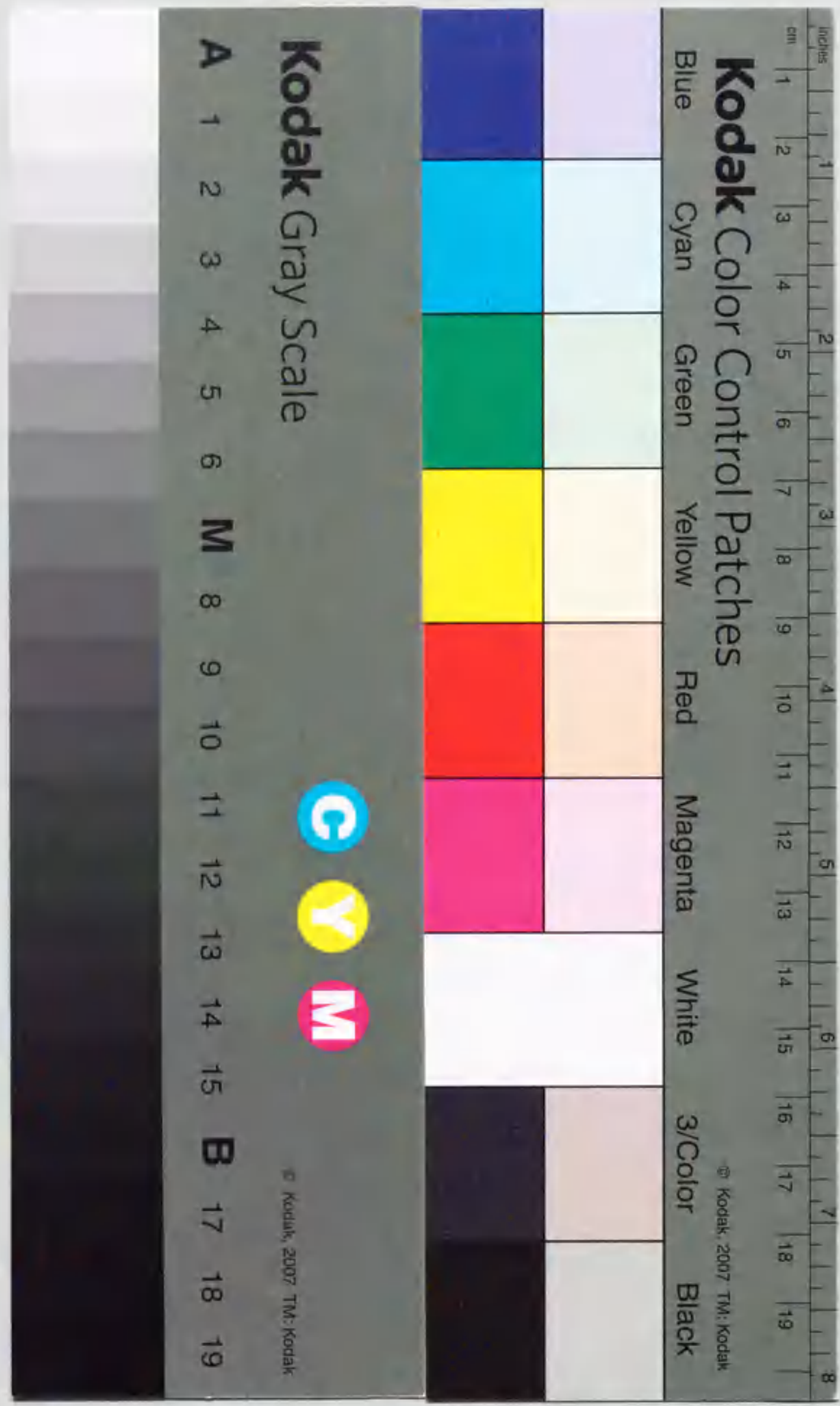


水溶液前駆体からのLiNiO₃系機能性
セラミックスの合成と評価

小野 さとみ



①

報告番号 乙第 5530 号

水溶液前駆体からの LiNbO_3 系機能性
セラミックスの合成と評価

1998

小野 さとみ

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 LiNbO ₃ の特性とその応用分野	1
1.2.1 LiNbO ₃ 単結晶の構造と組成	1
1.2.2 表面弾性波素子	3
1.2.3 光導波路	7
1.3 ソルーゲル法について	11
1.3.1 ソルーゲル法	11
1.3.2 金属アルコキシドの加水分解反応	11
1.3.3 前駆体溶液の合成プロセス	12
1.4 薄膜作製法	14
1.5 LiNbO ₃ 薄膜の研究動向	15
1.6 本研究の目的	16
参考文献	17
第2章 金属アルコキシドの完全加水分解による非晶質LiNbO ₃ 粉体の合成と評価	24
2.1 はじめに	24
2.2 実験方法	24
2.2.1 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの調製	24
2.2.2 非晶質LiNbO ₃ 粉体の合成	24
2.2.3 非晶質LiNbO ₃ 粉体の評価	25
2.2.4 電気伝導性の測定	25
2.3 結果	25
2.3.1 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの水溶性	25
2.3.2 非晶質LiNbO ₃ 粉体の評価	26
(1) XRDによる結晶性の評価	26
(2) IR分光法による構造解析	26

(3) ラマン分光法によるNbO ₆ 八面体骨格構造の評価	29
(4) ⁷ Li固体NMRによるLi ⁺ 挙動の評価	29
(5) SEMによる形態観察	29
2.3.3 電気伝導性の測定	33
2.4 考察	36
2.4.1 非晶質LiNbO ₃ 粉体の合成および評価について	36
(1) 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの水への溶解性について	36
(2) 結晶構造について	36
(3) Li ⁺ 挙動について	37
(4) 形態について	37
2.4.2 電気伝導性について	37
2.5 まとめ	38
参考文献	39
第3章 水溶液前駆体からのLiNbO ₃ 薄膜の作製と評価	41
3.1 はじめに	41
3.2 実験方法	41
3.2.1 水溶液前駆体の調製およびLiNbO ₃ 薄膜の作製	41
3.2.2 LiNbO ₃ 薄膜の評価	44
3.3 結果	44
3.3.1 水溶液前駆体の調製に関わる因子	44
3.3.2 薄膜評価	45
(1) 水溶液前駆体とゲル薄膜の解析	45
(2) ゲル薄膜の結晶化過程の解析	46
(3) IR分光法による構造解析	52
(4) XPSによるLiNbO ₃ 薄膜の表面分析	54
(5) SEMによる形態観察	58
3.3.3 光学的特性の評価	62
(1) 屈折率	62
(2) 光伝搬光の観察	63

3.4 考察	65
3.4.1 水溶液前駆体の調製について	65
3.4.2 薄膜の組成、結晶構造、形態について	65
3.4.3 光学的特性について	67
3.5 まとめ	67
参考文献	68
第4章 中和前駆体溶液とフォトリソグラフィーによるLiNbO ₃ 薄膜のパターニング	70
4.1 はじめに	70
4.2 実験方法	70
4.2.1 中和前駆体溶液の作製	70
4.2.2 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルと水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルの評価	72
4.2.3 中和前駆体溶液から作製したLiNbO ₃ 薄膜の評価	72
4.2.4 光学的特性の評価	72
4.2.5 LiNbO ₃ 薄膜のパターニング	72
4.3 結果	75
4.3.1 中和前駆体溶液の調製と評価	75
(1) 酸による中和の検討	75
(2) 酢酸中和溶液のpHの薄膜組成に与える影響	78
4.3.2 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルと水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルの評価	80
(1) XRDによる結晶性の評価	80
(2) IR分光法による構造解析	81
(3) ラマン分光法によるNbO ₆ 八面体骨格構造の評価	82
4.3.3 薄膜評価	83
(1) 結晶化過程の解析	83
(2) XRDによる結晶性の評価	85
(3) オージェ分光法による組成分析	85

(4) SEMによる形態観察	85
4. 3. 4 光学的特性の評価	91
(1) 屈折率	91
(2) 薄膜の光透過率	92
(3) 伝搬光の導波モード観察	93
(4) 薄膜の光伝搬損失	93
4. 3. 5 LiNbO ₃ 薄膜のパターニング	93
4. 4 考察	99
4. 4. 1 中和前駆体溶液について	99
4. 4. 2 ゲルの構造と結晶化について	99
4. 4. 3 薄膜の組成、結晶構造、形態について	100
4. 4. 4 薄膜の光学的特性について	103
4. 4. 5 パターニングについて	103
4. 5 まとめ	104
参考文献	105
第5章 Ti固溶LiNbO ₃ 薄膜の作製と評価	106
5. 1 はじめに	106
5. 2 実験方法	106
5. 2. 1 Ti固溶LiNbO ₃ 薄膜の作製	106
5. 2. 2 Ti固溶LiNbO ₃ 薄膜の評価	108
5. 3 結果	109
5. 3. 1 薄膜評価	109
(1) 結晶化過程の解析	109
(2) XRDによる結晶性の評価	111
(3) SEMによる形態観察	114
5. 3. 2 光学的特性の評価	117
5. 4 考察	117
5. 4. 1 薄膜の結晶構造、形態について	117
5. 4. 2 光学的特性について	118

5. 5 まとめ	118
参考文献	119
第6章 水溶液前駆体からのK ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ の合成と評価	120
6. 1 はじめに	120
6. 2 実験方法	122
6. 2. 1 水溶液前駆体の作製	122
6. 2. 2 K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ 粉体および薄膜の作製	122
6. 2. 3 粉体および薄膜の評価	122
6. 3 結果	124
6. 3. 1 水溶液前駆体の調製	124
6. 3. 2 K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ 粉体の合成と評価	125
(1) XRDによる結晶性の評価	125
(2) ラマン分光法による評価	125
6. 3. 3 加熱処理条件による薄膜の結晶性および形態の変化	128
(1) XRDによる結晶性の評価	128
(2) SEMによる形態観察	131
(3) ラマン分光法による評価	131
6. 4 考察	135
6. 4. 1 水溶液前駆体の調製について	135
6. 4. 2 K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ 粉体の結晶構造について	135
6. 4. 3 加熱処理条件による薄膜の結晶性および形態の変化 について	136
6. 5 まとめ	136
参考文献	136
第7章 総括	138
本論文に関する論文リスト	141
謝辞	142

第1章 序論

1. 1 はじめに

ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)は、1928年にZachariasenによりはじめて報告された後、1949年にMatthiasとRemeikaらがフラックス法による結晶を育成した。本格的に強誘電体材料としての研究がはじまったのは、1965年にBallmanによりチョクラルスキー(Czochralski)法を用いて大形結晶が育成されてからである¹⁾。ベル研究所のNessauやAbrahamsらは結晶成長、分極処理、結晶構造などについて多くの基礎的研究を行っている。 LiNbO_3 単結晶は強誘電体材料として、圧電性、焦電性、電気光学効果、非線形光学性、フォトリフラクティブ効果などの性質を持ち合わせており、これらの優れた特性により光導波素子、表面弾性波素子、ホログラムメモリーなどへの応用が期待されている。とりわけ、 LiNbO_3 導波路については、Tiなどの金属を熱拡散させると表面の屈折率が変化することが、1974年にベル研究所のSchmidtとKaminow²⁾により報告されてから、Tiを熱拡散した導波路に関する研究が進められた^{3~6)}。また、安息香酸などの酸の中に LiNbO_3 単結晶を入れ、プロトンとリチウムカチオンを交換することによって、屈折率を変化させるプロトン交換導波路についても多く研究されている^{7~13)}。しかしながら、チョクラルスキー法により、化学量論性からはずれた一致熔融(congruent melt)組成から育成された LiNbO_3 単結晶では、リチウム不足の組成であることから生じるレーザー光による光損傷(フォトリフラクティブ効果；レーザー照射により屈折率変化がおきる)が光変調器などの光学デバイスで必要とされる光学的な特性において問題となっている^{14~18)}。一方、北村らは、原料供給システムを備えた全自動二重つぼを用いて、定比に近い融液から定比組成 LiNbO_3 単結晶の育成に成功している¹⁹⁾。また、最近では、素子の高集積化、小型化のために、薄膜作製が望まれている。よって、化学量論組成であり、優れた特性を有する LiNbO_3 薄膜の作製方法を確立することは、光導波路をはじめとする光学デバイスのコンパクト化や集積化における重要な技術開発の1つに位置づけることができる。

