

アモルファス酸化物の構造変化および結晶化に伴うナノポーラス化

仲村 龍介¹⁾ 石丸 学²⁾ 平田 秋彦^{**} 佐藤 和久¹⁾^{**}
 多根 正和²⁾ 君塚 肇^{****} 今野 豊彦²⁾^{**} 中嶋 英雄³⁾

表1 酸化物におけるアモルファスと結晶の密度.

	アモルファス (10 ³ kg/m ³)	結 晶 (10 ³ kg/m ³)	密度差 (%)
Al ₂ O ₃ ⁽²⁾⁽³⁾	2.8~3.2	3.69	18~22
WO ₃ ⁽⁴⁾⁽⁵⁾	5.0~5.6	7.16	22~30
Ta ₂ O ₅ ⁽⁶⁾⁽⁷⁾	7.31~7.68	8.36	8~13

1. はじめに

アモルファスは液体を凍結したランダム状態であり、通常、結晶よりも密度が低い。金属では、アモルファスと結晶の密度差は1~2%程度であることが知られている⁽¹⁾。それに対して、酸化物の場合、表1に示すように、アモルファスと結晶間の密度差が大きいものが存在する⁽²⁾⁻⁽⁷⁾。例えば、Al₂O₃では、アモルファスと γ -Al₂O₃相(アモルファスの結晶化によって出現する相)の密度差は20%⁽²⁾⁽³⁾、WO₃では約30%である⁽⁴⁾⁽⁵⁾(アモルファスの密度は作製プロセスに依存し多少の変動はあるようであるが、結晶との密度差が大きいことは多くの文献で示されている)。これは、表に示すようなアモルファス酸化物が潜在的に過剰な空隙(自由体積)を含有することを示唆している。低密度のアモルファス酸化物が構造緩和あるいは結晶化し高密度化する過程において、「マクロな密度差」が「局所的なボイド」に形を変えれば、ポーラス構造が得られる可能性がある。著者らは、最近の研究により、アモルファス Al₂O₃⁽⁸⁾⁽⁹⁾、WO₃⁽⁸⁾および Ta₂O₅⁽¹⁰⁾薄膜を結晶化させると高密度のナノボイドが形成される現象を見出し、新しいナノポーラス酸化物構造体が得られることを示した。電気化学プロセスによって、Al⁽¹¹⁾、W⁽¹²⁾および Ta⁽¹³⁾表面にナノポーラス酸化物層が形成されることはよく

知られているが⁽¹⁴⁾、化学的なプロセスとは異なり、著者らがここで取り扱う現象はアモルファス酸化物が固有に有する特性に依拠している。

本稿では、原子レベルの空隙である自由体積の自己組織化が引き起こすナノポーラス化現象に関するこれまでの研究結果を概説する。3つのアモルファス酸化物の結晶化に伴うナノボイドの形成挙動の特徴、Ta₂O₅に見られる配向性ナノボイドの成長、および、第3元素の導入が引き起こすアモルファス構造の変化とボイド形成の促進効果、の3つの内容について記す。

2. 実験方法

アモルファス酸化物薄膜は、電子ビーム蒸着および抵抗加熱蒸着装置(Al₂O₃)と高周波スパッタリング装置(WO₃、Ta₂O₅)を用いて作製された。蒸着源およびスパッタリング

* 大阪大学産業科学研究所; 1)助教 2)准教授 3)教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構; 助教

*** 東北大学金属材料研究所; 1)助教 2)教授

**** 大阪大学大学院基礎工学研究科; 准教授

Formation of Nanoporous Structures Through Structural Change and Crystallization of Amorphous Oxides; Ryusuke Nakamura*, Manabu Ishimaru*, Akihiko Hirata**, Kazuhisa Sato***, Masakazu Tane*, Hajime Kimizuka****, Toyohiko J. Konno*** and Hideo Nakajima* (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki. **WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ****Graduate School of Engineering Science, Toyonaka)

Keywords: amorphous oxides, crystallization, nanoporous, TEM, radial distribution function, HAADF-STEM, molecular dynamics simulation

2012年1月6日受理

のターゲットには純度99.9%以上の酸化物を用いた。NaCl結晶をへき開して現れる清浄な面に成膜し、蒸留水中でNaCl基板から分離した薄膜を透過型電子顕微鏡(TEM)観察用のPtメッシュですくい、TEM試料とした。膜厚は、15~30 nm程度である。アモルファス酸化物薄膜を573~1123 Kの範囲で1 hr、大気中で加熱し、結晶化に向けた構造変化とポイド形成挙動をHitachi H-800, JEOL 3000FおよびFEI Titan80-300の3つのTEMを用いて観察した。

