

オゾンガスを用いたアルカリ金属酸化物薄膜の成長技術の開発

背景

レーザーアブレーション法（図1）による酸化物薄膜材料成長技術は、近年その適用可能な材料の範囲を急速に広げ、多くの材料で精密な組成・構造制御が可能になってきている。しかし、高い飽和蒸気圧が障害となってアルカリ金属酸化物材料では未だ確固たる組成制御方法がなく、近未来の光集積回路の実現などを見越した材料の小型素子化や集積化のためには、レーザーアブレーション法による薄膜成長技術の確立は急務である。

目的

非線形光学材料として応用範囲の広いニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）を例に、レーザーアブレーション法でアルカリ金属酸化物薄膜を成長する際に結晶組成ずれが起こる過程を分析し、それに基づいた成長中の酸化ガスの改善により組成ずれを回避するための手法を提案・実証する。

主な成果

焼結体原料を単結晶薄膜へ再結晶化するレーザーアブレーションのプロセスを3段階に分け（図2 (a) - (c)）各段階での組成ずれの様子を検討した。従来の数～数十Paの酸素ガスを用いる手法では、元素が基板へ到達する途中で受ける散乱が著しくなり（Film A）、単に酸素圧を下げるだけでは主にLi原子の再蒸発が抑制できなくなる（Film B）。そこで成長中の圧力を下げ、かつ酸素のかわりに酸化力の強いオゾンガスを使って成長することを検討した。

1. 組成ずれの起こるプロセスの分析とオゾンによる解決

低圧のオゾンガスを用いることで組成ずれが大幅に抑制され、 $\text{Li}:\text{Nb} = 1:1$ となる LiNbO_3 薄膜が得られることが判った（Film C）。これは、図3のX線回折の結果において LiNbO_3 バルク単結晶とほぼ同じところにピークを示すことから判断される。改善の骨子は以下の2点である。

(1) ガス圧の低減により、元素の平均自由行程が延び途中での散乱が抑制された（図2 (b)）。

(2) 活性化効率の高いオゾンガスにより、蒸発しやすいLi原子の再蒸発が防げた（図2 (c)）。

加えてLi酸化物の場合、長時間の成長でない限り図2の (a) のプロセスでの組成ずれも問題にならないことが判った。しかし、Na、K酸化物では (a) のプロセスでの組成ずれがより顕著で、レーザー出力やレーザー波長の更なる最適化が必要であることも併せて判った。

2. 超平坦表面を有する LiNbO_3 薄膜

薄膜結晶（Film C）は表面がnmレベルの平坦性を有していた（図4）。これはLi酸化物材料の多層化や超格子化を可能にし、異種材料と接合して機能の複合化への道を開くものであり、将来的にアルカリ金属酸化物にナノテクノロジー技術を適用して新材料を生み出すことへとつながる。

今後の展開

光非線形デバイスや携帯電話のフィルタなどに広く使われる LiNbO_3 を例に取ったが、一般にLiを含む酸化物は固体酸化物型燃料電池や炭酸ガスの分離膜など電力応用に必要な機能性材料としても有望で、今後ますます重要性を高めていく。薄膜材料はバルク材に較べて体積に対する表面積比がそもそも大きいので、その点を生かした大面積化や積層化などで実用材料へ結びつけることが期待される。

主担当者 材料科学研究所 材料物性創製領域 主任研究員 塚田 一郎

関連論文 “Pulsed-Laser Deposition of LiNbO_3 Thin Films at Low-Oxidation Gas Pressure with Pure Ozone”, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L1066-L1068 (2003) ; 2) Pulsed-Laser Deposition of LiNbO_3 in Low Gas Pressure Using Pure Ozone, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 5307-5312 (2004).

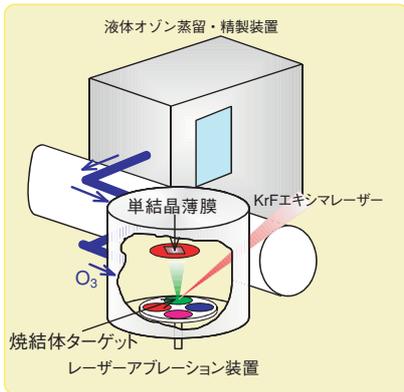


図1 レーザーアブレーション装置。真空槽の内部に酸化ガスを導入し、外部からレーザーを集光してターゲットにあて、昇華させた粒子を対向する基板上で再結晶化することで、薄膜単結晶を得る。