1. 2 LiNbO_3 の特性とその応用分野

1. 2. 1 LiNbO_3 単結晶の構造と組成

LiNbO_3 は室温では菱面体晶系、点群 $3m$ 、空間群 $R3c$ に属するイルメナイト構造に

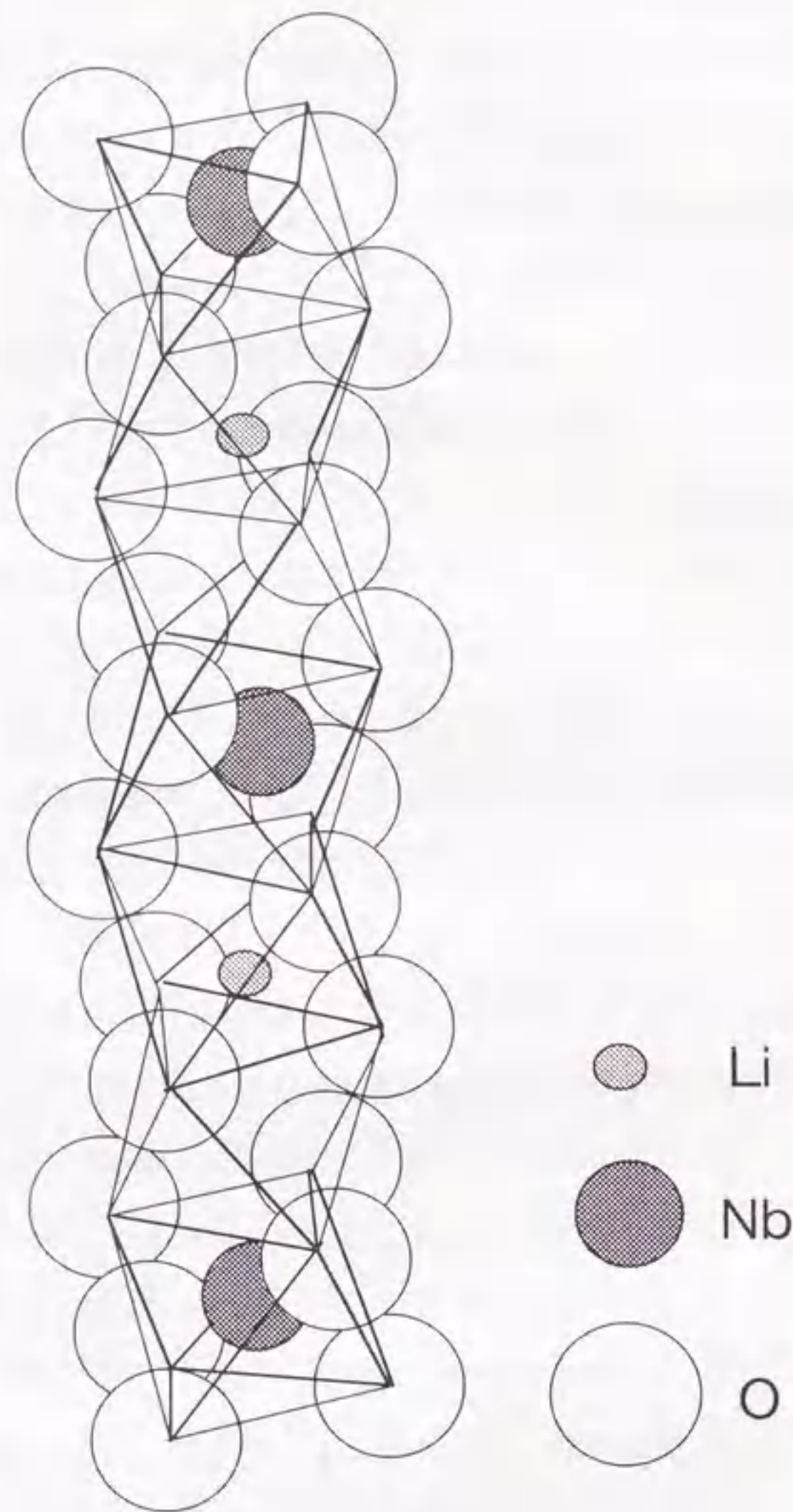


図1.1 LiNbO₃の結晶構造。

似たイオン結晶($a=5.1494$, $c=13.8620$)である。相転移温度は $1215\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、これ以上の温度においては点群 $\bar{3}m$ 、空間群 $R\bar{3}c$ に属する。図1.1に結晶構造を示す。酸素の六方最密充填により形成される八面体の中心位置のすきまの $2/3$ をカチオンが占め、ニオブ、リチウム、空孔の順に並んでいる。これら原子は八面体中心位置から少しずれているため自発分極が生じキュリー点以下では強誘電性を示す。一致熔融組成からのLiNbO₃単結晶の引き上げ育成としては、チョクラルスキー法が知られているが、その場合Li欠損による組成ずれが起き $5.8\text{ mol\% NbO}_{2.5}$ 過剰という非化学量論性を持つ。この欠陥構造について、Donnerbergらは、酸素空孔が本質的な欠陥ではなく、Liのフレンケル欠陥により生じたLi空孔にNbが置換することによる(NbLi^{'''} VNb^{''''})クラスターが生成し、部分的にイルメナイト構造を形成していることであると提唱している²⁰⁾。一方、Smithらも平衡電気伝導性の温度依存を調べることにより、Li空孔が部分的にイルメナイト構造を形成しているという欠陥モデルを提唱している^{21~24)}。これらの構造欠陥から生じる光損傷を低減させる目的で、LiNbO₃単結晶にMgOをドーピングし、光学特性の向上を求める研究もなされている^{25~29)}。その他、Ag⁺、Zn²⁺、Sc³⁺などのドーパントも光損傷を抑えることが報告されているが^{30~32)}、逆にFe³⁺やCr³⁺などのドーパントは光損傷を増大させることが知られている³³⁾。一方では、このような光損傷の原因となっている、フォトリフラクティブ効果の感度を積極的に向上させるためにFeドーピングなどが行われている³⁵⁾。

図1.2にLi₂O-Nb₂O₅系の相図を示す³⁶⁾。一致熔融組成を正確に求めることは難しいとされていたが、Carruthers³⁷⁾らは、融液組成と固化組成の関係を明らかにし、 $48.6\text{ mol\% Li}_2\text{O}$ 組成を一致熔融組成とした。一致熔融組成付近の詳細な相図を図1.3³⁸⁾に示す。これまでに、物理定数の組成依存性について調べた報告によると、組成依存性の大きい定数は、相転移温度³⁷⁾、複屈折率³⁹⁾、第二高調波のフェーズマッチング温度⁴⁰⁾、NMRの線幅^{41, 42)}であり、小さいものは格子定数⁴³⁾、比重⁴³⁾、屈折率³⁹⁾、非線形光学定数⁴⁴⁾、電気光学定数⁴⁵⁾、誘電率⁴⁵⁾などがある。

1. 2. 2 表面弾性波素子(surface acoustic wave; SAW)

LiNbO₃単結晶は、強誘電体のもつ電気的特性の1つである圧電性を利用して表面弾性波素子に応用されている。図1.4に表面弾性波素子を示す。圧電体基板上に交差指状の櫛形電極(interdigital transducer; IDT)がつけられている。素子の入力電力側

