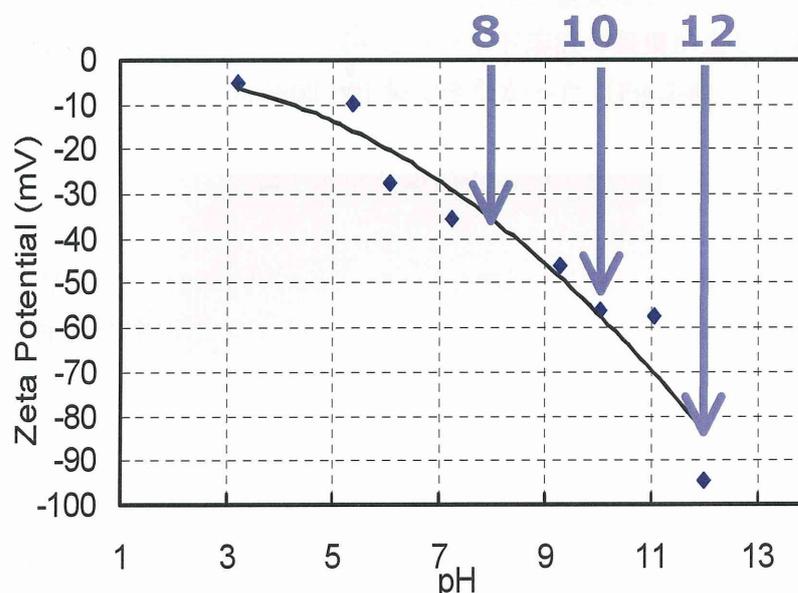


Fig.2-4 シリカコロイド溶液のゼータ電位

溶媒置換したシリカコロイド溶液は pH が高いほど、ゼータ電位が負に大きな値を示した。凝集のない高い分散性を得るには、pH が高い方が有利と推測される。

2.2 自然沈降による自己組織化機構の解明

単分散シリカコロイド溶液の自己組織化機構を解明するために、もっとも単純な自己組織化が観察される条件である自然沈降による自己組織化挙動の解析を行った。

2.2.1 実験条件

基板としてガラス基板 (コーニング#1757、 $25\times 25\text{mm}$) を用いた。アセトン及び蒸留水で超音波洗浄(10min)を行い、 150°C で 15min 乾燥させた後、UV 洗浄(10min)を両面に行い表面を清浄化した。

基板へのコロイド溶液の塗布方法の概略図を Fig.2-5 に示す。下部に抜き出し口を設けた容器に、基板を水平に配置し、そこにシリカコロイド溶液を 150ml 注入した。20~30mL/min の一定速度でコロイド溶液を容器から抜き出すことにより、基板上に一定

量のシリカコロイド溶液を塗布した。塗布後、常温・常圧下で 24h 乾燥の後、400°C で 1h 熱処理を行い、組織を固定化した。

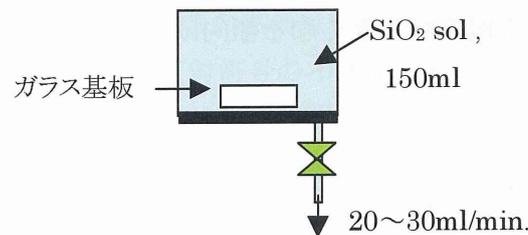


Fig.2-5 自然堆積沈降法概略図

作製した試料の評価は SEM 画像観察 (JEOL:JSM-5600) と、UV-vis 分光光度計 (SHIMADZU:UV-3150) により 400nm~800nm の波長の透過率を測定することにより行った。最も高い透過率を基準とし、透過率を規格化した。

2.2.2 シリカの自己組織化に及ぼすゼータ電位の影響

水溶媒に溶媒置換したシリカコロイド溶液をアンモニア水で pH8, pH10, pH12 に調整し、自然沈降堆積法を用いてガラス基板に塗布した。24h 常温・常圧下で乾燥させて得られた自己組織化した組織の SEM 画像を Fig.2-7 に示す。

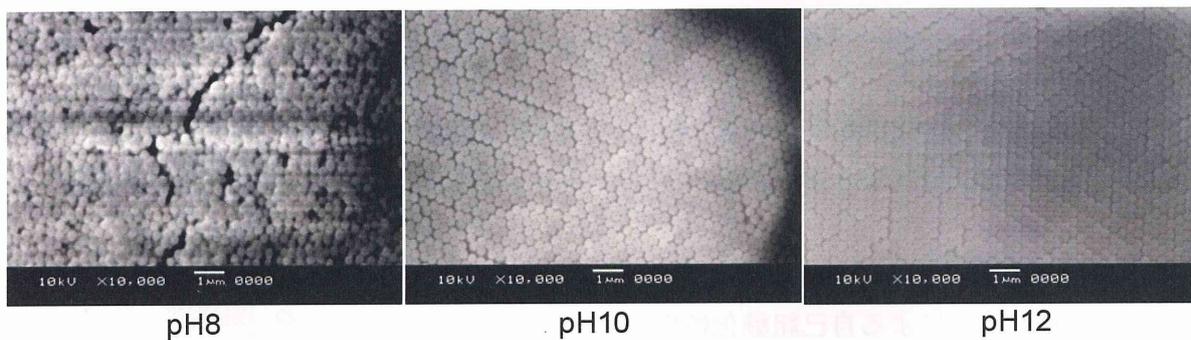


Fig.2-7 様々な pH のシリカコロイドによるシリカ組織の SEM 画像

pH10, pH12 のシリカコロイド溶液において、最密充填とみなしうる組織の形成を確認した。これに対し、pH8 では最密充填構造らしい構造は見られなかった。これよりコロイド溶液の分散性の指標であるゼータ電位が高いほど、最密充填構造が形成されやすいことを確認した。溶液中に微粒子を分散させると、表面感能基等の影響で粒子は帯電する。シリカの場合、表面解離基(-OH)を有しているため、水溶液中でのこれらの解離により粒子表面は帯電する。溶媒の pH を変えることで、ゼータ・ポテンシャルは変化する。

る。推測通り、pH が高くゼータ・ポテンシャルが大きい方がシリカ粒子の自己組織化には有利であった。

シリカの場合、pH12 以上の溶液中では、シリカの溶解が起こるため、粒子の安定性が悪化する^[9]。よって、最密充填構造を形成させるためのシリカコロイド溶液の最適条件を pH10 と決定した。

最密充填構造を得るためには、電気二重層の存在が重要なことが明らかとなった。しかし、溶媒蒸発時に発生する強く不均一なコロイド溶液の凝集が生じており、基板の広い面積においてシリカ最密充填構造を作製できなかった (Fig.2-8)。



Fig.2-8 シリカ組織全体図

2.2.3 SiO₂単分散粒子の自己組織化に影響するパラメーター

さらに自己組織化に影響をあたえるパラメータの検討を行った。検討は、大面積にフォトニック結晶を作製することも目的とした。

2.2.3.1 溶媒の比誘電率の影響

溶媒の比誘電率の影響を検討した。水、エタノール、および水：エタノール=1:1の3種類の溶媒を作製し、最密充填構造を持つシリカ組織の作製を試みた。水は表面張力が高い ($72.8 \times 10^{-3} \text{N/m}$) のに対し、エタノールは表面張力が低い ($22.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$)。その影響も併せて検討した。溶媒のみを基板に載せた場合、エタノール溶媒 > 水+エタノール > 水の順に良好な濡れ広がりが得られた。



Fig.2-9 溶媒の誘電率の影響

ガラス基板上に、各種試料を Fig.2-5 の実験手法で塗布し、その微細構造を SEM 観察した。結果を下図に示す。

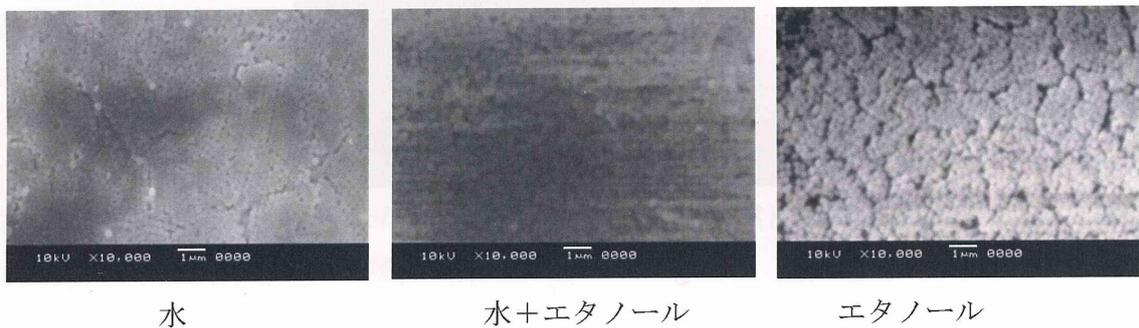


Fig.2-10 自己組織化への誘電率の影響

誘電率の低いエタノール溶媒では、最密充填構造が得られなかった。この理由は以下のように考える。

コロイド粒子の凝集・分散性（安定性）は粒子間に働く帯電による静電反発力と van der Waals 引力の和によって決まる^[10]。ここで、粒子の静電反発力について考える。静電反発力の元となる拡散電気二重層の厚さ ($1/\kappa$) は、次式で与えられる。

$$\left(\frac{1}{\kappa}\right)^2 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2nz^2 e^2} \quad (1)$$

よって、比誘電率 ϵ_r が大きいほど、電気二重層厚さは大きくなる。水の比誘電率が 80.4 であるのに対し、エタノールは 24.3 であり、電気二重層厚さは薄くなる。そのため、コロイド溶液中でシリカ粒子の凝集が起りやすかったものと推測される。

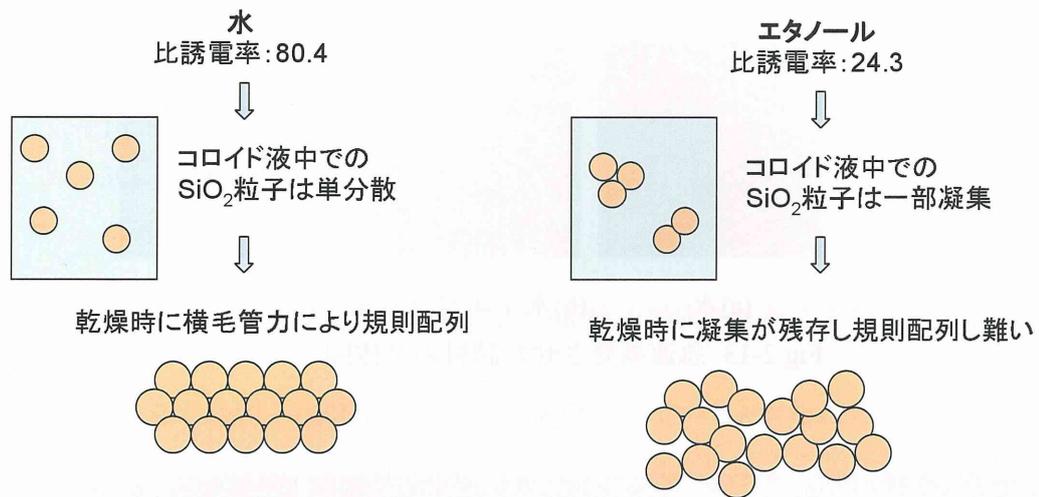


Fig.2-11 比誘電率の自己組織化への影響

2.2.3.2 溶媒の乾燥速度の検討

粒子が自己組織化するには、乾燥過程で発生する粒子間の横毛管力を均一化することが有利と考えられる。溶媒が自然蒸発する場合には、溶液周辺でのみ横毛管力が働き、狭い領域においてしか均一な自己組織化が得られない。これに対して強制的に溶媒を蒸発させれば、広い面積での均一な横毛管力の発現が可能となる。

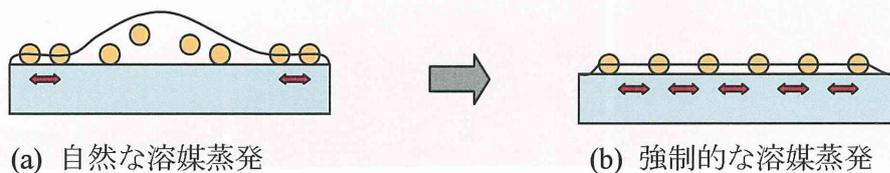
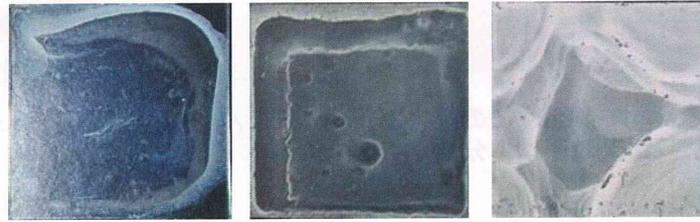


Fig.2-12 溶媒乾燥速度の影響

上記の目的で、ホットプレートによる急速乾燥を行った。自然沈降堆積法においてガラス基板にシリカコロイド溶液を塗布した後、ホットプレート上（100℃, 300℃）で加熱処理を行った試料の基板全体図を Fig.2-13 に、SEM 画像を Fig.2-14 に示す。

どの条件においても、25×25mm のガラス基板上の全面にシリカ粒子被覆層が形成されることを確認した。また、SEM 画像から、水>水+エタノール>エタノールの順に規則配列構造が良好に形成されていることが確認した。自然乾燥では広い面積の最密充填構造が出来なかった水溶媒が、急速乾燥させることにより、コロイド溶液を基板全面に存在させることが可能であることを確認した。



(a)水 (b)水+エタノール (c)エタノール

Fig.2-13 急速蒸発させた試料の全体図 (100°C乾燥)

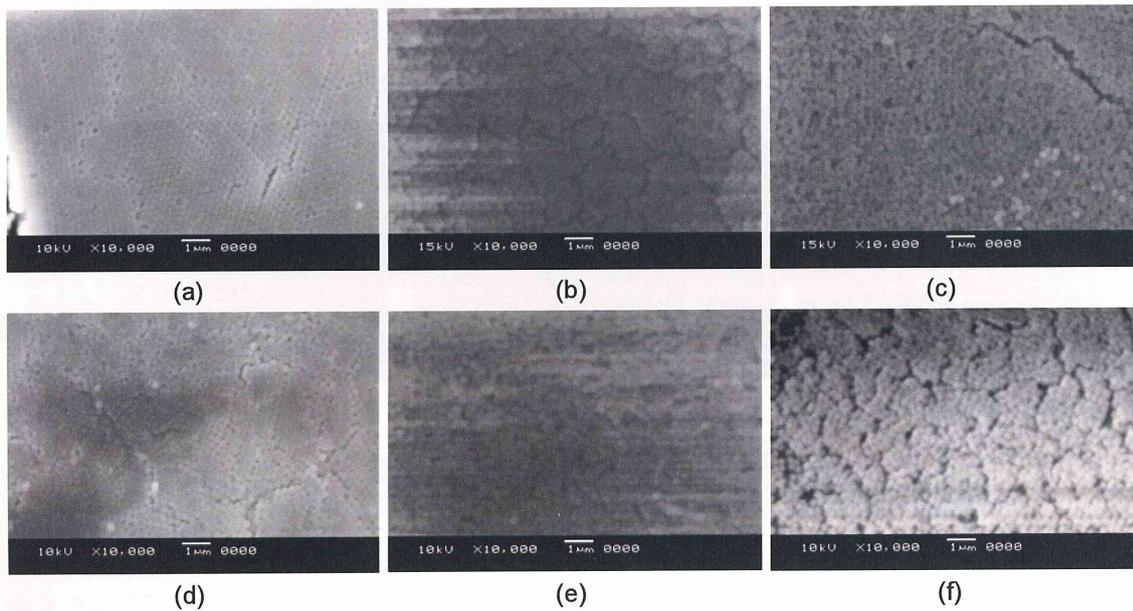


Fig.2-14 溶媒と乾燥条件がシリカ自己組織化に与える影響

(a) 100°C乾燥、水 (b) 100°C、水+エタノール (c) 100°C、エタノール
(d) 300°C、水 (e) 300°C、水+エタノール (f) 300°C、エタノール

以上の実験結果から、誘電率の高い水溶媒を用いた場合は、溶液中でシリカ粒子は凝集せずに単独で分散されており、乾燥時の横毛管力がそれぞれの粒子に均等にかかることで規則配列を形成できたものと考えられる。

Table 1 溶媒と乾燥温度によるシリカ粒子規則配列の形成

乾燥温度	溶媒 (ϵ [N/m])	水 72.8×10^{-3}	水+エタノール	エタノール 22.0×10^{-3}
100°C		○	×	×
300°C		○	×	×

溶媒の急速蒸発により、最密充填構造が広い面積で形成されたことは、以下のように考える。

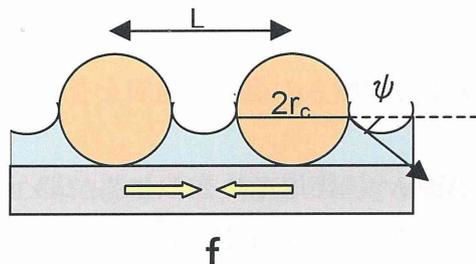
コロイドのような微粒子は液中でブラウン運動をしている。すなわちコロイドは分散し動いており集積はしない。しかし、溶媒が蒸発し、懸濁液の厚さ(h)が粒子径(2R)より小さくなると粒子間には表面張力由来のパッキングの力が働く (Fig.2-15)。これが横毛管力である。この横毛管力は次式で表される。

$$f = \frac{2\pi\gamma Q^2}{L} \quad (2)$$

Q は毛管電荷といい、濡れの幾何学的性質から次のように定義される。

$$Q = r \sin \psi \quad (3)$$

これはこの粒子による液体表面の変形の程度を示している。



r : 界面張力、 L : 粒子中心間距離、
 Q : 毛管電荷
 r_c : 界面が球を切断する円の半径
 ψ : 界面傾斜角

Fig.2-15 横毛管力の定義

コロイドの乾燥直前に生じる基板上的薄い液膜の中で、気液界面を貫通する粒子間に働く横毛管力等の効果で粒子が自己組織的に規則配列する。急激に溶媒を蒸発させることで、この気液界面を貫通する粒子間に働く横毛管力を広い面積で同時に均一に作用させることが可能になる。これにより、溶媒が自然蒸発する場合に現れる、巨視的な凝集を抑制させることができ、規則配列する面積を増加させることが可能となる。

2.2.3.3 PBG に対する溶媒と基板温度の影響

SEM による微細構造観察結果から、上記の考察を述べてきたが、本研究の目的は 3 次元フォトニック結晶の作製である。作製した試料の PBG を測定した。結果を Fig.2-16

に示す。

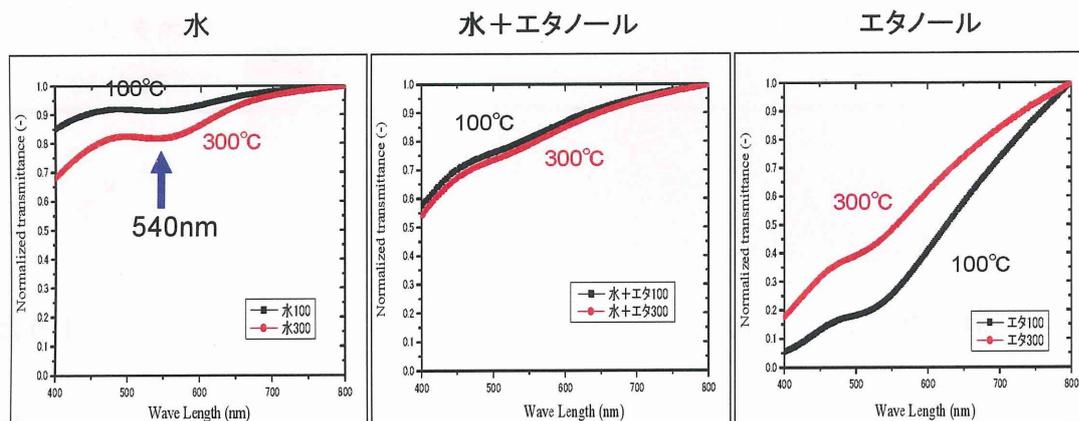


Fig.2-16 PBG に対する溶媒および基板温度の影響

水溶媒の 300°C 急速加熱により、約 540nm に PBG が観察されるが、他の条件では、明瞭な PBG が観察されない。

前章の組織観察結果と PBG が出現する条件は同じであり、水溶媒で急速加熱させることにより、フォトニック結晶として作用する試料の作製が可能となる。

2.2.3.4 自然沈降による自己組織化機構の解明のまとめ

シリカナノ粒子による自然沈降による自己組織化解明を試み、以下の知見を得た。シリカナノ粒子が自己組織化するためには、溶媒乾燥時にナノ粒子間に働く横毛管力を制御することが必要である。

- (1) 溶媒が乾燥する直前まで、シリカ粒子が十分な厚さの電気二重層を有し、良分散性を維持する必要がある。
- (2) 溶媒乾燥時に、シリカ粒子間の横毛管力を均一に作用させることで、広い面積に自己組織化で最密充填構造が作製できる。

溶媒の乾燥挙動が重要であることが明らかとなった。シリカナノ粒子の自己組織化によるフォトニック結晶作製には、溶媒乾燥時に発生する横毛管力を、広い面積で均一に発生させる必要がある。そこで成膜方法として、dip coating を選択することとした。これは、

(1) 気液界面領域において、一定の横毛管力が均一に発生する、(2) 意図的に乾燥条件を制御することが可能である、という理由による。

2.3 dip coating 法による三次元フォトニック結晶の作製

2.3.1 dip coating における制御因子

dip coating 法は、sol-gel 法でコーティング膜 (被膜) を作製するときによく用いられる方法である。金属アルコキシドあるいはその他の化合物を含む溶液中に、基板を含浸し、その後基板を引き上げることにより、基板全体にわたって均一なコーティングを比

較的容易に行うことができる。微量の原料で成膜できることも、広い分野で利用される理由である。

dip coating による単粒子膜（2次元コロイド結晶）作製に関しては、永山等の優れた研究^{[54]~[57]}が指針となる。

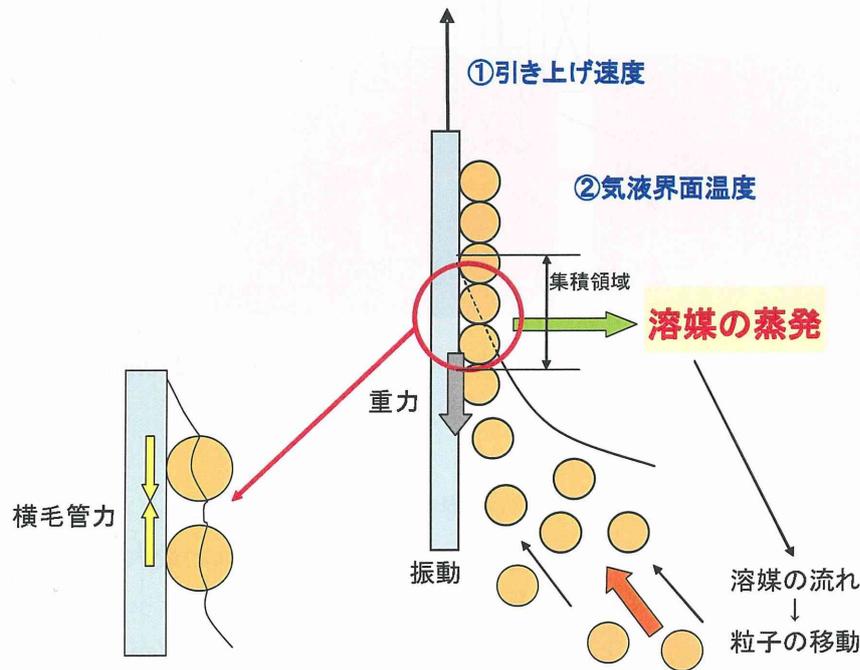


Fig.2-17 dip coating における制御因子

粒子の集積過程には、溶媒の安定な流動層の存在が必須である。溶媒の蒸発により溶媒の流れが誘導され、粒子はこの溶媒の流れにより集積領域へと移動する。集積領域において、部分的に溶媒に浸った粒子間に表面張力由来のパッキング力、すなわち横毛管力が働くことで、自己組織的に最密充填構造を形成する。

このように2次元コロイド結晶の自己組織化には溶媒の蒸発による (a) 溶媒の移流・粒子の集積、および (b) 粒子に作用する横毛管力が非常に重要である。

我々が目指す、3次元フォトニック結晶の作製においても、上記が重要と思われる。よって溶媒蒸発速度を制御する目的で、①基板の引き上げ速度、および②気液界面温度をパラメーターとして、以下の実験を行った。

2.3.2 実験方法

dip coating の概略図を Fig.2-18 に示す。通常の dip coating (ORIENTAL MOTOR : 2LF 10N-4, 2RK 6RGN-A、アイデン : DC4100) 操作に加え、引き上げと同時に急速乾燥させるため、シリコンラバーヒーターで気液界面を加熱した。気液界面温度は 100℃と 140℃の2条件を検討した。その後、成膜した試料を 400℃で 1h 熱処理をすることで、

構造を固定化した。

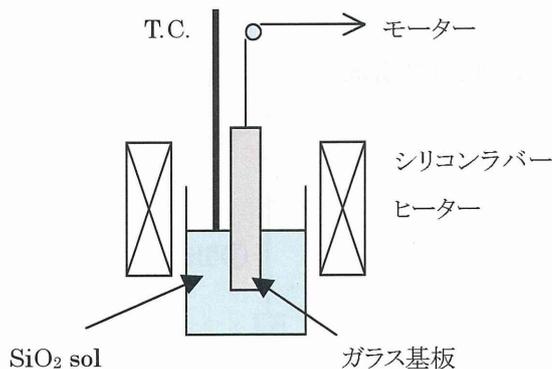


Fig.2-18 dip coating 装置の概略図

これまでの実験結果を踏まえ、シリカコロイド溶液（粒径 270nm）は水溶媒、pH10 として、dip coating 法を用いて試料を作製した。

2.3.3 PBG に対する引き上げ速度と気液界面温度の影響

作製した試料の透過率を Fig.2-19 に示す。透過率は得られた最大値で規格化した。どの試料においても自然沈降堆積法を用いた試料より、明瞭なギャップと推測される透過率の低下が確認された。引き上げ速度が遅いほど、また加熱温度が高いほど明瞭なギャップが観察できた。2次元コロイド結晶と同様に、溶媒蒸発速度がより早いほうが最密充填構造の形成に有利であることを確認した。

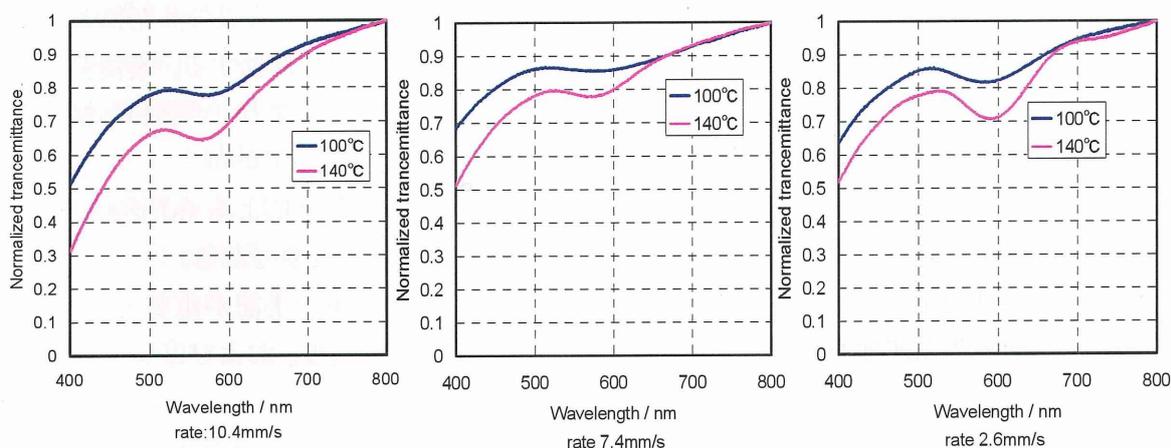


Fig.2-19 dip coating 法で作製したシリカ構造体の透過率

2.3.4 低速 dip coating の問題

前章の検討で、dip coating 速度が遅いほど、ギャップが明瞭に見られたため、さらに低速となる引き上げ速度 1.0mm/s 以下で検討を行った。得られた試料の SEM 像を Fig.2-20 に、透過率を Fig.2-21 に示す。ギャップと思われる透過率の低下は認められない。また、試料の目視、SEM 画像から粒子が存在する部分としない部分で筋状に形成されていることを確認した。

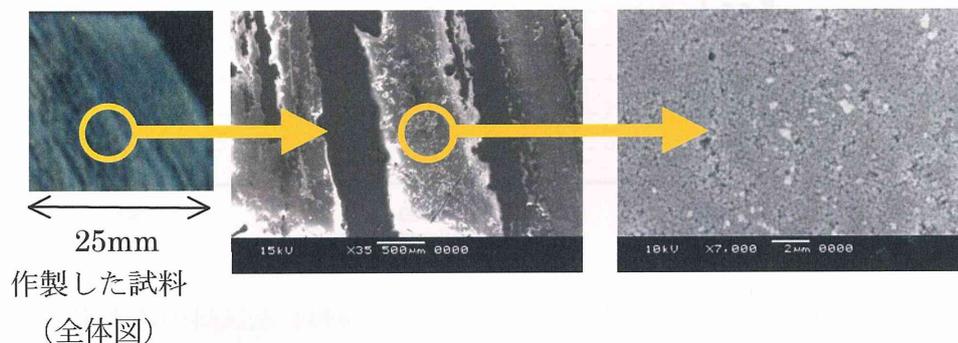


Fig.2-20 SEM 画像

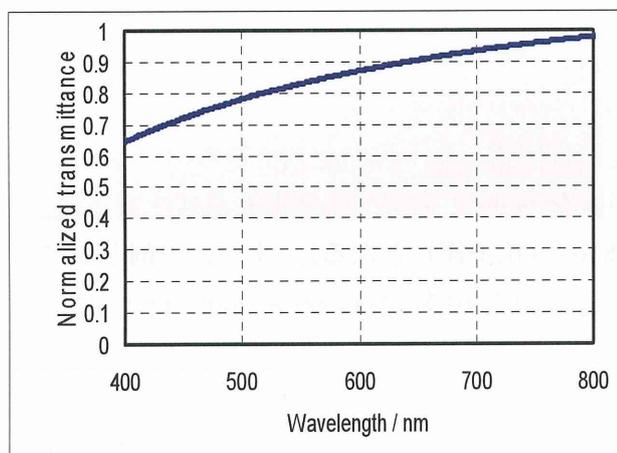


Fig.2-21 dip coating 速度 : 0.1mm/s、加熱温度 : 140°Cの試料の透過率

この現象は、引き上げ速度を遅くすることによって、装置自身からの振動などの外的な要因が加わることによって引き起こされると考え、除振台や緩衝材、風防を用いることにより外部から来る振動等を極力取り除く装置構成に変更した。変更後に作製した試料の透過率を Fig.2-22 に示す。除振台等の使用により、外的影響を極力排除した条件で dip coat を行えば、明瞭な PBG を得ることが可能であることを確認した。

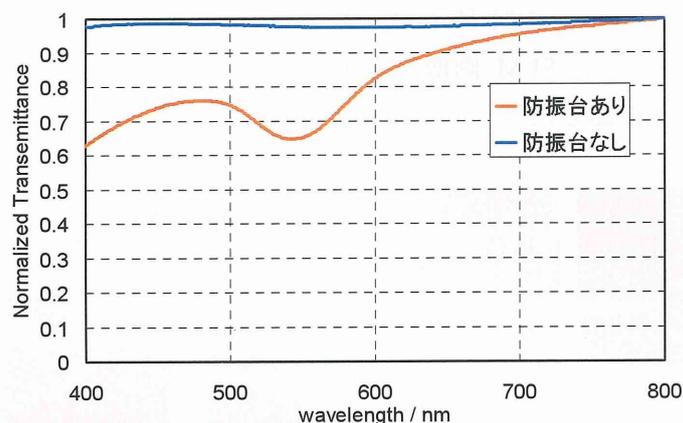


Fig.2-22 外的要因を排除した条件で作製した試料の透過率

2.3.5 低速 dip coating による 3次元フォトニック結晶の作製

1.0mm/s 以下の極めて低い引き上げ速度で、3次元フォトニック結晶の作製に影響するパラメーターを検討した。

2.3.5.1 引き上げ速度と膜厚の関係

まず引き上げ速度に対するシリカ規則配列構造膜の厚さを測定した。結果を Fig.2-23 に、おおよその積層数を table 2 に示す（最密充填構造を形成したと仮定した場合、厚さは 1 層あたり $0.816 \times$ (粒子径) となる）。また、一例として引き上げ速度 0.01mm/s の断面 SEM 画像を Fig.2-24 に示す。

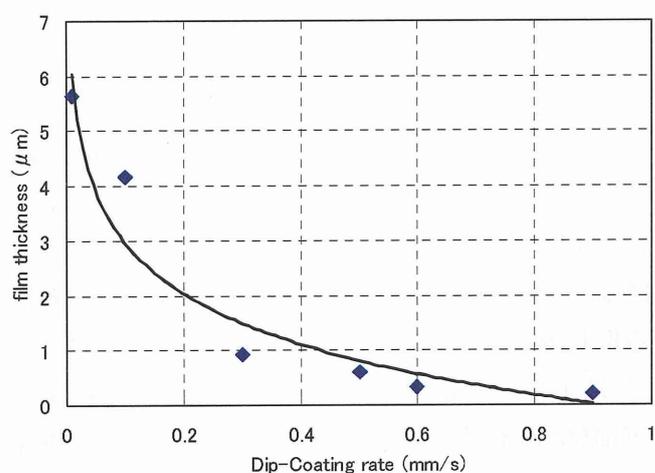


Fig.2-23 低速 dip coating における膜厚と引き上げ速度の関係

Table.2

引き上げ速度(mm/s)	層数
0.01	≒28
0.1	≒20
0.3	≒5
0.5	≒3
0.6	≒2
0.9	≒1

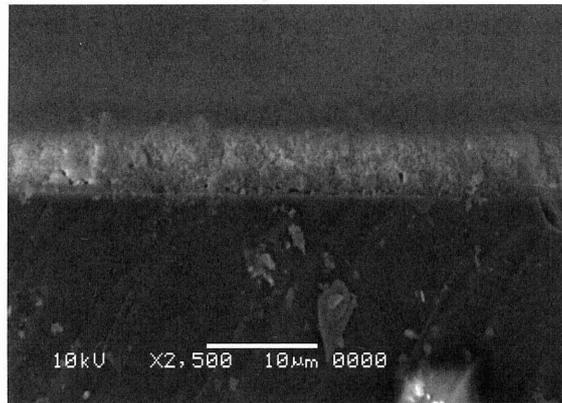


Fig.2-24 断面 SEM 画像 (0.01mm/s)