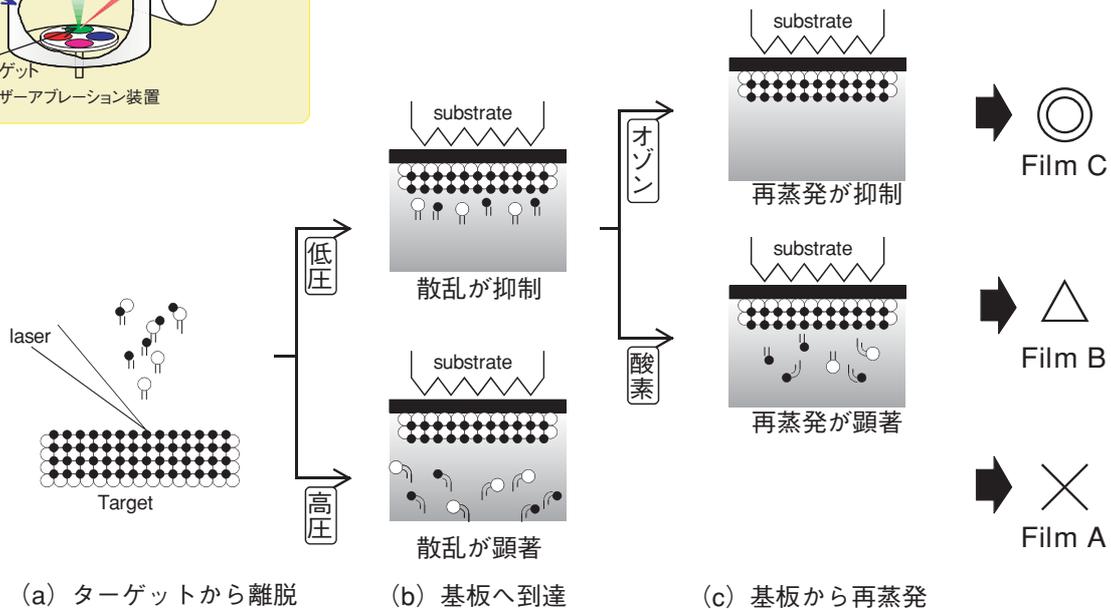


図2 レーザーアブレーションにおいて組成ずれの起こる3つの過程。(a) レーザーでターゲット粒子が離脱する過程、(b) ターゲットから出た粒子が基板へ到達する過程、(c) 基板に到達した粒子が再蒸発する過程。ガスの低圧化により、まずほぼ全粒子を基板へ到達させ (b)、次いでオゾンガスにより再蒸発を防ぐ (c) ことにより、組成ずれを抑制する。

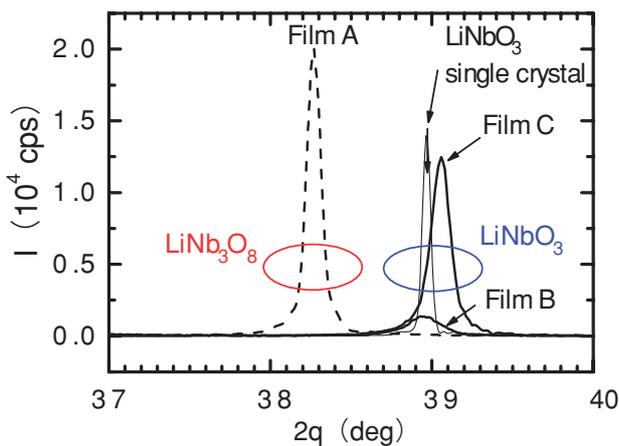
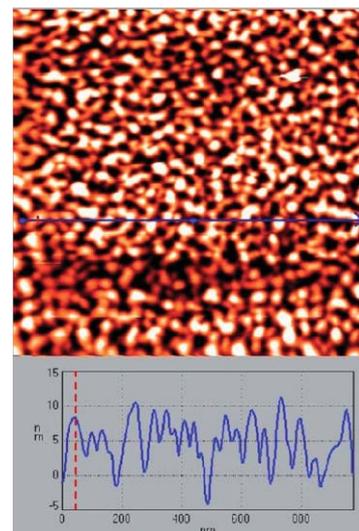


図3 様々な条件で作製したLiNbO₃薄膜のX線回折象。低圧ガス中で作製したFilm B、Cと比較して、酸素中アブレーションの典型的な圧力である2.7Pa中で作製したFilm AではLi欠損が顕著に見られ、LiNb₃O₈という別物質ができていることがわかる。また同じ5mPaという圧力でも酸素ガスで作製したFilm Bに較べオゾンガスで作製したFilm Cは強い回折強度を示し、結晶性が良好であることを意味する。



Film C (O₃ 5mPa)

図4 ベストな状況で作製されたFilm Cの表面の原子間力顕微鏡象。1 μm四方の観察において、nmオーダーの凹凸しか存在していないことから、極めて平坦な結晶表面を有していることがわかる。