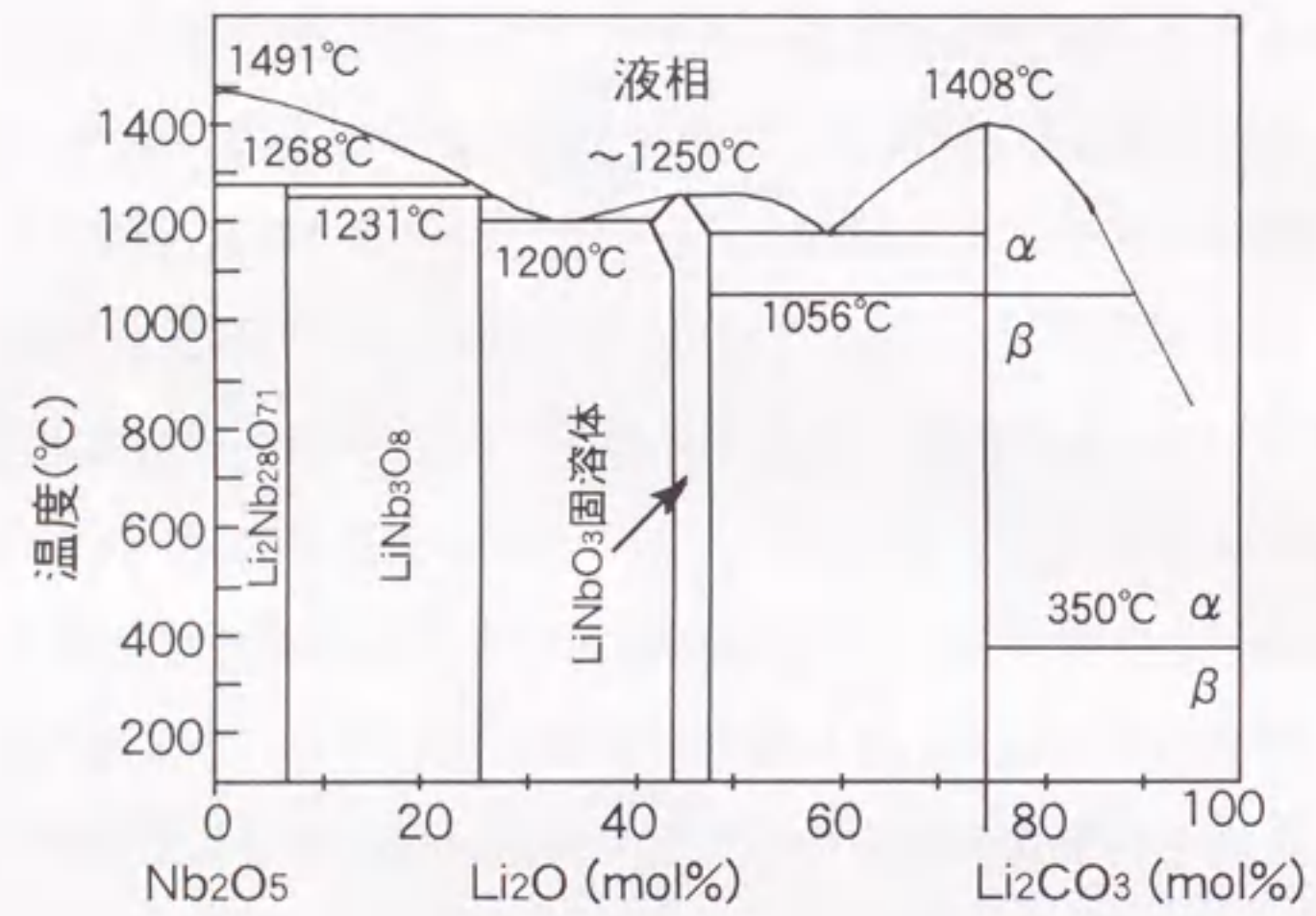


図1.2 Nb₂O₅ - Li₂O系状態図。

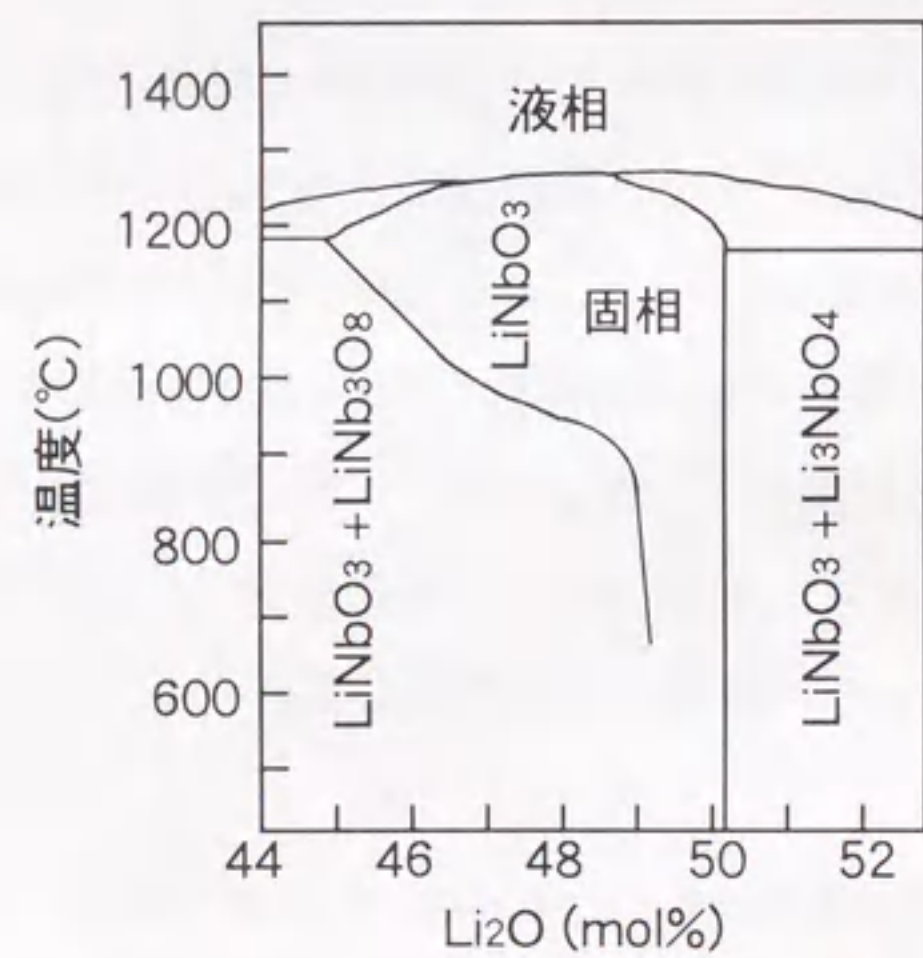


図1.3 LiNbO₃相の詳細な状態図。

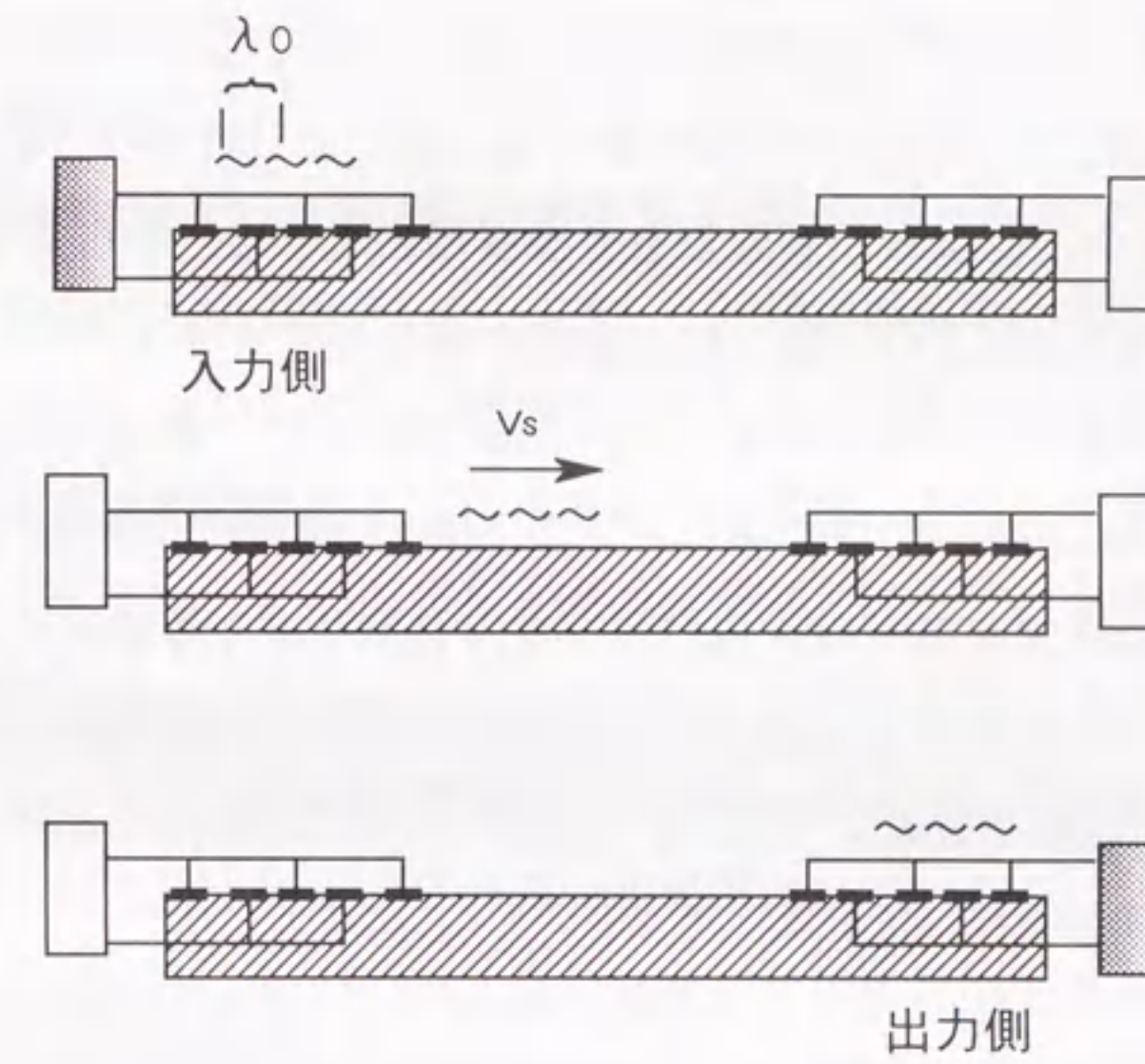
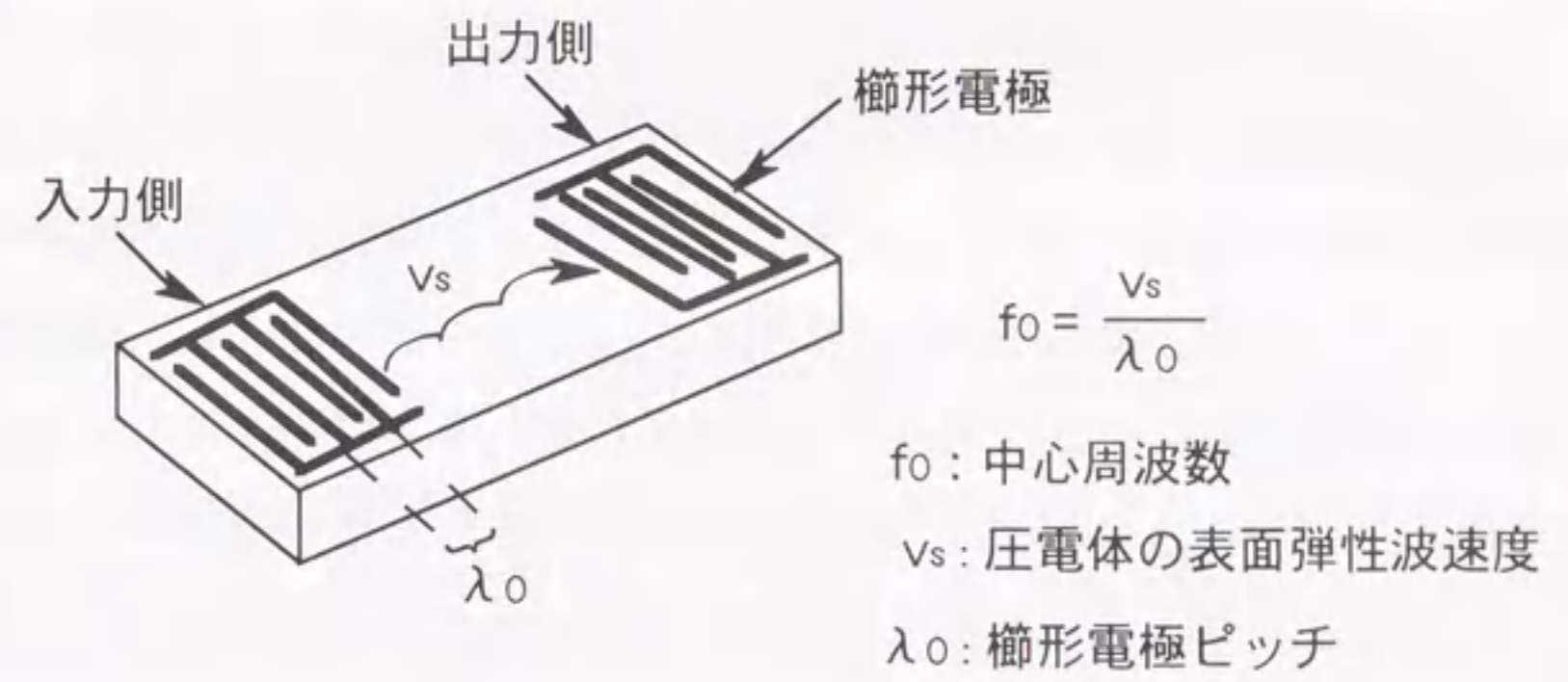


図1.4 表面弾性波素子。

に電場が印加されると歪が生じ、入力側の楕形電極のピッチ数で決まる中心周波数を持つ表面弾性波が発生する。この表面弾性波が基板を伝搬し、出力側で出力側の電極ピッチと一致した表面弾性波が来ると、電場に変換される。すなわち、電気信号を歪エネルギーに変換し、表面弾性波として伝搬させ、出力側でその逆を行う。この電気信号を表面弾性波に変換する効率を示す係数を電気機械結合係数と呼ぶ。表1.1に結晶の表面弾性波特性⁴⁶⁾を示したが、LiNbO₃単結晶はこの電気機械結合係数が5%程度と大きい。大形の単結晶が作製しやすく、また、容易に単分域化できるため、表面弾性波用基板として用いられ、テレビ用周波数フィルターなどに用いられてきた。近年、携帯電話などの移動通信技術の進歩により、通信用周波数フィルターの高周波数化やコンパクト化が望まれている。このような周波数フィルターを高周波数に対応させるには、電極間隔を狭くするか伝搬速度を速くするかしかない。しかしながら、固体の音速は物質特有のものであるため、結局は電極間隔を狭くすることで高周波数化が行われてきた。その一方で、基板材料であるLiNbO₃単結晶を分極させるにはc軸方向に電極を付け、キュリー温度(~1200℃)付近まで加熱し、数V/cmの直流を印加しながら冷却することにより行わなければならないが、それを薄膜化することにより、室温でも分極反転させることが可能であることが見いだされた。このことにより、新たに、音速の速いサファイアの非圧電基板上にLiNbO₃の圧電体薄膜をヘテロエピタキシャル成長させて、薄膜デバイスを構築することにより、高次の弾性波を用いることによる高周波数化が期待できることがわかった。藤村らはRFマグネトロンスパッタリング法によりサファイア基板上にLiNbO₃エピタキシャル薄膜を作製し、IDT電極形成後、分極処理したSAW素子において、表面弾性波速度を測定しており、単結晶を用いた場合の2倍にあたる6500m/sという値を報告している⁴⁷⁾。

表1.1 LiNbO₃単結晶の表面弾性波特性⁴⁶⁾

カット面	伝搬方向	音速(m/s)	結合係数 k _e ² (%)	パワーフロー 角(°)	SAW 遅延時間 温度係数(10 ⁻⁶ /°C)
Y	Z	3488	4.82	0	94
41.5° Y	X	4000	5.36	0	72
Z	X	3798	5.54	0	77
X	Z	3483	5.04	-1.726	93

(注) Yカット面はY軸に垂直でc軸(Z軸)に平行な面で切断する。41.5° Yカット面は、Y軸からZ軸方向に、X軸を回転軸として回転させた角度を垂線とした結晶面。Zカット面はc軸(Z軸)に垂直に切断した面。X、Zはそれぞれ、X軸、Z軸の方向に伝搬させる。

1. 2. 3 光導波路^{48, 49)}

図1.5に最も簡単で基本的な導波路の構造を示す。透明な基板上に、基板より少し屈折率が高く、厚みが光の波長オーダーである薄膜を形成することによって、光をこの高屈折率薄膜内に閉じ込めて、導波させることができる。光は境界面で全反射を繰り返してジグザク経路をたどって導波層内を伝搬していく。通常、上部クラッド層は空気と考えてよい。このような光導波路を基本にして、光源であるレーザーダイオード、機能素子であるスイッチ、変調器、光検出器などを集積化して、全体として機能を持たせたものを光集積回路という。このような集積化により、光学系のコンパクト化、安定化、高性能化の達成が期待されている。

導波層内を光が全反射しながら無損失で伝搬していく状態を導波モードといい、光集積回路においては最も重要な役割を持つ。光は電界の波と磁界の波の対で、電界と磁界の向きは光の進行方向に垂直である。よって、導波モードの分散は互いに直交し、偏向状態の異なる2つのTE(E_y, H_x, H_z)とTM(E_x, H_y, E_z)モードに分けて考えなければならない。それぞれの導波モードには、整数であるモード番号(mode number; m)を含んだ形の固有方程式があり、その固有方程式に基板と薄膜の屈折率および導波層(薄膜)の厚さを与えることによって伝搬定数を求めることができる。その伝搬定数の値から計算された伝搬光の等価屈折率は、モード番号が整数でなけ