3. アモルファス酸化物の構造変化および結晶化に伴うポイド形成

(1) Al_2O_3 および WO_3 におけるポイド形成⁽⁸⁾

図1に、電子ビーム蒸着により作製したアモルファス

Al_2O_3 の(a)蒸着後(加熱前)および大気中(b) 973 K, (c) 1073 K, (d) 1123 Kで1 hr加熱した後の明視野像と対応する電子回折図形(a')-(d')を示す。蒸着後(a)には見られないコントラストの変化が973 Kでの加熱後(b)に出現しており、平均径約2 nmのポイドの形成が認められる。電子回折図形はハローパターンを呈しており、973 K, 1 hrの加熱後にはアモルファス構造が維持されていると判断される。したがって、結晶化前のアモルファス構造を保った状態でポイド形成が起こると言える。1073 Kでのアニール後(c)には、アモルファス相中に結晶相が出現している。図1(c)のアモルファス領域Aと結晶領域Bの拡大像からも明らかなように、結晶中のポイドはアモルファス中のポイドよりも大きい。結晶相中の平均ポイド径は2.6 nmであった。1123 Kで加熱すると薄膜全体が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化し、ポイド平均径は3.0 nm

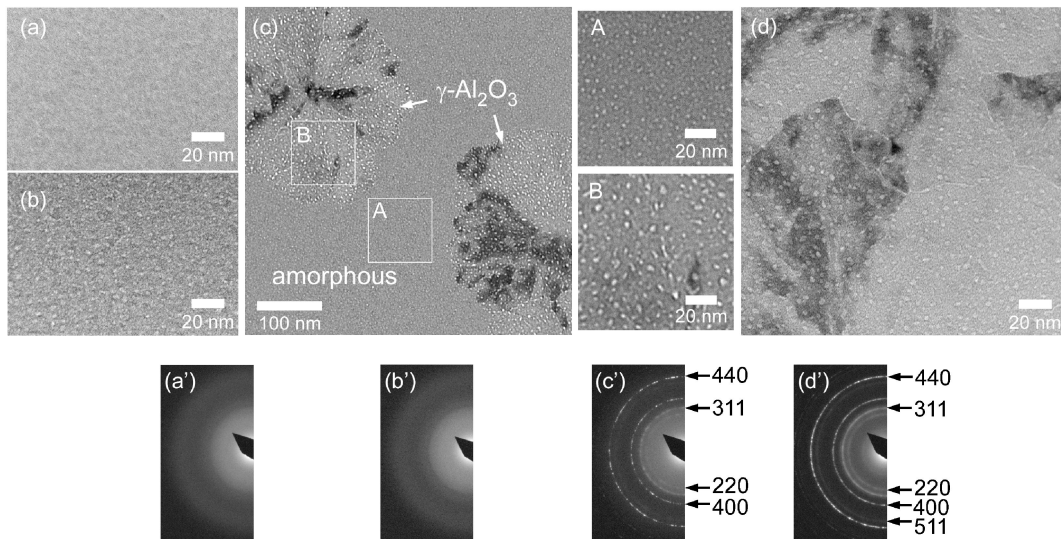


図1 アモルファス Al_2O_3 を大気中で加熱した際のポイド形成挙動を示すTEM像⁽⁸⁾。(a)加熱前, (b) 973 K, (c) 1073 K, (d) 1123 Kで1 hr加熱後。(A)および(B)は(c)中の対応する領域の拡大図。(a')~(d')は(a)-(d)に対応する電子回折図形。