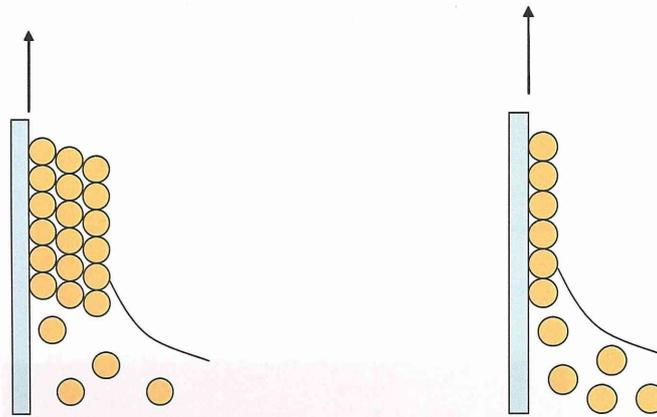
通常の dip coating において、膜厚 t と引き上げ速度 v との間には次の式が成り立つ^[3]。

$$t = K \cdot \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (4)$$

η は溶液の粘度、 ρ は溶液の密度、 g は重力加速度で K はキャピラリー数を含む定数である。引き上げ速度が速いほど、膜厚は厚くなる。

シリカナノ粒子の自己組織化膜では、膜厚と引き上げ速度の関係は (4) 式と異なる傾向を示した。これは以下のように考える。本実験環境でコロイド溶液の dip coating を行った場合、引き上げ速度が遅ければ、溶媒が十分に乾燥する時間があるため、粒子間の毛管力の影響が大きくなり粒子同士が集積することが可能となり構造体の膜厚が厚くなったと考えられる。一方、引き上げ速度が速い場合には、溶媒の乾燥速度が引き上げ速度に十分に追いつかず、通常の dip coating 同様、重力（せん断力）の影響が大きく

働き、膜厚が薄くなると考えられる。ナノ粒子を自己組織化により最密充填構造を作製する場合には、溶媒の乾燥速度と重力が同時に強く影響しており、引き上げ速度に依存してどちらかの影響が支配的になり、膜厚が決定される。ナノ粒子のマニファクチャリングに新たな知見を与える発見である。



(a) 引き上げ速度が遅い場合 (b) 引き上げ速度が速い場合
Fig.2-25 低速 dip-Coating における引き上げ速度の影響

引き上げ速度の遅い試料として 0.1mm/s、早い試料として 0.5mm/s の試料の PBG を測定した。結果を Fig.2-26 に示す。高速で成膜した試料の透過率低下は少ないが、3次元構造体の膜厚が薄いために、PBG が明瞭ではない。本研究はフォトニック結晶の作製が目的である。よって“低速 (0.1mm/s.)”を選択し、検討を続けた。

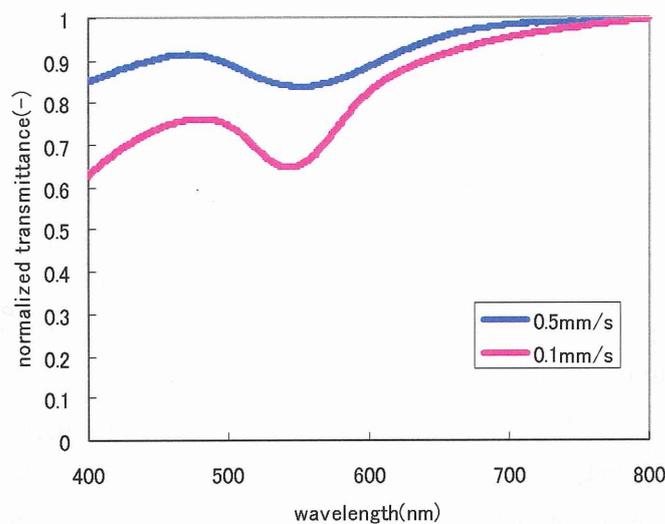


Fig.2-26 低速 dip coating で作製した試料の PBG

2.3.5.2 積層回数の PBG への影響

次に、最もギャップが明瞭に現れた 0.1mm/s の試料について複数回の dip coating を試みた。これは Fig.2-27 に示すように、dip coating で作製した最密充填構造上で、さらにナノ粒子を移流堆積で最密充填化することを意味する。基板が平滑な連続面ではなく、多孔性を有する凹凸面となる。dip coating 回数を 1 回から 5 回まで繰り返し行った。各試料の透過率を Fig.2-28 に示す。成膜回数が 1 回から 2 回と複数回に増加すると PBG が明瞭になる一方で、成膜回数が増えるほど低波長側での透過率は低下していく。

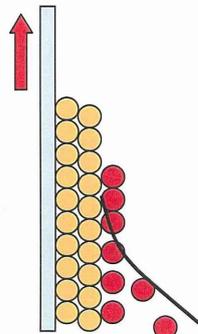


Fig.2-27 複数回コートの模式図

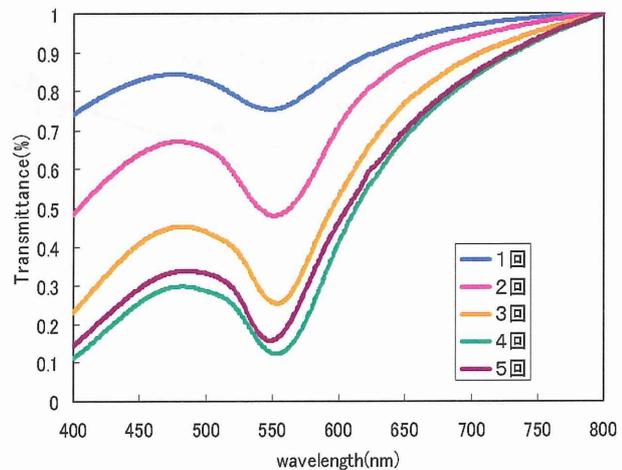


Fig.2-28 複数回成膜の影響

透過率の低下の影響を除去するために、ギャップ深さを Fig.2-29 に示すように規定した。各成膜回数における PBG 深さを Fig.2-30 に示す。

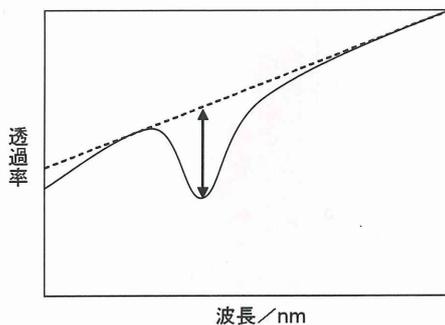


Fig.2-29 ギャップ深さの規定

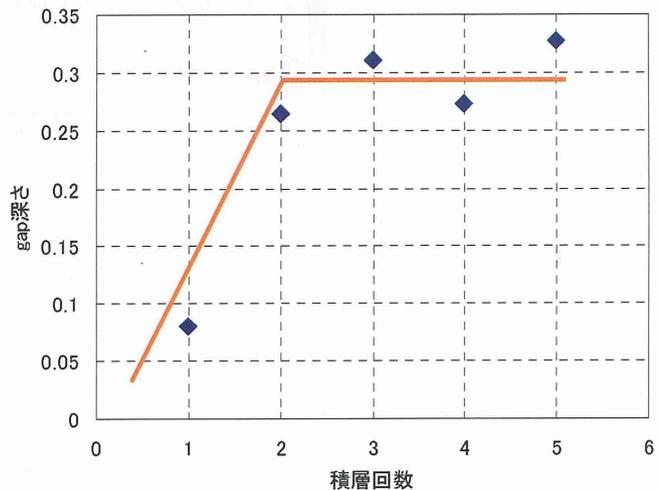


Fig.2-30 積層回数とギャップ深さの相関

積層回数を 1 回から 2 回に増やすとギャップ深さは増加するが、その後はほぼ同じ値を示す。これは最密充填構造の膜厚や体積が 2 回以降あまり変化していないことを意味する。積層回数とシリカ構造体の膜厚の相関を Fig.2-31 に示す。Coating を 1 回行うこ

とでおよそ $2.5 \mu\text{m}$ の構造体が作製されるが、2回以降は、緩やかにかつ単純増加で膜厚が増加する。積層したシリカナノ粒子の層数に換算すると、2回程度の積層で14層程度の構造体となるが、その後は積層1回あたり数層しか増加していかない。この現象を Fig.2-32 に示すように考える。

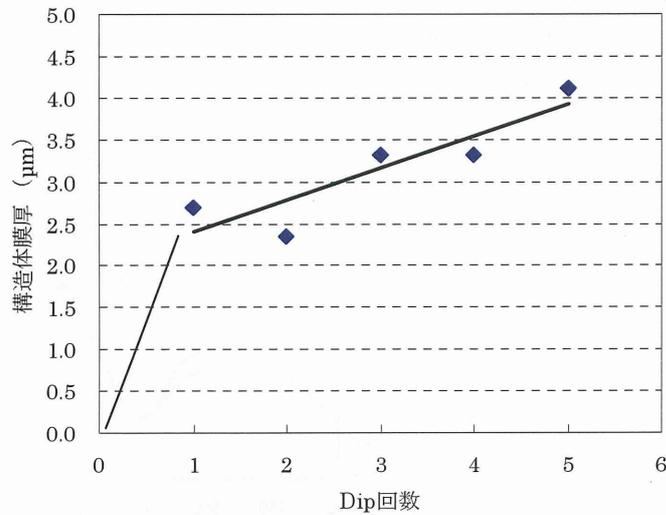


Fig.2-31 積層回数に対する構造体厚の変化

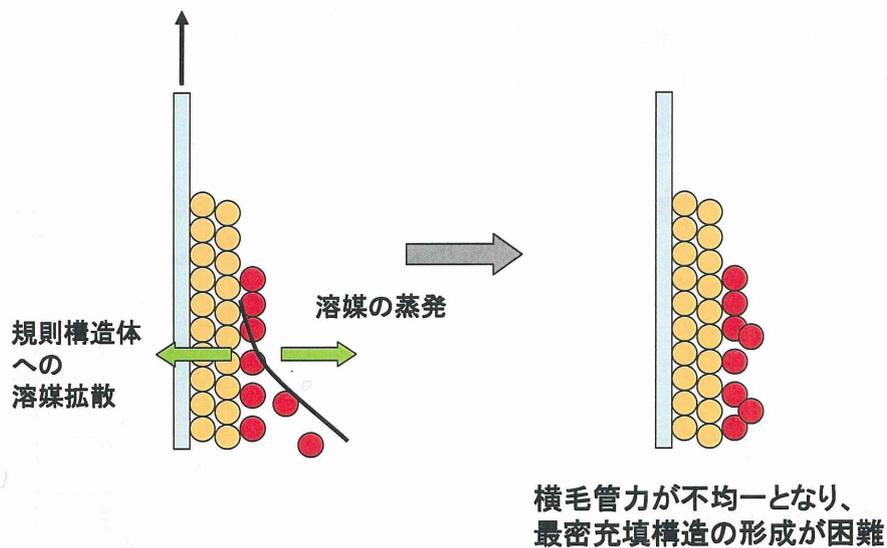


Fig.2-32 低速 dip coating における複数回 coating によるナノ粒子の積層機構

ナノ粒子の自己組織化は、溶媒の蒸発による (a) 溶媒の移流・粒子の集積、および (b) 粒子に作用する横毛管力が作用することで、規則配列が可能となる。しかしナノ粒子が配列する基板が、規則構造体のポーラスな凹凸面の場合、溶媒は構造体内部へも拡散していく。しかもこの拡散は蒸発ほど均一には起こらない。このため粒子間に均一な横

毛管力が働かず、最密充填構造の形成が難しくなる。

2.3.6 低速 dip coating による自己組織化の機構解明のまとめ

低速 dip coating による 3次元フォトニック結晶の作製を検討し、以下の知見を得た。

1. 溶媒蒸発による移流集積、横毛管力によりナノ粒子は自己組織化する
2. 低速 (1mm/s以下) dip coating では、溶媒蒸発に加えて、重力の影響も大きくなる。
3. あらかじめ作製した最密充填構造体上へのナノ粒子自己組織化は、構造体への溶媒拡散が起こるために最密充填構造化は困難であった。

本研究で作製した 3次元フォトニック結晶は、膜厚約 3 μm 、すなわち約 14層の最密充填構造体であった。その作製条件は、引き上げ速度 0.1mm/s、気液界面温度 140°C、積層回数が 2回程であった。

2.4 Bragg 反射条件および FDTD 法による PBG 波長の検証

2.4.1 検証の意義

これまで透過率測定において 500~600nm 領域に現れるギャップを PBG としてきた。しかしながら、これが真にシリカナノ粒子からなる最密充填構造に起因した PBG であるかは、検証が必要である。そこで、最も簡単な Bragg の反射条件および FDTD (Finite Difference Time Domain) 法によるシミュレーションで PBG 波長の検証を行った。

2.4.2 Bragg の条件による PBG 波長の検証

オパール型フォトニック結晶においては、粒径に依存した特定波長の反射 (PBG) が起こるが、その波長は次式で求められる。

$$m\lambda = 2d_{hkl} (n_e^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

(5)式で求められるように、PBG 波長は粒子間の距離および構造の有効屈折率で決定される。本実験では、最密充填構造が形成されていると考えられるため、面間隔および有効屈折率は以下で求められる^[88]。

$$d_{(111)} = 0.816d \quad (6)$$

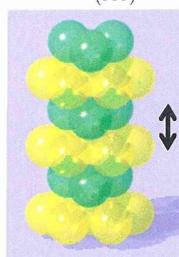


Fig.2-33 (111)面間隔

$$v_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - n_e^2}{n_{SiO_2}^2 + 5n_e^2} + v_{air} \frac{n_{air}^2 - n_e^2}{n_{air}^2 + 5n_e^2} = 0 \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} v_{SiO_2} = 0.74 & n_{SiO_2} = 1.44 \\ v_{air} = 0.26 & n_{air} = 1.0 \end{pmatrix}$$

今回の実験条件として、 $d=250\text{nm}$, $m=1$, $\theta=0$ をそれぞれの式に代入すると $\lambda=542.6\text{nm}$ が得られ、実験において透過率が低下した波長とほぼ一致する。本検討において、実験で得られたギャップは PBG と検証された。

2.4.3 FDTD 法による PBG 波長の検証

光等の電磁波の伝搬の解析に良く用いられるのが、FDTD (Finite Difference Time Domain) 法である。これは偏微分方程式であるマクスウェル方程式を時間と空間に対して差分することにより電磁界の時間変化を解析する手法である。フォトニック結晶に光がどのように伝播するかをシミュレーションすることが出来る^[93]。

今回の実験に関して FDTD 法シミュレーションを行った。Fig.2-34 に結果を示す。点 L つまり [111] 方向に PBG が現れ、その波長範囲は $\lambda=520\sim 550\text{nm}$ となり、実験値とほぼ一致した。本検討において、実験で得られたギャップは PBG と検証された。

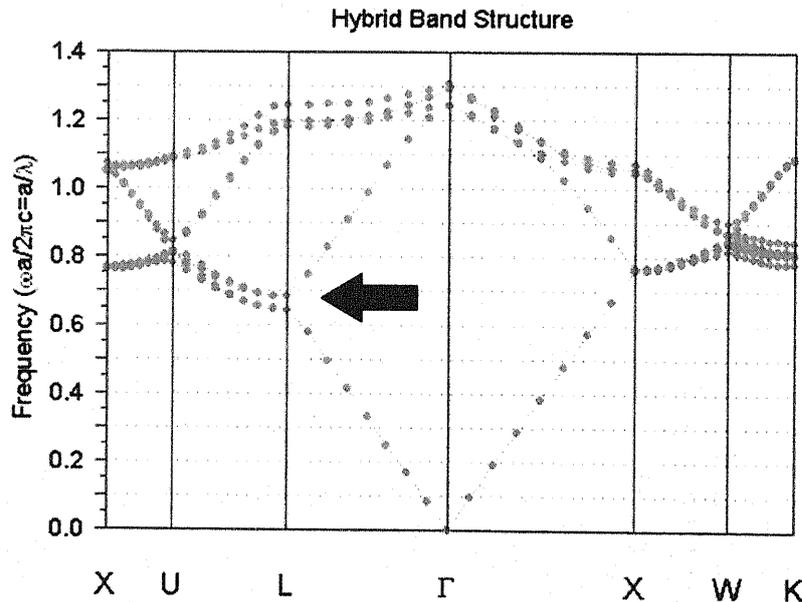


Fig.2-34 FDTD 法による fcc 構造におけるバンド構造

2.5 小括

CSD 法によるフォトニック結晶作製を検討し、以下の知見を得た。

1. 十分な厚さの電気二重層を有する、高分散性のコロイド溶液が必須である。
2. 溶媒蒸発による移流集積、横毛管力によりナノ粒子は自己組織化する。
3. 低速 (1mm/s.以下) dip coating では、重力の影響も大きくなる。
4. 規則構造体上へのさらなるナノ粒子の自己組織化を試みた場合、構造体への溶媒拡散により最密充填構造の形成が困難となる。

5. 約 3 μm 厚の 3次元フォトニック結晶を作製した。

第3章 CSD法によるチタン酸バリウムストロンチウム薄膜の作製

チューナブル・フォトリック結晶を作製するには、高い tunability を有する誘電体が必要となる。その為には、結晶性の良い BST 薄膜を作製することが必須である。CSD法による BST 薄膜作製の報告^{[40]~[45]}は多数成されているが、現在のところ tunability の報告は非常に少ない。これは CSD 法では結晶性の高い BST 膜が得られないためと考えられる。原因として、厚膜が作製できていないことが挙げられる。そこで我々は前駆体溶液の重合度を上げることで厚膜を得るよう分子設計した調整法を検討した。結晶性の高い BST 膜が得られたかは、その組織や強誘電性から確認することとした。得られた BST 薄膜を用いることで、どの程度の tunability が得られるかを見積もった。

3.1 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (X=0.9, 0.7, 0.5)薄膜の形成と電気特性評価

3.1.1 はじめに

チタン酸バリウムストロンチウム (Ba_x, Sr_{1-x})TiO₃(BST)はチタン酸バリウム BaTiO₃(BT)の A サイトを占めている Ba²⁺を Sr²⁺で置換することにより、キュリー温度の室温方向へのシフト、室温における誘電率の増加、誘電分散の抑制が可能となる。

本研究で得たいのは厚膜の BST 膜である。そこで以下のような考えの基に分子設計による CSD による調整方法を検討した。

BST 結晶において A サイトに位置する Ba, Sr 等アルカリ土類はイオン性が強く、重合度の高いポリマーを作りにくい。これに対して B サイトに位置する Ti は電気陰性度が相対的に低く、共有結合を作ると安定性が高い。そこで B サイトのみの重合度を上げることを考える。しかしながら金属アルコキシドで共有結合性を作るのは難しい。反応に必須な水の存在下では、容易に加水分解が進行するためである。そこでキレート化により立体障害を作製し、容易には水が来ても反応しにくい構造をまず作製する。Ti 前駆体の重合を進めることで重合度の高いオリゴマーを作製する。この重合度の高い Ti オリゴマーと Sr, Ba 前駆体溶液を反応させることで、さらに重合度の高い前駆体溶液を得る。このような重合度の高い前駆体溶液からは、初期粒子径の大きな BST 薄膜が得られると考える。さらに結晶性を上げるには、シード層も有効と考える。結晶構造の類似したシード層上に BST 膜を成膜することで核形成を容易とし、さらなる結晶性の向上を目指した。

以上のような考えの基に、本研究ではこのチタン酸バリウムストロンチウムの前駆体溶液を調製し、3種の組成の異なる BST 前駆体溶液から CSD 法により BST 薄膜を作製した。作製した BST 膜が良い結晶性を有するかを X 線回折法により調べた。また、BST 薄膜の微構造観察も行った。さらに電気特性を測定し、tunability を計算した。

3.1.2 実験方法

3.1.2.1 使用試薬

本検討の BST 前駆体溶液の調製で、使用した試薬を Table3-1 に示す。

Table3-1 本実験で使用した試薬

試薬名	化学式	純度 (%)	製造会社
バリウム	Ba	99.0	ナカライテスク(株)
ストロンチウム	Sr	99.3	関東化学(株)
チタニウムテトライソプロポキシド	Ti[(CH ₃) ₂ CHO] ₄	97.0	関東化学(株)
2-メトキシエタノール	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	99.0	関東化学(株)
酢酸	CH ₃ COOH	97.0	関東化学(株)

3.1.2.2 BST 前駆体溶液の調製

三角フラスコにエバポレーターで脱水処理した 2-メトキシエタノールを加え、さらに金属バリウムを加え、Ba 前駆体溶液を作製した。

三角フラスコにエバポレーターで脱水処理した 2-メトキシエタノールを加え、さらに金属ストロンチウムを加え、Sr 前駆体溶液を作製した。

セパラブルフラスコにチタニウムテトライソプロポキシド、エバポレーター脱水処理した 2-メトキシエタノールを混合・攪拌し、2 時間 125℃で還流した。攪拌しながら、酢酸と蒸留水 (R_A = 2, R_W = 1) を加えた。環流後常温で攪拌し、Ti 前駆体溶液を得た。

この 3 つの前駆体溶液を Ice bath 中で混合、攪拌し BST 前駆体溶液(Ba/Sr 組成 : 90/10, 70/30, 50/50)を調製した。

Fig3-1 に BST 前駆体溶液のフローチャートを示す。

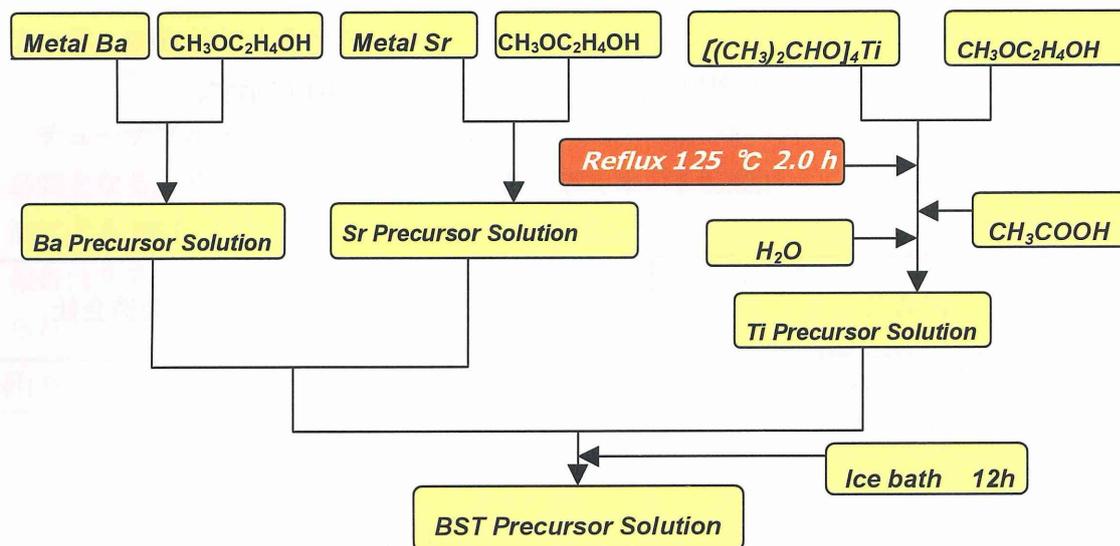


Fig.3-1 BST 前駆体溶液調製方法

3.1.2.3 BST 薄膜の作製

使用基板

シリコンウェハーにチタン、白金をスパッタした基板((株)共同インターナショナル)、Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を使用した。Si および Pt 電極との密着改善のため、そして Pt と Si との反応によるシリコン化合物(シリサイド)の形成を防ぐためのバリア層として、Si 表面を 0.5μm 酸化し、TiO₂ の薄層を導入している。ここで Pt/ TiO₂/SiO₂/Si 基板の製膜条件を Table3-2 に示す。Fig.3-2 に Pt/Ti/SiO₂/Si 基板の AFM 画像を示す。基板上に白金と思われる均一な粒子が確認された。表面の平均粗さ(RMS 値)は 1.334 nm であり、基板として十分な平坦性があることを確認した。

Table3-2 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板の製膜条件

基板材料	Si wafer Φ4" (100)
ターゲット材料	Ti Pt
電源	RF
基板加熱温度	250°C
スパッタ圧力	8×10 ⁻¹ Pa
Ar 流量	50SCCM
スパッタ時間	Ti:4'00" Pt:7'15"
膜厚	Ti :0.05μm Pt:0.2μm

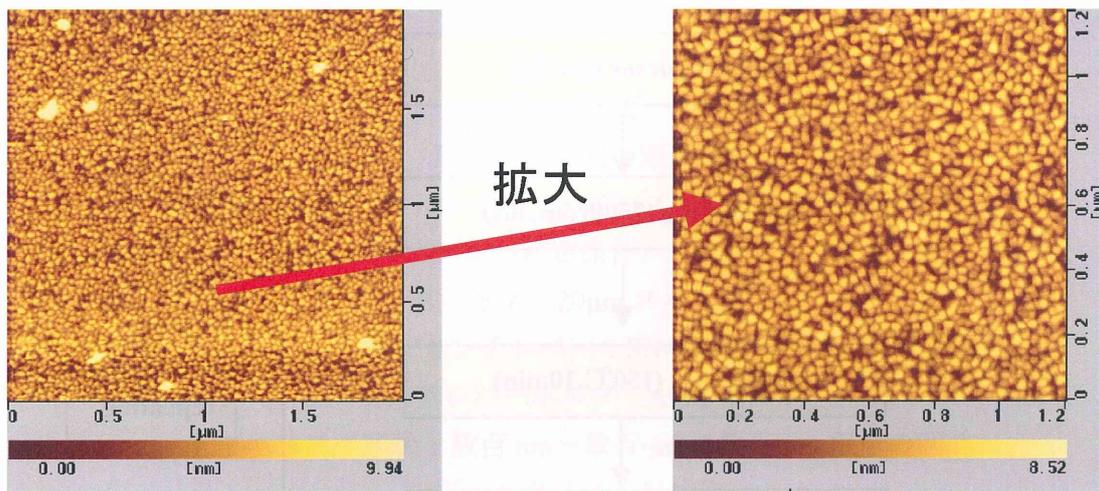


Fig.3-2 Pt/ TiO₂/SiO₂/Si 基板の AFM 画像 (RMS=1.334 nm)

次に BST 薄膜の作製方法を示す。BST 前駆体溶液を塗布する前に Pt/Ti/SiO₂/Si 基板をあらかじめ超音波洗浄、紫外線照射により、シリコン表面の洗浄を行った。BST 薄膜の積層方法は Fig3-3 に示す。Multi-seeding process の積層プロセスとして、まず BST 前駆体溶液を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に、回転数 2500 rpm、30 秒でスピコート法を行う。次いで 150°C で 10 分間乾燥を行い、その後 400°C で 10 分間前熱処理を行い、含有有機物を除去する。さらに 700°C で急速加熱焼成 (RTA : rapid thermal annealing) を 5 分間行い、BST を結晶化させる。RTA 処理の昇温速度は 3.3°C/sec とした。このプロセスを繰り返すことにより BST 薄膜を得た。

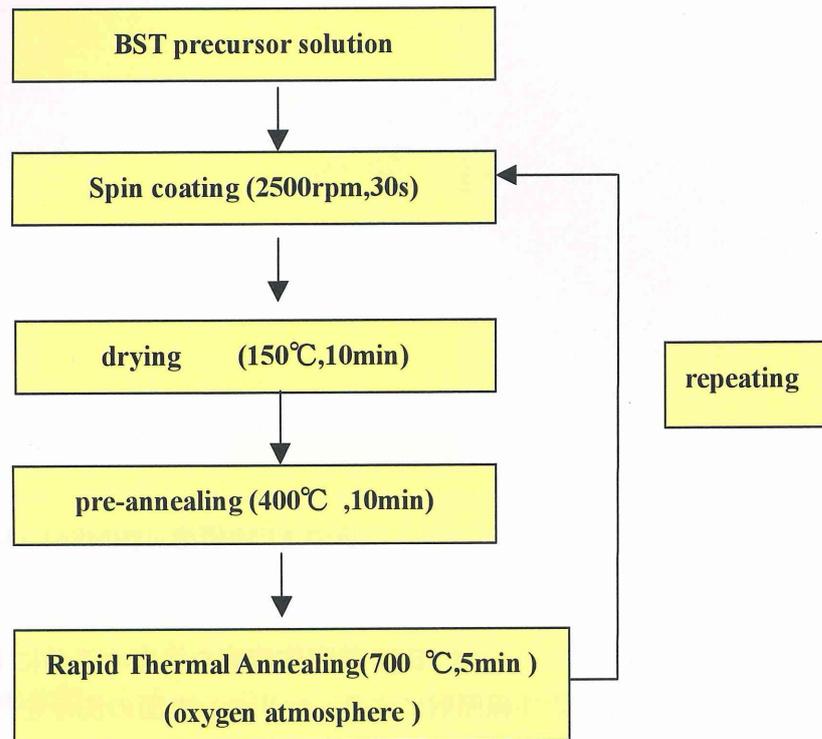


Fig.3-3 BST 薄膜の製膜条件

3.1.2.4 キャラクターゼーション

(1) X 線回折法による BST 薄膜の結晶相同定

BST 薄膜の結晶相の同定および結晶性を、X 線回折装置 (XRD) を用いて調べた。以下にその装置の概要と測定条件を示す。

(測定装置)

形式：粉末 X 線回折装置

機種：RINT2200 (理学電気株式会社)

(測定条件)

X 線源：CuK α

印加電圧：40 kV

電流：20 mA

走査速度：4 deg(2 θ) / min

ステップ角度：0.02 deg

(2) AFM による BST 薄膜の表面観察

形成した BST 薄膜の表面の微構造を観察ために原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

以下に装置の概要を示す。

(測定装置)

形式：原子間力顕微鏡

機種：SPI3800N (セイコー・インスツルメンツ株式会社)

(測定条件)

スキヤナ：20 μ m スキヤナ

カンチレバー：SN-AF01

カンチレバーホルダ：AFM ホルダ

走査エリア/形状：数百 nm～数百 μ m/数十 nm 程度の凹凸

データタイプ：形状像

(3) 微構造の観察および膜厚測定

形成した BST 薄膜の微構造および膜厚測定を行うため走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。膜厚については、膜断面の SEM 写真から決定した。以下に装置の概要を示す。

(測定装置)

形式：走査型電子顕微鏡

機種：JSM-5600 (日本電子株式会社)

(4) 比誘電率の測定

作製した薄膜の整数部分の比誘電率 (ϵ') は、LCR メーターにより等価並列容量 (C_p) を測定し、次式から算出した。ここで t は薄膜の膜厚、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 d は電極面積の半径である。

$$\epsilon' = \frac{4 \cdot t \cdot C_p}{\pi \cdot d^2 \cdot \epsilon_0}$$

誘電損失 ($\tan\delta$) についても LCR メーターにより測定し、虚数部分の比誘電率 (ϵ'') を次式から算出した。

$$\epsilon'' = \epsilon' \times \tan \delta$$

以上から、薄膜の比誘電率 (ϵ) は以下のようなになる。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

以下に装置と測定条件を示す。

(測定装置)

形式：LCR メーター

機種：4194A (日本ヒューレット・パッカー (株))

(測定条件)

周波数：100 Hz～1 MHz

印加電圧：0V～±20V

温度：室温

(5) 強誘電特性の測定

Pt 基板上に形成した組成の異なる BST 薄膜の強誘電特性を以下の装置と測定条件で測定した。

(測定装置)

機種：HVA-400 (東陽テクニカ (株))

Model 6252 Rev.C (東陽テクニカ (株))

(測定条件)

周波数：1 KHz

印加電圧：1～10 V

温度：室温

3.1.3 結果と考察

3.1.3.1 X 線回折法による結晶相の同定

今回調製した BST 前駆体溶液の組成と完全に一致する JCPDS カードは Ba/Sr = 50/50 しか存在しないため、 BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ の 4 つの JCPDS カードの情報を用いて、XRD による相の同定を行った。測定結果と JCPDS カードを比較しほぼ一致する面間隔が得られたので、ペロブスカイト型の $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ができていると同定した。