ればならないという条件より、基板の屈折率より大きく、導波層(薄膜)の屈折率より小さい屈折率の範囲内で、とびとびの値をとる。これはある特定の入射角 θ をもつ光のみが、導波モードとして伝搬できることを意味している。この中で、モード番号 $m=0$ の基本モードの等価屈折率が最も大きく、 90° に近い。また、モード番号 m が大きい高次モードほど、等価屈折率は基板の屈折率に近くなり、入射角 θ は臨界角(光を導波層内に閉じ込められなくなり基板側に光が漏れ出す角度)に近くなる。

図1.5に示したような光導波路は、二次元導波路(スラブ光導波路)と呼ばれ、厚み方向のみに光が閉じ込められるので、導波した光は表面方向に沿って自由伝搬となり、回折によって広がってしまう。実際に光変調やスイッチング機能を持つ光デバイスへの応用を考えていく上では、厚み方向および表面方向に同時に光を閉じ込めることが可能であり、光波の分岐、曲がり、結合を制御できる三次元導波路(チャンネル光導波路)を作製することが必要となる。三次元導波路の基本構造には埋め込み形(図1.6 a))やリッジ形(図1.6 b))がある。一般的な作製方法としては、埋め込み形は選択的な熱拡散、イオン交換、イオン注入や光・電子ビーム照射を用いて、基板表面近くに高屈折率の導波層を形成する。リッジ形の場合は、前もって作った二次元導波路を、ドライまたは化学エッチングにより不要な部分を取り除いて作製している。

LiNbO_3 の持つ光学的特性には、非線形光学性に基づく第二高調波発生(second harmonic generation; SHG)や電気光学効果⁵⁰⁾に基づくポッケルス、カー効果等がある。表1.2に LiNbO_3 単結晶の光学定数を示す。 LiNbO_3 単結晶は一次の電気光学効果であるポッケルス効果が大きく、光軸に沿った電界の印加により異常光に対する大きな屈折率変化が得られるので、その最大の電気光学定数 r_{33} を利用して光導波路の屈折率を変化させることができる。そのため、光の位相、周波数、振幅などを変調する光変調器(図1.7)や光の伝送路を切り換える光スイッチなど光デバイスの基板材料として広く用いられる。また、二次の非線形光学性も持ち合わせているので、入射光の周波数を2倍に変換するSHGを利用した波長変換材料としても、大きな役割を果たし、光パラメトリック発振器への応用にも用いられている。

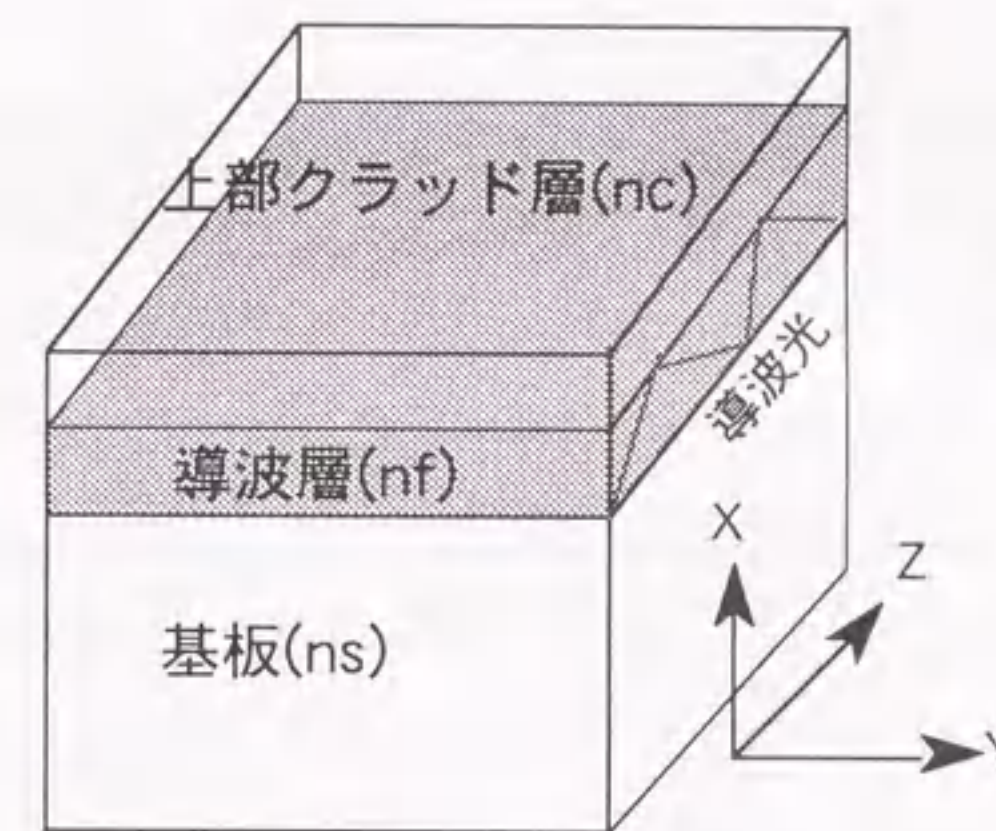
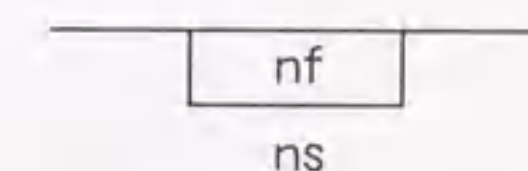


図1.5 基本的な導波路の構造。

a) 埋め込み形



b) リッジ形

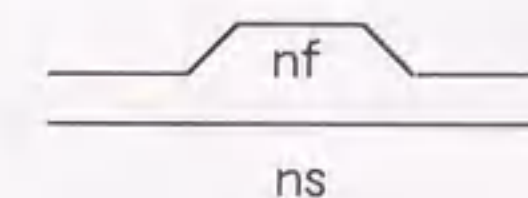


図1.6 基本的な三次元導波路の構造。

表1.2 LiNbO₃単結晶の光学定数^{51,52)}

ポッケルス定数 X10 ⁻¹² (m/V)	二次非線形 感受率(10 ⁻¹² m/V)	屈折率/温度係数 ∂n/∂T(X10 ⁻⁵)	透過波長域 (μm)	誘電率
(λ=633 nm) r ₃₃ =30.8 r ₁₃ =8.6 r ₂₂ =3.4 r ₅₁ =28	χ ₂₂ =3.07 χ ₃₁ =5.82 χ ₃₃ =4.06	(λ=633 nm) n _o =2.286 / 5.3 n _e =2.200 / 0.56 (λ=1 μm) n _o =2.237 n _e =2.157	0.4~5	ε ₁₁ =43 ε ₃₃ =28

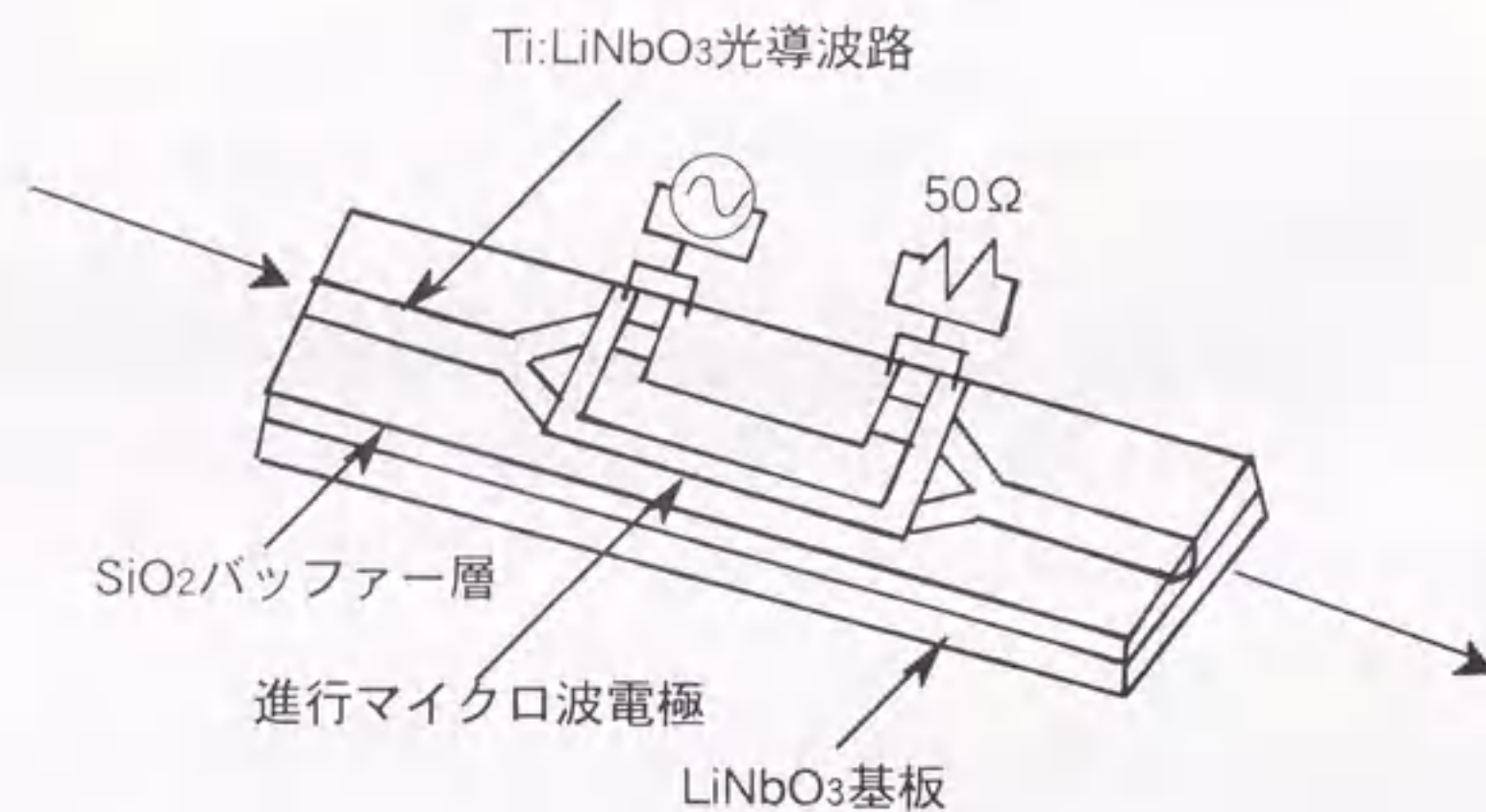


図1.7 Mach-Zehnder型光変調器の例。

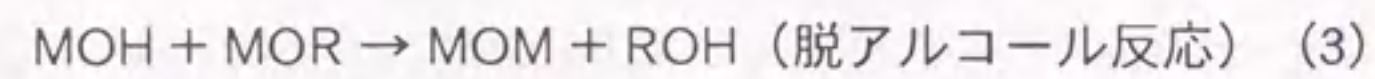
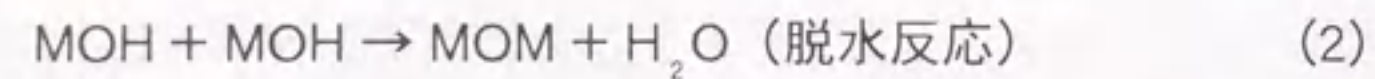
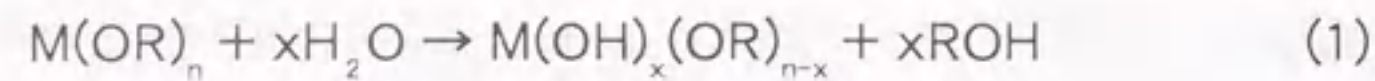
1. 3 ソルーゲル法について