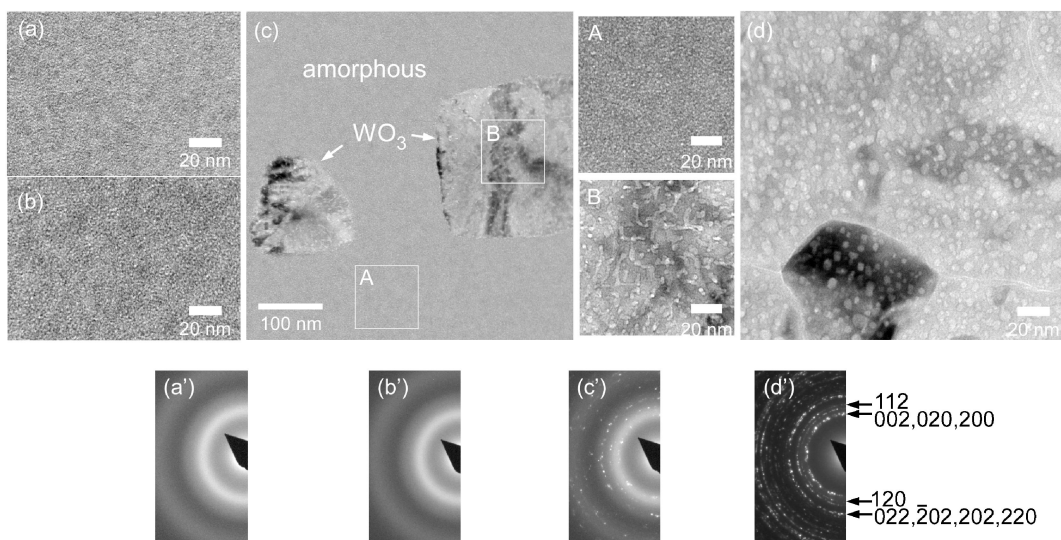


図2 アモルファス WO_3 の加熱に伴うポイド形成挙動⁽⁸⁾。(a)加熱前および(b) 573 K, (c) 623 K, (d) 673 Kで1 hr加熱後。(A)および(B)は(c)中の対応する領域の拡大図。(a')~(d')は(a)-(d)に対応する電子回折図形。

であった。

同様に、アモルファス WO_3 におけるポイド形成挙動を図 2 に示す。結晶化する前の 573 K での加熱後に、2 nm 程度のポイドが生成し (b)，623 K 以上の加熱による単斜晶型 WO_3 への結晶化に伴ってポイドが成長した (c, d)。結晶化後の最大ポイド径は 13 nm にもなり、 Al_2O_3 に比べてポイド成長が顕著である。

Al_2O_3 および WO_3 のポイド形成挙動には、(1)成膜したアモルファスを加熱することによりポイド形成が起こる、(2)結晶化によってポイド成長が起こる、という共通する特徴が見られる。加熱後のアモルファス Al_2O_3 および WO_3 にはナノメートル(ポイドサイズ)レベルの密度揺らぎが存在し、アニールによる構造変化によって低密度な領域がポイドとなって出現したものと考えられる⁽⁸⁾。低密度領域には、過剰な原子レベルの空隙、すなわち、自由体積が多量に含有されると予想される。Tane らは、弾性率測定および分子動力学シミュレーションに基づきアモルファス Al_2O_3 の構造変化の詳細を明らかにした⁽¹⁵⁾。アモルファス Al_2O_3 は主に、O が Al に 4, 5, 6 配位した AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 多面体を基本単位として構成されるが⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、アモルファスの密度増加と AlO_6 の割合の増加に相関関係があることが示された。密度揺らぎの本質は、 AlO_6 の割合の違いであり、これが高密度化過程における不均質な体積収縮をもたらし、ナノポイド形成の主要因と考えられる⁽¹⁵⁾。

(2) Ta_2O_5 における配向性ナノポイドの形成⁽¹⁰⁾

アモルファス Al_2O_3 や WO_3 で見られたようなポイド生成および成長は、アモルファス Ta_2O_5 においても観察される。しかしながら、 Ta_2O_5 の場合には、結晶中に生成するポイドは特定方向に配向する自己組織化挙動を示す。この特異なポイド形成挙動の観察結果を以下に示す。

図 3 は、アモルファス Ta_2O_5 薄膜の加熱前から 973 K までの加熱による構造変化を示した TEM 像および電子回折図形である。 Al_2O_3 や WO_3 の場合と同様に、アモルファス構造を維持したままポイドの生成が起こる。しかしながら、加熱後のアモルファス Ta_2O_5 に生成するポイド平均径は、773 K で 2.3 nm、973 K で 3.5 nm と加熱温度の上昇に伴って増加しており、結晶化前の段階でポイドの成長が起こっている。これは、 Al_2O_3 や WO_3 では見られない傾向である。アモルファス構造中で起こるポイド成長は、アモルファス Ta_2O_5 中に潜在的に含まれる自由体積の量が著しく大きいことに起因するものであろう。図 3(e) に示す 973 K での加熱後の TEM 像には、アモルファス母相中に結晶化領域が見られる。結晶の中心付近(写真の左上側)のポイドは球状であるが、アモルファスとの界面に近い領域では、成長面に対して垂直方向にポイドが伸長する傾向が見られており、特定面の成長とポイドの配向化に関係があることが示唆される。