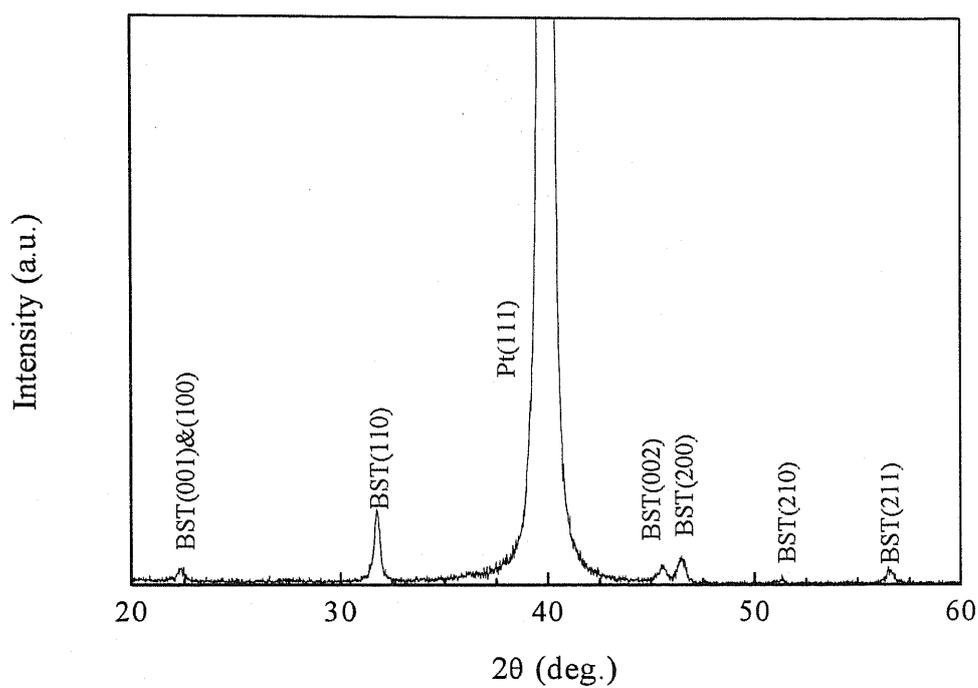


Fig.3-4 形成した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

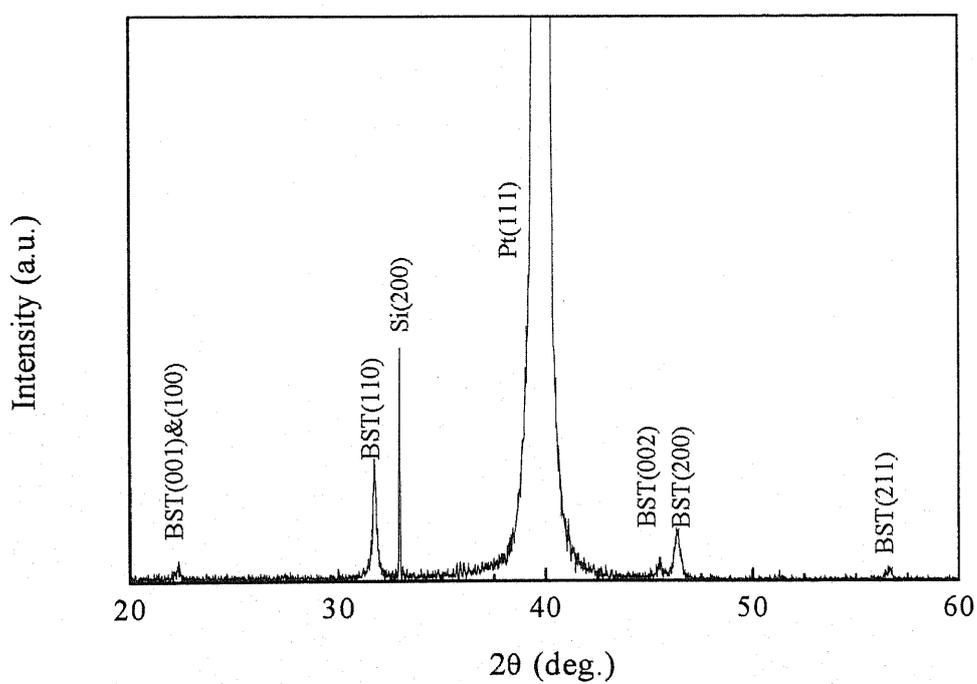


Fig.3-5 形成した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

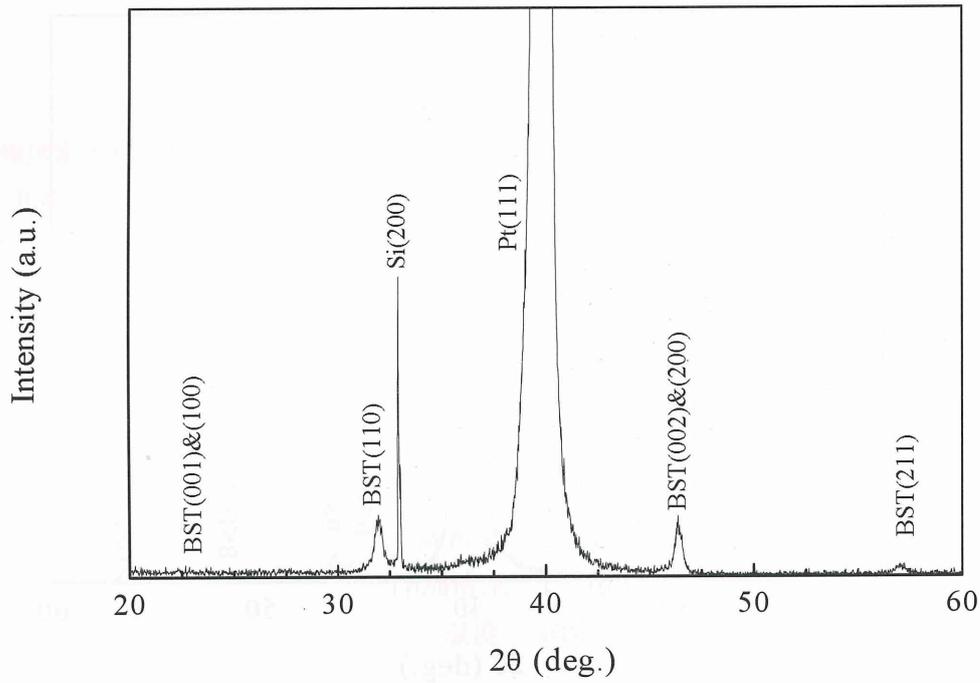


Fig.3-6 形成した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

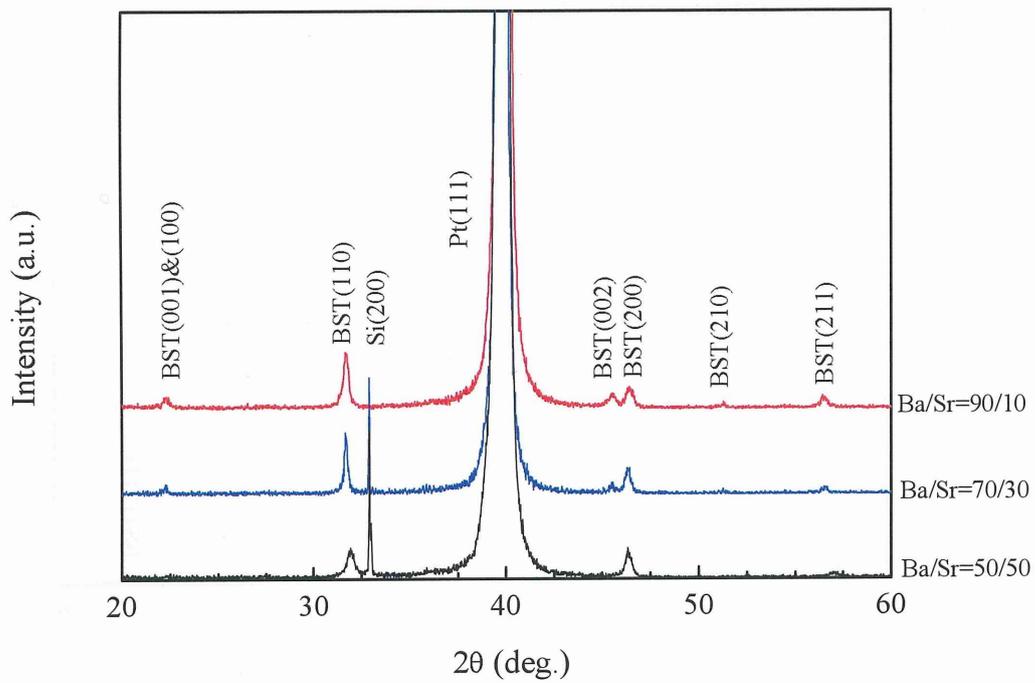


Fig.3-7 組成の異なる BST 薄膜の XRD パターン

3.1.3.2 組成の異なる BST 薄膜の微構造が電気特性に及ぼす影響

Fig3-8, 3-10, 3-12 に BST 薄膜の表面の AFM 画像を示す。自乗平均粗さ(RMS: 表面の高さ情報を測定領域で全体平均した値)は Ba/Sr=90/10 は 2.038 nm、70/30 は 1.510 nm、50/50 は 3.504 nm であった。AFM 画像から、表面に BST と思われる粒子が確認でき、また断面 SEM 画像からも粒子らしき形態を確認したことから、BST 薄膜は粒子状に成長していると考えられる。より高倍率での TEM 等の観察が必要である。

またどの組成でも膜の表面は、ポーラスな微構造を呈していることが観察された。これは基板との拡散反応や焼結時の揮発によって、バリウムおよびストロンチウム成分が不足したことが原因と考えられる。誘電分散が起こりやすいと予測される。

次に Fig3-9, 3-11, 3-13 に、組成の異なる(Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)BST 薄膜の断面 SEM 画像を示す。これら SEM 画像より組成ごとの膜厚を観察した結果、それぞれの膜厚は、90/10 は約 250 nm、70/30 は約 250 nm、50/50 は約 300 nm であると推定した。さらにこの結果から、今回調製した 0.1M BST 前駆体溶液において、各 15 層製膜していることから、1 層あたりの膜厚は、90/10=17 nm、70/30=17 nm、50/50=20 nm となる。

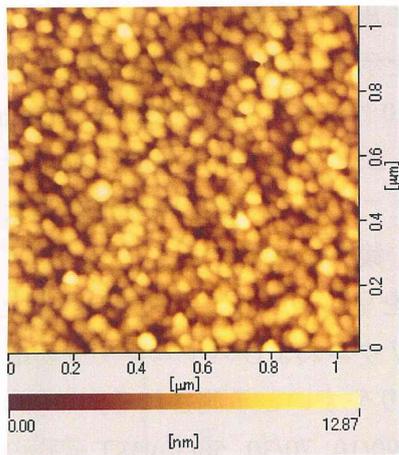


Fig3-8 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

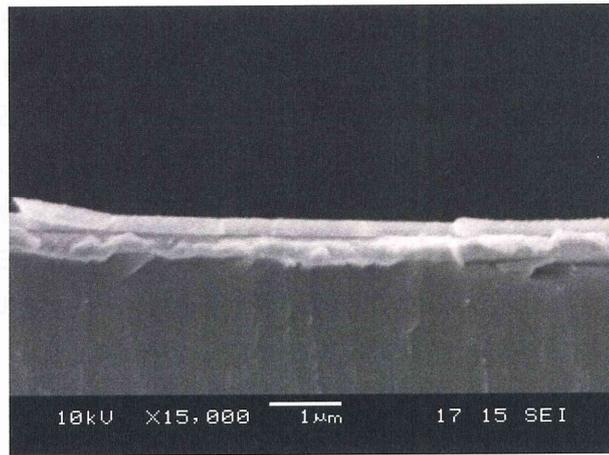


Fig3-9 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

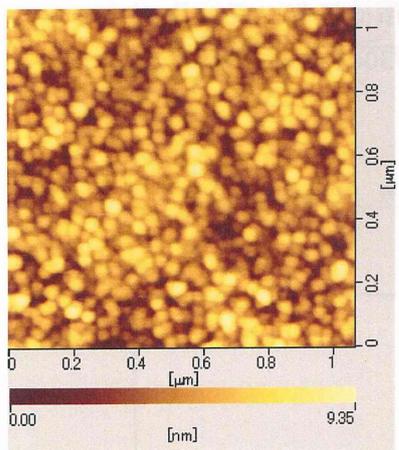


Fig3-10 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

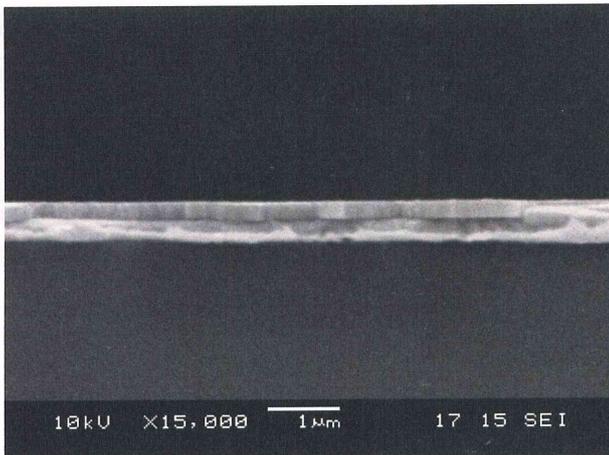


Fig3-11 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

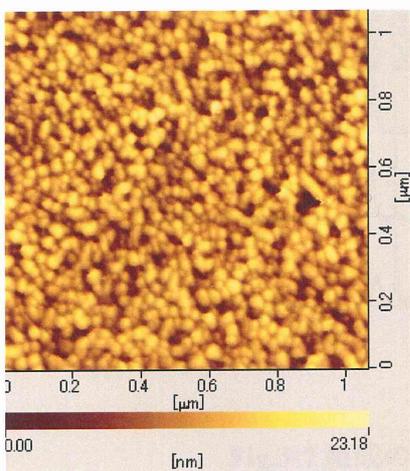


Fig3-12 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

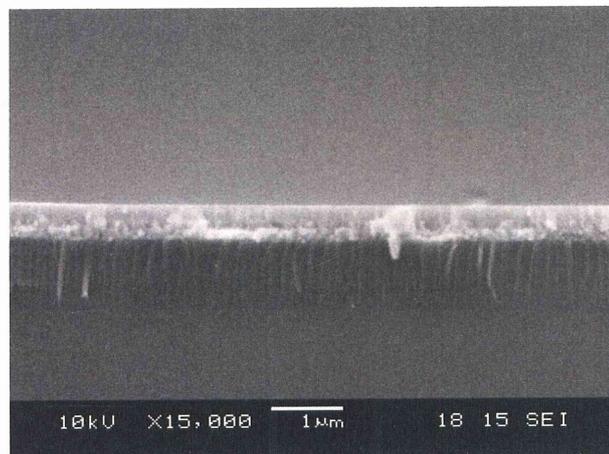


Fig3-13 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

3.1.3.3 Pt上に形成したBST薄膜の電気特性評価

3.1.3.3.1 比誘電率の周波数依存性

Fig3-14にBST薄膜(Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)の誘電特性を示す。今回の測定では周波数領域は100 Hzから1 MHzまで行った。上部電極はAu膜で作製し、面積は $9.753 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 、また計算に必要な膜厚は先に求めた値を用いた。今回作製したBST薄膜の誘電特性は、どの組成においても低い。これは、膜の界面に低誘電率層が存在することや結晶性が悪いことが原因と推定される。

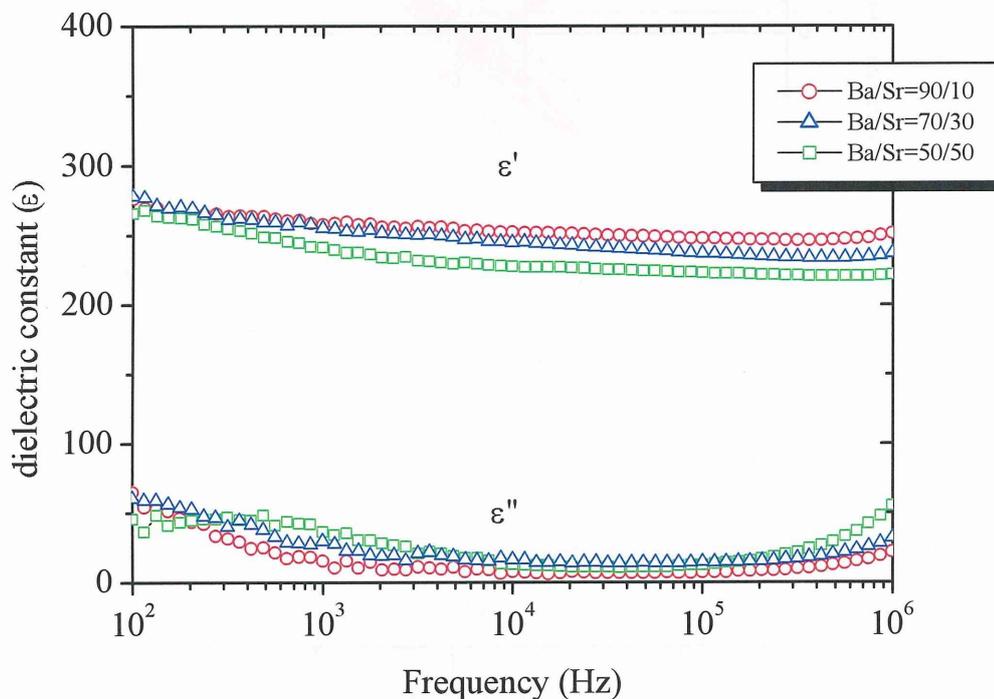


Fig.3-14 BST 薄膜の誘電特性

3.1.3.3.2 P-E ヒステリシス測定

次に組成ごとの強誘電特性を Fig3-15, 3-16, 3-17 に示す。本来強誘電特性を示す Ba/Sr=90/10 は、強誘電特性を示さなかった。これは Pt 上の BST 薄膜が無配向であり、分極方向に配向していないことが原因であると考えられる。またどの組成においてもリークが認められ、これは成膜した膜厚が薄いことが原因であると推測される。

以上の結果より、BST 薄膜を配向制御するためには、シード層の導入および膜厚を厚膜化が必要と推測される。

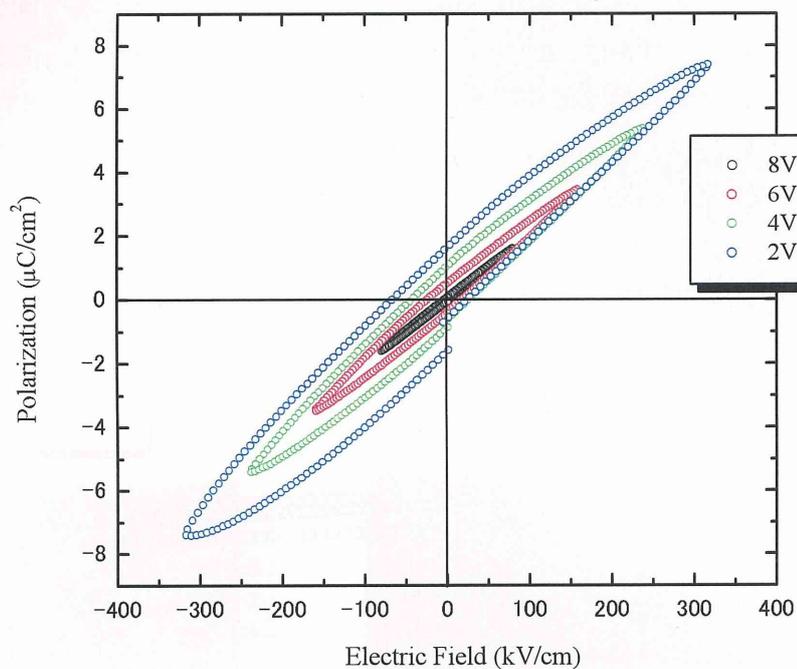


Fig.3-15 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

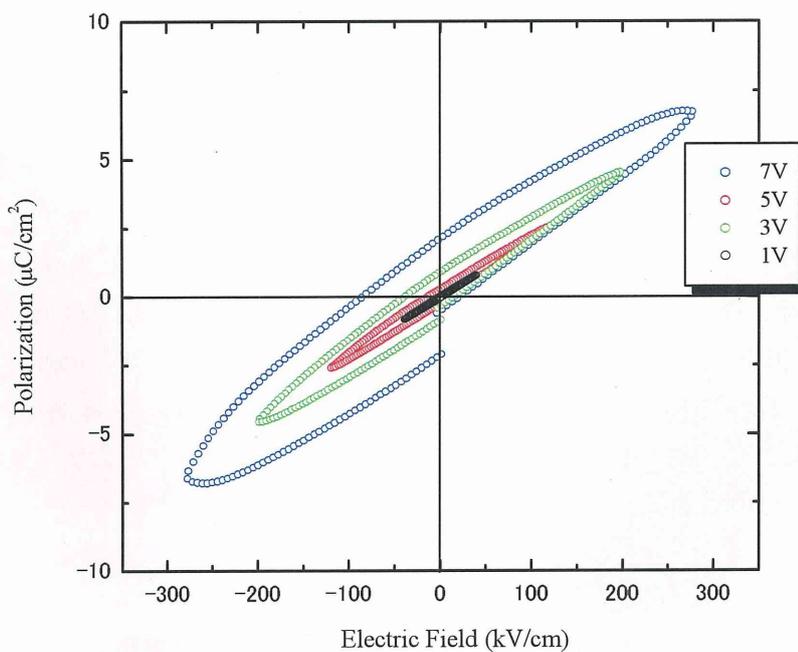


Fig.3-16 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

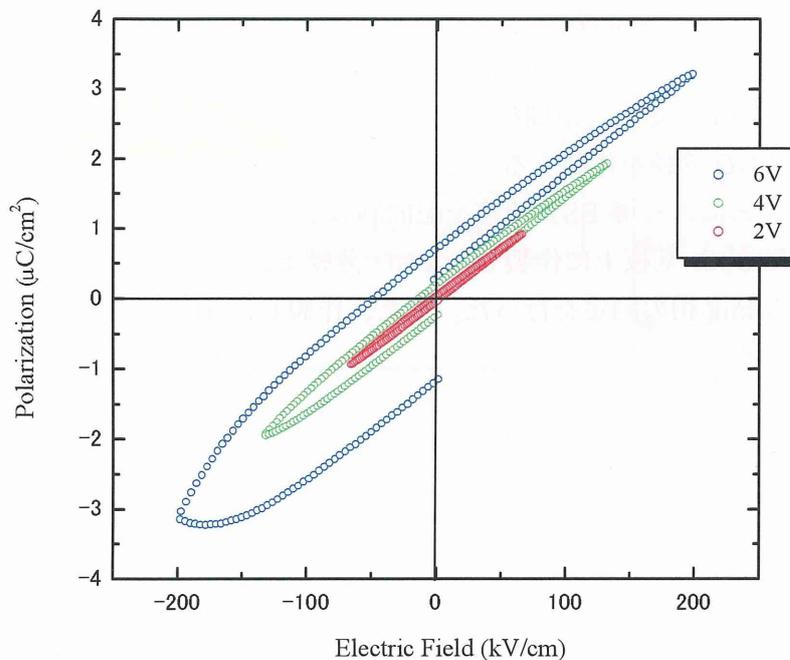


Fig.3-17 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

3.1.4 まとめ

本章では、Ba、Sr の組成を変化させた BST 前駆体溶液を調製し、Pt 薄膜上に BST 薄膜を作製し、その強誘電性の特性評価を行った。

- (1) 形成した組成の異なる 3 つの BST 薄膜の XRD パターンから、どの組成においてもチタン酸バリウムストロンチウムが形成されていることを確認した。
- (2) 作製した BST 薄膜の AFM 像から、どの組成においても BST 薄膜の表面に粒子の形成が確認できた。また断面 SEM 像から膜厚は Ba/Sr=90/10, 70/30 が等しいが、Ba/Sr=50/50 は二つの組成に比べて厚いことを確認した。これは Ba, Sr の前駆体溶液調製時の攪拌時間が影響していると考えられる。今後、前駆体溶液の IR, 粒度分布などを測定する必要があると考えられる。
- (3) Pt(111 面)基板上に形成した BST 薄膜は、どの組成においても誘電特性は低く、また P-E ヒステリシスループにおいてリークが認められた。

3.2 LNO シード層導入による $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($X=0.9, 0.7, 0.5$) 薄膜の配向制御

3.2.1 はじめに

強誘電体の薄膜は、配向制御することにより単結晶とほぼ同等の誘電性能を発現できることが知られる。我々が欲しいのは結晶性の高い BST 膜であるが、シード層の導入により結晶性も向上することが期待される。本研究室では Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に CSD 法で(100)配向 LNO 薄膜を作製することに成功しており、この LNO 薄膜の上に BST 薄膜を形成することによって BST 薄膜を配向制御することが期待できる。従って、本章では、Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上に作製した LNO 薄膜上に BST 薄膜を積層して作製し、X 線回折法により結晶相の同定を行った。また、作製した BST 薄膜の微構造観察や電気特性評価を行った。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 使用試薬

LNO 前駆体溶液の調製に使用した試薬を Table3-3 に示す。

Table 3-3 本実験で使用した試薬

試薬名	化学式	純度 (%)	製造会社
硝酸ランタン六水和物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	関東化学 (株)
酢酸ニッケル四水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98.0	関東化学 (株)
2-メトキシエタノール	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学 (株)
2-アミノエタノール	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学 (株)

3.2.2.2 LNO 前駆体溶液の調製

LNO 前駆体溶液は Table3-1 に示すように出発原料として硝酸ランタン六水和物、酢酸ニッケル四水和物を用い、溶媒として 2-メトキシエタノールと 2-アミノエタノールを用いた。2-メトキシエタノールとエタノールはわずかに水分を含んでいるためエバポレーターで脱水処理した。まず、硝酸ランタン六水和物と酢酸ニッケル四水和物を脱水するため 150°C で 1 時間乾燥させた。硝酸ランタンは室温で 2-メトキシエタノールに溶解し、攪拌した。また、酢酸ニッケル四水和物は、さらに 200°C で 1 時間乾燥させた。その後、酢酸ニッケルは 2-メトキシエタノールと 2-アミノエタノール溶媒を用いて、約 110°C で 30 分間還流を行った。得られた溶液同士を混合し、室温で 2 時間攪拌して 0.3M LNO 前駆体溶液とした。

Fig3-18 に BST 前駆体溶液のフローチャートを示す。

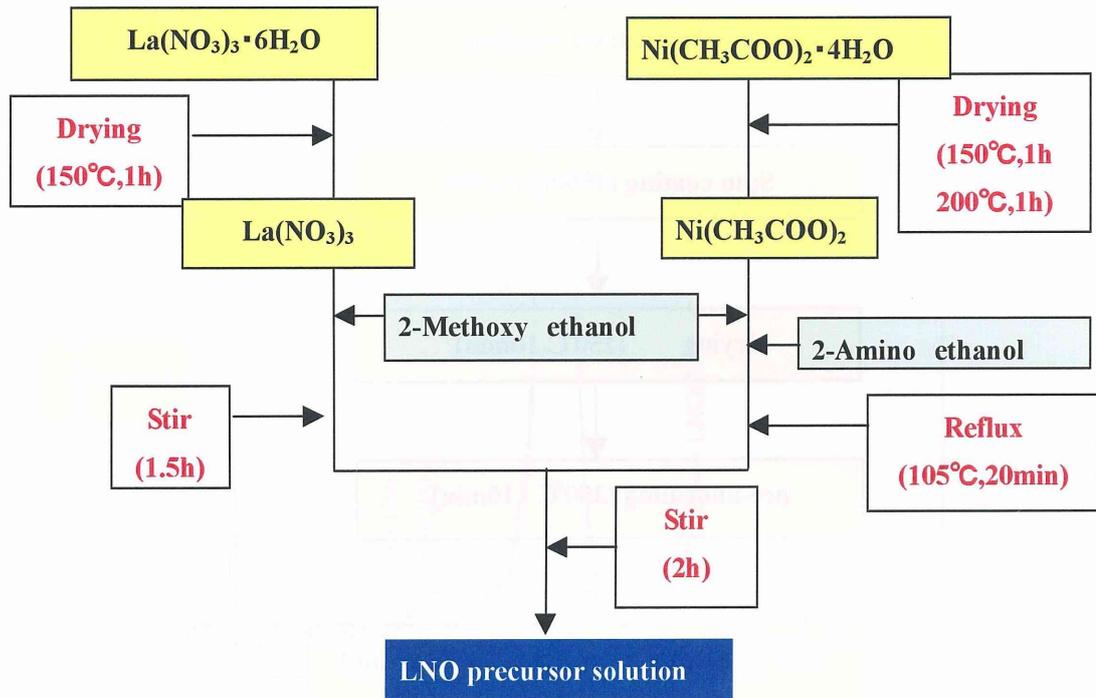


Fig.3-18 LNO 前駆体溶液調製方法

3.2.2.3 LNO 薄膜の作製

使用基板

基板は前章と同じくシリコンウエハーにチタン、白金をスパッタした基板((株)共同インターナショナル)である Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を用いた。

次に、LNO 薄膜の形成方法を示す。前駆体溶液を塗布する前に基板をあらかじめ超音波洗浄、紫外線照射し、Pt/TiO₂/SiO₂/Si 表面の洗浄を行った。0.3M LNO 前駆体溶液を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に回転数 3500 rpm、30 秒でスピコート法を行った。そして 150°C で 10 分乾燥させることで膜中の余分な溶媒を蒸発除去した。次に膜中に残存している有機物の除去および基板と膜との密着性を向上させるため 350°C で 10 分間前熱処理 (pre-annealing) を行った。その後、700°C で急速加熱焼成 (RTA : rapid thermal annealing) を 5 分間行い、BST を結晶化した。このとき RTA 処理の昇温速度は 3.3°C/sec とした。この行程を繰り返し行うことにより LNO 薄膜を得た。Fig.3-19 に LNO 前駆体溶液の製膜方法のフローチャートを示す。

また Fig3-20, 3-21 に LNO 薄膜の AFM 画像、XRD パターンを示す。

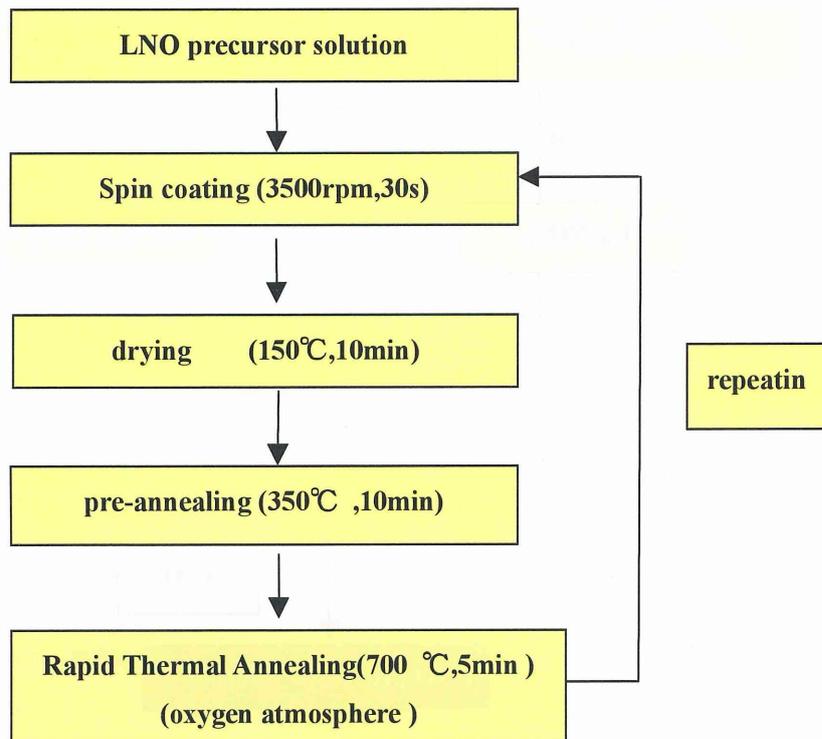


Fig.3-19 LNO 薄膜の製膜条件

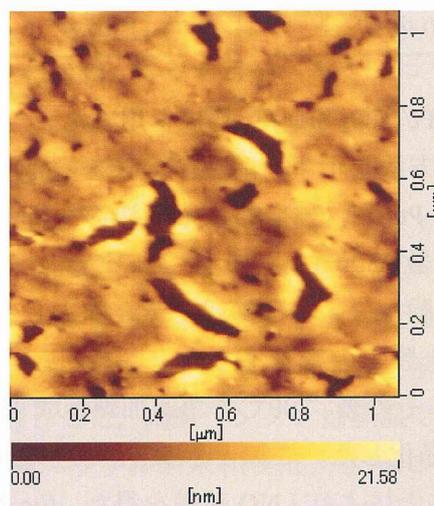


Fig.3-20 LNO 薄膜の AFM 画像 (RMS = 3.366 nm)

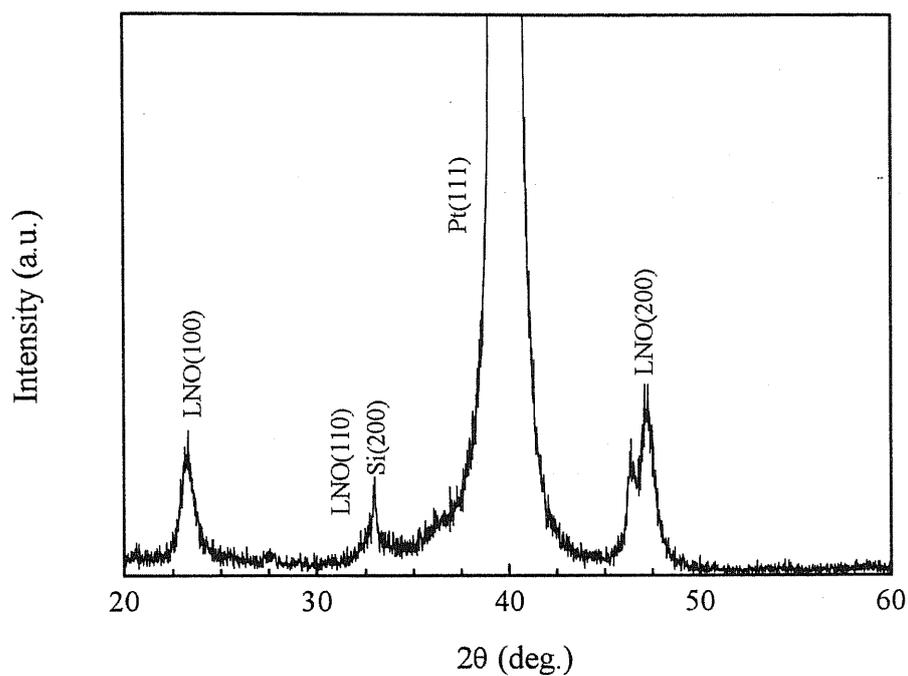


Fig.3-21 LNO 薄膜の XRD パターン

Fig3-20 の AFM 像から、膜表面の平均粗さ(RMS 値)は 3.366 nm であった。白金(RMS 値 = 1.334 nm)に比べ表面は粗く、ポーラスである。

Fig3-21 の XRD パターンから、今回形成した薄膜はペロブスカイト型立方晶の LNO ができていると同定した。

3.2.2.4 LNO 薄膜上への BST 薄膜の作製

Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上にシード層として LNO 膜を導入した LNO/Pt 基板上に BST 薄膜を作製した。BST 前駆体溶液を LNO/Pt 基板に回転数 2500 rpm、30 秒でスピコートした。次いで 150°C で 10 分乾燥させることで膜中の余分な溶媒を蒸発・除去した。次に膜中に残存している有機物の除去および基板と膜との密着性を向上させるため、400°C で 10 分間前熱処理 (pre-annealing) を行った。さらに 700°C で急速加熱焼成 (RTA : rapid thermal annealing) を 5 分間行い、BST 薄膜を結晶化した。このとき RTA 処理の昇温速度は 3.3°C/sec とした。この行程を繰り返し行うことにより LNO シード層上に BST 薄膜を作製した。

3.2.2.5 キャラクターゼーション

以上のような行程で形成した BT 薄膜の XRD による結晶性解析、AFM による表面観察、SEM による微構造観察と膜厚測定、電気特性を測定した。各種解析・測定は、3.1.2.4 と同様に行った。

3.2.3 結果と考察

3.2.3.1 結晶相の同定

LNO/Pt 基板上に形成した組成の異なる BST 薄膜の XRD パターンを、Fig.3-22, 3-23, 3-24, 3-25 に示す。Fig.3-22, 3-23, 3-24 の XRD パターンから、LNO 膜上に作製した BST 薄膜はペロブスカイト型であると同定した。また XRD パターンより、Pt 上と比較すると LNO 上に作製した BST 薄膜は(100)&(001)優先配向であることが分かる。これより LNO シード層を用いることにより配向制御が可能であると推測される。

Fig.3-25 より組成ごとの(100)&(001)面のピーク強度を見ると、Ba/Sr=90/10 から 50/50 に組成が変化するに伴い、BST 相が減少していることが分かる。これは前駆体溶液の状態が攪拌時間によって変化するためと推測している。今後、結晶性の良い安定した前駆体溶液を調製するためには、前駆体溶液を FT-IR や NMR 等を用いて詳細に解析することが必要である。