1. 3. 1 ソルーゲル法⁵⁵⁾

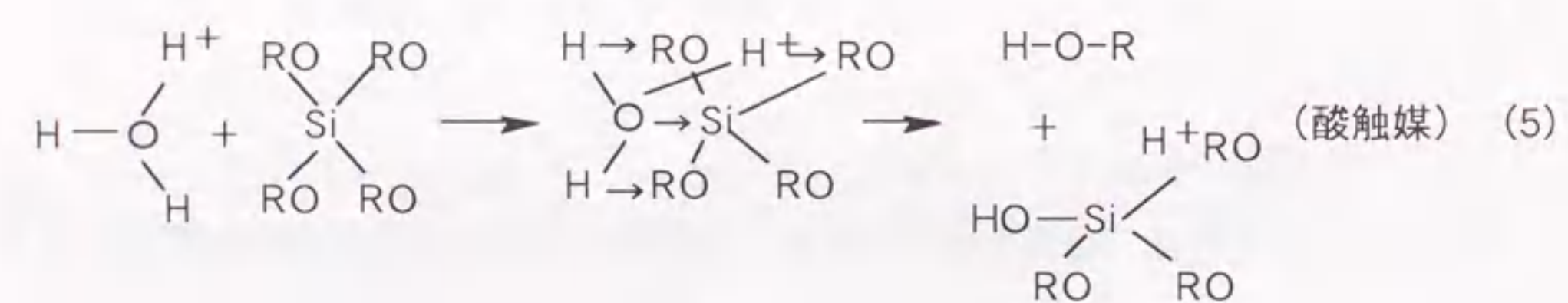
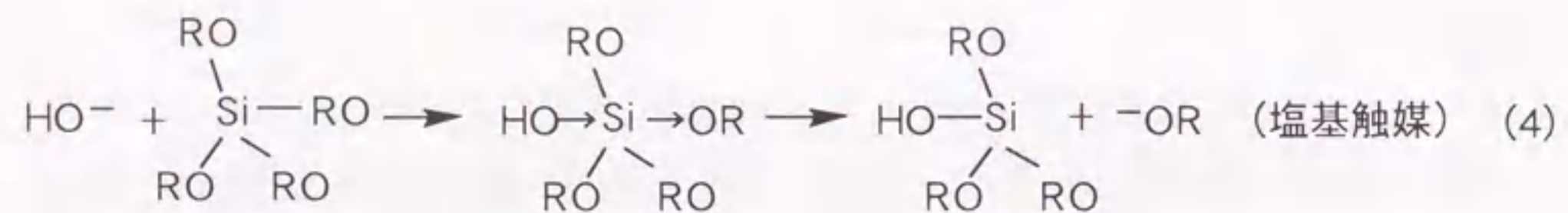
ゾルーゲル法は1970年頃より、溶液からゲル化反応を経て得た固体を低温で処理することにより、材料を合成する方法として研究されはじめた。当初は主にシリカで代表されるガラスにおいて研究が進められて来たが、最近では、光、電子、生体等に関連する機能を持つ先端材料の合成法として注目されはじめています。ゾルーゲル法を用いたセラミックスの合成では、主に金属アルコキシドなどの金属有機化合物、有機金属化合物や金属塩から生成するゾル(液状コロイド；微粒子の分散液)をゲル(ゾルが連なって流動性を失い網状構造を形成した固体)化させ、そのゲルを加熱処理することによってセラミックスを合成する。この方法では、組成の均一化や微量添加物の均一添加が可能であり、組成制御がしやすい。さらに、プロセス温度の低温化、機能の複合化、形状付与性などの点でも優れているので、単分散粒子、ハイブリッド粒子、薄膜やファイバーなどの合成にも適している。このような特徴を有するゾルーゲル法を用いることにより、無機質と無機質、または無機質と有機質を原子、分子レベルで複合化することが可能であり、今後、新しい機能を発現させるための材料プロセッシングとしてさらに利用されることと思われる。

1. 3. 2 金属アルコキシドの加水分解反応

金属アルコキシドは、金属有機化合物の一種であり、-OH基の水素が金属によって置換されたアルコールの誘導体と考えることができ、M(OR)_n(M: 金属、R: アルキル基)で示される。金属アルコキシドは、強いルイス酸であり、電気陰性度の高いアルコキシ基が存在するため、金属原子が求核置換反応を受けやすくなり、反応性が非常に高い。そのため、大気中に含まれる湿気によっても、容易に加水分解を受けてしまうので、その取扱いには、乾燥窒素気流下、密閉容器内で行うなどの注意が必要である。(1)~(3)式に示したように、金属アルコキシドは完全に加水分解されると、それに引き続いて、脱水反応や脱アルコール反応による重縮合反応が進み、溶液はゲル化して溶液中に-M-O-M-O-の結合を持つ水和酸化物あるいは水酸化物微粒子が生成する。金属アルコキシドの加水分解速度は、金属元素の電気陰性度、アルコキシ基(-OR)の炭素数およびその立体構造によって決まる。また、添加する水の量を調整すれば、部分的に加水分解することもできるので、決まった組成のMO_n(OR)_xであるアルコキシド酸化物を生成することもできる。



次に、触媒として酸や塩基が添加された場合の加水分解の反応例を(4)式、(5)式に示す。塩基が添加された場合には、OH⁻がケイ素原子を攻撃することにより、アルコキシ基が脱離する求核置換反応が起きて加水分解反応が進む。それに対して、酸が添加された場合には、プロトンがアルコキシ基を攻撃することによる水のケイ素原子への付加的な反応を介することにより加水分解反応が進む。



1. 3. 3 前駆体溶液の合成プロセス

図1.8に、金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法の一般的なフローチャートを示す。複数の金属アルコキシドを用いて多成分系のセラミックスを合成する場合には、まずはじめに、均一な前駆体溶液を調製する必要がある。そのためには、それぞれのアルコキシドの加水分解速度が異なることを念頭において前駆体溶液を調製しなければならない。また、所望の組成を有する複合酸化物を低温で合成するには、加水分解反応を均質に進めることが重要であり、適切なアルコキシドを選択

し、金属-酸素-金属結合を持つ前駆体を得るための反応制御を行うことが必要である。さらに、粉体、膜、ファイバーなどを合成するためには、その目的に応じて、前駆体溶液の安定性、溶解度、粘度などが適当な条件となるように調製しなければならない。

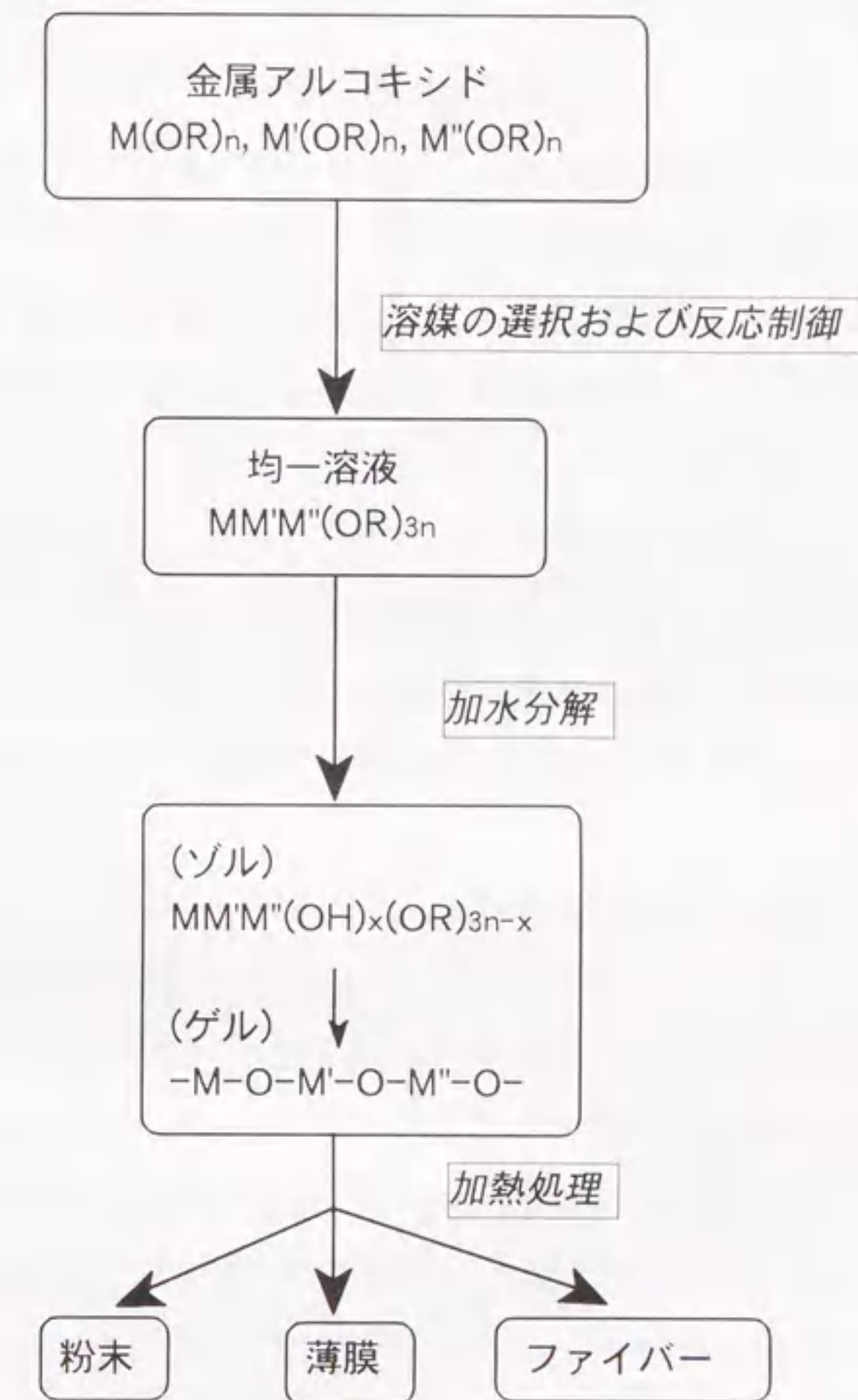


図1.8 ゾル-ゲル法の一般的なフローチャート。

1. 4 薄膜作製法

表1.3に示すように、酸化物薄膜の作製法は物理的または化学的手法に分類することができ、別の観点から大きく乾式法と湿式法にも分けられる。ゾルーゲル法を用いて基板上に薄膜を作製するためには、それ以外の化学的手法を用いる場合とは異なり、薄膜作製の前段階として、調製した前駆体溶液を基板上にコーティングしてゲル膜を作製するという操作が必要となる。溶液の基板上へのコーティング方法としては以下のような方法がある。

1) スピンコーティング

基板上に溶液を載せ、基板を高速で回転させることにより、遠心力で溶液を基板表面上に広げてゲル膜を作製する。

2) ディップコーティング

均一な溶液の中に、基板を浸漬し、一定速度で引き上げることにより、基板上にゲル膜を作製する。ゲル膜の厚さは、基板の引き上げ速度に依存し、引き上げ速度が速いほど作製ゲル膜の厚さは厚くなる。

3) スプレーコーティング

溶液を基板表面上に噴霧してゲル膜を作製する。

薄膜形成に際しては、前駆体溶液の粘性や、基板に対する濡れ性などを考慮して最良となるコーティング方法を選ぶことが肝要である。

表1.3 酸化薄膜の作製方法

物理的手法	化学的手法
真空(電子ビーム蒸着)蒸着法 (クラスターイオンビーム, イオンプレーティング, 分子線エピタキシー(MBE))	湿式法 化学析出法 水熱合成法 電解析出法 陽極酸化法 電気泳動電着法 ゾルーゲル法
スパッタリング (RF, マグネトロン, イオンビーム)	乾式法 化学蒸着法(CVD) (有機金属熱分解気相成長法 (MOCVD), プラズマCVD, 光CVD)
熱酸化法	
レーザー析出法	

1. 5 LiNbO₃薄膜の研究動向

最近のLiNbO₃薄膜の作製に関する研究は、RFマグネトロンスパッタリング法によるものでは、清水らが、ZnO/SiO₂/Si、ZnO/ガラスやPt/SiO₂/Siなどの基板上でもサファイアやLiTaO₃基板のような単結晶基板上と同様にc軸配向LiNbO₃薄膜の作製が可能であり、LiTaO₃基板上に作製した場合に、最も低い光伝搬損失である6.47dB/cmを示したと報告している⁵⁴⁾。藤村らはサファイアR(012)基板上において、薄膜中のLi量を増加させてLiNbO₃薄膜を作製していくと、Li量の増加とともに薄膜の配向性が(012)から(110)を介して(100)と変化していくことから、新しい配向性の制御が可能であることを報告している。これは過剰なLiの存在により、基板との界面における相互作用が制限されて、(100)への配向が有利となるようなエネルギー状態をとることによるものと結論づけている⁵⁵⁾。また、パルスレーザー析出法