さらに高温の 1023 K で加熱すると薄膜全体が結晶化し、ポイドの配向化が明瞭に観察された。ポイドが特定方向に配向した 2 つの領域の明視野像、電子回折図形および電子回

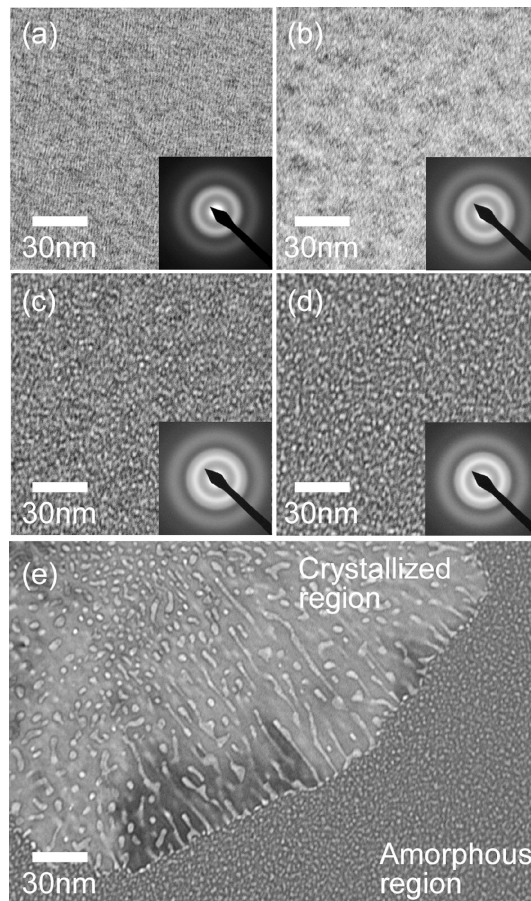


図 3 アモルファス Ta_2O_5 の加熱によるポイド形成挙動を示す明視野像および電子回折図形⁽¹⁰⁾。(a) 加熱前および (b) 773 K, (c) 873 K, (d) 923 K, (e) 973 K で 1 hr 加熱後。

折シミュレーション像を図 4 に示す。電子回折図形の解析結果より、結晶相は斜方晶型で低温相 ($\text{L-Ta}_2\text{O}_5$)⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾ と呼ばれる相と一致した。 $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ は、単位セルの a, b, c 軸がそれぞれ 0.389, 4.029, 0.620 nm⁽¹⁷⁾ であり、b 軸が a および c 軸に比べて著しく長く、強く異方的な結晶構造をとる。図 4 (a) および (b) の領域は、入射電子の方向が a 軸に垂直となっている。2 つの異なる領域の写真から、ポイドは [100] 方向に配向し、長軸の b 軸に対しては垂直という特徴が見い出せる。図 5 に示す 3 次元像からも、ポイドが特定の方向に配向する様子が捉えられた。ポイドの配向化と斜方晶型 Ta_2O_5 の異方的結晶構造には相関があると推測される。

ポイドの配向および伸長は、結晶の成長に連動していると考えられる。図 3(e) に示すように、結晶の中心付近(写真の左上側)のポイドが球状に近い形状であるのは、結晶成長の初期段階では多様な方位への成長が起こるためである。結晶成長の進行に伴って、成長速度の速い面が消滅し、成長の遅い面(この場合は (100))が残ってファセットを形成すると、図 3(e) の界面付近に見られるようなポイドの配向および伸長化が付随して起こると考えられる。おそらく、b 軸方向の周期性が長いために、(100) 面内での b 軸方向への原子の積