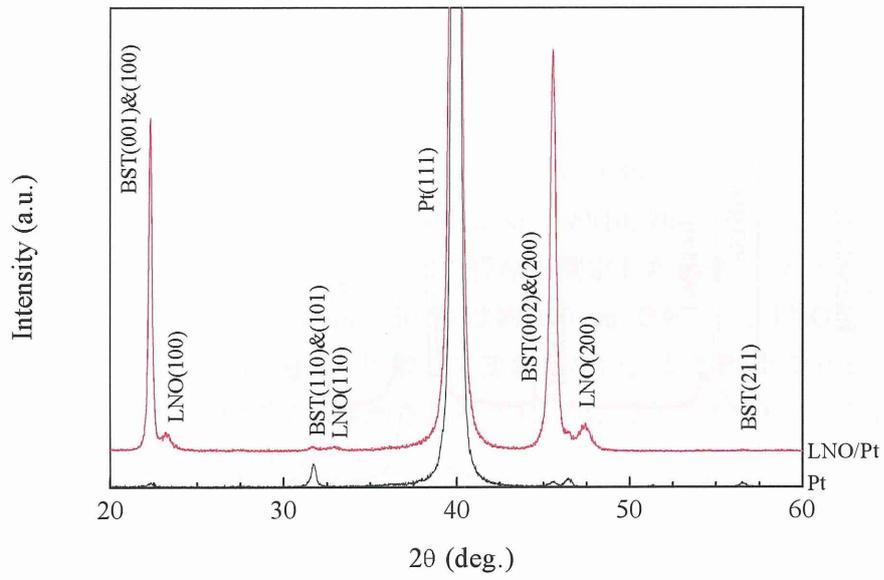


Fig.3-22 配向制御した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

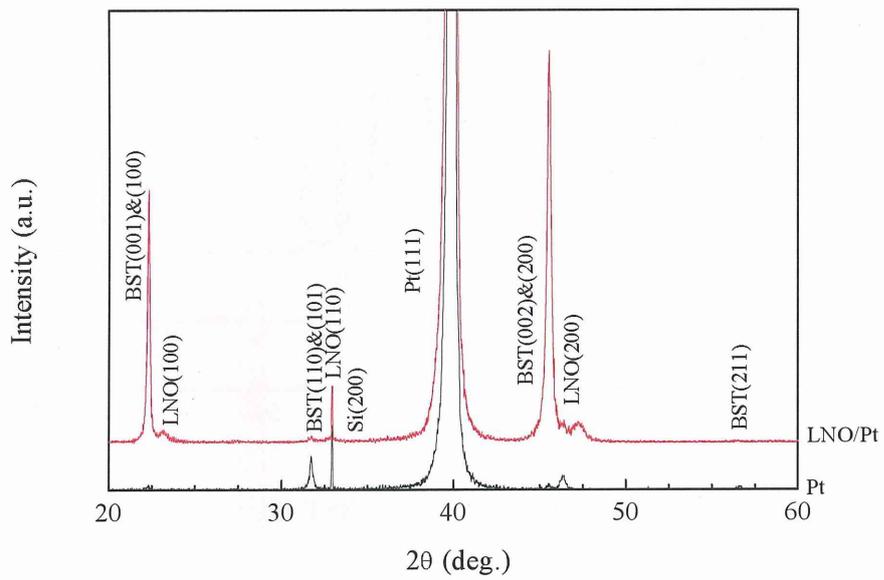


Fig.3-23 配向制御した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

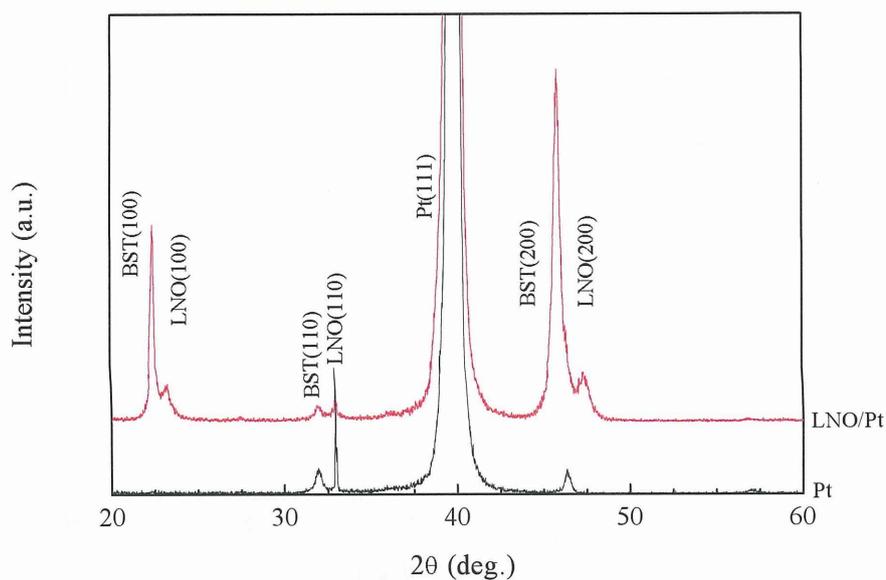


Fig.3-24 配向制御した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

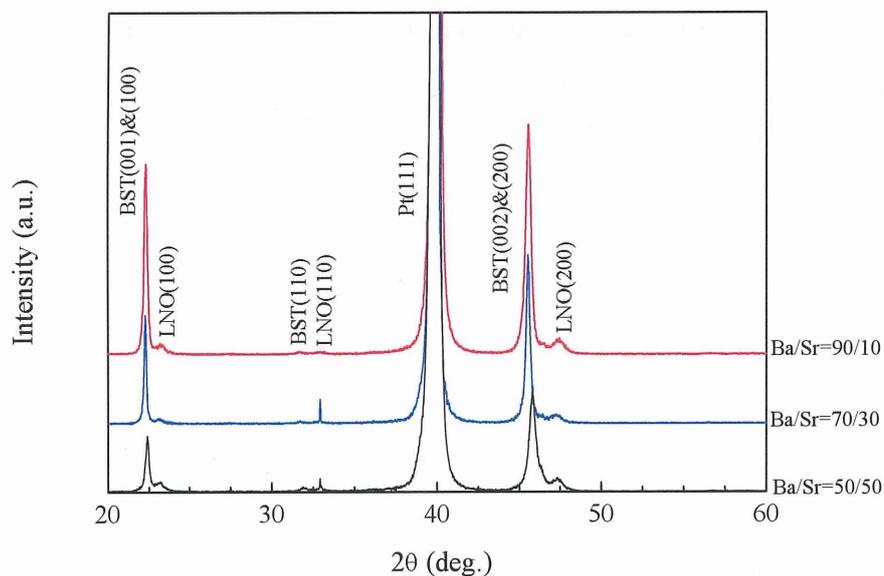


Fig.3-25 配向制御した組成の異なる BST 薄膜の XRD パターン

3.2.3.2 組成の異なる BST 薄膜の微構造が電気特性に及ぼす影響

Fig3-26, 3-28, 3-30 に作製した BST 薄膜の表面 AFM 像を示す。自乗平均粗さ(RMS)は Ba/Sr=90/10 は 1.648 nm、70/30 は 1.629 nm、50/50 は 2.825 nm であった。AFM 画像より、LNO 上でも BST の粒子と推測される形態が認められた。また Pt 上と同様に断面 SEM 像からも粒子らしき形態が観察されるため、LNO 薄膜上においても BST は粒子状

に成長しているものと推測される。

また AFM 像から、膜表面はポーラスな組織であることが確認された。これは焼結時の揮発または LNO シード層がポーラスな微構造であるため、その隙間にバリウム、ストロンチウム成分が拡散し、不足したことが原因ではないかと考えられる。そのため Pt 膜上と同様に誘電特性は低く、誘電分散も生じると予測される。

次に Fig3-27, 3-29, 3-31 より組成の異なる (Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)BST 薄膜の断面 SEM 像を示す。これら SEM 像より、各組成の膜厚を測定した結果、それぞれの膜厚は、90/10 は約 250 nm、70/30 は約 250 nm、50/50 は約 300 nm であった。LNO シード層上に BST を積層させても膜厚は Pt 膜上と比較して変わらない。また Pt 上で P-E ヒステリシスループを測定した結果、リークが観測された。同じ膜厚である LNO シード層上の BST 薄膜もリークを示すものと考えられる。

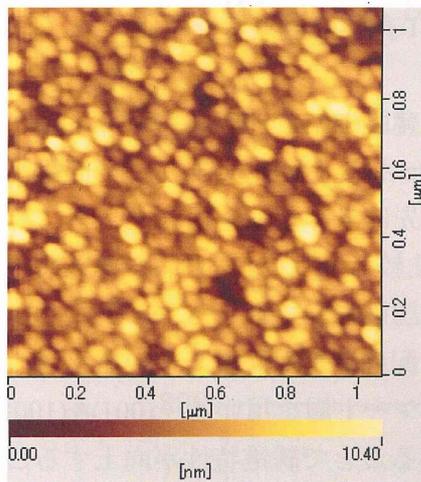


Fig.3-26 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

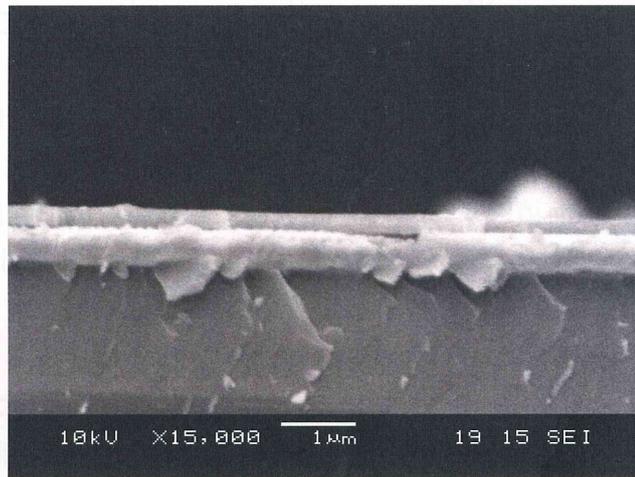


Fig.3-27 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

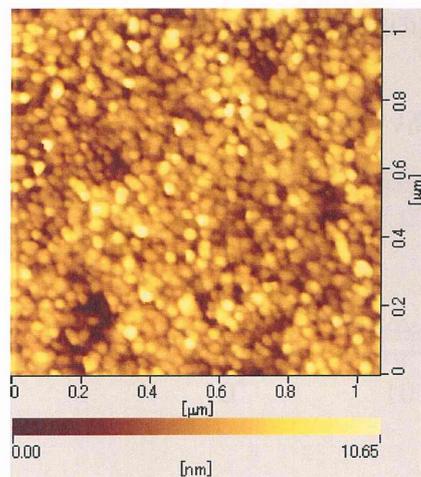


Fig.3-28 Ba_{0.7}Sr_{0.7}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

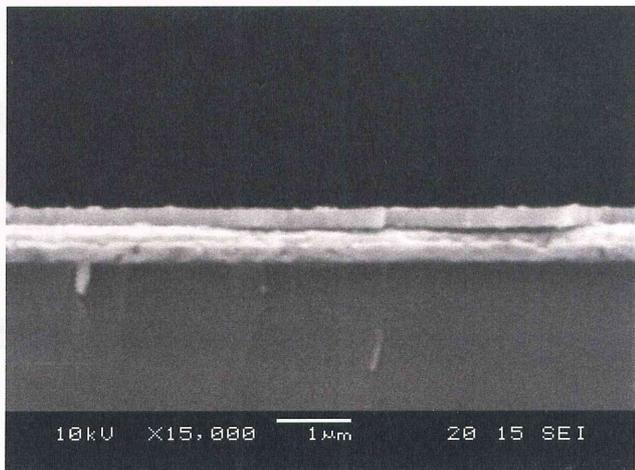


Fig.3-29 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

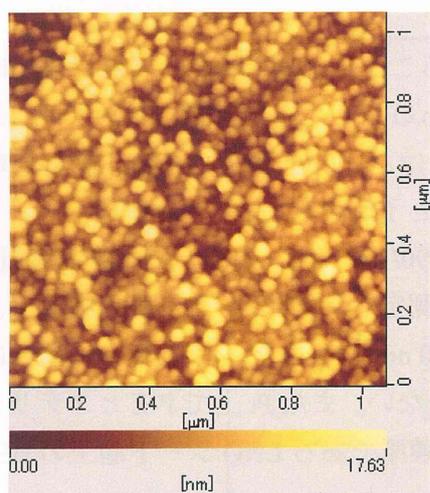


Fig.3-30 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の AFM 画像

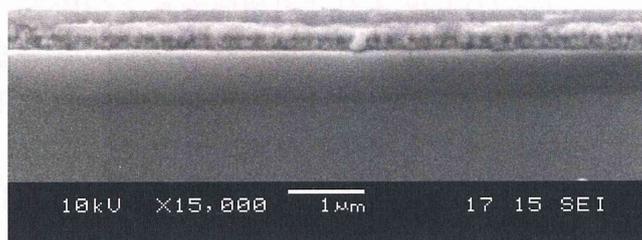


Fig.3-31 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の SEM 画像

3.2.3.3 LNO シード層上に形成した組成の異なる BST 薄膜の電気特性評価

3.2.3.3.1 比誘電率の周波数依存性

Fig.3-32, 3-33, 3-34 に LNO シード層導入による BST 薄膜(Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)の誘電特性について示す。測定した周波数領域は 100 Hz から 1 MHz である。上部電極は Au、面積は $9.753 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 、また計算に必要な膜厚は先に求めた値を用いた。

グラフより、どの組成において誘電特性は Pt 上と比較し LNO シード層を導入した試料の方が大きい値を示し、かつ 1 MHz まで安定した誘電特性を示した。Pt 上よりも配向制御した BST の誘電特性が向上した理由として、配向制御が影響していると考えられる。XRD パターンからも確認できるように、LNO シード層を用いると(001)&(100)方向に配向制御が可能である。BT は a 軸に配向制御することで誘電特性が向上することが知られている。したがって、BST も a 軸配向で誘電特性が向上することが期待され、よって配向制御した BST の(100)成分が増加したことで誘電特性が増加したものと推測される。また LNO を用いることによって、BST 薄膜の結晶性も向上しているため、それも良い影響を与えたものと考えられる。

Fig3-35 に示すように、1 kHz 時の電気特性が最も高いのは Ba70 である。

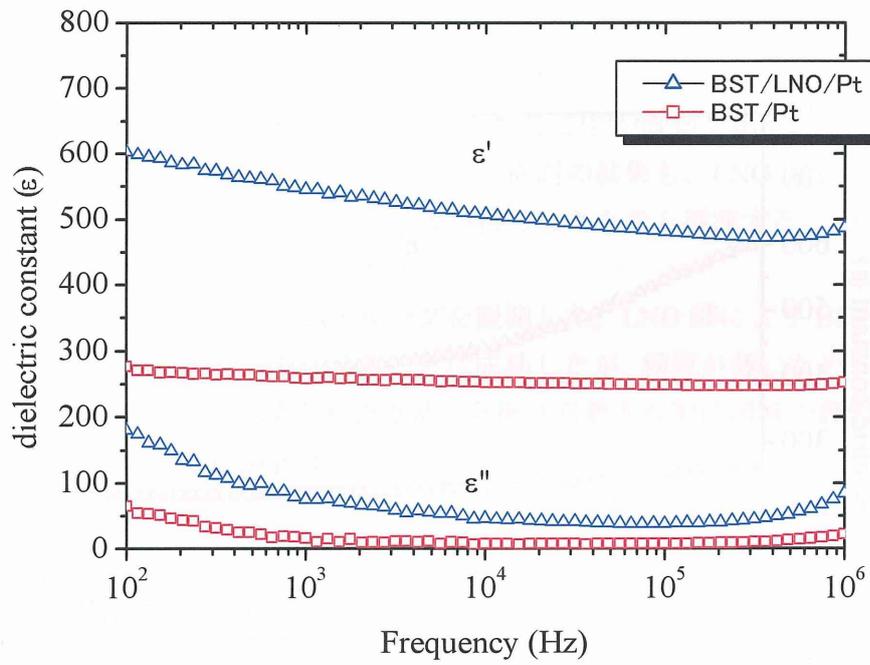


Fig.3-32 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電特性

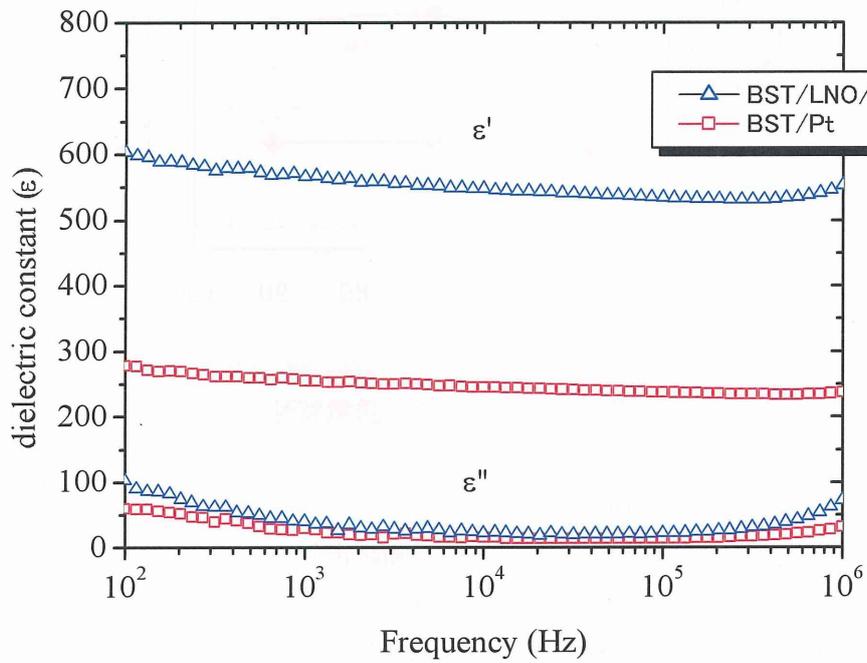


Fig.3-33 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電特性

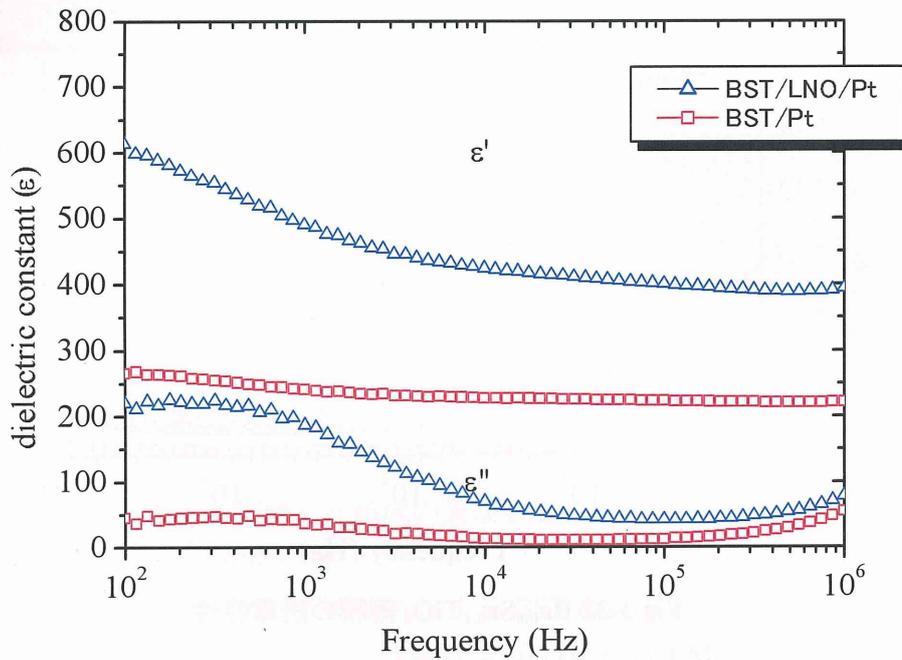


Fig.3-34 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の誘電特性

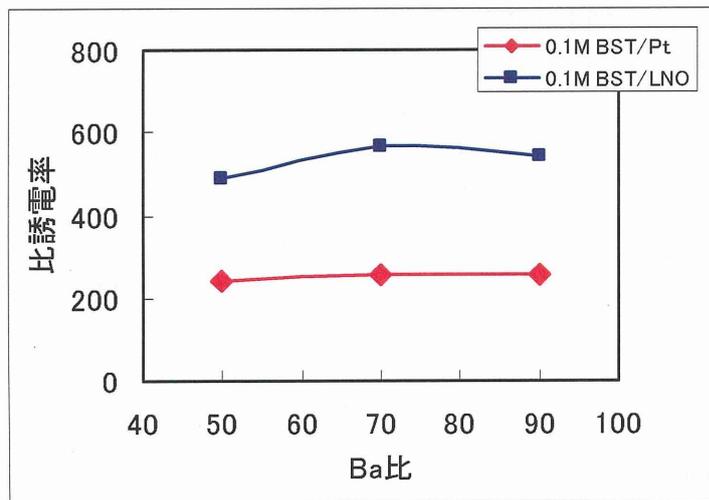


Fig.3-35 1kHz 時の誘電特性

3.2.3.3.2 P-E ヒステリシス測定

次にLNOシード層上に形成したBST薄膜の強誘電特性をFig3-36, 3-37, 3-38に示す。LNOシード層導入によって分極軸方向に配向させることが可能になり、Pt上では観測できなかった強誘電特性をBa/Sr=90/10と70/30において確認することができた。またBa/Sr=50/50は直線に近いP-Eヒステリシスループを示し、常誘電体であると推測され

る。

LNO 上に BST 薄膜を作製することで強誘電体特性を得られた。50/50 試料において、XRD 結果からわずかなひずみが観測された。当研究室の研究から、LNO 薄膜の上に形成した PZT 薄膜は、良好な強誘電特性が得られることが既知である。降温時に発生する残留応力に影響を与えるためと推測される。本検討の結果も、LNO 層の存在で、良好な強誘電性が得られた。やはり同様の効果が得られたものと推測する。LNO 層がシード層として寄与した効果も大きいと考える。

どの組成においてもヒステリシスループを観測した。LNO 膜により BST 膜を配向制御することで強誘電特性を向上させることに成功したが、膜厚が薄いためリークが認められた。Pt 上でもリークが認められたため、今後は高濃度前駆体溶液の調製など 1 層あたりの膜厚を厚くする改良が必要であると考えられる。

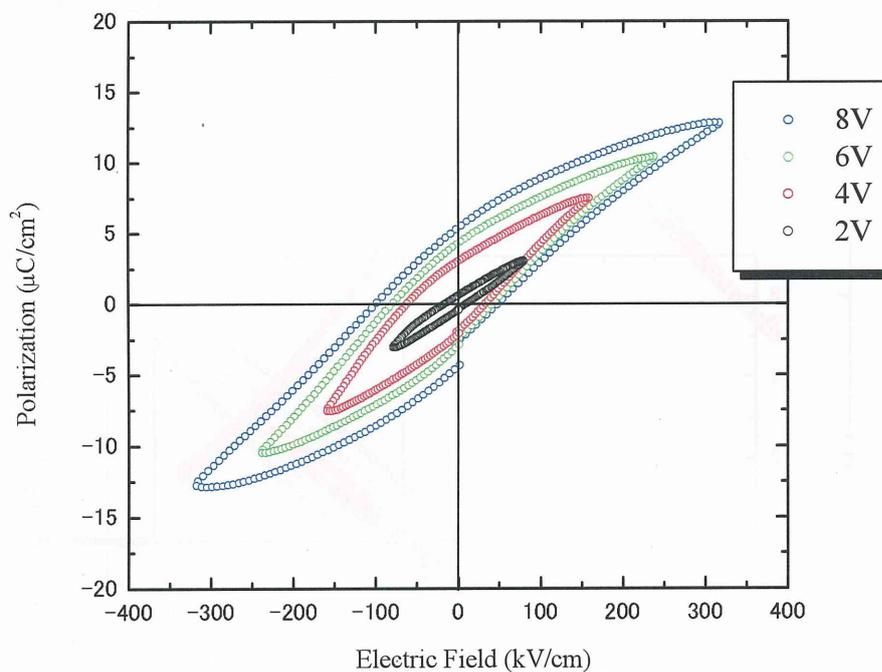


Fig.3-36 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

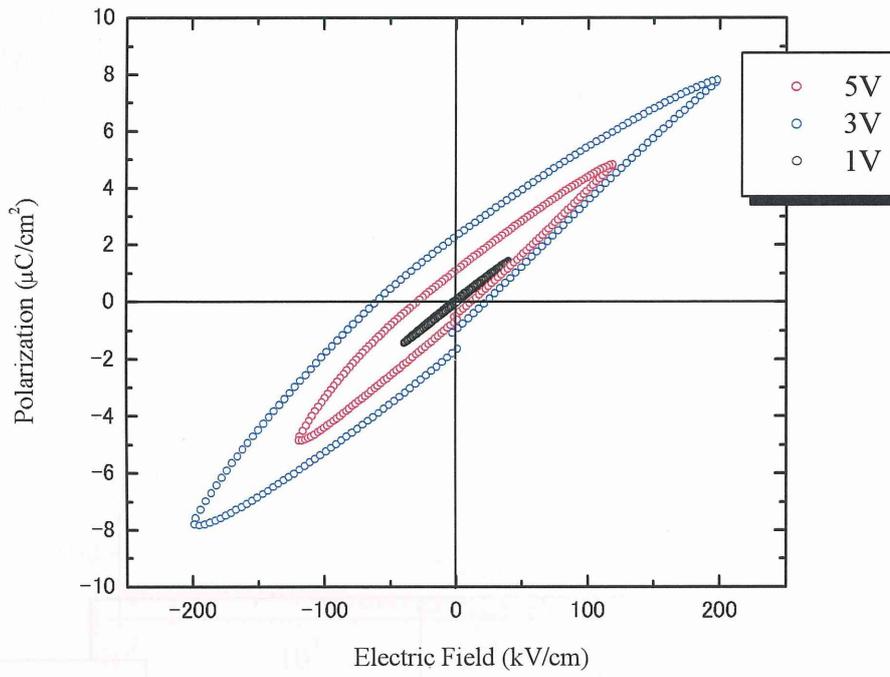


Fig.3-37 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

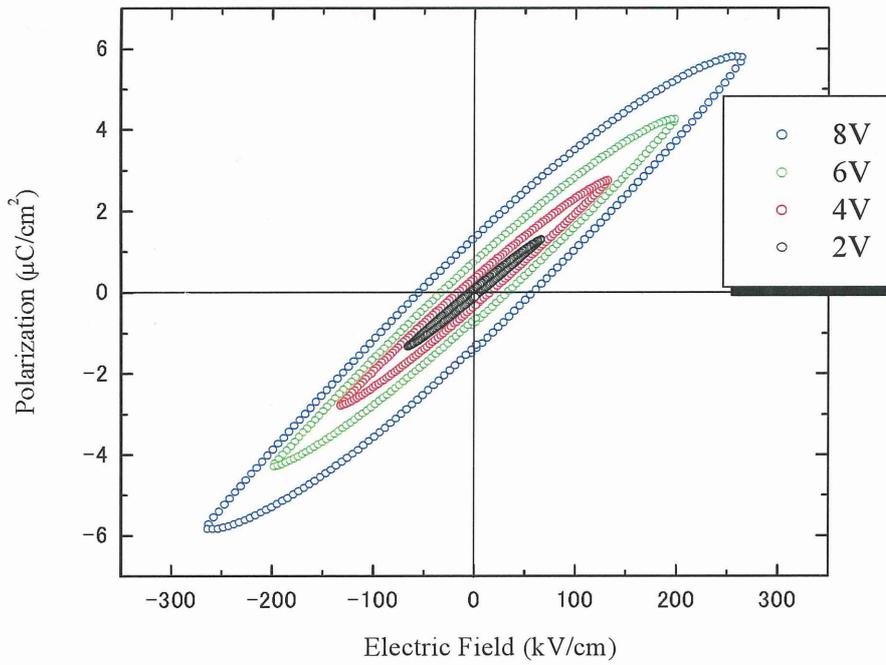


Fig.3-38 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

3.2.3.3 直流バイアス電圧の印加による誘電率測定

最後に Fig3-39, 3-40, 3-41 に LNO シード層上に形成した BST 薄膜の直流バイアス電圧の印加による誘電率測定の結果を示す。誘電率の一番高い値を ϵ_0 とすると、Ba/Sr=90/10, 70/30 は ϵ_0 が現れる電界値が異なりバタフライ型の曲線が得られる。50/50 は ϵ_0 が重なった曲線が得られた。この結果からも、Ba/Sr=90/10, 70/30 は強誘電体、50/50 は常誘電体であると同定できる。

最後に各試料のチューナブル特性の結果を示す。計算は誘電率の最大値を ϵ_0 、最小値を ϵ_E とし、(1) 式で行った。

$$\text{tunability} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_E}{\epsilon_0} \quad (1)$$

上記の式を用いて計算した結果、90/10 は 40.8 %、70/30 は 31.1 %、50/50 は 36.5 %であった。

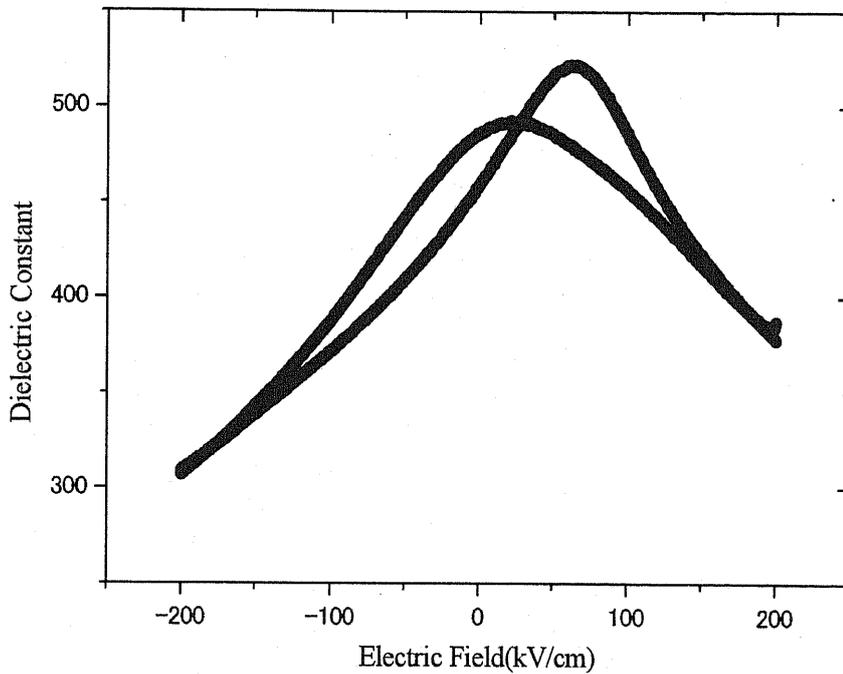


Fig.3-39 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の誘電率の電界依存性

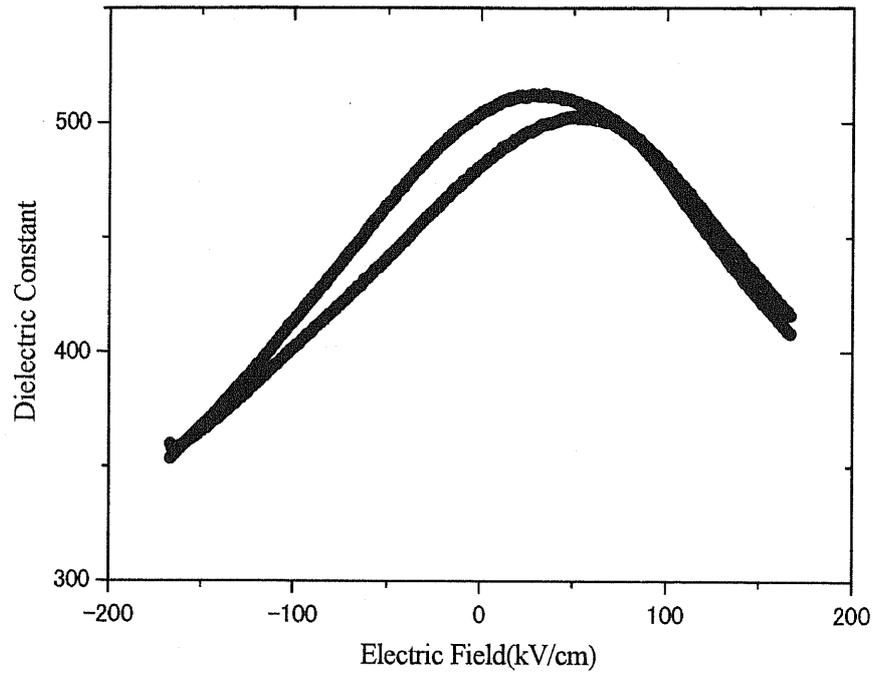


Fig.3-40 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電率の電界依存性

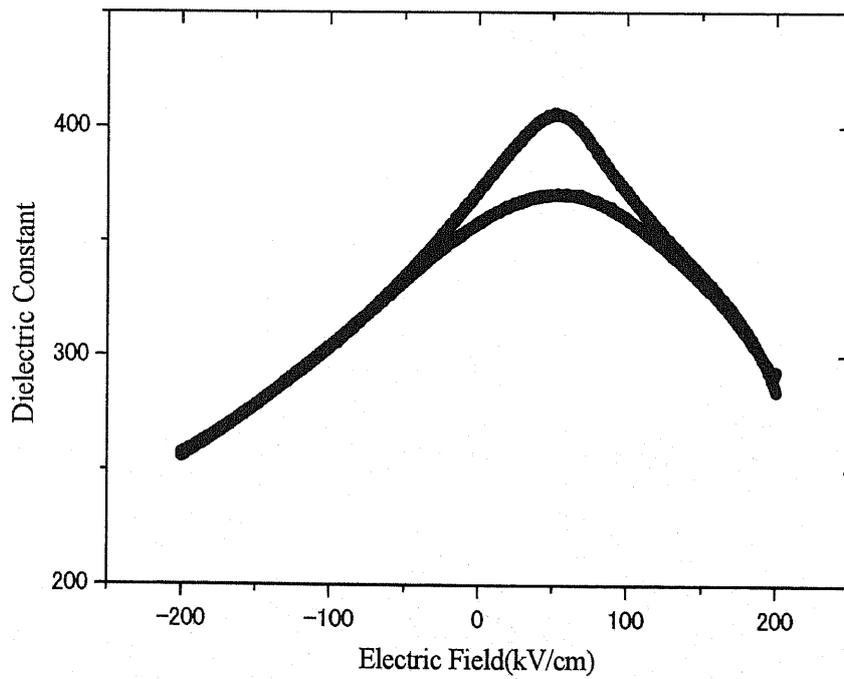


Fig.3-41 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電率の電界依存性

3.2.4 まとめ

本章では3.1で調製したBST前駆体溶液を用いて、Pt上ではなくLNOシード層(2層)上にBST薄膜を作製し配向制御を試みた。そして配向制御したBST薄膜の微構造観察や電気特性評価を行った。

- (1) LNO/Pt基板上に形成したBST薄膜のXRDパターンより、どの組成も(001)(100)優先配向が確認できた。LNO層による配向制御が可能である。
- (2) 微構造観察より、膜の表面にBSTと思われる粒子を確認した。また0.1M前駆体溶液を用いた場合、強誘電特性でリークが認められた。ポーラスな微構造のためと推測される。
- (3) LNOシード層上に作製したBST薄膜はPt上の薄膜と比較して、電気特性が向上した。またBa/Sr組成を変化させることで、特性が変化することを確認した。

3.3 高濃度BST前駆体溶液の調製と $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (X=0.9, 0.7, 0.5)薄膜の形成