(pulsed laser deposition)⁵⁶⁻⁵⁸⁾や化学蒸着法(chemical vapor deposition; CVD)⁵⁹⁾を用いた場合においても、サファイア基板上でLiNbO₃配向膜が作製されている。一方、液相エピタキシャル法(liquid phase epitaxy; LPE)を用いて作製されたLiNbO₃薄膜においては1 dB/cm以下の光伝搬損失が達成されており、さらに、光損傷を低減させるために、Li₂O-B₂O₃フラックスやLi₂O-V₂O₅フラックスを用いてMgOをドーピングしたLiNbO₃薄膜を作製し、それぞれについて光導波路としての光損傷の抑制効果を比べた結果、Li₂O-B₂O₃フラックスを用いた場合に抑制効果が高いことが証明されている⁶⁰⁻⁶²⁾。ゾルーゲル法⁶³⁻⁷³⁾により作製されたLiNbO₃薄膜については、平野らのグループは、部分加水分解したダブルアルコキッド溶液を前駆体溶液として合成し、作製ゲル膜を酸素とともに水蒸気を導入する加熱処理により、低温で残留有機物を除去し、優れた結晶性を持つ薄膜の合成に成功している⁶⁹⁻⁷³⁾。

1. 6 本研究の目的

本研究では、機能性セラミックス材料であるLiNbO₃に焦点を当て、セラミックスの化学的な低温合成法として有効な手段であるゾルーゲル法を用いて、①非晶質粉体の合成とイオン伝導性についての評価、②水溶液前駆体からの薄膜作製と評価、③溶液法にフォトリソグラフィ技術を導入した薄膜のパターニング法の確立、を主要な柱として検討した。LiNbO₃は、圧電性、焦電性などの電気的特性や、非線形光学性、電気光学効果などの光学的特性を有した優れた機能性材料として、古くから注目され、特に光導波路や表面弾性波素子への応用をめざした研究が盛んになされてきた。しかしながら、高性能化、コンパクト化や集積化といった時代の要求から、今日では、従来から用いられてきたチョクラルスキー法により育成されたLiNbO₃単結晶のようなバルク材料ではなく、単結晶に近い結晶性をもつ薄膜化されたLiNbO₃の作製に興味向けられている。このような薄膜の作製方法を確立することは、現在のエレクトロニクス産業におけるICやLSIに相当する次世代の光集積回路を構築していくうえで、重要な役割を担う技術の1つになるであろう。それゆえ、物理的手法や化学的手法を駆使して、リチウム欠損による光損傷を起こさない化学量論組成で、しかも単結晶に近い結晶性を持つ良質な薄膜の合成をめざした研究が盛んに行われている。さまざまなアプローチの仕方があるなか、合成法として、ゾルーゲル法を選んだ理由としては、①物理的手法を用いる場合に必要となるような高価な機器を必要としない、②低温での合成が可能な省エネルギー的な方法であ

る、③組成、結晶性、組織や形状付与における制御が容易であるため、高機能化セラミックスの合成法として適している、ということが挙げられる。

本研究の中で、中心的な内容となっている水溶液を前駆体とした薄膜作製法においては、従来用いられてきた大気中での取扱いのできないエタノール溶液から、新たに安定な水溶液前駆体にすることにより、大気中での取扱いならび、長期保存性を高めることを可能にした。また、この水溶液法の発展性を見出すために、カリウムを含んだK₃Li₂Nb₅O₁₅薄膜の作製への適用についても検討した。このような、機能性セラミックス薄膜の作製について、より簡易で経済的な合成方法を確立することは、今後、さらに発展していくと予想される光デバイスの構築技術において貢献していけるものと考えている。

参考文献

- 1) 芦田佐吉、「ニオブ酸リチウム」、先端分野における材料技術、化学同人、104、215-21 (1984)
- 2) R. V. Schmidt and I. P. Kaminow, "Metal-Diffused Optical Waveguides in LiNbO₃", Appl. Phys. Lett., 25[8] 458-460 (1974)
- 3) U. B. Ramabadran, H. E. Jackson and J. T. Boyd, "Raman Microprobe Characterization of Photorefractive Nonlinearity in Ti:LiNbO₃ Channel Waveguides", Appl. Phys. Lett., 58[7] 672-74 (1991)
- 4) M. Bertolotti, M. Rossi, A. Ferrari, V. Crasiun, I. N. Mihalescu, I. Ursu, G. N. Mihailova, A. Dhaut and R. Chander, "Direct Laser Indiffusion on Ti into LiNbO₃ Single Crystals", J. Appl. Phys., 71[12] 5888-91 (1992)
- 5) S. L. Kwiatowski and A. R. Mikelson, "Nearly Cut-Off Modes Caused by Diffusion in Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 76[10] 5877-85 (1994)
- 6) T. Bremer, W. Heiland, Ch. Buchal, R. Irmscher and B. Stritzker, "Recrystallization and Refractive Index Profiles of Titanium-Implanted Optical Waveguides in LiNbO₃", J. Appl. Phys., 67[3] 1183-87 (1990)
- 7) G. R. Paz-Pujalt, D. D. Tuschel, G. Braunstein, T. Blanton, S. T. Lee and L. M. Salter, "Characterization of Proton Exchange Lithium Niobate Waveguides", J. Appl. Phys., 76[7] 3981-87 (1994)
- 8) M. Engelsberg, G. C. do Nascimento and L. H. Pacobahyba, "¹H Atomic Motion in

Proton-Exchanged LiNbO₃", J. Appl. Phys., 74[10] 6427-29 (1993)

- 9) W.-Y. Hsu, C. S. Willand, V. Gopalan and M. C. Gupta, "Effect of Proton Exchange on the Nonlinear Optical Properties of LiNbO₃ and LiTaO₃", Appl. Phys. Lett., 61[19] 2263-65 (1992)
- 10) J. T. Cargo, A. J. Filo, M. C. Hughes, V. C. Kannan, F. A. Stevie, J. A. Taylor and R. J. Holmes, "Characterization of Sulfuric Acid Proton-Exchanged Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 67[2] 627-633 (1990)
- 11) S. T. Vohra, A. R. Mickelson and S. E. Asher, "Diffusion Characteristics and Waveguiding Properties of Proton-Exchanged and Annealed LiNbO₃ Channel Waveguides", J. Appl. Phys., 66[11] 5161-74 (1989)
- 12) R. G. Wilson, S. W. Novak, J. M. Zavada, A. Loni and R. M. De La Rue, "Secondary Ion Mass Spectrometry Depth Profiling of Proton-Exchanged LiNbO₃ Waveguides", J. Appl. Phys., 66[12] 6055-58 (1989)
- 13) N. A. Sanford and J. M. Connors, "Optimization of the Cerenkov Sum-Frequency Generation in Proton-Exchanged Mg:LiNbO₃ Channel Waveguides", J. Appl. Phys., 65[4] 1429-37 (1989)
- 14) P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt and M. M. Fejer, "Preparation and Characterization of Off-Congruent Lithium Niobate Crystals", J. Appl. Phys., 71[2] 875-79 (1992)
- 15) Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima and M. Minakata, "Optical Damage Resistance and Crystal Quality of LiNbO₃ Single Crystals with Various [Li]/[Nb] Ratios", J. Appl. Phys., 72 [8] 3250-54 (1992)
- 16) S. C. Abrahams and P. Marsh, "Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate", Acta Cryst., B42, 61-68 (1986)
- 17) H. M. O'bryan, P. K. Gallagher and C. D. Brandle, "Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃", J. Am. Ceram. Soc., 68[9] 493-96 (1985)
- 18) K. Nassau and M. E. Lines, "Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in LiNbO₃ and LiTaO₃ and the Effect on the Curie Temperature", J. Appl. Phys., 41[2] 533-37 (1970)
- 19) 北村健二、古川保典、「定比組成ニオブ酸リチウム単結晶について」、セラミックス、32、No.5、384-86 (1997)

20) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow and O. F. Schirmer,

- "Computer-Simulation Studies of Intrinsic Defects in LiNbO₃ Crystals", Phys. Rev., B40[17] 11909-16 (1989)
- 21) A. Mehta, E. K. Chang and D. M. Smith, "Ionic Transport in LiNbO₃", J. Mater. Res., 6 [4] 851-54 (1991)
 - 22) E. K. Chang, A. Mehta, and D. M. Smith, "Nonstoichiometry and Charge Transport in LiNbO₃", Advances in Ceramics, 23, Nonstoichiometric Compounds, 351-59 (1987)
 - 23) D. M. Smith, "Defects and Transport in LiNbO₃", Ferroelectrics, 50, 93-102 (1983)
 - 24) Y. Limb, K. W. Cheng and D. M. Smith, "Composition and Electrical Properties in LiNbO₃", Ferroelectrics, 38, 813-16 (1981)
 - 25) J. Kushibiki, T. Kobayashi, H. Ishiji and N. Chubachi, "Elastic Properties of 5-mol% MgO Doped LiNbO₃ Crystals Measured by Line Focus Beam Acoustic Microscopy", Appl. Phys. Lett., 61[18] 2164-66 (1992)
 - 26) B. C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, "Properties of Undoped and MgO-Doped LiNbO₃; Correlation to the Defect Structure", J. Cryst. Growth, 110, 339-347 (1991)
 - 27) L.-J. Hu, Y.-H. Chang, I.-N. Lin, S.-L. Tu and S.-J. Yang, "Effects of Heavy Doping of MgO on Characteristics of LiNbO₃", Jpn. J. Appl. Phys., 30[7] 1412-17 (1991)
 - 28) Y.-F. Zhou, J.-C. Wang, P.-L. Wang, L.-A. Tang, Q.-B. Zhu, Y.-A. Wu and H.-R. Tan, "MgO-Doping Effects on the Congruent Composition of LiNbO₃", J. Cryst. Growth, 114, 87-91 (1991)
 - 29) L.-J. Hu, Y.-H. Chang, I.-N. Lin and S.-J. Yang, "Defects of Lithium Niobate Crystals Heavily Doped with MgO", J. Cryst. Growth, 114, 191-97 (1991)
 - 30) J. L. Jackel, D. H. Olson and A. M. Glass, "Optical Damage Resistance of Monovalent Ion Diffused LiNbO₃ and LiTaO₃ Waveguides", J. Appl. Phys., 52[7] 4855-6 (1981)
 - 31) J. Jackel, A. M. Glass, G. E. Peterson, C. E. Rice, D. H. Olson and J. J. Veselka, "Damage-Resistant LiNbO₃ Waveguides", J. Appl. Phys., 55[1] 269-70 (1984)

- 32) J. K. Yamamoto, T. Yamazaki and K. Yamagishi, "Noncritical Phase Matching and Photorefractive Damage In $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{LiNbO}_3$ ", J. Phys. Lett., 64[24] 3228-30 (1994)
- 33) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers, "Optical Storage Using Refractive Index Changes Induced by Two-Step Excitation", J. Appl. Phys., 47[1] 217-20 (1976)
- 34) M. G. Clark, F. J. DiSalvo, A. M. Glass and G. E. Peterson, "Electronic Structure and Optical Index Damage of Iron-Doped Lithium Niobate", J. Chem. Phys., 59[12] 6209-19 (1973)
- 35) D. L. Steabler and W. Phillips, "Fe-Doped LiNbO_3 for Read-Write Applications", Appl. Opt., 13[4] 788-94 (1974)
- 36) ファインセラミックス事典編集委員会編、ファインセラミックス事典、技報堂、294 (1987)
- 37) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, "Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 42[5] 1846-51 (1971)
- 38) L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken and A. P. Grand, "Solid-Solution Range of LiNbO_3 ", J. Cryst. Growth, 22, 230 (1974)
- 39) J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, M. J. Levinstein and R. G. Smith, "Curie Temperature, Birefringence, and Phase-Matching Temperature Variations in LiNbO_3 as a Function of Melt Stoichiometry", Appl. Phys. Lett., 12[3] 92-4 (1968)
- 40) H. Fay, W. J. Alford and H. M. Dess, "Dependence of Second-Harmonic Phase-Matching Temperature in LiNbO_3 Crystals on Melt Composition", Appl. Phys. Lett., 12[3] 89-92 (1968)
- 41) G. E. Peterson and J. R. Carruthers, " ^{93}Nb NMR as a Sensitive and Accurate Probe of Stoichiometry in LiNbO_3 Crystals", J. Solid State Chem., 1, 98-9 (1969)
- 42) G. E. Peterson and A. Carnevale, " ^{93}Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate", J. Chem. Phys., 56[10] 4848-51 (1972)
- 43) P. Lerner, C. Legras and J. P. Dumas, "Stoichiometry of Single Crystals of Lithium Metaniobate (in Fr.)", J Cryst. Growth, 3/4, 231-35 (1968)