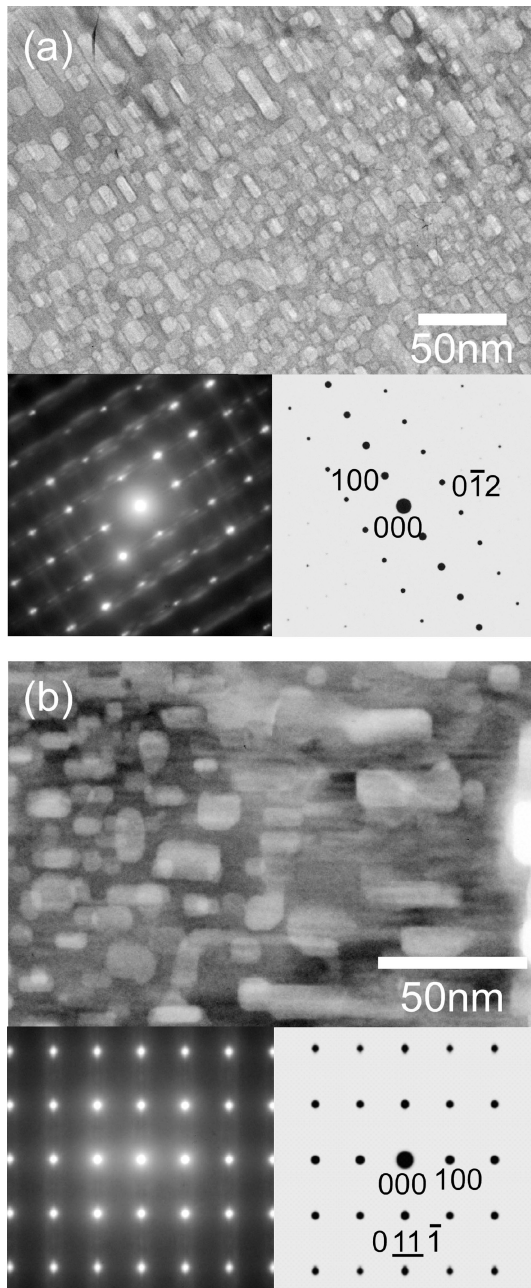


図4 アモルファス Ta_2O_5 を 1023 K, 1 hr 加熱し結晶化した異なる2つの領域(a) (b)の明視野像, 電子回折図形および電子回折シミュレーション像⁽¹⁰⁾.

層には時間を要すると考えられる。b軸方向の長周期構造は、(100)面の成長速度が遅いことに関連していると思われる。(100)面の成長が遅いことにより、結晶中の既存のポイドが、界面でアモルファス側の自由体積を吸収し一方向的な成長が起こるのである。

4. Wを含むアモルファス Al_2O_3 におけるポイド形成の促進⁽⁹⁾

前節では、3種類のアモルファス酸化物の結晶化に向けた

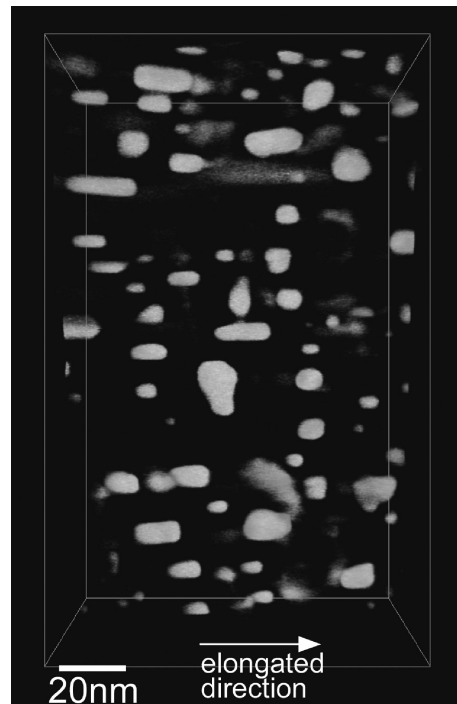


図5 HAADF-STEMにより観察された斜方晶 Ta_2O_5 (1023 K, 1 hr)中の配向性ポイドの3次元構築像⁽¹⁰⁾.

構造変化に伴って生じるポイド形成挙動について解説した。この節では、アモルファス Al_2O_3 中に導入された第3元素がポイド形成挙動に与える影響を見ていきたい。

コイル状のWヒーターを抵抗加熱源として Al_2O_3 を真空蒸着すると、10 at%程度のWを含有するアモルファス Al_2O_3 膜(以下、 Al_2O_3 -W)が得られる⁽⁹⁾。このアモルファス Al_2O_3 -Wを加熱すると、電子ビーム蒸着により作製したWを含まない Al_2O_3 (以下、EB- Al_2O_3)同様にナノポイドが形成されるが、以下に示すように、Wを含まないEB- Al_2O_3 に比べてポイド径が増大する“ポイド形成の促進効果”が観察された。著者らは、第3元素としてのWがポイド形成の促進効果に寄与していると推測し、このポイド促進効果の解明に向けて、Wの有無によるアモルファス構造の動径分布関数の比較、および、走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察によるWの存在状態の観察からアプローチした。その研究結果を紹介する。