3.3.1 はじめに

3.2章でLNOシード層を用いることでBST薄膜の配向制御は可能であることを確認した。しかしBST薄膜の1層あたりの膜厚が薄く、電気特性測定時にリークが生じた。BST薄膜の実用化のためには、1層あたりの膜厚を厚くし、高い誘電特性を示す膜とすることが不可欠である。従って、本章では0.3M前駆体溶液の調製を行い、1層あたりの膜厚の増加させることにより、電気特性の向上を目指した。配向制御ができるようにPt/Ti/SiO₂/Si基板上に作製したLNO薄膜上にBST薄膜を積層し、X線回折法により結晶相の同定、電気特性評価を行った。

3.3.2 実験方法

3.3.2.1 使用試薬、調製方法

LNO前駆体溶液の調製のため使用した試薬は、3.2章、Table 3-7と同じである。また調製方法はFig3-19と同じである。

3.3.2.2 LNO薄膜の形成

使用基板

基板は3.1章で用いたシリコンウエハーにチタン、白金をスパッタした基板((株)共同インターナショナル製)であるPt/TiSiO₂/Si基板を用いた。

LNO薄膜の製膜方法は3.2章、Fig.3-19に示したプロセスを使用した。

Fig3-42, 3-43にLNO薄膜、4層製膜したAFM像とXRDパターンを示す

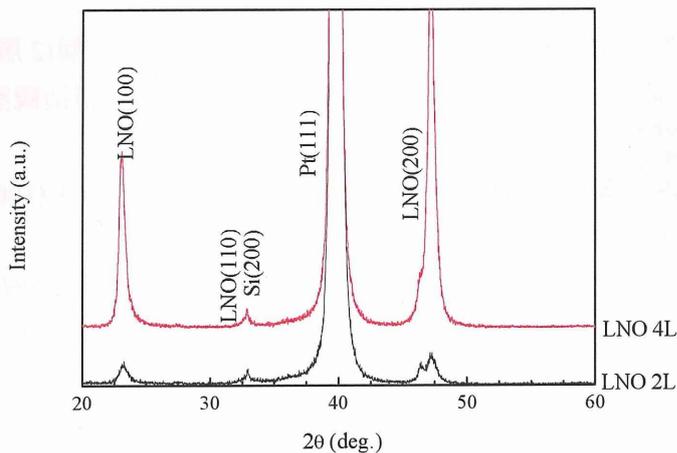


Fig.3-42 LNO 薄膜の XRD パターン

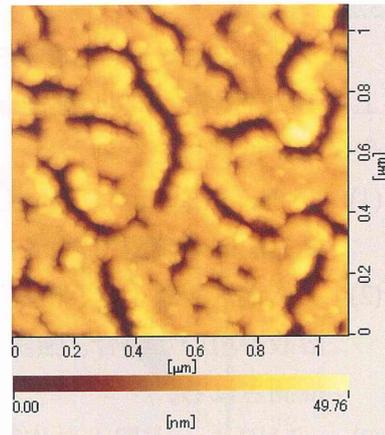


Fig.3-43 LNO 薄膜の AFM 像

Fig3-42 の XRD パターンから、LNO 4層の方が2層に比べピーク強度が大きい。また AFM の膜表面像より、ポーラスな微構造の形成を確認した。RMS は 8.077 nm であった。これは LNO2 層、RMS 3.366 nm と比較すると粗い表面となっている。

3.3.2.3 0.3M BST 前駆体溶液の調製

0.3M の BST 前駆体溶液の調製方法を Fig4-2 に示す。三角フラスコにエバポレーターで脱水処理した 2-メトキシエタノールを加え、さらに金属バリウムを加え、Ba 前駆体溶液とした。このとき金属 Ba は 2-メトキシエタノールとの反応熱で激しく反応してしまうため、反応活性を抑えるために Ice bath 中で調製を行った。

三角フラスコにエバポレーターで脱水処理した 2-メトキシエタノールを加え、さらに金属ストロンチウムを加え、Sr 前駆体溶液とした。

セパラブルフラスコにチタニウムテトライソプロポキシド、エバポレーター脱水処理した 2-メトキシエタノールを挿入し攪拌し、2 時間 125°C で還流した。このとき、酢酸 ($R_A = 2$) を加えた。環流後、常温で攪拌し、水を加えて ($R_W = 1$) Ti 前駆体溶液とした。

この 3 つの前駆体溶液を Ice bath 中で混合、攪拌し 0.3M BST 前駆体溶液(Ba/Sr 組成 : 90/10, 70/30, 50/50)を調製した。

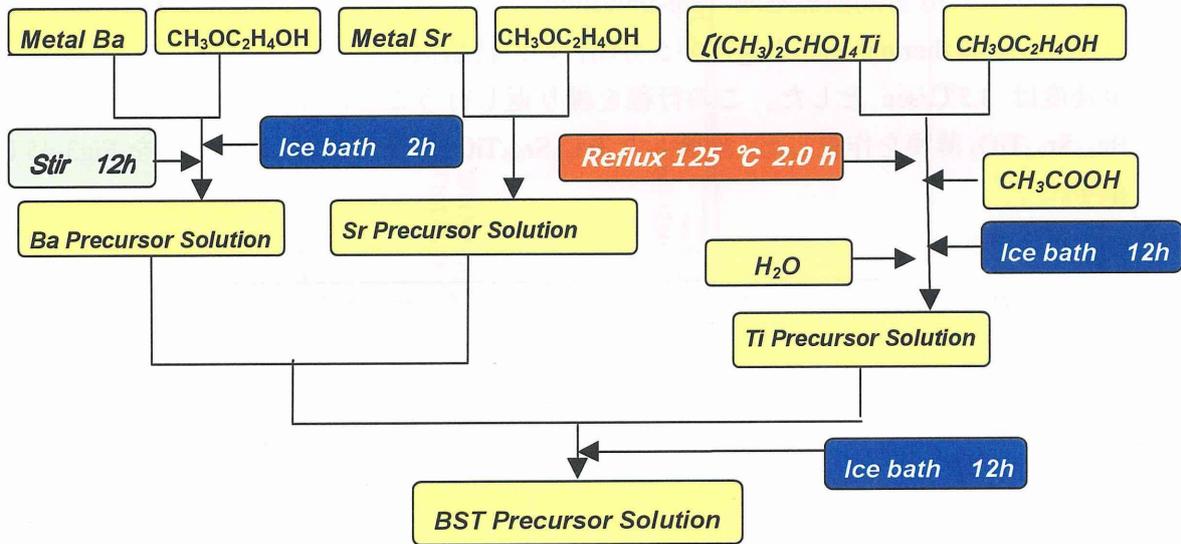


Fig.3-44 0.3M BST 前駆体溶液の調製

3.3.2.4 LNO 薄膜上への BST 薄膜の作製

3.3.2.2 で作製した LNO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板の上に、3.3.2.3 で調製した BST 前駆体溶液を用いて、BST 薄膜を作製した。BST 前駆体溶液を LNO/Pt 基板に回転数 2500 rpm、30 秒でスピコートした。150°C で 10 分乾燥させることで、膜中の余分な溶媒を蒸発・除去した。次に膜中に残存している有機物の除去および基板と膜との密着性を向上させるため 400°C で 10 分間前熱処理 (pre-annealing) を行った。さらに 700°C で急速加熱焼成 (RTA : rapid thermal annealing) を 5 分間行い、結晶化させた。このとき RTA 処理の昇温速度は 3.3°C/sec とした。この行程を繰り返すことにより LNO シード層上に Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜を作製した。作製した Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の XRD パターンを Fig3-45 に示す。

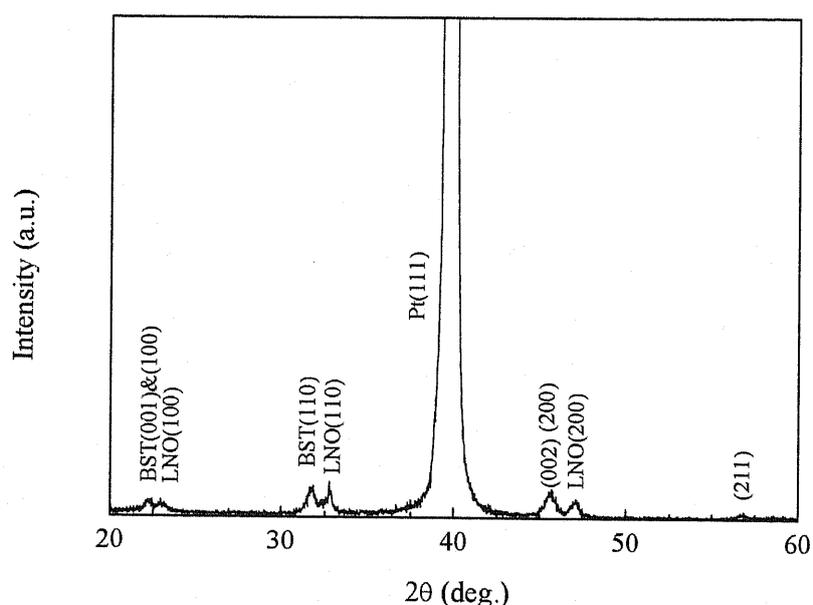


Fig.3-45 LNO(2層)上に製膜した Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の XRD パターン

XRD パターンから、LNO2 層の上に作製した Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜は配向していることが確認された。そこで LNO の膜厚を厚くすることで、配向制御ができるのではないかと考え、LNO シード層、4 層の上に再度 BST 薄膜の製膜を試みた。また焼成温度も変更し、RTA の温度を 750°C として BST 製膜を行った。

作製した BST 薄膜の XRD パターンを Fig.3-46, 3-47, 3-48 に示す。以下に示した XRD パターンは、Si 基板の上に LNO4 層製膜した LNO/Si 基板の場合である。

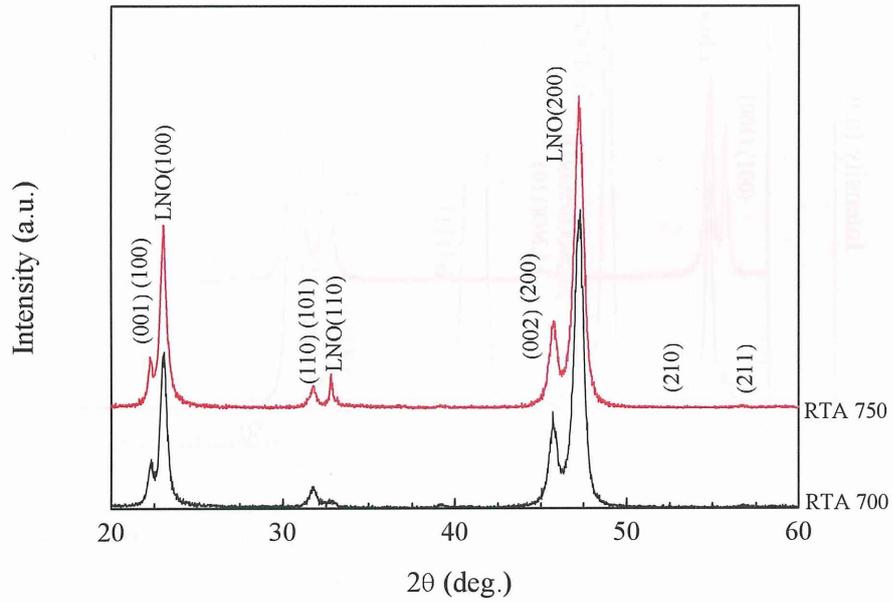


Fig.3-46 LNO(4層)上に製膜した $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

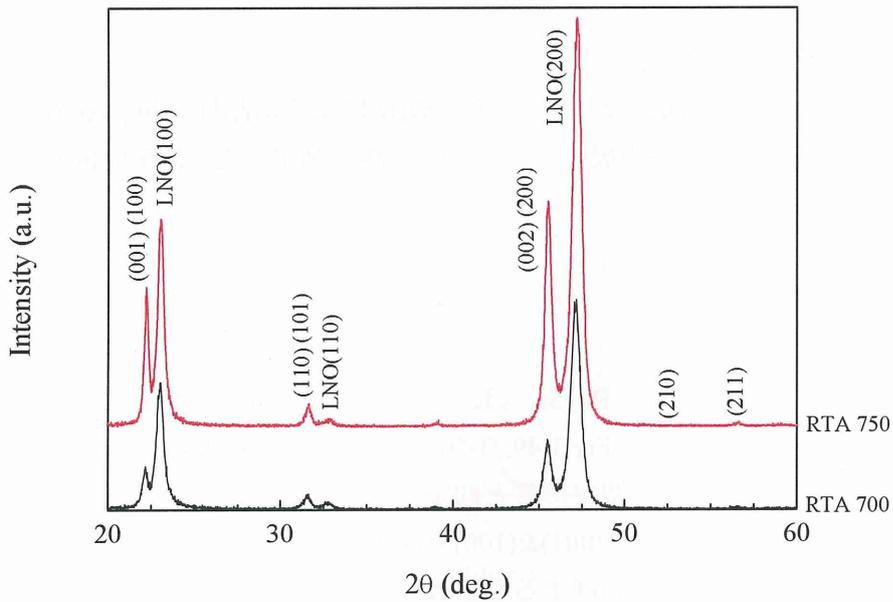


Fig.3-47 LNO(4層)上に製膜した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

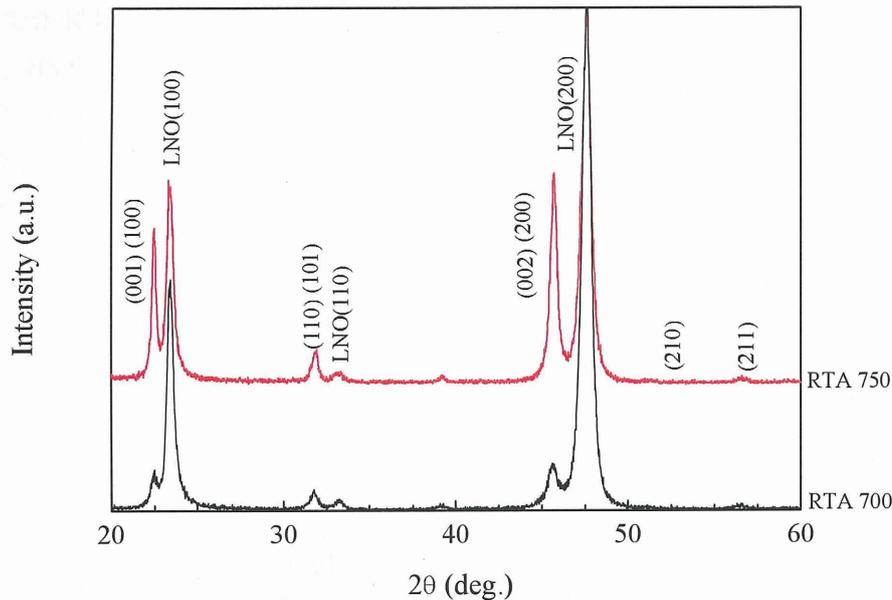


Fig.3-48 LNO(4層)上に製膜した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

上記の XRD パターンより、 $\text{Ba}/\text{Sr}=90/10$, $70/30$ は RTA750°C のとき (001)&(100) 配向が確認できた。したがって本研究では、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に LNO を 4 層製膜することとした。以降、LNO(4 層)/Pt 基板上に $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜 ($x=0.9, 0.7, 0.5$) を作製した。RTA 温度は 750°C とした。

3.3.2.5 キャラクターゼーション

以上のような行程で形成した BT 薄膜の XRD による結晶性解析、AFM による表面観察、SEM による微構造観察と膜厚測定、電気特性を測定した。各種解析・測定は、3.1.2.4 と同様に行った。

3.3.3 結果と考察

3.3.3.1 結晶相の同定

LNO/Pt 基板上に形成した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 薄膜 ($x=0.9, 0.7, 0.5$) の XRD パターンを、Fig.3-49, 3-50, 3-51 に示す。Fig.3-49, 3-50, 3-51 の XRD 結果から、LNO 上に作製した BST 薄膜はペロブスカイト型であると同定した。XRD パターンより 0.3M の BST 薄膜は LNO シード層を用いると (001)&(100) 方向の配向が確認できるが、(110) 方向の配向も確認でき、完全には配向制御することはできなかった。現段階では、完全な配向制御が可能な前駆体溶液の調製方法が、残念ながら確立できていない。

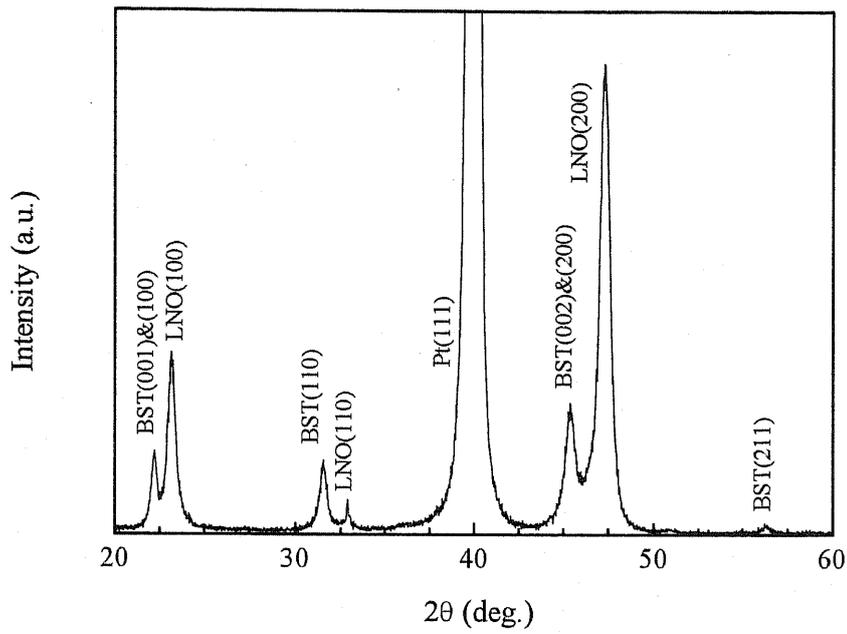


Fig.3-49 LNO 4 層上に作製した $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

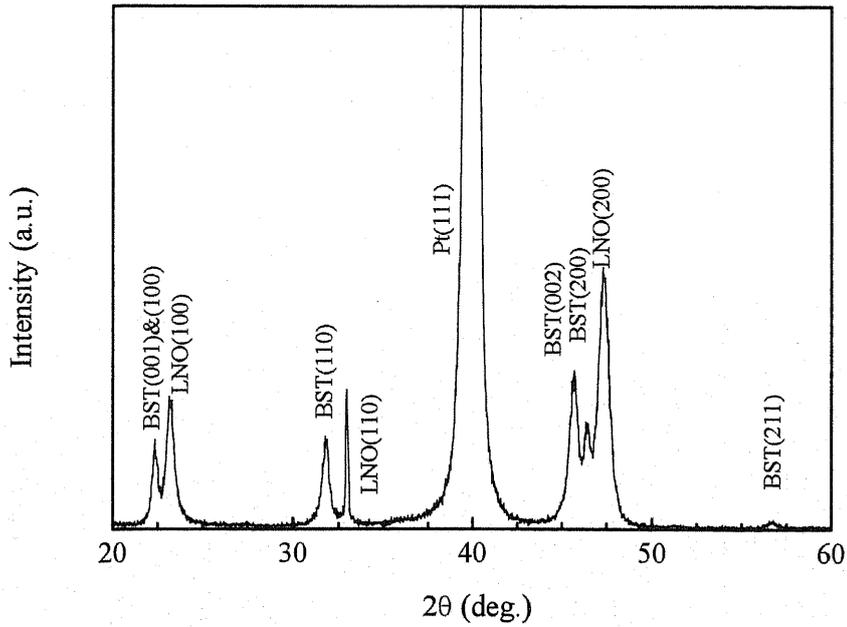


Fig.3-50 LNO 4 層上に作製した $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD パターン

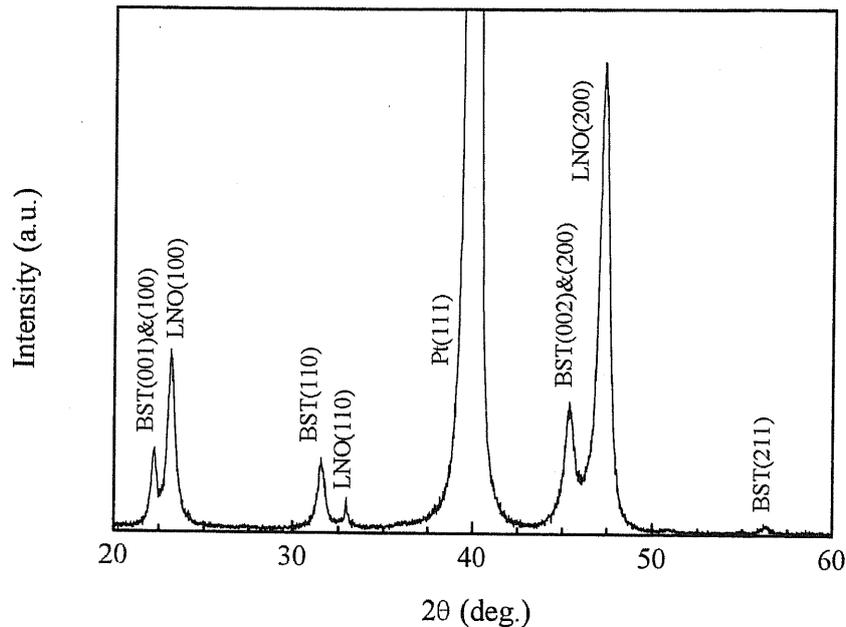


Fig.3-51 LNO 4層上に作製した $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜の XRD パターン

3.3.3.2 組成の異なる BST 薄膜の微構造が電気特性に及ぼす影響

Fig.3-52, 3-54, 3-46 に BST 薄膜の表面 AFM 像を示す。自乗平均粗さ(RMS 値)は Ba/Sr=90/10 は 3.169 nm、70/30 は 3.750 nm、50/50 は 5.276 nm であった。AFM 像より、LNO 膜上でも BST の粒子と考えられる組織が確認できた。また 0.1M BST 前駆体溶液試料の AFM 像と比較すると、0.3M 前駆体溶液試料の BST 粒子は 0.1M 前駆体試料の粒子よりわずかながら大きい。前駆体溶液の濃度を高くすることで、生成する BST 粒子の粒径が若干大きくなる傾向を示すものと考えられる。

次に Fig3-53, 3-55, 3-57 に組成の異なる(Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)BST 薄膜の断面 SEM 像を示す。これら SEM 像より、各組成の膜厚を測定した結果、Ba/Sr=90/10 は約 570 nm、70/30 は約 600 nm、50/50 は約 540 nm であった。今回の BST 薄膜は 8 層繰り返し製膜を行ったので、1 層あたりの膜厚は Ba/Sr=90/10 は 71 nm、70/30 は 75nm、50/50 は 68 nm となる。0.1M 前駆体溶液試料と比較して、膜厚は明らかに増加する。だが 0.1M 前駆体溶液の BST 薄膜と比較すると、前駆体溶液の粘性が増加し、その結果ポーラスな組織になった可能性もある。

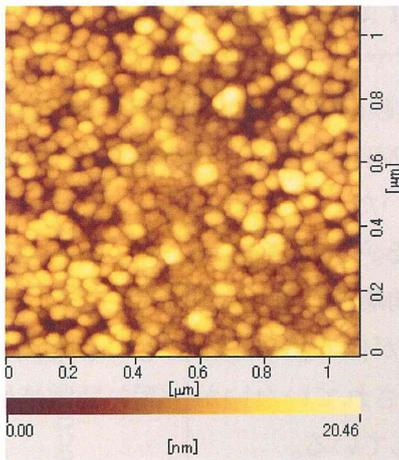


Fig.3-52 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の AFM 像

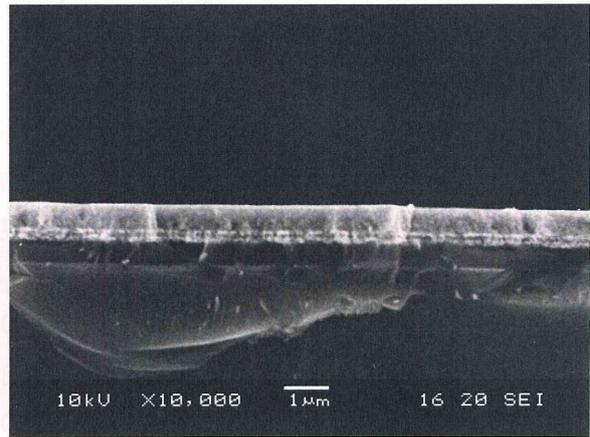


Fig.3-53 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の SEM 像

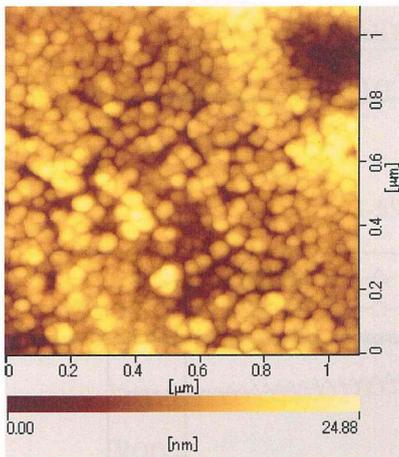


Fig.3-54 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の AFM 像

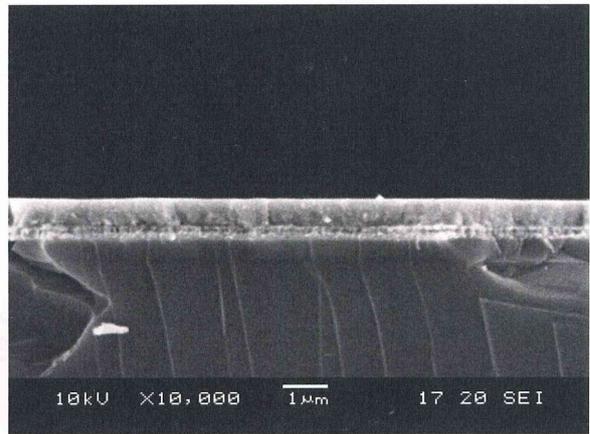


Fig.3-55 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の SEM 像

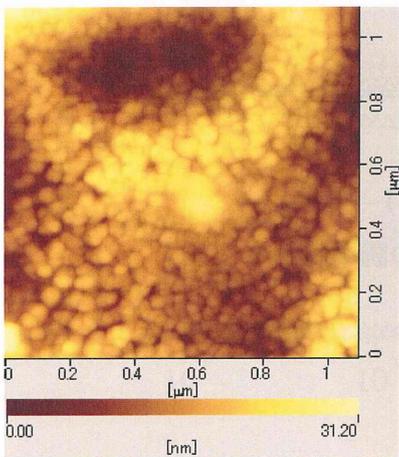


Fig.3-56 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の AFM 像

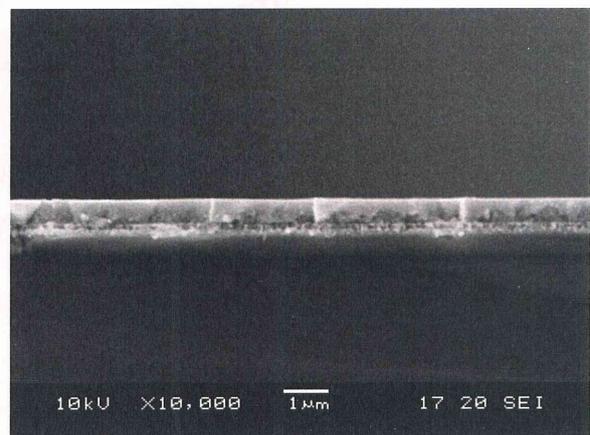


Fig.3-57 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の SEM 像

3.3.3.3 LNO シード層上に形成した組成の異なる BST 薄膜の電気特性評価

3.3.3.3.1 比誘電率の周波数依存性

Fig3-58, 3-59, 3-60 に LNO シード層を導入した BST 薄膜(Ba/Sr = 90/10, 70/30, 50/50)の誘電特性を示す。測定した周波数領域は 100 Hz から 1 MHz である。上部電極は Au 膜、面積は $9.753 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ 、また膜厚は先に求めた値を用いた。

どの組成も誘電分散は抑制することに成功している。また Fig.3-60, 61 から 0.3 M Ba/Sr=50/50 は反応性に乏しい Sr の増加によって、前駆体溶液の反応時間が短くなる。その結果、微構造になんらかの変化が起こり、誘電率が低い値になったものと推測される。一方 Ba/Sr=50/50 以外の組成では、配向制御は成されていないが、高い誘電特性を示す。これら組成では、誘電特性の高い膜が作製されている。

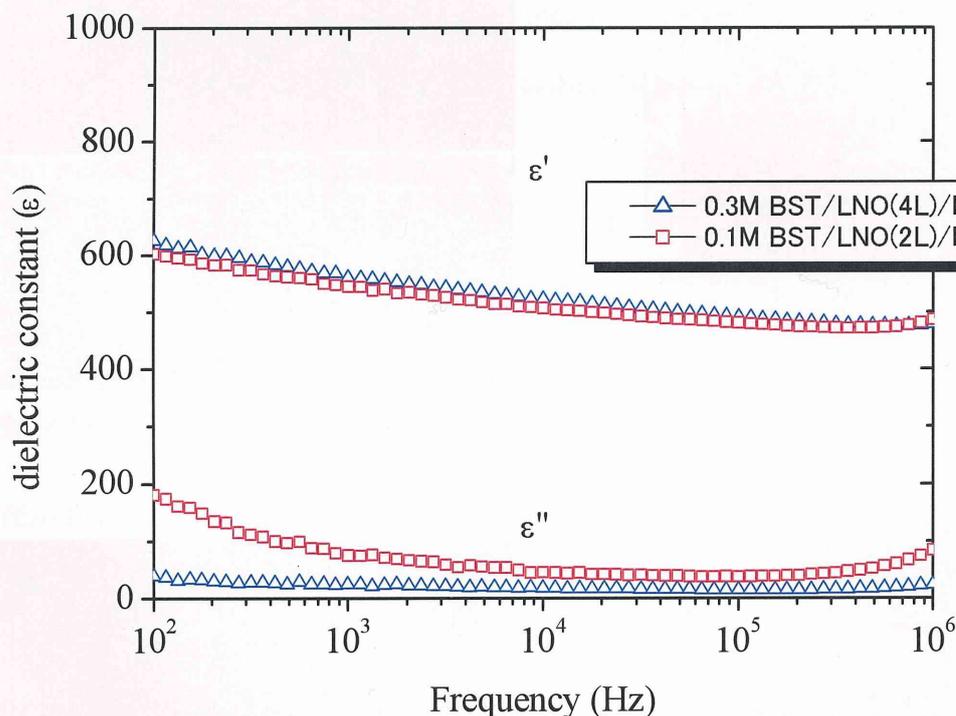


Fig.3-58 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 薄膜の誘電特性

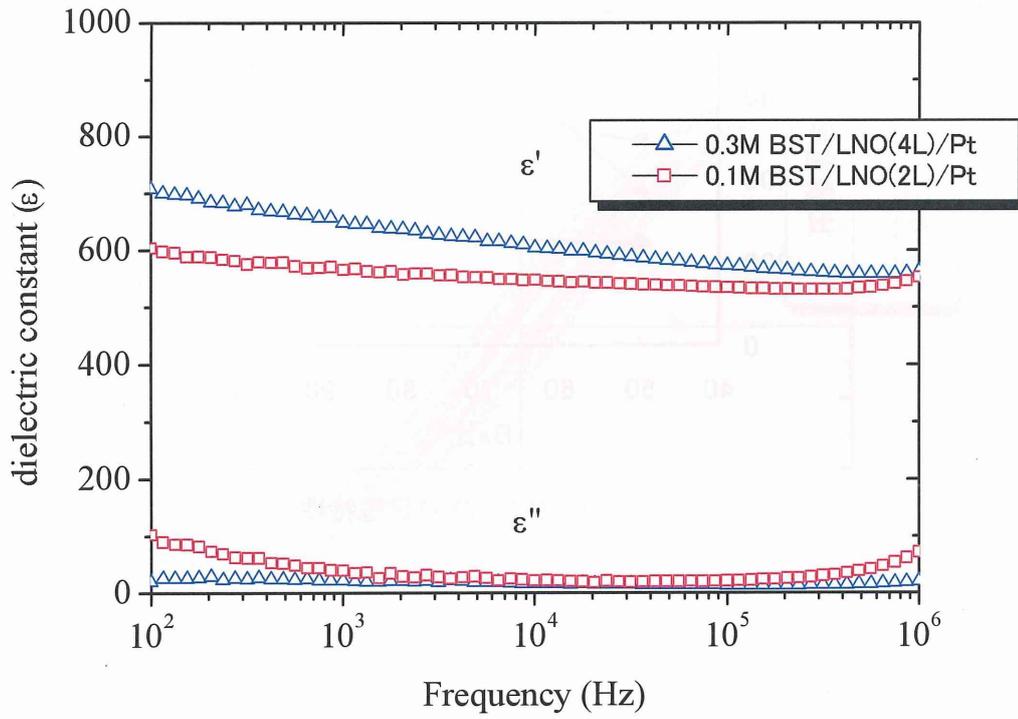


Fig.3-59 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電特性

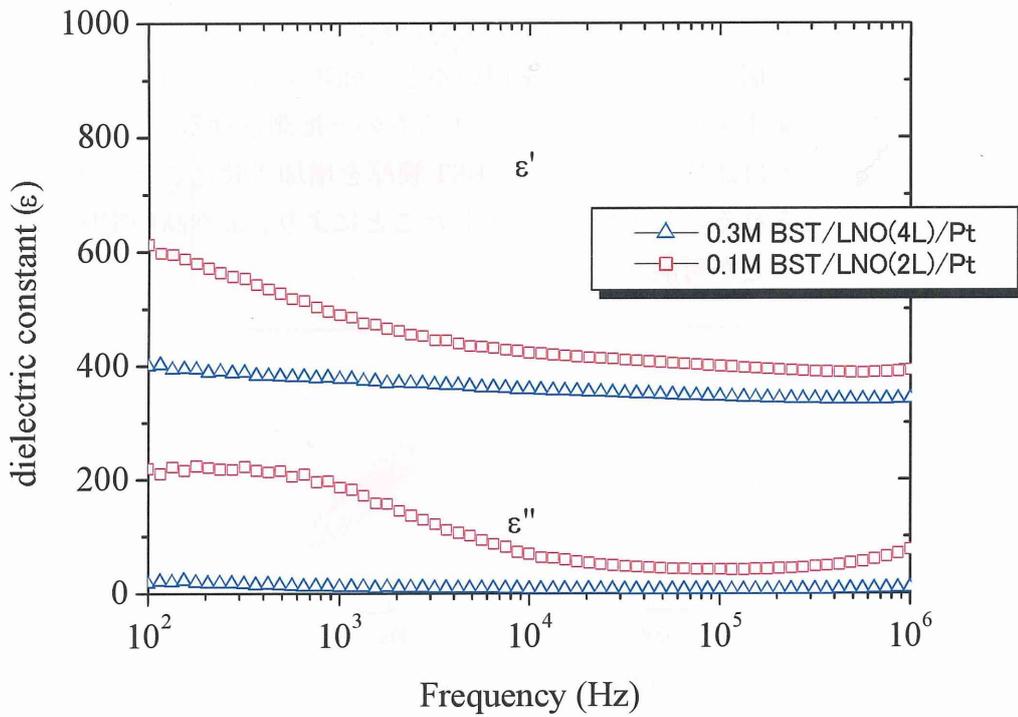


Fig.3-60 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電特性

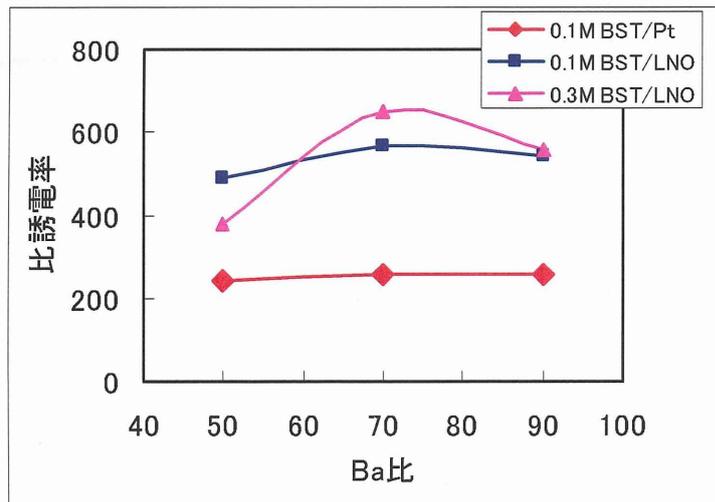


Fig.3-61 1kHz 時の誘電特性

3.3.3.3.2 P-E ヒステリシス測定

LNO シード層上に形成した BST 薄膜の強誘電特性を、Fig.3-62, 3-63, 3-64 に示す。作製した BST 薄膜は全ての組成で、P-E ヒステリシスループ、すなわち強誘電特性を示す。本来組成 Ba/Sr=50/50 は強誘電特性を示さない組成である。強誘電特性を示すことが可能となったのは LNO 薄膜からの圧縮応力が印加されたためと推測される。3.2 章でも述べたが、当研究室において CSD 法で作製した LNO 薄膜の上に、PZT 薄膜を作製すると、PZT 薄膜のバッファー層として LNO 層を用いると、強誘電特性が向上する結果が得られている。降温時に発生する残留応力が関係するものと推測される。