- 44) R. C. Miller, W. A. Nordland and P. M. Bridenbaugh, "Dependence of Second-Harmonic-Generation Coefficients of LiNbO_3 on Melt Composition", J. Appl. Phys., 42[11] 4145-47 (1971)
- 45) E. H. Turner, F. R. Nash and P. M. Bridenbaugh, "Dependence of Linear Electro-Optic Effect and Dielectric Constant on Melt Composition in Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 41[13] 5278-81 (1970)
- 46) 日本電子工業振興会、表面弾性波素子材料データブック (53-M-133) 昭和53年
- 47) 藤村紀文、伊藤太郎、「サファイア基板上での強誘電体エピタキシャル薄膜—表面弾性波素子への応用—」、表面科学、17[11] 671-75 (1996)
- 48) 西原浩、春名正光、栖原敏明、光集積回路、オーム社(1985)
- 49) 応用物理学会 光懇話会編、光集積回路 基礎と応用、朝倉書店(1988)
- 50) M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatosnedelec and N. Theophanous, "Electric Field and Temperature Dependence of the Birefringence in LiNbO_3 ", Ferroelectrics, 94, 93-6 (1989)
- 51) 久保田広、浮田祐吉、曾田軍太夫編、光学技術ハンドブック、朝倉書店(1968)
- 52) Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol.2, Springer (1969)
- 53) 作花濟夫、ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社(1988)
- 54) M. Shimizu, Y. Furushima, T. Nishida and T. Shiosaki, "Preparation and Optical Waveguide Properties of LiNbO_3 Thin Films by RF Magnetron Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., 32, Pt.1, No. 9B, 4111-14 (1993)
- 55) N. Fujimura, M. Kakinoki, H. Tsuboi and T. Ito, " LiNbO_3 Film with a New Epitaxial Orientation on R-cut Sapphire", J. Appl. Phys., 75[4] 2169-76 (1994)
- 56) S.-H. Lee, T. W. Noh and J.-H. Lee, "Control of Epitaxial Growth of Pulsed Laser Deposited LiNbO_3 Films and Their Electro-Optic Effects", Appl. Phys. Lett., 68[4] 472-74 (1996)
- 57) A. M. Marsh, S. D. Harkness, F. Qian and R. K. Singh, "Pulsed Laser Deposition of High Quality LiNbO_3 Films on Sapphire Substrates", Appl. Phys. Lett., 62[9] 952-54 (1993)
- 58) S. B. Ogale, R. Nawathey-Dikshit, S. J. Dikshit and S. M. Kanetkar, "Pulsed Laser Deposition of Stoichiometric LiNbO_3 Thin Films by Using O_2 and Ar Gas

Mixtures as Ambients", *J. Appl. Phys.*, 71[11] 5718-20 (1992)

59) A. A. Wernberg, H. J. Gysling, A. J. Filo and T. N. Blaton, "Epitaxial Growth of Lithium Niobate Thin Films from a Single-Source Organometallic Precursor Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 62[9] 946-48 (1993)

60) A. Yamada, H. Tamada, and M. Saitoh, "Photorefractive Damage in LiNbO_3 Thin-Film Optical Waveguides Grown by Liquid Phase Epitaxy", *J. Appl. Phys.*, 76[3] 1776-83 (1994)

61) Y. Kondo, T. Kouyama, K. Ohno, M. Tsuji, M. Nakamura and Y. Fujii, "Optical Damage Resistance of LiNbO_3 Thin-Film Optical Waveguides Grown by Liquid-Phase Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, Pt.2, No. 3A, L338-L341 (1994)

62) H. Tamada, A. Yamada and M. Saitoh, " LiNbO_3 Thin-Film Optical Waveguide Grown by Liquid Phase Epitaxy and its Application to Second-Harmonic Generation", *J. Appl. Phys.*, 70[5] 2536-41 (1991)

63) J.-G. Yoon and K. Kim, "Growth of Highly Textured LiNbO_3 Thin Film on Si with MgO Buffer Layer through the Sol-Gel Process", *Appl. Phys. Lett.*, 68[18] 2523-25 (1996)

64) K. Nashimoto, H. Moriyama and E. Osakabe, "Control of Crystallinity in Sol-Gel Derived Epitaxial LiNbO_3 Thin Films on Sapphire", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, Pt. 1, No.9B, 4936-40 (1996)

65) K. Nashimoto, M. J. Cima, P. C. McIntyre and W. E. Rhine, "Microstructure Development of Sol-Gel Derived Epitaxial LiNbO_3 Thin Films", *J. Mater. Res.*, 10[10] 2564-72 (1995)

66) P. G. Clem and D. A. Payne, "Control of Heteroepitaxy in Sol-Gel Derived LiNbO_3 Thin Layers", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 361, 179-84 (1995)

67) P. G. Clem, Z. Xu and D. A. Payne, "Epitaxy and Monolayer Patterning of Solution-Derived LiNbO_3 Thin Layers", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 401, 249-54 (1996)

68) K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, "Transmission Electron Microscopy Observation and Optical Property of Sol-Gel Derived LiNbO_3 Films", *J. Mater. Res.*, 11[12] 3152-57 (1996)

69) S. Hirano, K. Kikuta and K. Kato, "Processing of Stoichiometric and Ti Doped

LiNbO_3 Films with Preferred Orientation from Metal Alkoxides", *Mater. Res. Symp. Proc.*, 200, 3-11 (1990)

70) S. Hirano, T. Hayashi, K. Nosaki and K. Kato, "Preparation of Stoichiometric Crystalline Lithium Niobate Fibers by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[4] 707-9 (1989)

71) S. Hirano and K. Kato, "Processing of Crystalline LiNbO_3 Films with Preferred Orientation through an Organometallic Route", *Solid State Ionics*, 32/33, 765-70 (1989)

72) S. Hirano and K. Kato, "Formation of LiNbO_3 Films by Hydrolysis of Metal Alkoxides", *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 538-41 (1988)

73) S. Hirano and K. Kato, "Preparation of Crystalline LiNbO_3 Films with Preferred Orientation by Hydrolysis of Metal Alkoxides", *Adv. Ceram. Mater.*, 3[5] 503-6 (1988)

第2章 金属アルコキシドの完全加水分解による非晶質LiNbO₃粉体の合成と評価

2.1 はじめに

これまでに、双ローラー方式の赤外線超急冷法により合成された非晶質LiNbO₃が、特異な誘電特性を示すことやLi⁺イオン伝導性を持つことは、数多く報告されている¹⁻⁵⁾。このような非晶質LiNbO₃の示すLi⁺イオン伝導性は、NbO₆八面体構造がランダムにつながって形成されたNb-Oネットワーク中をLi⁺イオンが動きまわることによるものではないかと考えられている。一方、ゾルーゲル法は、高純度で化学量論組成の粒径の揃った粉体を合成する有効な手段であるうえ、結晶性の制御も可能であるため、特性の優れた非晶質LiNbO₃粉体を合成することが容易にできる。これにより、高いイオン導電率を示す非晶質のLiNbO₃粉体が合成できれば、電池への応用が期待される固体電解質の材料として利用できる可能性がある。

また、最近では、高分解能固体FT-NMRが様々な原子の配位状態を調べるために活用されているが、⁷Liは核スピン量子数が3/2で大きな核磁気モーメントを持ち天然存在比が高いため、相対感度が高く、固体NMRにより粉体における⁷Liの存在状態を容易に調べることができる。本章では、ゾルーゲル法を用いて作製した非晶質LiNbO₃粉体における、NbO₆八面体骨格構造やLi⁺イオンの配位状態および電気的特性の評価について述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの調製

等モル量のリチウムエトキシド(99.9%)とニオブエトキシド(99.9%)(高純度化学研究所)を無水エタノール中に溶解し、乾燥窒素気流下において78.5℃で24時間還流してリチウムとニオブの複合アルコキシド溶液を調製する。その複合アルコキシドを7.5モル量の脱イオン水により完全に加水分解すると白色の水酸化ニオブリチウム水和物ゲル(LiNbO_{m/2}(OH)_{6-m}·nH₂O)が生じる。その懸濁液を、さらに、一晚、還流を続けた後に、減圧下においてエタノール溶媒を除去することにより、水酸化ニオブリチウム水和物ゲルを合成した。

2.2.2 非晶質LiNbO₃粉体の合成

水酸化ニオブリチウム水和物のゲル沈殿をエタノール懸濁液から、ろ過分離して

乾燥し、酸素気流中、200℃において2時間加熱処理することにより非晶質LiNbO₃粉体を合成した。LiNbO₃多結晶粉体は非晶質LiNbO₃粉体を500℃で加熱処理することにより容易に得られる。

2.2.3 非晶質LiNbO₃粉体の評価

作製したゲル粉体について、加熱処理による結晶構造の変化をX線回折法(XRD)(Rotaflex、理学電機)と顕微ラマン分光法(NR-1100、日本分光)により調べ、水酸基量の変化は赤外分光法(IR)(Model 295、日立)を用いて解析した。ラマン分光測定はAr⁺レーザーの488 nm線を用いて、100 mW出力で測定を行った。非晶質または多結晶のLiNbO₃粉体における⁷Li(3/2) MAS NMRスペクトルはLiClを標準試料として155.395 MHzにおいて高分解能固体FT-NMR(JNM-EX400、日本電子)により測定を行った。非晶質粉体の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)(JSM-6300F、日本電子)により観察を行った。

2.2.4 電気伝導性の測定

電気導電率の温度依存性については200℃までの温度領域において、LFインピーダンスアナライザーにより複素インピーダンスを測定し、その結果をCole-Coleプロットすることにより抵抗率を求めて調べた。測定試料は、非晶質LiNbO₃粉体をプレス成型して作製した圧粉体(直径: 1 cm、厚さ: 2 mm)の両面に金コーティングにより電極を付けて作製した。

2.3 結果

2.3.1 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの水溶性

リチウムニオブ複合アルコキシドを完全に加水分解して得られた水酸化ニオブリチウム水和物のゲルは、水に容易に溶解することがわかった。また、その水溶液はpH 11のアルカリ性を示した。そして、この沈殿を水に完全に溶解させることにより、均一な水溶液前駆体を調製することができた。この水溶液前駆体は薄膜作製のためのコーティング溶液として用いることができる。しかし、100℃程度で加熱処理して乾燥させた後の粉体は、水への溶解性は示さなかった。

2. 3. 2 非晶質LiNbO₃粉体の評価

(1) XRDによる結晶性の評価

図2.1に水酸化ニオブリチウム水和物ゲルを、200 °C および500 °Cで加熱処理して作製した粉体のXRD図を示す。200 °Cで加熱処理して作製した粉体では、全く回折線は見られず非晶質であった(図2.1 a))。それに対して、500 °Cで加熱処理した粉体では多結晶LiNbO₃の回折パターンを示した(図2.1 b))。

(2) IR分光法による構造解析

図2.2に水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体を、500 °Cまで加熱処理した時の水酸基の変化量を、IR分光法により調べた結果を示す。未処理の水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体のスペクトルでは、1650 cm⁻¹と3400 cm⁻¹に水酸基による大きな吸収が見られた(図2.2 a))が、200 °Cでの加熱処理により、これらの吸収は500 °Cで作製した粉体と同程度まで小さくなっている(図2.2 b), c))。500 °Cで作製した粉体のスペクトルに見られる640 cm⁻¹における吸収は、LiNbO₃結晶中のNbO₆八面体構造におけるNb-Oの振動に帰属され、結晶化が起きていることを示している。