(1) ポイド形成挙動の観察

図6に Al_2O_3 -W 薄膜の(a)加熱前、(b) 973 K および(c) 1073 K でそれぞれ1 hr 加熱した後の明視野像と電子回折図形を示す。図1に示したEB- Al_2O_3 の場合と同様に、973 Kで結晶化前のアモルファス構造を維持したままポイドが生成し、1073 Kでの結晶化に伴いポイドの成長が起こる。図6(c)の電子回折図形は γ - Al_2O_3 の回折パターンと一致しており、Wを含有してもアモルファス Al_2O_3 は γ - Al_2O_3 へ結晶化する。 Al_2O_3 -Wの973および1073 Kでの平均ポイド径

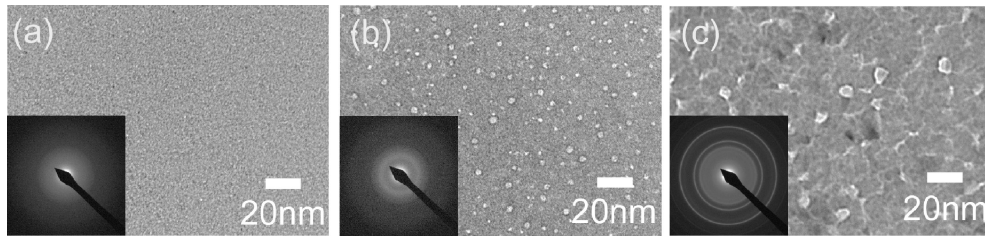


図6 抵抗加熱蒸着により作製されたWを含むアモルファス Al_2O_3 の(a)加熱前および(b) 973 K, (c) 1073 Kで1 hr加熱後のTEM像⁽⁹⁾.

は、それぞれ3.3および6.9 nmである。結晶化前の Al_2O_3 -Wのポイド径はEB- Al_2O_3 の結晶化後の値を上回っており、ポイド成長の促進は明らかである。

ポイド成長の促進の原因としては、Wの添加がアモルファス Al_2O_3 の結晶化速度を高める効果やアモルファス Al_2O_3 の相安定性を低下させ結晶化温度を下げる効果が考えられる。しかしながら、アモルファス状態での Al_2O_3 -Wのポイド径が結晶化後のEB- Al_2O_3 のポイド径を上回っているという事実から、結晶化の促進によりポイド形成が見掛け上早まるという効果は本質的な原因とはならない。アモルファス構造自体の変化がポイド径の増大を引き起こしているという立場に立ち、アモルファス構造の評価を行った。その結果を次節に示す。

(2) Wの導入による動径分布関数の変化

図7に蒸着後のEB- Al_2O_3 および Al_2O_3 -Wの電子回折図形を解析して得られた動径分布関数を比較して示す。アモルファスEB- Al_2O_3 の動径分布関数には、Al-O, O-OおよびAl-Al結合に対応するピークが0.18, 0.28および0.32 nm付近に出現する特徴が見られる。一方、 Al_2O_3 -Wの動径分布関数は、EB- Al_2O_3 と大きく異なっている。特徴的なのは、 Al_2O_3 -WのAl-O結合に対応する第1ピークの強度がEB- Al_2O_3 に比べて半分程度であり、結合距離 r の大きい側にブロードに分布している点である。これは、Wの導入が、アモルファス Al_2O_3 の構造に大きな変化をもたらしたことを表している。アモルファス WO_3 中のWは5価と6価の状態が存在し、それに応じてW-O bond長は0.14~0.24 nmと広範囲に分布すると言われている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。 Al_2O_3 -Wの第1ピークの分布範囲は、W-O bond長の分布範囲とよく一致している。したがって、Wの導入によるW-O bondの形成が、第1ピークのブロード化の主要な要因と解釈できる。

この第1ピークのブロード化はいったい何を意味するのか？分子動力学シミュレーションによって得られた Al_2O_3 の液体モデルおよびそれを急冷して得られるアモルファスモデルの動径分布関数から議論をしたい。図8には、2600 Kの液体状態(太線)、これを300 Kに急冷したアモルファス状態(実線)および700 Kでのアモルファス状態(点線)の動径分布関数を重ねて示す。(分子動力学シミュレーションの詳細については文献(9)および(15)を参照されたい)。アモルファス(300 K)、アモルファス(700 K)および液体(2600