全ての組成でリークは認められなかった。BST 膜厚を増加させたことでリークの発生が抑制されたと考えられる。また膜厚が増加したことにより、より高い電圧を印加して電気特性を測定することが可能となった。

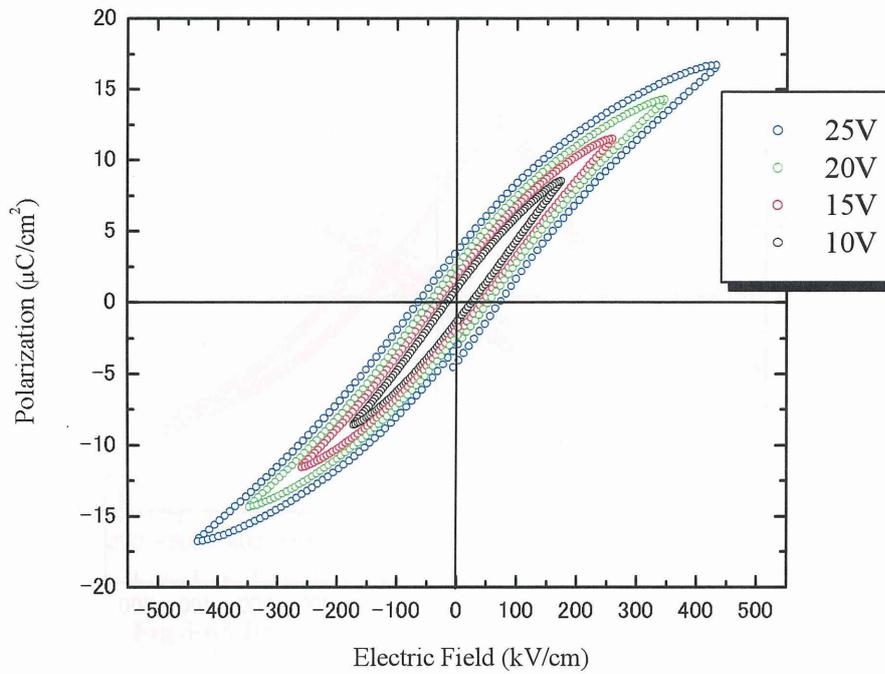


Fig.3-62 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

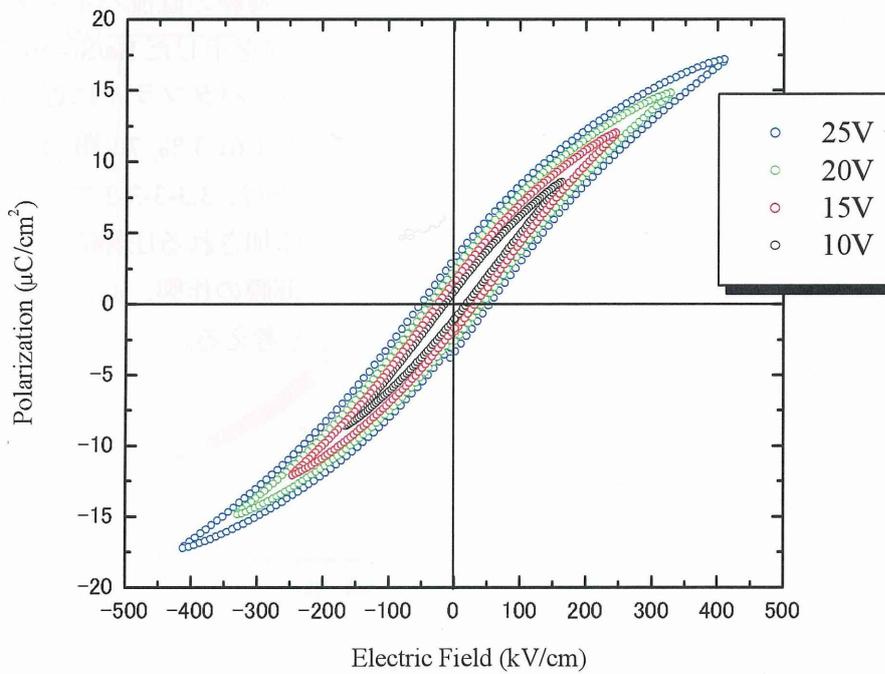


Fig.3-63 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

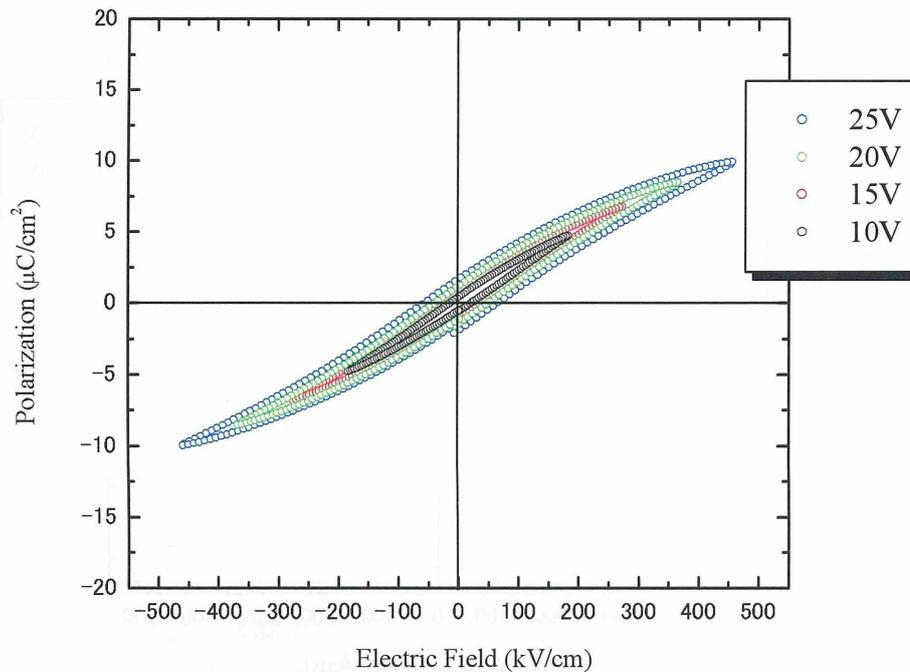


Fig.3-64 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の P-E ヒステリシスループ

3.3.3.3.3 直流バイアス電圧の印加による誘電率測定

Fig3-65, 3-66, 3-67 に LNO シード層上に形成した BST 薄膜の直流バイアス電圧の印加による誘電率測定の結果を示す。3.2 章では常誘電体特性を示した Ba/Sr=50/50 の組成でも最大値 ϵ_0 の値が異なった。検討を行った全ての組成でバタフライに近い形状が得られた。チューナブル特性を計算した結果、Ba/Sr=90/10 は 61.3 %, 70/30 は 61.5 %, 50/50 は 52.0 % となった。バタフライ型の曲線が得られたことは、3.3-3-3-2 で全ての組成で強誘電特性を示す結果と一致する。今後、LNO 層から印加される圧縮応力を解明し、より有効に用いることで、強誘電体特性が優れた BST 薄膜の作製、高誘電率、電界チューナブル特性が優れた BST 薄膜の作製が可能になると考える。

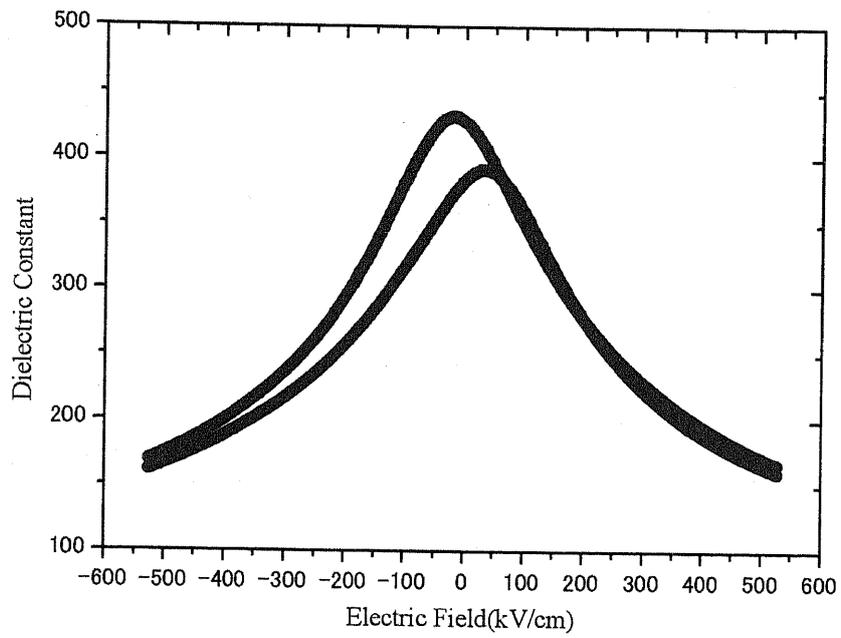


Fig.3-65 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電率の電界依存性

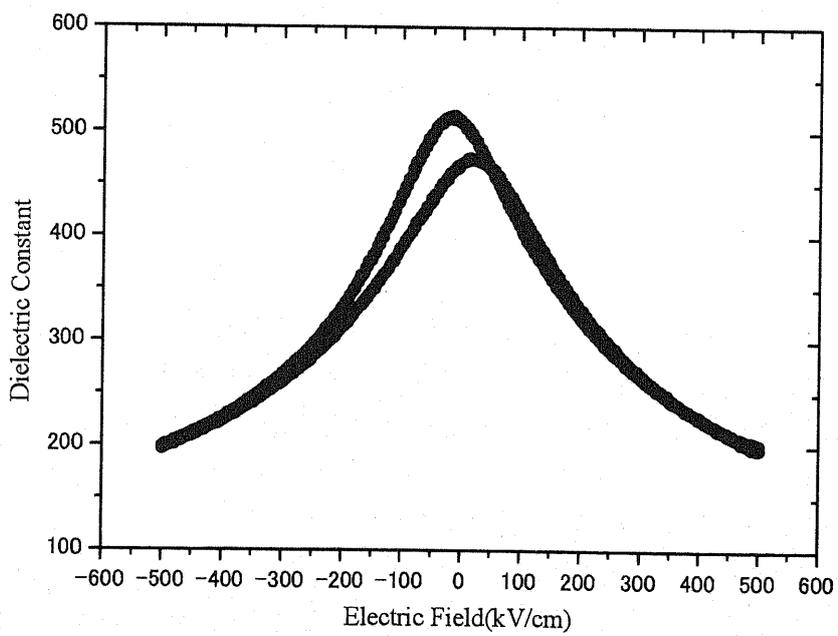


Fig.3-66 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電率の電界依存性

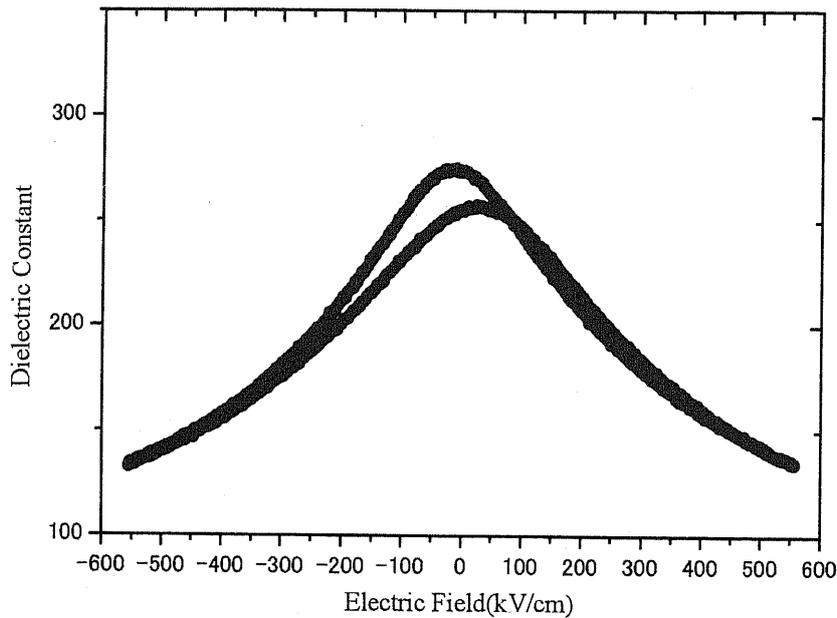


Fig.3-67 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜の誘電率の電界依存性

3.3.4 まとめ

本章では 0.3MBST 前駆体溶液の調製を試み、調製に成功した高濃度前駆体溶液を用いて BST 薄膜の作製を行った。製膜には、配向制御の可能な LNO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を用いた。LNO 層は、配向制御の信頼性がより高いと思われる 4 層で製膜することとした。各組成の BST 薄膜の電気特性評価も行った。

- (1) LNO/Pt 基板上に形成した BST 薄膜では、LNO シード層、4 層上に作製しても、BST 薄膜は配向制御できなかった。
- (2) 微構造観察より、0.1 M の前駆体溶液と比較し、0.3 M の前駆体溶液を用いた BST 薄膜の成膜 1 層あたりの膜厚は、あきらかに増加した。
- (3) 1 kHz の誘電特性評価において、LNO 層による配向制御には成功しなかったが、0.3M 前駆体溶液から作製した BST 薄膜は高い誘電体特性を示した。
- (4) 検討を行った全ての組成で強誘電特性が観察された。これは LNO 層が関係する残留応力の効果が影響していると推測される。

3.4 BST 逆オパール型フォトニック結晶のチューナビリティの見積もり

3.4.1 BST を用いた逆オパール型フォトニック結晶の提案

BST 前駆体溶液を高濃度に作製することに成功し、その結果最大 61.5%の tunability

を得ることが出来た。

我々が提案するのは、誘電体を用いることで、応答性が早くかつデバイス化が可能な単純な構造を有するチューナブル・フォトニック結晶である。我々の考える作製方法を、Fig.3-68 に示す。

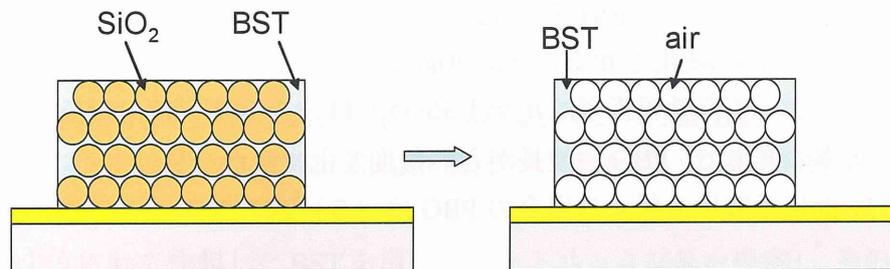


Fig. 3-68 チューナブル・フォトニック結晶の作製方法

まず SiO₂ ナノ粒子で最密充填構造体を作製する。この構造体には、連続した規則構造の空隙が存在する。この規則空隙に BST 前駆体溶液をインフィルトレーションし、熱処理により結晶化する。さらに溶解処理により SiO₂ 構造体を除去することにより、逆オパール型フォトニック結晶を作製する。

このように作製した BST 逆オパール型フォトニック結晶が、どの程度のチューナビリティを有するか概算した。

3.4.2 屈折率の定義

Maxwell の方程式から屈折率は以下の式で求められる。

$$n = \left[\frac{\varepsilon\mu + (i\mu g/\omega)}{\varepsilon_0\mu_0} \right]^{1/2} \quad (2)$$

ε : 誘電率、 μ : 透磁率、 g : 伝導率

誘電体では導電率はほぼ 0 であり、 $\mu \approx \mu_0$ であることから、屈折率は以下のようになる。

$$n \approx \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} \quad (3)$$

(3) 式は可視光領域でイオンの電気分極率を評価することに使われ、Clausius-Mosotti の式と呼ばれる。

3.4.3 tunability の概算

3.4.3.1 BST/air フォトニック結晶の tunability

複合体の屈折率は以下の式で規定される。

$$\sum_{i=0}^N v_i \frac{n_i^2 - n_e^2}{n_i^2 + (z/2 - 1)n_e^2} = 0 \quad (4)$$

v_i : 物質*i*の体積率、 n_i : 物質*i*の屈折率、 n_e : 有効屈折率、 z : 最隣接粒子数
最密充填構造では、 $Z=12$ となる。

我々が調製法を確立した BST 膜の tunability を 61.5%と仮定する。BST の屈折率は 2.3 であり、これを 61.5%変化させることが可能であるとすれば、屈折率は $n_{BST} = 2.3 \rightarrow 1.4$ に変化する。よって有効屈折率は $n_e = 1.36 \rightarrow 1.11$ まで制御可能となる。

この屈折率の変化で、PBG の波長がどの程度変化するかを見積もる。Bragg の反射条件から(111)面に垂直に入射する場合の PBG は (5) 式となる。

$$\lambda = 2d_{(111)} \quad (5)$$

よって PBG は $\lambda = 666nm \rightarrow 544nm$ まで変化することとなる。この値は、十分に光スイッチや光変調器に使える値である。

3.4.3.2 BST tunability が 20%の場合の BST/air フォトニック結晶の tunability

大阪大の川内等が、PLD 法で作製した BST 膜の 1THz 測定において、 $\text{Re}(\epsilon) \approx 70$ および $20kV/cm^2$ 付加により ϵ が 20%低下する報告^[39]がなされている。前章では実験で得られた誘電率から求めた tunability の値を用いた。ついで tunability が 20%であった場合の、BST/air 逆オパール型フォトニック結晶の tunability を概算する。

BST の屈折率は 2.3 であり、これを 20%変化させることが可能であるとすれば、屈折率は $n_{BST} = 2.3 \rightarrow 2.1$ に変化する。よって有効屈折率は $n_e = 1.36 \rightarrow 1.30$ まで制御可能となる。よって PBG は $\lambda = 666nm \rightarrow 636nm$ まで変化することとなる。

3.4.3.3 BST/SiO₂ フォトニック結晶の tunability

SiO₂ 最密充填構造を鋳型とし、逆オパール型フォトニック結晶を作製するには、SiO₂ を HF 等で溶解除去する手法が知られる。しかし HF を用いれば、BST 薄膜も (たとえ前駆体溶液乾燥体であっても) 溶解してしまう。そこで SiO₂ 構造体を残存させた場合の tunability を概算する。tunability は 20%と仮定する。

BST の屈折率は 2.3 であり、これを 20%変化させることが可能であるとすれば、屈折率は $n_{BST} = 2.3 \rightarrow 2.1$ に変化する。SiO₂ 構造体を残存させることで、有効屈折率は $n_e = 1.66 \rightarrow 1.61$ まで制御可能となる。よって PBG は $\lambda = 813nm \rightarrow 788nm$ まで変化することとなる。SiO₂ を残存させることで、PBG の波長域が変化し、かつ波長差も前章とさほど変わらない。SiO₂ 相の溶解は今のところ良い手段がない。SiO₂ を残存させたまままで使用する選択も、波長帯によっては十分考えられよう。

3.5 小括

チューナブル・フォトニック結晶に高い tunability を付与するためには、使用する BST 膜が高い結晶性を有する必要がある。しかしながら CSD 法ではまだ高い tunability の報告はほとんど無い。本研究では CSD 法を用いて $B_xS_{1-x}TiO_3$ 薄膜($X=0.9, 0.7, 0.5$)を作製することを第一の目的とした。調製した 0.1M BST 前駆体溶液は、基板に Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を用いて、Pt 上、または LNO(2 層)シード層(LNO/Pt/TiO₂/SiO₂/Si)を用いて配向制御した BST 薄膜を作製し、電気特性の比較を行った。

次いで粒径を増加させ、より高い結晶性を得るために、0.3M BST 前駆体溶液の調製を行った。今回 0.3M の BST 薄膜は LNO(4 層)シード層を用いて配向制御を試み、そして電気特性評価を行った。

更にこのようにして作製した BST を用いたフォトニック結晶を提案し、その tunability を見積もった。

本章ではこれまで述べてきた研究結果を総括し、最後に今後の課題について述べる。

3.5.1 BST 薄膜の作製

今回作製した 0.1M BST 薄膜の XRD 結果から、Pt 上に作製した BST 薄膜と LNO シード層上に作製した BST 薄膜は、どの組成においてもペロブスカイト型のチタン酸バリウムストロンチウムが作製されたと同定できた。また LNO シード層を用いることで (001)(100)優先配向させることが可能であり、LNO 層の導入による配向制御が可能であることを示した。

より結晶性の向上が期待される 0.3M BST 薄膜は、XRD 結果から、チタン酸バリウムストロンチウムが形成されていると同定された。LNO シード層を導入することにより、BST 膜の(001)(100)配向が確認できたが、同時に(110)配向も認められ、完全な配向制御には成功しなかった。

3.5.2 BST 薄膜の微構造

Pt 上と LNO シード層上に作製した 0.1M BST 薄膜の微構造観察を行った。作成した BST 薄膜の AFM 観察より、表面に BST と推測される粒子が観察された。また表面はポーラスな微構造を示した。これは基板や LNO シード層の間隙領域に Ba, Sr 成分が溶出したものと推測される。断面 SEM 像より、BST 薄膜の膜厚は Pt 上と LNO 上で同一であった。今回 15 層製膜したが、1 層あたりの膜厚は Ba/Sr=90/10, 70/30 は 17 nm、50/50 は 20 nm であった。この値は BST の臨界半径よりも低い値である。

0.3 M の BST 薄膜の微構造観察より、AFM 観察において、0.1M 前駆体溶液試料と同様に BST と推測される粒子組織が表面で観察された。また、限られた領域ではあるが 0.1 M 前駆体溶液試料の粒子よりも粒径の大きな粒子も観察された。断面 SEM 像から、1 層あたりの膜厚を 0.1 M 前駆体溶液試料の膜厚より厚膜化することに成功した。1 層

あたりの膜厚は、Ba/Sr=90/10は71 nm、70/30は75 nm、50/50は68 nmであった。この値はBSTの臨界半径よりも十分に高い値である。膜厚の増加は作製したBST薄膜がポーラスであったことが影響した可能性も考えられる。

3.5.3 BST薄膜の電気特性評価

3.5.3.1 0.1 M 前駆体溶液を用いて作製したBST薄膜の電気特性評価

0.1 M 前駆体溶液を用いてPt上に作製したBST薄膜とLNO(2層)シード層を導入して配向制御を行ったBST薄膜の電気特性評価を行った。Pt上に作製したBST薄膜と比べLNO層上に作製したBST薄膜は高い誘電特性を示した。またLNOシード層を用いた場合、組成Ba/Sr=90/10、70/30においてP-Eヒステリシスループ、直流バイアス電圧の印加による誘電率測定において、バタフライ型の強誘電体特性が得られた。組成Ba/Sr=50/50試料では、P-Eヒステリシスループがわずかにひずんでいるものの、常誘電体の特性を示した。

LNOシード層を導入することで、良好な電気特性が得られ、誘電特性の向上も確認された。LNOシード層が、どのようにBST薄膜に作用しているのかを解明することで、さらなる電気特性の向上が可能になると考える。

3.5.3.2 0.3 M 前駆体溶液を用いて作製したBST薄膜の電気特性評価

0.3 M 前駆体溶液を用いて、LNO(4層)シード層上に作製したBST薄膜の電気特性評価を行った。誘電特性はBa/Sr=50/50では低い値を示したが、他の組成は配向制御が成功していないにもかかわらず高い誘電特性を示した。配向制御が出来ていなくとも、BST膜は高い誘電特性を示す。P-Eヒステリシスループおよび直流バイアス電圧の印加による誘電率測定において、全ての組成で強誘電特性が得られた。LNO層の存在が電気特性の向上に明らかに寄与している。LNO層の膜厚を増大させることで、よりひずんだP-Eヒステリシスループが得られ、さらに直流バイアス電圧の印加による誘電率測定においてもバタフライ型に類似した曲線が得られた。

LNO層がBSTに及ぼす影響を解明することで、さらにBST薄膜の特性を向上させることが可能になると考える。

3.5.4 BSTによる逆オパール型フォトニック結晶のtunabilityの見積もり

調整法を確立したBST薄膜で得られたBSTを用いて、BST/airの逆オパール型フォトニック結晶を作製した場合、どの程度のPBGの変化が得られるかを概算した。実験で得られた最高値61.5%を適用した場合、BSTの屈折率を $n_{BST} = 2.3 \rightarrow 1.4$ 、逆オパール型フォトニック結晶の有効屈折率を $n_e = 1.36 \rightarrow 1.11$ まで制御することが可能である。それによりPBGが現れる波長を $\lambda = 666\text{nm} \rightarrow 544\text{nm}$ まで制御することが可能となる。この値は光スイッチや光変調器に十分応用可能な値である。

第4章 チューナブル・フォトニック結晶作製の試み

4.1 チューナブル・フォトニック結晶の作製指針

第1章で述べたように、我々は(1)応答性の早さ、(2)デバイス化が可能な単純な構造、を達成できることから、強誘電体 BST による逆オパール型フォトニック結晶の作製を目指している。このフォトニック結晶が実現できれば、第1章で述べたフォトニック結晶の応用先が、さらに多様化、高度化するとともに、新規な光スイッチ、光変調器など様々な新しいデバイス応用へ展開が可能となるであろう。シリカ粒子および BST 薄膜は共に CSD 法で作製しており、チューナブル・フォトニック結晶の作製をすべて CSD 法で行うことが出来、経済性にも優れることが期待される。

我々の研究室には、代表的な強誘電体である PZT を CSD 法で作製する技術の長年の蓄積がある^[19]。そこで BST による逆オパール型フォトニック結晶の作製に先立ち、PZT を CSD 法による強誘電体作製の代表例として選択し、電界によるチューナビリティを有する3次元フォトニック結晶を作製する場合に、どのような技術的な問題が存在するかを明らかにするための基礎検討を行った。同様に CSD 法による合成で技術的蓄積のある VO₂ を用いて、VO₂ を用いてサーモクロミック特性を有する3次元フォトニック結晶の作製を試みた。これらの検討で得られた知見を元に、BST による逆オパール型フォトニック結晶の作製を試みた。

4.2 PZT との複合化検討

4.2.1 Pb(Zr,Ti)O₃ とは

電子材料への応用が期待されるセラミックス材料の一つであるチタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr,Ti)O₃ (以下、PZT) はペロブスカイト型構造を有する代表的な強誘電体材料であり、誘電性、圧電性、焦電性を併せ持った優れた多機能材料である。すでにこの薄膜の焦電特性を応用したマイクロ焦電型赤外線センサーは、エアコンの温度センサーや耳式体温計などに応用され実用化されている。また、圧電特性を応用した例としてマイクロアクチュエータがあり、変位精度が高く、高効率で応答性が早いことから古くからさまざまな分野で使用されてきた。さらに PZT は高い電気光学効果を持つため、電界を印加すれば屈折率が変化する。これをシリカによるフォトニック結晶の間隙に導入できれば、電界により PBG が制御できるチューナブル・フォトニック結晶の作製が可能となると考えた。

PZT 作製法は CSD 法を用いる。先にも述べたように、化学溶液から微粒子や薄膜を形成する方法を化学溶液析出法 Chemical Solution Deposition (以下 CSD 法と略す) と呼ぶ。この呼称は化学気相法 Chemical Vapor Deposition (以下 CVD 法と略す)、物理的蒸着法 Physical Vapor Deposition (以下 PVD 法と略す) などの一般的な方法と同様に化学溶液から析出する方法を統一しようという経緯から生まれた。CSD 法とは無機材料の

湿式合成法の一つであり、その特徴は出発物質の分子設計、溶液からの無機材料合成の各過程の精密なコントロールなどによって目的材料を合成するところにある。CSD 法により前駆体溶液を作製し、これをこれまで検討してきたシリカ単分散粒子の最密充填構造と組み合わせること（粒子を前駆体溶液に分散させる、粒子間にインフィルトレーションさせる、etc…）により、強誘電体とフォトニック結晶の複合化を試みた。

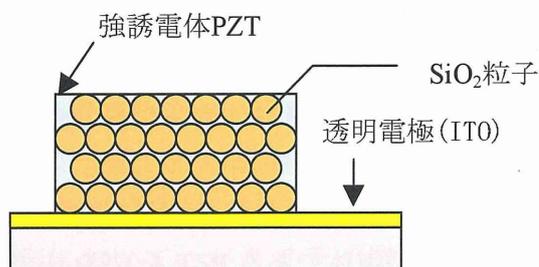


Fig.4-1 強誘電体 PZT との複合化

4.2.2 PZT 前駆体調の製法

ジルコニアとチタンのアルコキシドは非常に加水分解されやすいため、窒素雰囲気下で調製した。本研究では全金属陽イオンの濃度で 0.3M の前駆体ゾルを調製した。PZT は前駆体段階で Pb 成分、Zr 成分、Ti 成分の組成相対比が 130:53:47 となるように調製した。

使用試薬した試薬は以下である。

酢酸鉛 (II) 三水和物 ($\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

ナカライテスク(株) 試薬特級 純度 99.5%

チタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)

関東化学(株) 純度 97%

ジルコニウム (IV) ノルマルプロポキシド ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)

キシダ化学(株) 純度 70% (1-プロパノール)

アセチルアセトン ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)

関東化学(株) 特級 純度 99.5%

エタノール (EtOH)

関東化学(株) 試薬特級 99.7%

高純度アンモニア (NH_3)

昭和電工(株) 純度 99.999wt%

酢酸鉛三水和物をセパラブルフラスコにとり、水和水を除去するため 150°C で 2 時間以上乾燥させた。次に、グローブボックス中でビーカーにチタニウムイソプロポキシド、ジルコニウムノルマルプロポキシドをとり脱水処理を行った無水エタノールを加え、リフラスクスで 78°C 保持しながら 2 時間攪拌した。乾燥させた酢酸鉛に無水エタノール

を加え、アンモニアバブリングおよびリフラックスを行い、60°C保持下で2時間攪拌した。これに、ジルコニアとチタンの前駆体溶液を加え、アンモニアバブリングをしながら78°Cで2時間攪拌し、安定化剤としてアセチルアセトンを経金属陽イオン総量に対して0.5mol当量加え、さらに1時間リフラックスで攪拌した。Fig.4-2にPZT前駆体調製手順を示す。

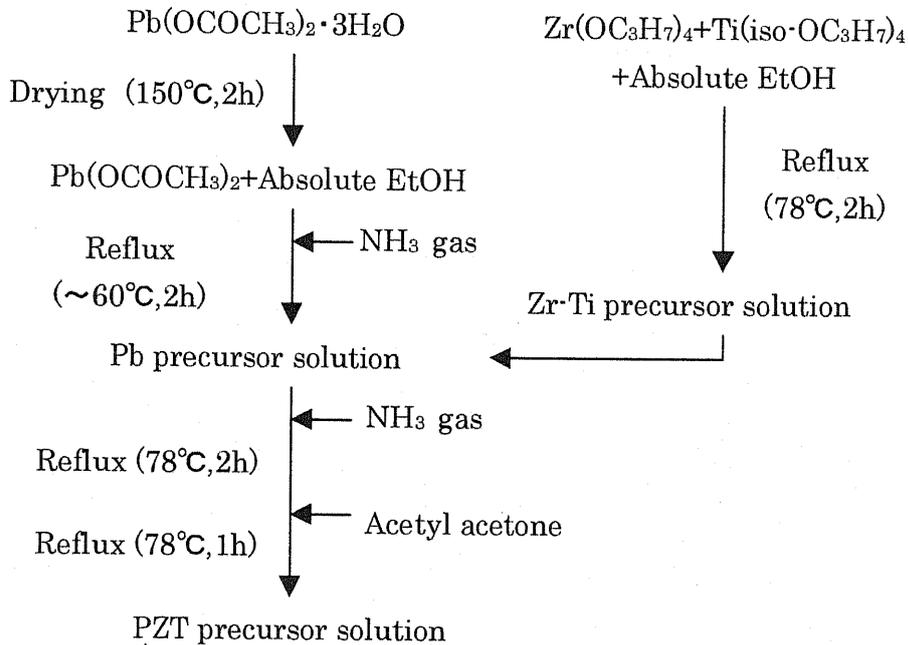


Fig.4-2 PZT 前駆体溶液の調製プロセス

4.2.3 PZT 前駆体溶液中へのシリカ粒子の分散性検討

PZT 前駆体溶液をシリカ・フォトニック結晶にインフィルトレーションするには、PZT 前駆体溶液が余計な反応を起こさずにシリカナノ粒子の表面に濡れ広がる必要がある。まず PZT 前駆体溶液のシリカナノ粒子との親和性を検討した。