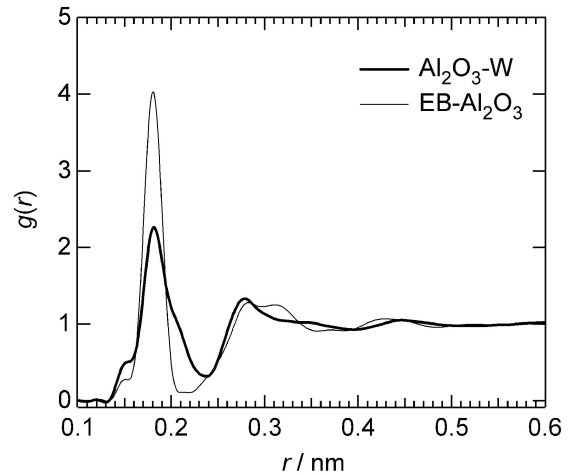


図7 アモルファスEB- Al_2O_3 (実線)および Al_2O_3 -W(太線)の加熱前の動径分布関数の比較⁽⁹⁾.

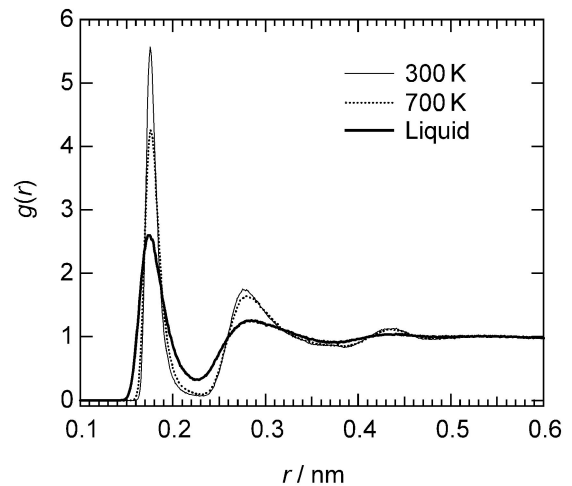


図8 アモルファスおよび液体 Al_2O_3 における動径分布関数の分子動力学シミュレーション⁽⁹⁾。実線：アモルファス Al_2O_3 モデル(300 K, $3.34 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$)、点線：アモルファス Al_2O_3 モデル(700 Kで加熱, $3.29 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$)、太線：液体モデル(2600 K, $2.82 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$)。

K)、の密度はそれぞれ、3.34, 3.29および $2.82 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。密度の低下に伴い、第1ピークの強度は低下しブロードになり、液体ではそれが顕著となる。アモルファスと液体の動径分布関数の違いは、図7に示した加熱前のアモ

ルファス EB-Al₂O₃ と Al₂O₃-W の状況に類似しており、W の導入が疑似的に液体 Al₂O₃ 状態に見られるような局所構造を作り出していることを示唆する。アモルファス Al₂O₃ は 4, 5 および 6 配位の AlO_n 多面体 ($n=4, 5, 6$) によって構成されるのに対して、液体 Al₂O₃ にはこれらに加えて 3 配位の構造単位が加わる⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾。つまり、配位構造の多様性の増大が密度の低下、すなわち、自由体積の増大をもたらすと推測される。W の導入は、アモルファス Al₂O₃ の原子レベルの構造をより乱雑にする効果があると言える。

次に、各加熱温度での動径分布関数を図 9 に比較して示す。図 9(a) のアモルファス EB-Al₂O₃ においては、加熱前と、973 および 1073 K で加熱した後の動径分布関数はほぼ一致しており、動径分布関数からは明瞭な構造変化は観測されていない。一方、図 9(b) に示す Al₂O₃-W から得られた動径分布関数には、加熱温度の増加に伴う変化が見られる。温度上昇に伴って、第 1 ピークの強度が増加してシャープになる傾向が表れ、また、第 2 ピーク付近にも変化が観測される。これらの傾向は、高温における原子移動によりアモルファス Al₂O₃-W の構造が変遷していることを示唆している。0.28 nm 付近の第 2 ピークの形状は、加熱前はシャープであ