まずシリカ粒子に表面処理を行わず PZT 前駆体溶液との親和性を調べた。PZT 前駆体中にシリカナノ粒子を分散させた。作製したシリカ混合 PZT 前駆体を dip coating 法を用いてガラス基板に塗布した。その後、650°Cで1時間加熱することにより PZT を結晶化させた。試料の SEM 画像を Fig.4-4(a)に示す。SEM 画像から PZT 前駆体溶液中でシリカ粒子が凝集していることを確認した。シリカは表面に吸着水または水酸基を有しているため、前駆体溶液中の金属アルコキシドと反応する。表面の金属アルコキシドを介して粒子は凝集したものと推測される。

凝集を抑制するために、シリカ粒子の表面処理を行うこととした。シランカップリング剤による表面修飾と焼成による表面改質を検討した。

まずシランカップリング剤である APTS (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) を用いて、シリカ粒子の表面修飾を行った。表面修飾を行う手順を以下に述べる。

使用した試薬は以下である。

APTS/3-アミノプロピルトリエトキシシラン ($\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)

信越化学工業株

シランカップリング剤は希釈水溶液として使用する。本実験では APTS 0.5wt%水溶液を用いた。常温・常圧下で蒸留水をよく攪拌させながら、APTS を滴下し 1 時間攪拌する。作製した APTS 水溶液をシリカコロイド溶液に混合・攪拌し、溶媒を除去することにより表面に APTS が修飾されたシリカ粒子を得た。シリカ粒子と APTS の混合量は APTS の最小被覆面積は $353\text{m}^2/\text{g}$ 、本実験で用いられたシリカ粒子の比表面積 $14.2\text{m}^2/\text{g}$ という数値から最適値を求めた。APTS でシリカ表が修飾されたかを確認するため、ゼータ電位の測定(SELS-800Y)を行った。

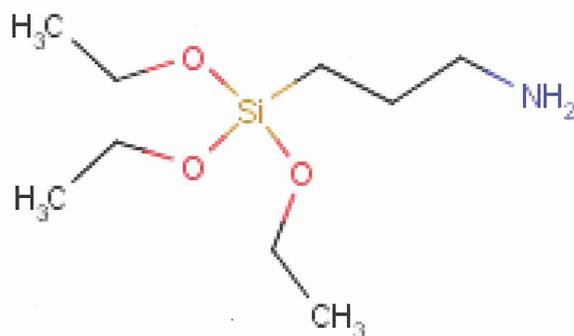
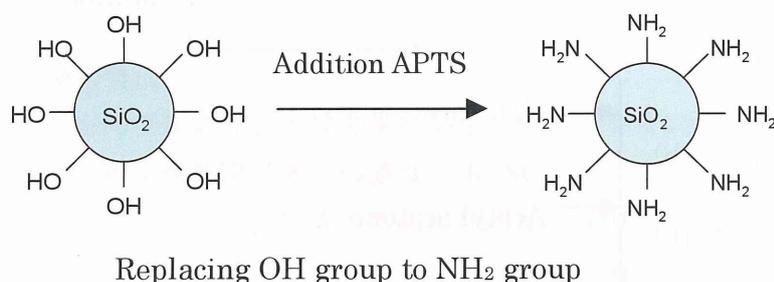


Fig.4-3 表面修飾概念図と APTS 分子モデル

APTS 水溶液と混合したシリカ粒子のゼータ電位の測定を行い、Table 2 に示す結果が得られた。規定量の 2 倍量の APTS と混合してもゼータ電位が大きく変わらなかったことから、粒子表面は APTS で十分に修飾できたことを確認した。

シリカ粒子表面の OH 基を取り除くため 800°C 、1 時間熱処理を行ったシリカ粒子も同様に PZT 前駆体溶液に添加し、親和性を調査した。

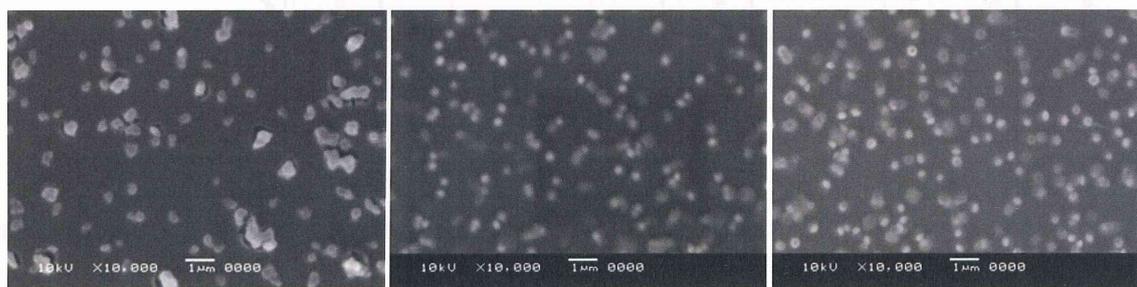
シリカ粒子の表面処理を行って作製した試料の SEM 画像が Fig.4-4(b)(c)である。 800°C

熱処理を行った試料は、何も処理していない試料よりは分散状態が改善しているが、一部凝集している粒子も観察される。APTS で表面修飾を行った試料は最も粒子の分散性が優れていた。シリカ・フォトニック結晶において、第 2 相に PZT 前駆体を導入する場合、APTS での表面処理が有効である。

Table.2 APTS 量に対するシリカ表面ゼータ電位測定結果

APTS	なし	規定量	規定量の 2 倍
ゼータ電位 (mV)	-61.9	2.09	-1.14

※10 回測定平均値



(a) 未処

(b) 800°C熱処

(c) APTS添加

Fig.4-4 シリカ粒子の表面処理による分散性の差異

4.2.4 PZT 前駆体溶液のインフィルトレーション

シリカ・フォトニック結晶を PZT 前駆体中に浸漬し、数時間、常圧下または減圧下に置くことで、PZT 前駆体溶液のインフィルトレーションを試みた。処理後、余分な前駆体溶液を除去するため、dip coating 装置を用いて浸漬した試料を取り出し、650°Cで1時間加熱処理した。

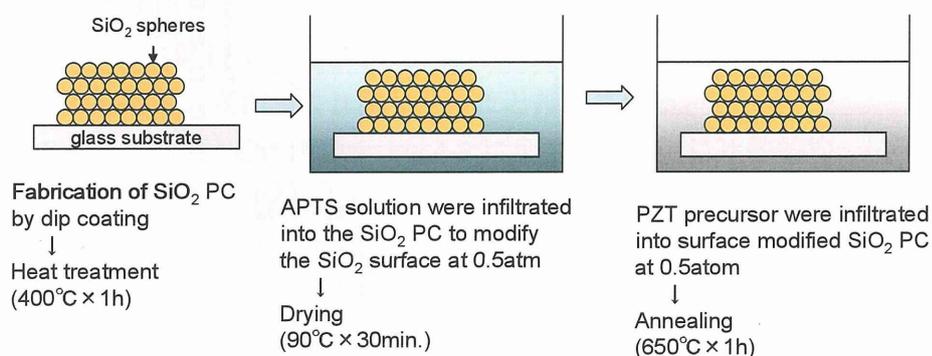
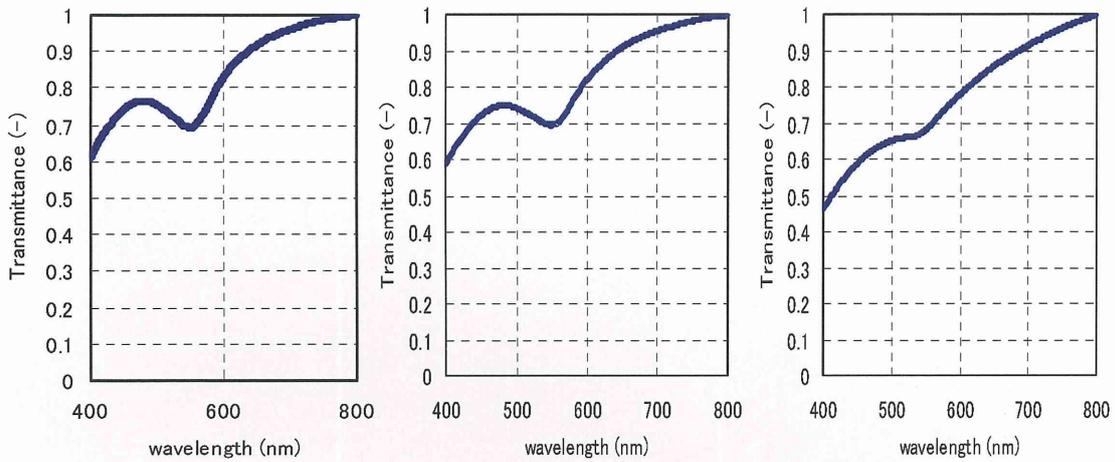


Fig.4-5 PZT 前駆体溶液のインフィルトレーション処理

最初にシリカ単分散粒子の最密充填構造体を作製し、常圧下、減圧下で APTS 水溶液に 6 h、PZT 前駆体に 24h、試料を浸漬させた。透過率測定結果を Fig.4-5、Fig.4-6 に示

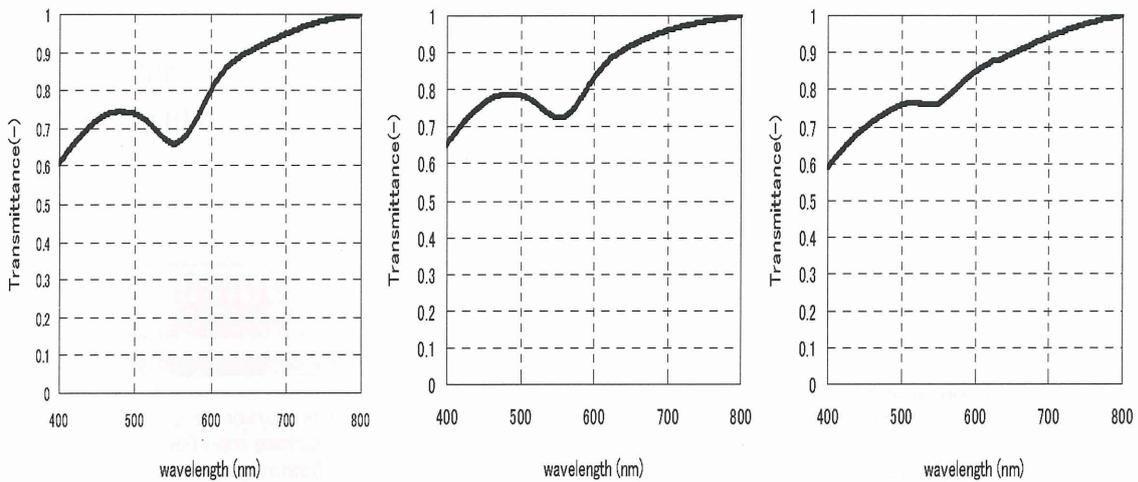
す。(a)は dip coating 法で作製したシリカ粒子による最密充填構造体の透過率、(b)は(a)の試料に APTS をインフィルトレーションさせた試料の透過率、(c)は(b)の試料に PZT をインフィルトレーションさせた試料の透過率である。Fig.4-7 にそれぞれの試料におけるギャップの深さをまとめた。試料によってギャップ深さにばらつきがあるため、縦軸はシリカ最密充填構造体のギャップ深さで規格化した値を示す。



(a) silica (b) silica+APTS (c) silica+APTS+PZT

Fig.4-6 PZT をインフィルトレーションした試料の透過率

[APTS-6h, PZT-24h, under 1atm]



(a) silica (b) silica+APTS (c) silica+APTS+PZT

Fig.4-7 PZT をインフィルトレーションした試料の透過率

[APTS-6h, PZT-24h, under 0.5atm]

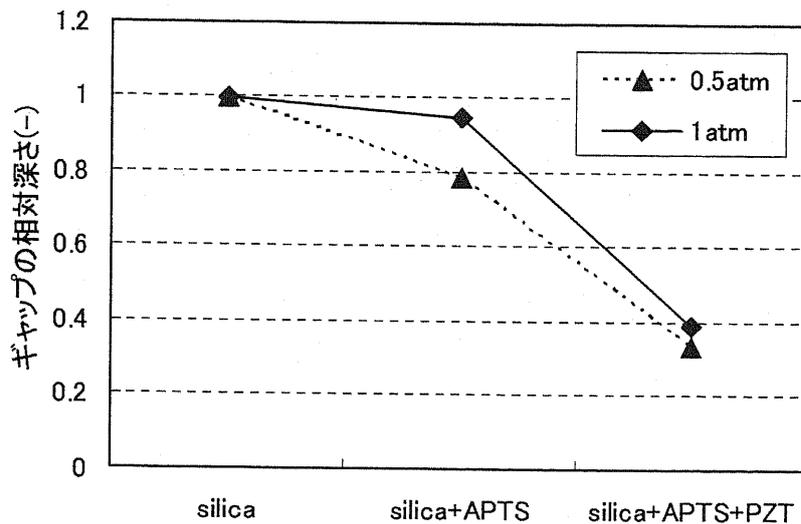


Fig.4-8 各処理によるギャップ深さの変化

インフィルトレーション処理を重ねるに従い、ギャップは浅くなる傾向を示した。PZT をインフィルトレーションした試料のギャップ波長はほとんど変わらなかった。PZT がシリカ構造の間隙に入ったと仮定し、650°Cの熱処理を行い全て結晶化したとすると、 $n_{\text{air}} \rightarrow n_{\text{PZT}} = 2.561$, $V_{\text{air}} = V_{\text{PZT}} = 0.26$ となるので、PBG 波長は約 790nm になるはずである。

ギャップの位置がずれることなく、また浅くなったことから、PZT 前駆体溶液がシリカ構造体に完全にインフィルトレーションしなかったと考えられる。同時にシリカ構造体が部分的に崩れた可能性も考えられる。APTS 導入時点での周期構造の乱れは、間隙に入った APTS による影響と考えられる。APTS 膜が部分的に厚膜化したため、周期的構造に若干ながら変化を生じたものと推測される。Fig.4-8 では、減圧プロセスの試料の方が、常圧プロセス試料よりもギャップ深さが低下する傾向を示す。減圧プロセスの試料の方が、周期構造の変化がより激しかったと推測される。

Fig.4-7(c)の試料の断面 SEM 画像を Fig.4-9 に示す。粒子間に比較的均一に PZT が入っている。しかし部分的に PZT の存在しないポアも存在する。インフィルトレーション処理により周期構造を維持できずに、ギャップが消失したものと推測される。PZT が焼結する際の体積収縮によりシリカ粒子の周期構造を損なうため、APTS インフィルトレーション処理時よりも大きくギャップ深さが低下したのではないかと推測する。

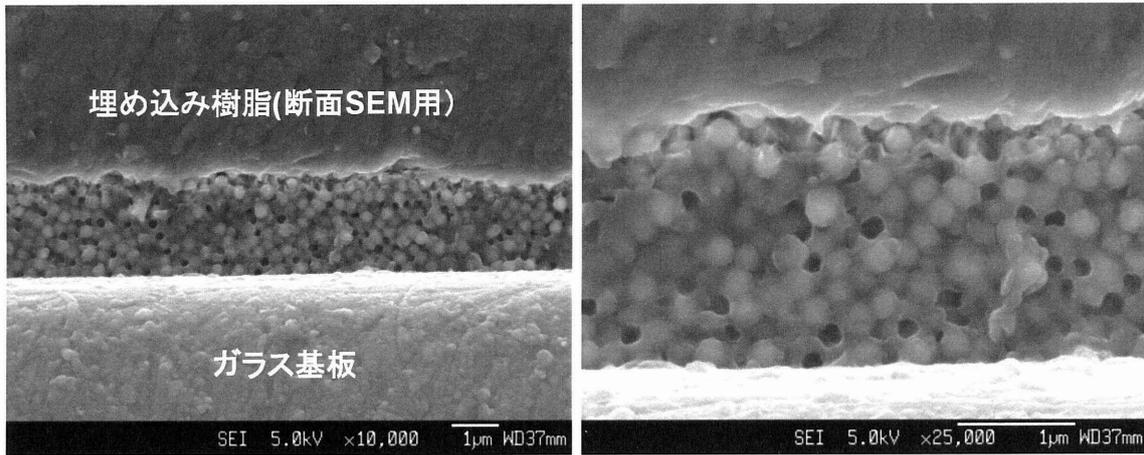


Fig.4-9 (c)の試料の断面 SEM 画像

4.2.5 まとめ

シリカ・フォトニック結晶と PZT との複合化を試みた。シランカップリング剤 (APTS) によるシリカ粒子の表面処理により、PZT 前駆体溶液中でのシリカ粒子の凝集を抑制できること、すなわち余分な反応を起こさずにインフィルトレーションが可能であることを確認した。シリカ・フォトニック結晶へ PZT のインフィルトレーションを試みたが、成功しなかった。均一にインフィルトレーション出来なかったこと、および PZT 結晶化による体積収縮によりシリカの周期構造が損なわれたことが原因と推測する。

4.3 VO₂ との複合化検討

4.3.1 VO₂ とは

VO₂ は約 68°C で金属-半導体転移し、これにともない電気伝導率が急激に変化することが知られる。室温では単斜晶構造を示し反強磁性体であり、相転移温度 68°C 以上の高温にすると正方晶 (ルチル型) 構造を示し常磁性体に変化する。低温相では半導体的な導電率であるが、転移温度以上の高温相では金属的に変化する。また、低温相では赤外線透過するが転移温度の高温相では金属相となり赤外線を反射する。すなわち、低温相では赤外線を透過し、高温相では赤外線を反射するサーモクロミック特性を示す。

(サーモクロミック特性: 温度によってその光学的特性が可逆的に変化する)。したがって VO₂ は熱的、光学的なスイッチ素子として応用が可能であり、この相転移により屈折率も変化するため、PZT 同様、シリカ構造の間に VO₂ が導入できれば、サーモクロミック特性を有するフォトニック結晶が実現できる可能性がある^[66]。

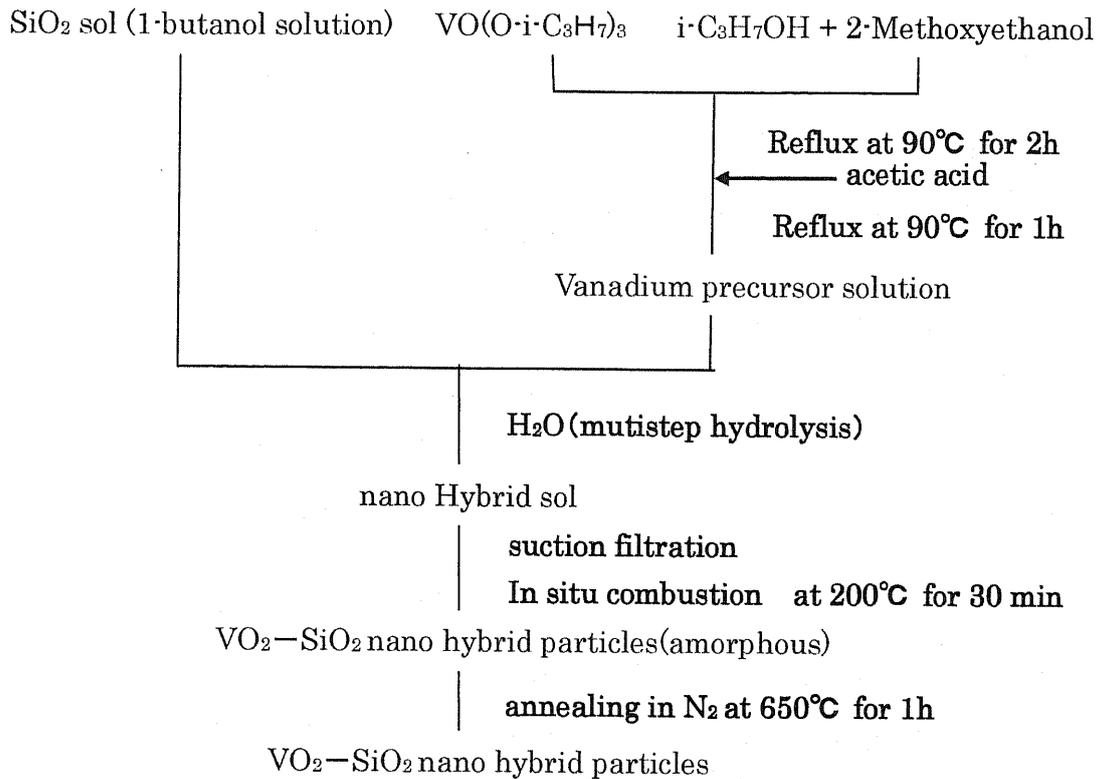


Fig.4-11 バナジウム前駆体の調製プロセス

使用試薬は以下である。

バナジウムオキシイソプロポキシド (VO(O-i-Pr)₃)

日亜化学工業(株) 試薬特級 純度 > 99.9%

1-ブタノール (CH₃(CH₂)₂CH₂OH)

関東化学(株) 特級 純度 99.0%

2-プロパノール ((CH₃)₂CHOH)

関東化学(株) 試薬特級 純度 > 99.5%

2-メトキシエタノール (CH₃CH₂CH₂OH)

関東化学(株) 試薬特級 純度 > 99.0%

酢酸 (CH₃COOH)

関東化学(株) 試薬特級 純度 99.7%

4.3.3 VO₂ とシリカ最密充填構造の複合化

上記のプロセスで VO₂ 前駆体溶液の調製を行った直径約 250nm のシリカーバナジウム粒子の XRD 測定結果を Fig.4-12 に示す。

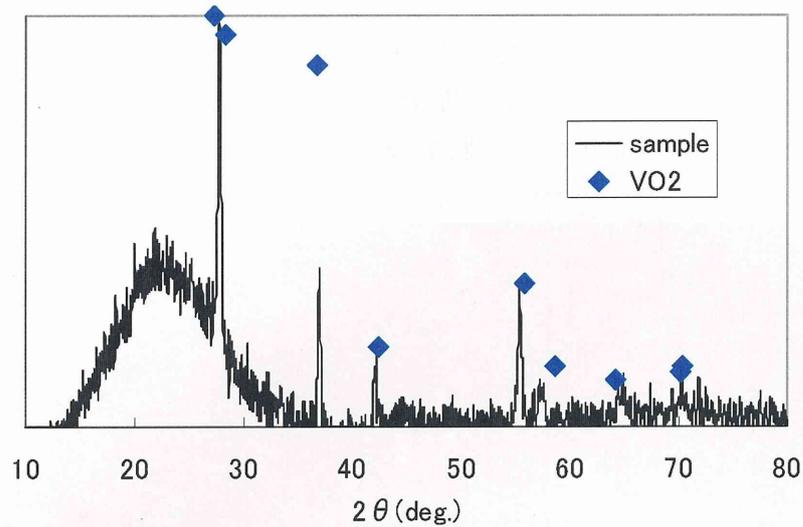


Fig.4-12 ハイブリッド粒子の XRD パターン

VO_2 単相の XRD パターンが得られたことから VO_2 の作製を確認した。次にコーティングを行う前のシリカと、コーティングし焼成前と焼成後の粒度分布を Fig.4-13 に示す。焼成前のシリカ - バナジウム粒子は粒度分布がやや粒径が大きい方へ広がったことが確認できる。焼成後のシリカ - バナジウム粒子はさらに粒径が大きい方へ分布が広がることに加え、シリカ粒子よりも小さい粒子も生成していることを確認した。

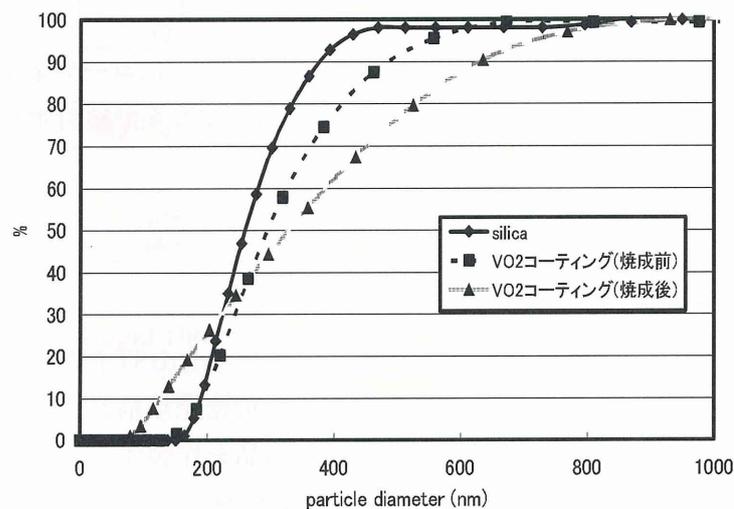


Fig.4-13 それぞれの条件における粒子の粒度分布

次に、シリカ - バナジウム粒子の焼成前の SEM 画像を Fig.4-14 に示す。バナジウムと思われる物質が糊状に粒子に付着している組織が観察される。本検討では、250nm のシリカ粒子に均一なバナジウムコーティングは困難であった。焼成前の粒度分布の広がり

は、バナジウム添加によりシリカ粒子が凝集したと推測される。焼成後の分布の広がり
は焼成前同様、バナジウムを介してシリカ粒子同士が凝集したと推測される。シリカ粒
子よりも小さい粒子が生成したのは、糊状にシリカに付着したバナジウムが剥離し、バ
ナジウムの小粒子が生成したためと推測される。

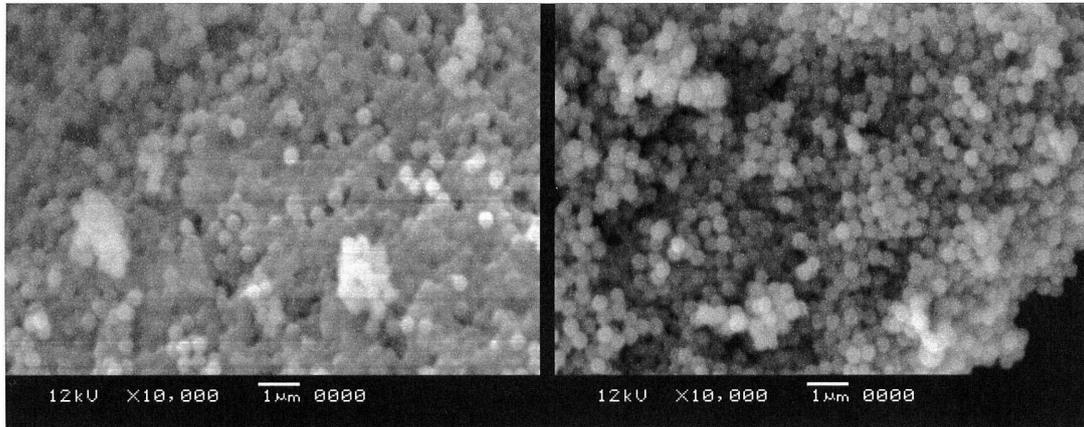


Fig.4-14 未焼成粒子 SEM 画像

PZT 同様、インフィルトレーションを行う方法などを試みたが、バナジウム前駆体の
加熱処理による体積収縮などで、シリカ・フォトニック結晶に第 2 相を導入することが
出来なかった。

4.3.4 まとめ

シリカ粒子表面に VO_2 層のコーティングを試みたが、均一にコーティングすることが困
難であった。そのため、複合粒子による最密充填構造体作製まで検討することが出来な
かった。

4.4 BST との複合化検討

第 3 章に述べたように、優れたチューナビリティを示す BST 薄膜を CSD 法で作製す
る調製方法を確立した。単分散シリカから作製する最密充填構造と、この BST 薄膜を
複合化することで、逆オパール型のフォトニック結晶を作製することを検討した。PZT
および VO_2 の複合化検討がうまくいかなかったことから、BST 膜は RTA 処理で結晶化
を行うこととした。

4.4.1 0.1M BST 前駆体溶液試料との複合化

Fig.4-15 に示すプロセスで、0.1M BST 前駆体溶液 Ba/Sr=50/50 組成と、直径 50nm の
単分散シリカコロイドを 1-butanol に溶媒置換したコロイド溶液を各 20ml ずつ混合し、

BST-SiO₂ 前駆体溶液を作製した。

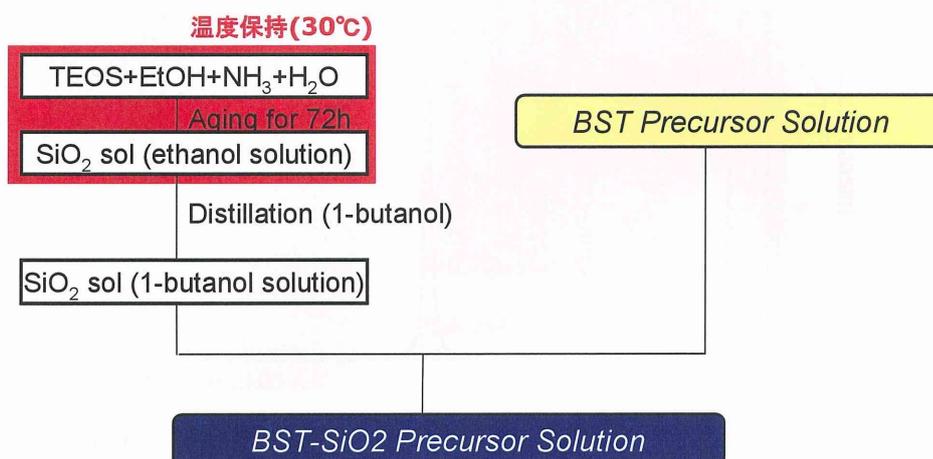


Fig.4-15 BST-SiO₂ 前駆体溶液の調製

このようにして作製した BST-SiO₂ 前駆体溶液を、Fig.4-16 に示す焼成条件で LNO シード層は4層成膜した LNO 膜/Si 基板上に成膜した。BST-SiO₂ は15層成膜した。

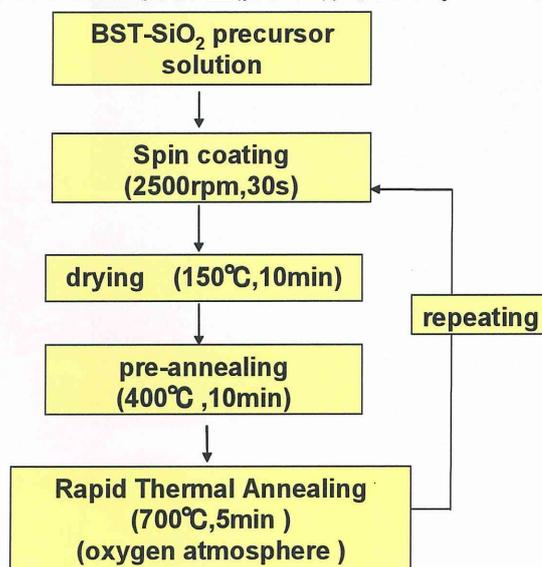


Fig.4 -16 0.1MBST-SiO₂ 前駆体溶液の成膜条件

作製した試料を同定するために、XRD 測定を行った。結果を Fig.4-17 に示す。BST のピークは認められず、LNO のピークのみ認められる。

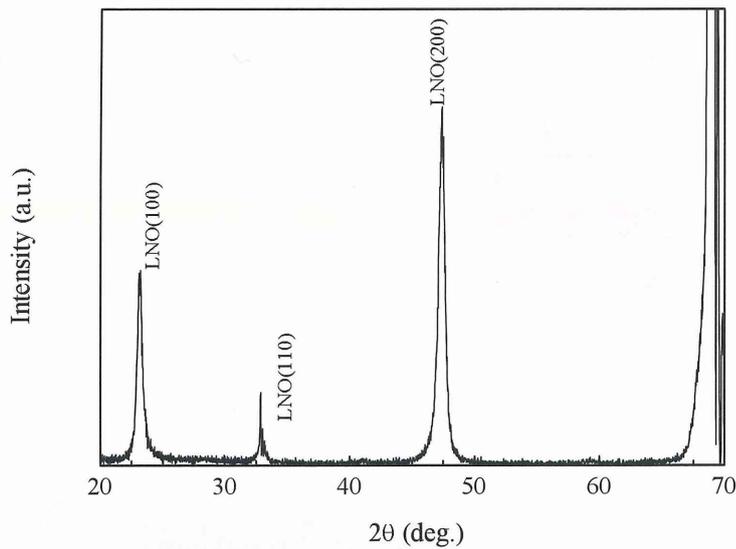


Fig.4-17 0.1M BST-SiO₂ 膜の XRD 測定結果

引き続き SEM 断面観察を行った得られた結果を Fig.4-18 に示す。厚さ 800nm 程度の BST-SiO₂ 層の形成が確認される。

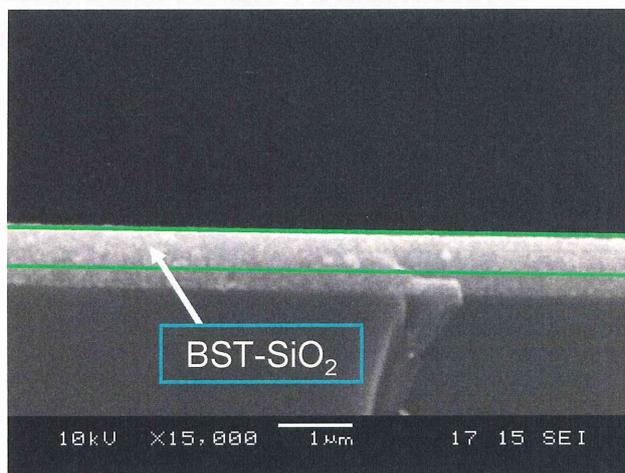
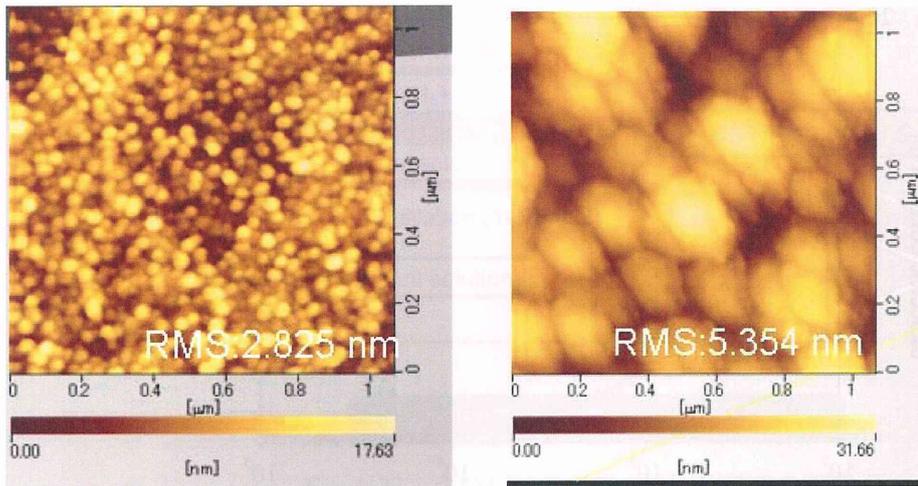


Fig.4 -18 0.1M BST-SiO₂ 膜の断面組織

表面構造を AFM により観察した。結果を Fig.4-19 に示す。200nm 程度の粒子群が確認される。粒子表面にはさらに微細な粒子群が確認され、これは BST 粒子ではないかと推測される。シリカ粒子が 50nm であることを考えると、シリカ粒子が凝集している組織と推測される。



(a) RMS 2.8nm

(b) RMS 5.4nm

Fig.4-19 AFM による表面構造観察

表面組織を SEM 観察した。代表的な組織を Fig.4-20 に示す。直径 50nm のシリカ粒子のみ明瞭に観察され、BST 膜は明瞭に判別できない。BST 前駆体溶液とシリカ粒子の濡れ性が良く、BST 膜はシリカ粒子を薄くコーティングした状態で存在しているものと推測される。

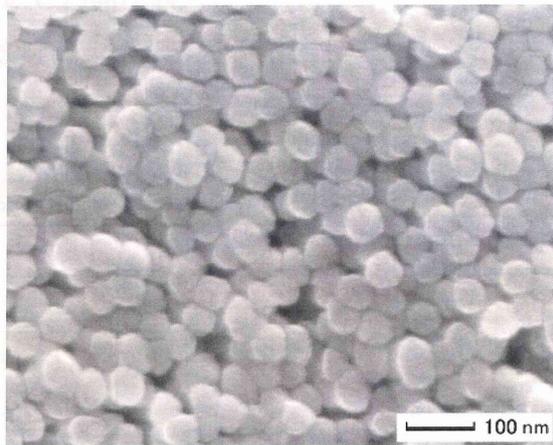


Fig.4-20 表面の SEM 観察像

電気特性評価も行った。結果を Fig.4-21 に示す。誘電損失が大きく、先に得られた BST の電気特性とはほど遠い結果である。

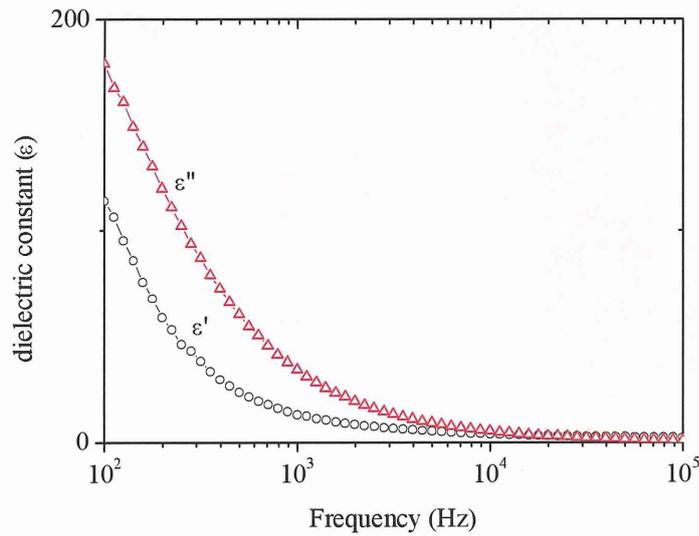


Fig.4-21 0.1M BST-SiO₂ の電気特性

XRD および SEM 観察結果から、BST の存在量が非常に少なかった可能性が示唆される。0.1M BST 前駆体溶液を用いて検討を行ったが、濃度が低いために膜減りが非常に大きく、粒子間を充填できる十分な量の BST を供給出来なかった可能性がある。

4.4.2 0.5M BST 前駆体溶液試料との複合化

前章の結果を受け、溶媒を 2-メトキシエタノールから反応性の低い 2-メチル-1-プロパノールに変更し、BST 濃度を 0.5M に増加した調製方法とした。調製方法の詳細を Fig.4-22 に示す。

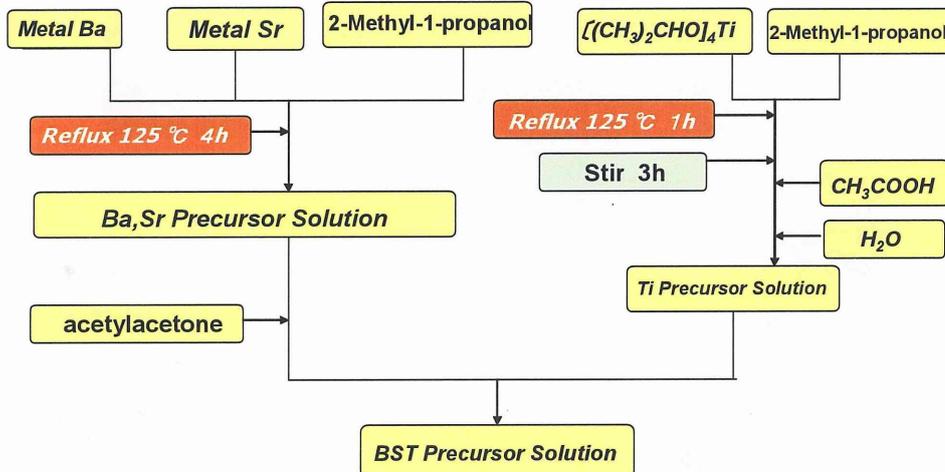


Fig.4-22 0.5M BST 前駆体溶液の調整法

Fig.4-23 に示すように、0.5M BST 前駆体溶液に直径 200nm のシリカコロイドを、前

回同様に混合し、0.5M BST-SiO₂ 前駆体溶液を作製した。

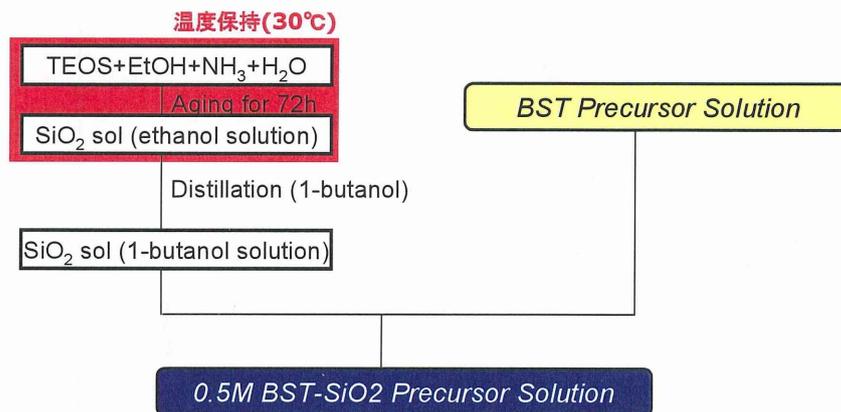


Fig.4-23 0.5M BST-SiO₂ 前駆体溶液の調製

成膜条件を Fig.4-24 に示す。BST 結晶化を促進するため、スピコート条件を 2500rpm から 3000 or 5000rpm に、RTA 焼結の焼結時間を 5min. から 60min. に変更した。

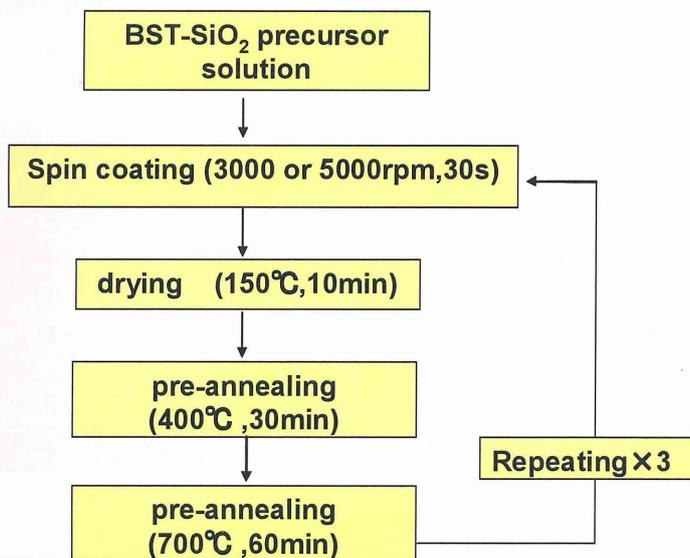


Fig.4-24 成膜・焼成条件

成膜した BST-SiO₂ 膜試料の XRD 測定結果を Fig.4-25 に示す。3000rpm, 5000rpm 試料共に BST のピークは認められなかった。

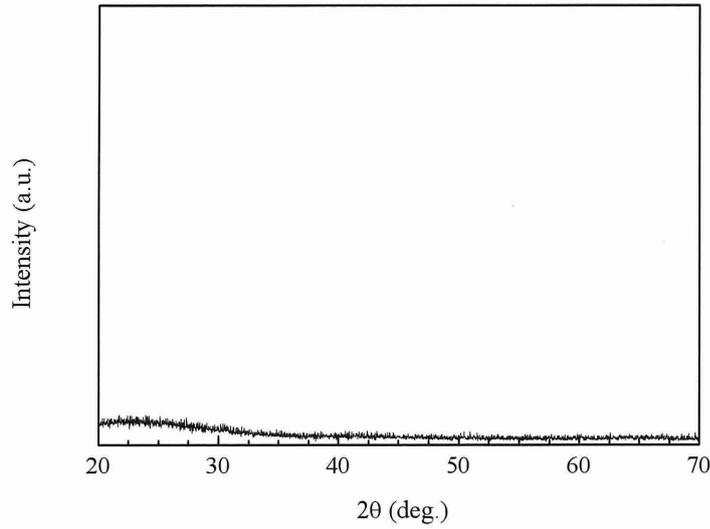
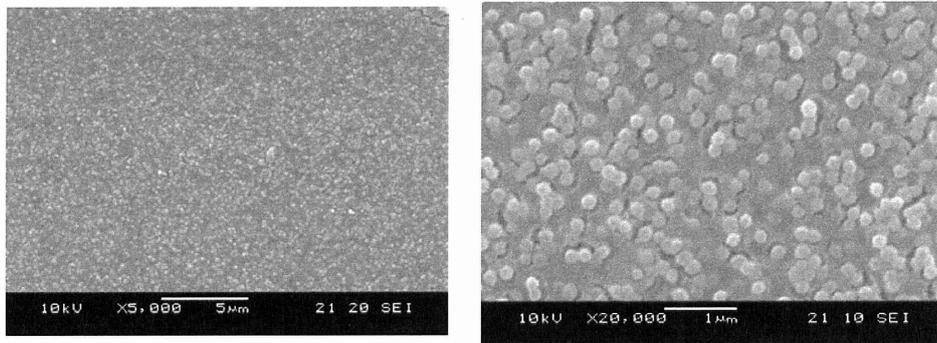
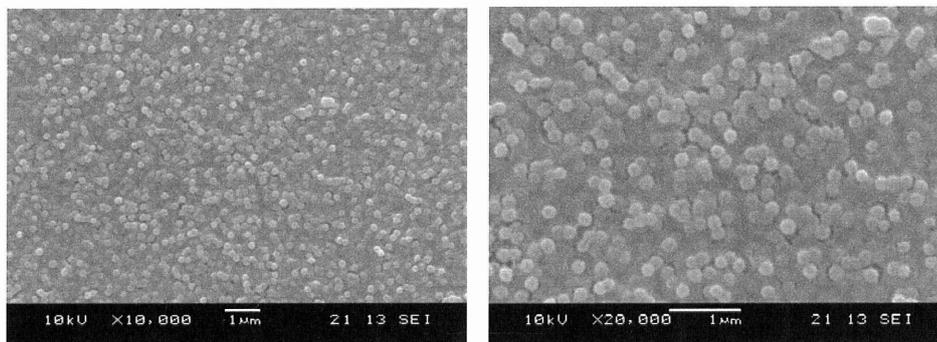


Fig.4-25 0.5M BST-SiO₂ 膜の XRD 結果

表面組織を SEM 観察した。結果を Fig.4-26 に示す。シリカの粒子と共に、BST 相も明瞭に観察される。シリカ粒子の数密度は高く、BST もほぼ膜状に存在していることが確認できる。しかしながら、結晶相として BST 膜は存在しなかった。



(a) 3000rpm BST-SiO₂ 膜



(b) 5000rpm BST-SiO₂ 膜

Fig.4-26 SEM による表面組織観察

4.4.3 まとめ

0.1 および 0.5M BST 前駆体溶液とシリカナノ粒子の複合化を試みた。BST 濃度、調製手法、焼成条件等を検討し、複合体を作製しようと試みたが、結晶性のある BST 膜の作製に成功しなかった。よって強誘電体としての電気特性も得られなかった。

チューナブル・フォトニック結晶の作製には、さらなる作製プロセスの検討、深耕が不可欠である。

4.5 小括

BST の逆オパール型フォトニック結晶を作製する為の基礎検討として、シリカ・フォトニック結晶と PZT および VO₂ との複合化を検討した。さらに BST とシリカ・フォトニック結晶との複合化を試み、以下の知見を得た。

4.5.1 PZT との複合化

加水分解が容易に生じる PZT 前駆体溶液中に、sol-gel 法で作製した OH 基が表面に存在するシリカ粒子を分散させる場合、粒子の凝集を抑制するには、シランカップリング剤 (APTS) による表面修飾が有効であることが分かった。

シリカ粒子最密充填構造に PZT 前駆体をインフィルトレーションすることは可能であった。しかし PZT がインフィルトレーションしない領域も存在した。

本検討では、シリカの最密充填構造を維持しながら PZT を結晶化させることは困難であった。

4.5.2 VO₂ との複合化

VO₂ コーティングにおいて、粒径 50nm シリカ粒子と 250nm 以上のシリカ粒子ではコーティング挙動が異なることを確認した。本検討では、VO₂ コーティング粒子でのフォトニック結晶の作製は困難であった。

4.5.3 BST との複合化検討

0.1M および 0.5M BST 前駆体溶液と単分散シリカコロイドの混合液から、BST-SiO₂ 薄膜の作製を試みたが、結晶性 BST 膜を得ることが出来ず、チューナビリティのあるフォトニック結晶を作製することは出来なかった。

第5章 総括

本論文は、安価なシリカ単分散ナノ粒子の自己組織化を利用したフォトニック結晶を産業レベルで作製するためのケミカルプロセッシングと次世代フォトニック結晶として有望なチューナブルフォトニック結晶開発のための基盤研究を目的とした。

まず、安価な手法としてよく知られている単分散シリカの最密充填による大面積化を試みた。ナノ粒子の凝集制御には①ゾルのぬれ性、②ナノ粒子間に働く液架橋力などの因子を精密に制御する必要がある。さらに、自己組織化により規則配列を実現するには種々の因子を精密に制御する必要がある。しかしながら、これらの詳細な必要条件は十分には解明されていない。そこで、安価な手法として金属アルコキシドの加水分解及び重縮合によりシリカ単分散粒子を調製し、その自己組織化に与える因子を詳細に検討した。

その結果、ディップコーティング法の条件を最適化することで、2.5cm×2.5cmの面積のオパール型フォトニック結晶を作製する条件を確立した。得られたフォトニック結晶のフォトニックバンドギャップは、ブラッグ反射及びFDTD法で計算した理論値ともよく一致しており、オパール型フォトニック結晶を大面積に作製するためのケミカルプロセッシングを確立した。

3次元フォトニック結晶（オパール型フォトニック結晶）を作製する検討を行うことで、自己組織化機構に関する知見を得、必須条件を確立した。①電気二重層の発達した良好な分散性を示す単分散 SiO_2 ナノ粒子・コロイドが必須である。②溶媒蒸発による移流集積、横毛管力によりナノ粒子は自己組織化することが可能である。③溶媒蒸発を高速・かつ均質とすることで、大きな横毛管力を粒子間に印加することが可能となり、明瞭なPBGを得ることが出来た。④単分散 SiO_2 ナノ粒子の積層挙動は、溶媒の乾燥速度と重力のバランスにより、厚膜化の可能な速度領域と、薄膜しか形成できない速度領域の2領域に分類出来た。⑤規則構造体上へのさらなるナノ粒子の自己組織化を試みた場合、構造体への溶媒拡散により最密充填構造の形成が困難となる。

これらの事実は、次世代チューナブル・フォトニック結晶の開発の基盤を与えるものであり学術的あるいは工学的な観点から非常に重要と思われた。

さらに、作製したオパール型PCの隙間位置に電界により誘電率を大きく変化させることができる高周波誘電体として有名なチューナブル・チタン酸バリウムストロンチウム(BST)薄膜を充填し、電界によりチューナビリティを有するフォトニック結晶を作製するための基盤研究を試みた。基盤研究として、安価に高いチューナビリティを示すBST薄膜を化学溶液析出法(Cheical Solution Deposition; CSD法)で作製する手法の開発を試みた。結果として、基板として用いたSiに酸化物電極薄膜としても用いることができるニッケル酸ランタン薄膜をシード層として製膜後、分子設計したBTS前駆

体溶液をスピコーティングすることでc-軸配向膜となり、誘電率とチューナビリティが大きくなることを明らかにした。すなわち、CSD法により次世代チューナブルキャパシターやフェイズシフターなどに応用可能な優れた特性のBST薄膜作製のために有用な優れた誘電体薄膜を作製する手法を確立した。

このBST薄膜を用いて逆オパール型フォトニック結晶を作製した場合、どの程度有効屈折率およびPBG波長を制御できるかを見積もったところ、 $n_e = 1.36 \rightarrow 1.11$ および $\lambda = 666\text{nm} \rightarrow 544\text{nm}$ と、光スイッチや光変調器に十分に応用可能な値であった。

この様な前駆体溶液の中に単分散シリカを均一分散し、逆オパール型のPCsを作製することで次世代型チューナブルフォトニック結晶を作製できると考えられた。そこで、単分散シリカナノ粒子をBST前駆体溶液や強誘電体(圧電体)PZT薄膜用の前駆体溶液中に均一分散するための手法を検討した。種々の分散剤を試みたが、BST前駆体溶液の粘度が高く最適分散剤を見出すことができなかった。そのため、単分散シリカナノ粒子はBST前駆体溶液中への均一分散が困難であった。次世代型チューナブル・フォトニック結晶を逆オパール型BST-シリカフォトニック結晶で作製することはできなかったが、BST薄膜は十分なチューナビリティを示すことが明らかとなったため、この様な薄膜をレーザー加工するなどの手法でチューナブルPCsの作製が可能であると予想された。

この様に、本研究では安価なCSD法を用いて、単分散シリカナノ粒子の自己組織化という手法でフォトニック結晶を作製する手法を確立した。さらに次世代型チューナブル・フォトニック結晶のための基盤研究としてチューナブルBST薄膜を作製する手法を検討し、電界により高いチューナビリティを示すBST薄膜をCSD法で開発することに成功した。すなわち、次世代型チューナブル・フォトニック結晶作製のための基盤研究を行った。

●● 謝辞 ●●

共同研究者である、岩下真弓さん、岩崎大さんに深く感謝致します。お二人の研究により、本論文を纏めることが出来ました。ありがとうございます。岩下さんは、研究室初めての研究テーマを切り開くという大変な重圧の中で苦勞しつつ研究を一步一步進めて頂きました。その姿勢をいつも尊敬の念を持って見ておりました。岩崎さんは、卒論ですでに優れた研究成果を出された才能豊かな研究者であり、2009年度の修論ではさらに優れた成果を報告されることと思います。期待しております。

研究をご指導頂きました、脇谷尚樹教授、坂本尚紀助教、北見工業大学の犬野智也助教に深く感謝致します。そして3年間、ご指導ご鞭撻を頂きました、指導教官の鈴木久

男教授に、深く感謝致します。研究が行き詰まるたびに、厳しくかつ暖かく、叱咤激励し、導いて頂きました。先生のお力により、本論文を纏めることが出来ました。本当にありがとうございました。

■ 参考文献 ■

- [1] E.Yablonovitch: Phys. Rev. Lett.58 (1987)2059.
- [2] S.John: Phys.Rev. Lett.58(1987)2486
- [3] H.Kamiya, H.Suzuki, D.Kato, G.Jimbo: J.Am.Ceramic Soc., 76,[1] 54-64(1993)
- [4] 大野智也：単分散 SiO₂ ゴルのスピコート法による薄膜の微構造制御、修士論文
- [3] F.Iskandar, K.Okuyama: J.Soc.Powder Technol., Japan, 43, 130-134(2006)
- [5] Iler, Ralph K: The chemistry of silica(1979)
- [6] M.Hosokawa: Nanoparticle Technology Handbook (2006)
- [7] F.Iskandar, M Abdullah, H.Yoden, K.Okuyama: J.Appl.Phys.,Vol.93, No.11(2003)
- [8] H.Fudouzi: Journal of Colloid and Interface Science 275 (2004) 277-283
- [9] Yurii A.Vlasov, Nan Yao, David J.Norris: Adv. Mater.(1999)11, No.2
- [10] S.Noda: Oyo Buturi, Vol.74, No.2(2005)
- [11] S.Kwakami, T.Sato, T.Kawashima, Y.Inoue: Oyo Buturi, Vol.74, No.2(2005)
- [12] T.Kubozono: CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Vol.70, No.12(2006)
- [13] I.M.Povey, M.Bardosova, F.Chalvet, M.E.Pemble, H.M.Yates: Surface & Coatings Technology 201 (2007) 9345-9348
- [14] C.Kuo, S.Y. Lua, S.Chen, M.Bernards, S.Jiang: Sensors and Actuators B 124 (2007)
- [15] Y.An, M.Chen, Q.Xue, W.Liu: Journal of Colloid and Interface Science 311 (2007)
- [16] Y.Katsumi, H.Takeda: Fundamental and Applications of Photonic Crystals (2004)
- [17] M. Jain, Y. Lina, P. Shukla, Y. Li, H. Wang, M.F. Hundley, A.K. Burrell, T.M. McCleskey, S.R. Foltyn, Q.X. Jia : Thin Solid Films 515 (2007) 6411-6415
- [18] 小縣祐介：ゾルーゲル法による環境調和型ナノハイブリッド粒子の調製と応用、修士論文(2007)
- [19]Y.A.Vlasov,N.Yao.D.J.Norris;Ado.Mater.,11(1999)2.
- [20] 粉体工学会：粒子計測技術、日刊工業新聞社(1994)
- [21] 作花済夫：ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社(1988)
- [22] 物質・材料研究機構 粒子アSEMBル研究会：粒子集積化技術の世界、工業調査会

(2001)

- [23] 吉本馨：ファインセラミックス技術、工業調査会(1983)
- [24] 小口多美夫：バンド理論、内田老鶴圃(2005)
- [25] 一色仁志：CSD法によるPZT/LNO薄膜キャパシタのトータルプロセッシング、修士論文(2006)
- [26] 山崎恭資：ゾルゲル法単分散シリカナノ粒子の粒度分布に及ぼす調製条件の影響、卒業論文(2006)
- [27] 大塚電子株式会社：レーザーゼータ電位計(2002)
- [28] 西脇志朗：「 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.2 \leq x \leq 0.7$) セラミックスの作製とその強誘電特性に関する研究」, 1(1996)
- [29] 直江信成：「CSD法によるPZT/酸化物電極薄膜キャパシタの形成とその電気特性」, 静岡大学修士論文(2005)pp.9
- [30] 斎藤肇：「ファインセラミックスの活用(下)」大川出版(1978)pp.40
- [31] 一之瀬昇, 塩崎忠：「エレクトロセラミックス」技報堂出版(1984)pp.94~99
- [32] 水田進, 河本邦仁：「セラミックス材料科学」東京大学出版会 pp134(1996)
- [33] X.K.Hong, G.J.Hu, J.Chen, J.H.Chu, and N. Dai., J.Am.Ceram.Soc.,90[4] 1280-1282 (2007)
- [34] 日本化学学会編：「ペロブスカイト関連化合物—改訂版—」学会出版センター
- [35] John B Goodenough：「METALLIC OXIDES」(1978)
- [36] 作花濟夫：「ゾルゲル法の科学」アグネ承風社(1988)pp.23
- [37] 平島碩：「最新ゾルゲル法による機能性薄膜作製技術」総合技術センター(1992)pp.10
- [38] 作花濟夫：「ゾルゲル法応用技術の新展開」シーエムシー(2000)
- [39] 川山, 小谷, 斗内, “ナノ電極を用いた強誘電体薄膜の誘電物性評価”, 大阪大学レーザーエネルギー学研究センター資料
- [40] F.W.V.Keuls, C.H.Mueller, R.R.Romanofsk, J.D.Warner, F.A.Miranda, H.Jiang; Integrated Felloelectrics, 39(2001)437.
- [41] H.Jiquan, H.Maochun, J.Feilong, C.Yongge; Mater.Lett., 62(2008)2304.
- [42] S.B.Singh, H.B.Sharma, H.N.K.Sarma, S.Phanjoubam, Physica B, 403(2008)2678.
- [43] W.Hu, C.Yang, W.Zhang, Y.Qiu, L.Zhu; Integrated Felloelectrics, 72(2005)1.
- [44] H.Reveron, C.Elissalge, C.Aymonier, C.Bousquet, M.Magliione, F.Cansell; Nanotechnology, 17(2006)3527.
- [45] E.J.Yun, C.I.Cheon; phys.stat.sol.(b)241[7](2004)1625.
- [46] 馬場等：光の話題HP, <http://www.oitda.or.jp/main/hw/hw9943-j.html>
- [47] 田辺等, NTT ジャーナル, 2008[10]8.
- [48] 京大 野田研究室HP, http://www.kuee.kyoto-u.ac.jp/~lab05/Photonic_Crystal.html
- [49] フォトニックラティス HP, <http://www.photonic-lattice.com/jp/Tech01.html>
- [50] 鈴木, “ゾルゲル法による機能性材料の創製”, ライトメタル表面技術部会第 256 回例

会資料(2006)

- [51]永山,“単粒子膜”,粉体工学誌,32(1995)476.
- [52] K.Yoshino, et al.,Jpn.J.Appl.Phys.,38(1999)L786
- [53] H.Kaiji et al.,J.Apple.Phys.88(2000)758.
- [54]K.Nagayama;Colloids and Surface A,109(1996)363.
- [55]P.A.Kralchevsky,K.Nagayama;Langmuir,10(1994)23.
- [56]C.D.Duskin,H.Yoshimura,K.Nagayama;Chemical.Phys.Lett.,204(1993)455.
- [57]N.D.Denkov.O.D.Velev,P.A.Kralchevsky,I.B.Ivanov,H.Yoshimura,K.Nagayama;
Langmuir,8(1992)3183.
- [58]C.Lopez,J.Opt.A,(2006)R1.
- [59]F.G.Santamaria,J.F.G.Lopez,P.V.Braun,C.Lopez;Phys.Rev.B 71(2005)195112.
- [60]J.D.Joannopoulos,P.R.Villeneuve,S.Fan,Nature,386(1997)143.
- [61]K.M.Ho,C.T.Chan,C.M.Soukoulis;Phys.Rev.Lett.,65[25](1990)3152.
- [62]L.K.Ten,N.K.Tan,C.C.Wong,S.Li;Appl.Phys.A 81(2005)1399.
- [63]G.Subramanian,V.N.Manoharan,J.D.Thorne,D.J.Pine;Adv.Matter,11[15](1999)1261.
- [64]S.H.H.Park,D.Qin,Y.Xia;Adv.Matter,10[13](1998)1028.
- [65]R.Mayyoral,J.Requena,J.S.Moya,C.Lopez,A.Cintas,H.Miguez;Adv.Matter,9[3](1997)257.
- [66]A.B.Pevtsov,D.A.Kurdyukov,V.G.Golubev,A.V.Akimov,A.A.Meluchev,A.V.Selkin,A.A.Kap
lyanski,D.R.Yakovlev,M.Bayer;Phys.Rev.B 75(2007)153101.
- [67]D.Frenkel;Nature,443(2006)641.
- [68]M.E.Leunissen,C.G.Christova,A.P.Hynninen,C.P.Royall,A.I.Campbell,A.Imhof,M.Dijkstra,
R.V.Roji,A.V.Blaaderen;nature,437(2005)235.
- [69]A.Cacciuto,S.Auer,D.Frenkel;Nature,428(2004)404.
- [70]A.Toyotama,T.Kanai,T.Sawada,J.Yamanaka,K.Ito,K.Kitamura;Langmuir,21(2005)10268.
- [71]T.Kanai,T.Sawada,J.Yamanaka,K.Kitamura;Langmuir,21(2005)7633.
- [72]澤田勉,ニュースレター(日本化学会コロイドおよび界面化学部会),29[3](2004)2.
- [73]A.Toyotama,T.Sawada,J.Yamanaka,K.Kitamura,Langmuir,19(2003)3236.
- [74]T.Sawada,Y.Suzuki,A.Toyotama,N.Iyi;Jpn.Appl.Phys.40(2001)L1226.
- [75]I.I.Tarhan.G.H.Watson,Phys.Rev.Lett.76[2](1996)315.
- [76]S.H.Hong,I.R.Hwang,J.S.Choi,J.H.Lee,S.H.Kim,S.H.Jeon,S.O.Kang,V.S.Yalishev,B.H.Park
;J.Korean Phys.Soc.,52[2](2008)421.
- [77]W.F.Qin,J.Xiong,J.Zhu,J.L.Tang,W.J.Jie,X.H.Wei,Y.Zhang,Y.R.Li;J.Mater.Sci:Mater
Electron,19(2008)429.
- [78]W.F.Qin,J.Xiong,J.Zhu,J.L.Tang,W.J.Jie,Y.Zhang,Y.R.Li;J.Mater.Sci,43(2008)409.
- [79]J.Ma,H.Miao,G.Tan,Z.Sun;Key Eng.Mater.,336-338(2007)95.
- [80]C.Mao,X.Dong,T.Zeng;Mater.Lett.,61(2007)1633.

- [81] X.K.Hong, G.J.Hu, J.Chen, J.H.Chu, N.Dai; *J. Am. Ceram. Soc.*, 90[4](2007)1280.
- [81] W.F.Qin, J.Zhu, J.Xiong, J.L.Tang, W.J.Jie, X.H.Wei, Y.Zhang, Y.R.Li; *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 18(2007)1217.
- [82] L.L.Sun, L.I.Tan, O.K.Tan, Z.H.Wang, W.G.Zhu; *J. Electroceram.*, 16(2006)483.
- [83] A.Kumar, S.G.Manavalan; *Surf. Coat. Tech.*, 198(2005)406.
- [84] M.Noda, D.Popovici, M.Okuyama, Y.Sasaki, M.Komaru; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 833, G1.5 (2005)11.
- [85] T.Tanase, Y.Kobayashi, T.Miwa, M.Konno; *Thin Solid Films*, 485(2005)22.
- [86] M.C.Sekhar; *Inter. J. Mod. Phys. B* 18[15](2004)2153.
- [87] S.G.Manavalan, A.Kumar, T.Weller, A.K.Sikder; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 811, E3.4(2004)411.
- [88] F.Iskandar, M.Abdullah, H.Yoden, K.Okuyama; *J. Appl. Phys.*, 93[11](2003)9237.
- [89] W.Stober, A.Fink, E.Bohn; *J. Coll. Interf. Sci.* 26(1968)62.
- [90] G.H.Bougush, M.A.Tracy, C.F.Zukoski; *J. Non-Cryst. Solids*, 104(1988)95.
- [91] H.Kamiya, H.Suzuki, D.Kato, G.Jimbo; *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[1](1993)54.
- [92] H.Suzuki, H.Miyazaki, J.Takahashi, S.Shimada, T.Ota, M.Takakashi, Y.Hikichi; *Key. Eng. Mater.* 2006-213(2002)2021.
- [93] A.Reynolds, F.L.Tejeira, D.Cassagne, F.J.G.Vidal, C.Jouanin, J.S.Dehesa; *Phys. Rev. B* 60[16](1999)11422.
- [94] P.Jiang, J.F.Bertone, K.S.Hwang, V.L.Colvin; *Chem. Mater.* 11(1999)2132.
- [95] D.Nagao, T.Satoh, M.Konno; *J. Coll. Interf. Sci.*, (2000)102.
- [96] P.B.Landon, C.L.Gilleland, B.Jarvis, B.D.Waters, K.Inoue, R.Glosser; *Coll. Surf. A* 259(2005)31.
- [97] D.Nagao, Y.Kon, T.Satoh, M.Konno; *J. Chem. Eng. Jpn.*, 33[3](2000)468.
- [98] R.Mayoral, J.Requena, J.S.Moya, C.Lopez, A.Cintas, H.Miguez, F.Meseguer, L.Vazquez, M.Holgado, A.Blanco; *Adv. Mater.* 9[3](1997)257.
- [99] H.Nishikawa, S.Maenosono, Y.Yamaguchi, T.Okubo; *J. Nanopar. Res.* 5(2003)103.
- [100] A.S.Dimitrov, K.Nagayama; *Langmuir*, 12(1996)1303.
- [101] L.Pallavidino, D.S.Razo, F.Geobaldo, A.Balestreri, D.Bajoni, M.Galli, L.C.Andreani, C.Ricciardi, E.Celasco, M.Quaglio, F.Giorgis; *J. Non-Crys. Sol.* 352(2006)1425.
- [102] H.Fudouzi; *J. Coll. Interf. Sci.* 275(2004)277.
- [103] J.H.Holtz, S.A.Asher; *Nature*, 389(1997)829.
- [104] P.Jiang, M.J.McFarland; *J. Am. Chem. Soc.* 126(2004)13778.
- [105] P.Jiang, T.Prasad, M.J.McFarland, V.L.Colvin; *App. Phys. Lett.*, 89(2006)011908.
- [106] T.Kanai, T.Sawada, K.Kitamura; *Chem. Lett.* 34[7](2005)904.
- [107] T.Kanai, T.Sawada, A.Toyotama, K.Kitamura; *Adv. Func. Mater.* 15[1](2005)25.
- [108] F.Iskandar, 奥山; *粉体工学会誌* 43[2](2006)130.
- [109] 不動寺; *粉体工学会誌*, 43[4](2006)287.

- [110]B.T.Holland,C.F.Blanford,T.Do,A.Stein;Chem.Mater.,11(1999)795.
- [111]O.D.Velev,P.M.Tessier,A.M.Lenhoff,E.W.Kaler;Nature,401(1999)548.
- [112]A.Imhof,D.J.Pine;Adv.Mater.10[9](1998)697.
- [113]S.H.Park,Y.Xia;Adv.Mater.10[13](1998)1045.
- [114]Y.A.Vlasov,N.Yao,D.J.Norris;Adv.Mater.11[2](1999)165.
- [115]G.Subramanian,V.N.Manoharan,J.D.Thorne,D.J.Pine;Adv.Mater.11[15](1999)1261.
- [116]吉野,尾崎;マテリアルインテグレーション,18[2](2005)34.
- [117]鈴木,高橋,斎藤;日本化学会誌,10(1991)1312.
- [118]鈴木,高橋,斎藤;日本化学会誌,10(1991)1319.
- [119]H.Suzuki,T.Mori,T.Fujinami,T.Ota,M.Fuji,M.Takahashi;Ceram.International.,30(2004)1811.

本論文の著作権は国立大学法人 静岡大学創造科学技術大学院 丸山美保 が所有しています。本論文の記事・図表の無断複写、複製および無断転載を禁じます。ただし、著者は本論文の複写権および公衆送信権を国立大学法人 静岡大学および指導教員 鈴木久男教授、脇谷尚樹教授、坂本尚紀助教 に許諾します。

平成 20 年 12 月 19 日

丸山 美保