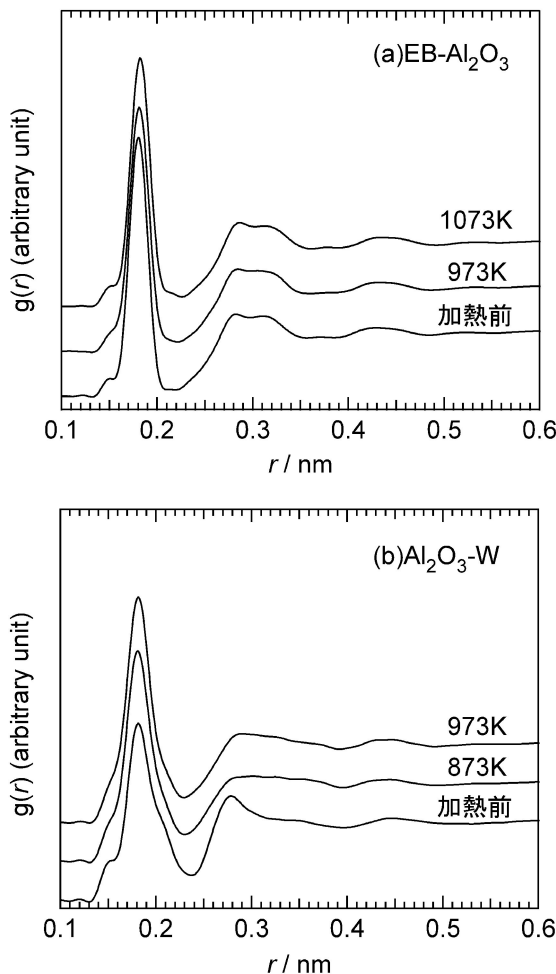


図 9 アモルファス(a) EB-Al₂O₃ および(b) Al₂O₃-W の加熱前および加熱後の動径分布関数⁽⁹⁾。

るのに対して、加熱後にはブロード化しており、EB-Al₂O₃ の形状に近づいているように見える。

アモルファス Al₂O₃-W の温度に伴う構造変化を、次の STEM を用いた高角度環状暗視野法(HAADF)による W 存在状態の観察結果と照らし合わせて、詳しく見ていきたい。

(3) HAADF-STEM による W 存在状態の観察

図 10(a) および (b) にそれぞれ加熱前および 773 K で 1 hr 加熱した後のアモルファス Al₂O₃-W の HAADF-STEM 像を示す。加熱前の HAADF-STEM 像には、1 nm を下回るサイズの輝点が分布している。HAADF 法では、原子番号の二乗に比例したコントラストが得られることから、輝点は W を主成分とするクラスターと見なしてよい。この解釈が妥当であることは、(1)均一な膜厚のアモルファス Al₂O₃ に W クラスターを埋め込んだ場合、(2) W 原子が固溶した場合、および、(3)アモルファス Al₂O₃ (W を含有しない)の膜厚に大きな変動がある場合、の分子動力学法によるシミュレーション像と比較し、検証している⁽⁹⁾。W ヒーターを抵抗加熱源として Al₂O₃ を蒸着すると、W クラスターが埋め込まれた特異なアモルファス構造が形成されることを図 10(a) は示している。これが図 8 の動径分布関数に表れる劇的な構造変化の要因となっている。773 K で加熱すると、輝点は

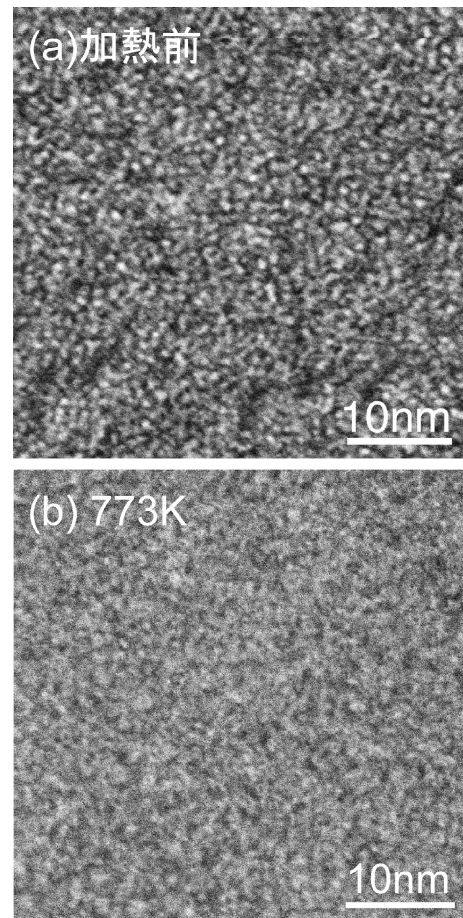


図 10 アモルファス Al₂O₃-W の(a) 加熱前および(b) 773 K, 1 hr 加熱後の HAADF-STEM 像⁽⁹⁾。