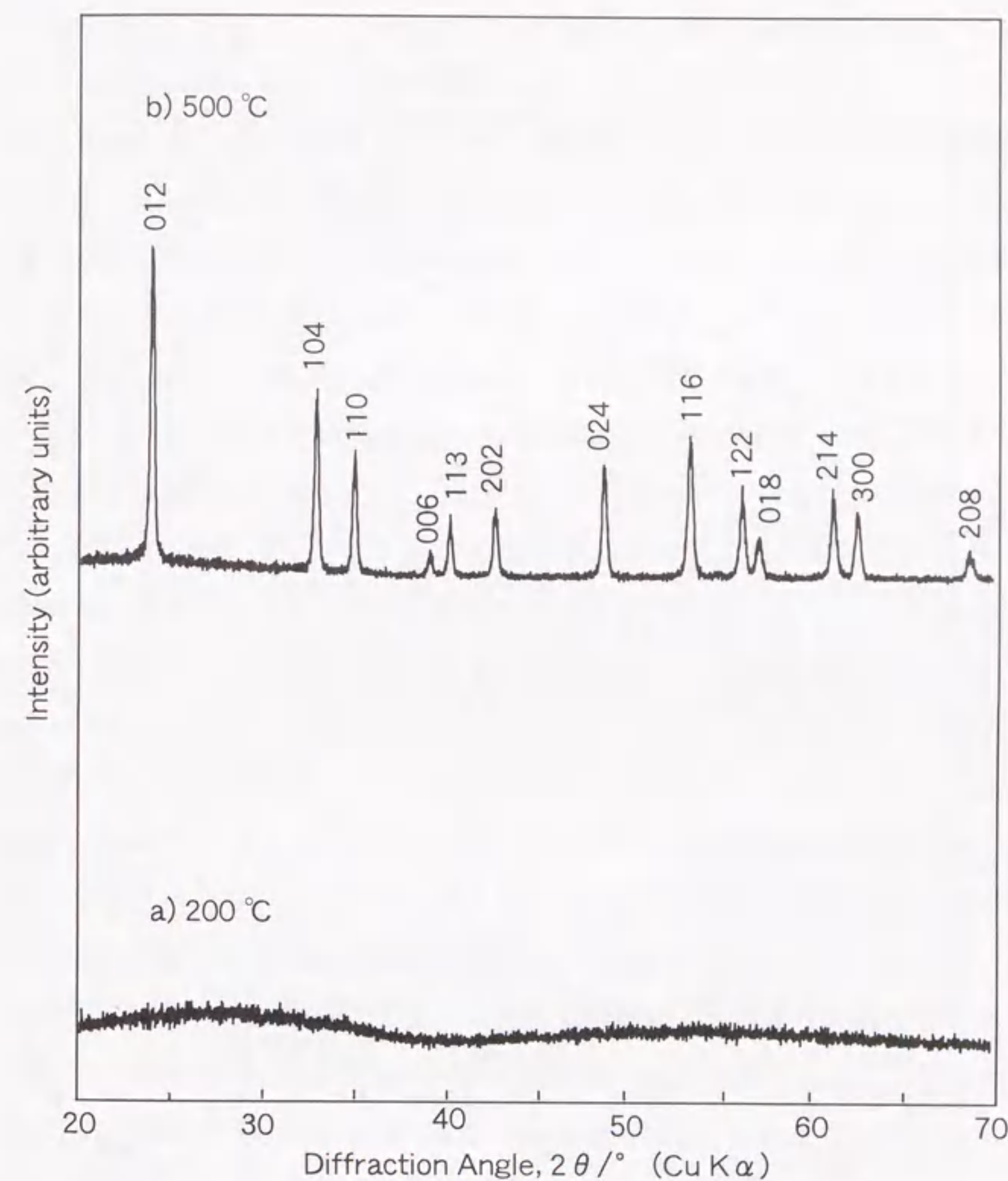


図2.1 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルを加熱処理して作製したLiNbO₃粉体のXRD図、a) 200 °C、b) 500 °C。

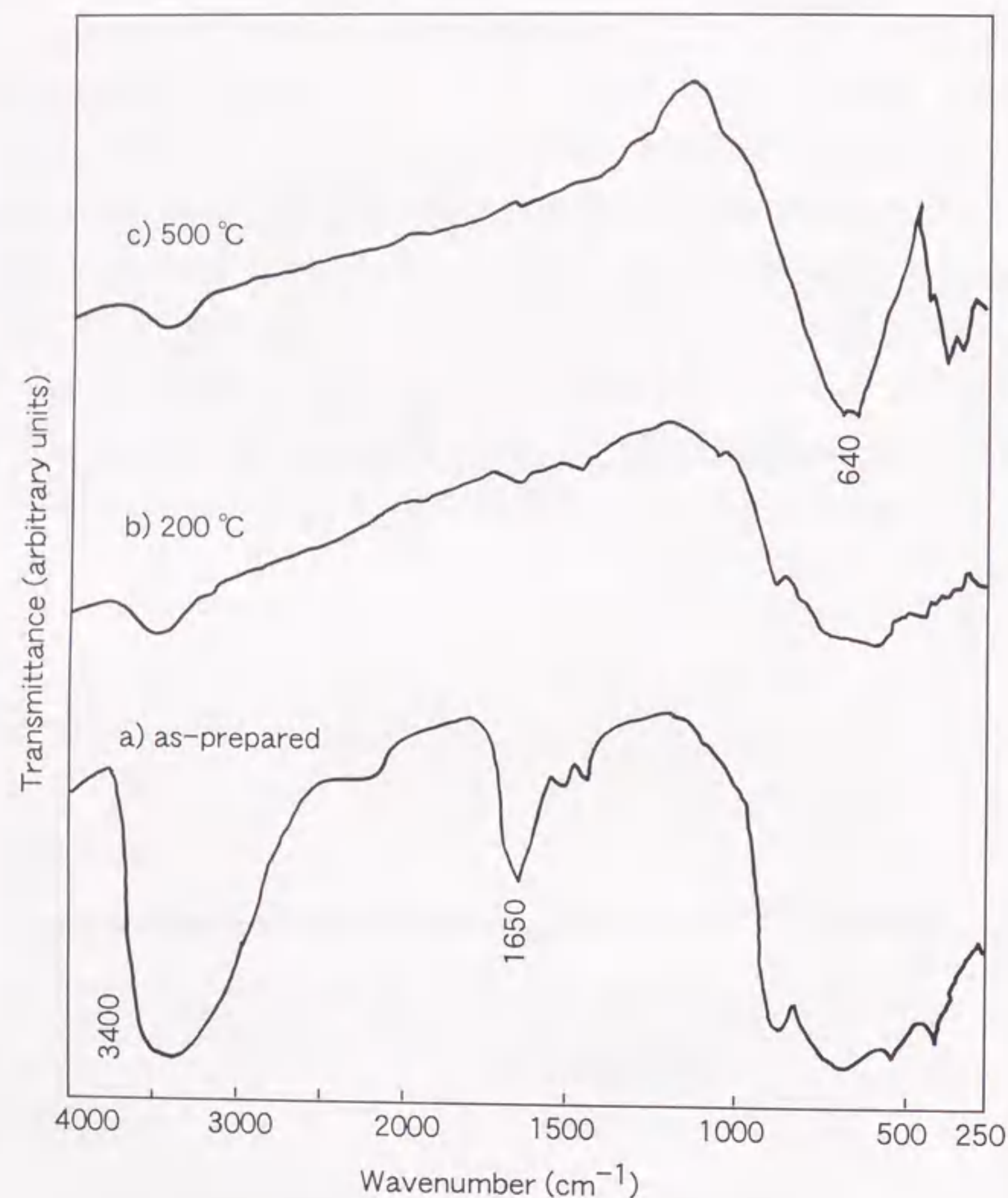


図2.2 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの加熱処理によるIRスペクトルの変化、
a) as-prepared、b) 200 °C、c) 500 °C。

(3) ラマン分光法によるNbO₆八面体骨格構造の評価

加熱処理温度を上げることによる、NbO₆八面体構造の変化をラマン分光法を用いて調べた。未処理の水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体と200 °Cでの加熱処理後の粉体のラマンスペクトルは同様のパターンを示した(図2.3 a), b))。

(4) ⁷Li固体NMRによるLi⁺挙動の評価

LiNbO₃粉体において、XRD、IRやラマン分光法では知ることはできない結晶化への中間状態におけるLi⁺の状態を調べるために、⁷Li固体NMR測定を試みた。高分解能固体FT-NMRを用いて、⁷Li MAS NMR測定することにより、非晶質および多結晶LiNbO₃粉体におけるLiの状態の違いを調べた。標準試料としてLiClを用い、その吸収線を0 ppmとした。多結晶LiNbO₃粉体の⁷Li MAS NMRスペクトルでは、センターピークが0 ppmに見られたのみであった(図2.4 b))。それに対して、非晶質LiNbO₃粉体の⁷Li MAS NMRスペクトルでは、センターピークから低磁場側に13 ppmシフトした小さな幅広い吸収線が観測された(図2.4 a))。これらのスペクトルにおいて、⁷Li MAS NMRサイドバンドがセンターピークを対称中心として、40 ppm(6 kHz)ごとに現われているのはマジックアングルにおける回転数(6 kHz)によるものである。

(5) SEMによる形態観察

図2.5に水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体および非晶質LiNbO₃粉体のSEM写真を示す。複合アルコキシドを完全に加水分解した後の水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体は、粒径20 nm程度の微粒子から成っていることがわかる(図2.5 a))。エタノール溶液中において、水酸化ニオブリチウム水和物ゲル懸濁液を数日間熟成することにより、粒径を10 nmから100 nmまで変えることが可能であるが、狭い粒度分布を持つ単分散粒子を合成するのは困難であった。200 °Cでの加熱処理により、粒子同士が凝集して数μmの塊を形成した(図2.5 b))。

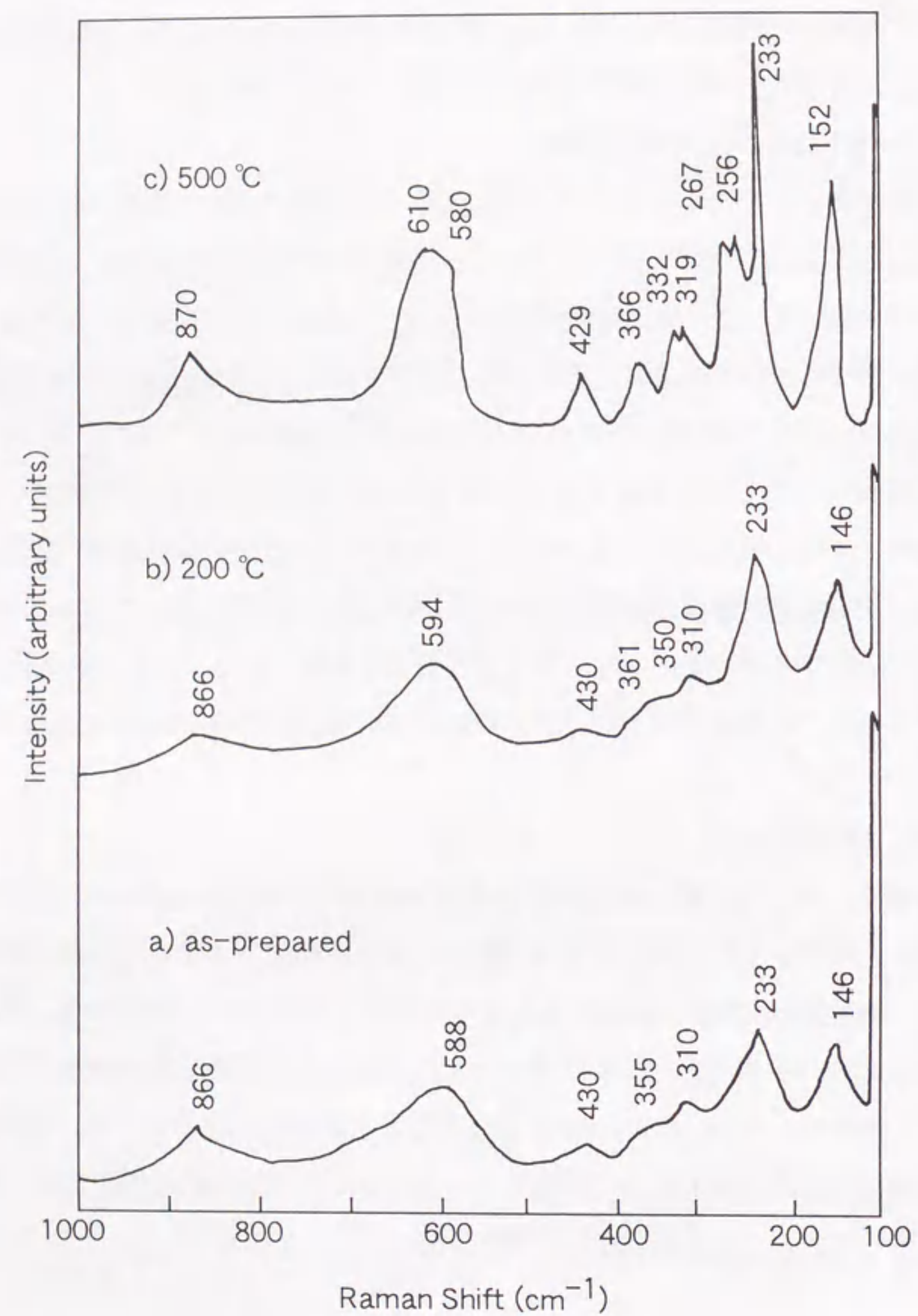


図2.3 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの加熱処理によるラマンスペクトル変化、a) as-prepared、b) 200 °C、c) 500 °C。

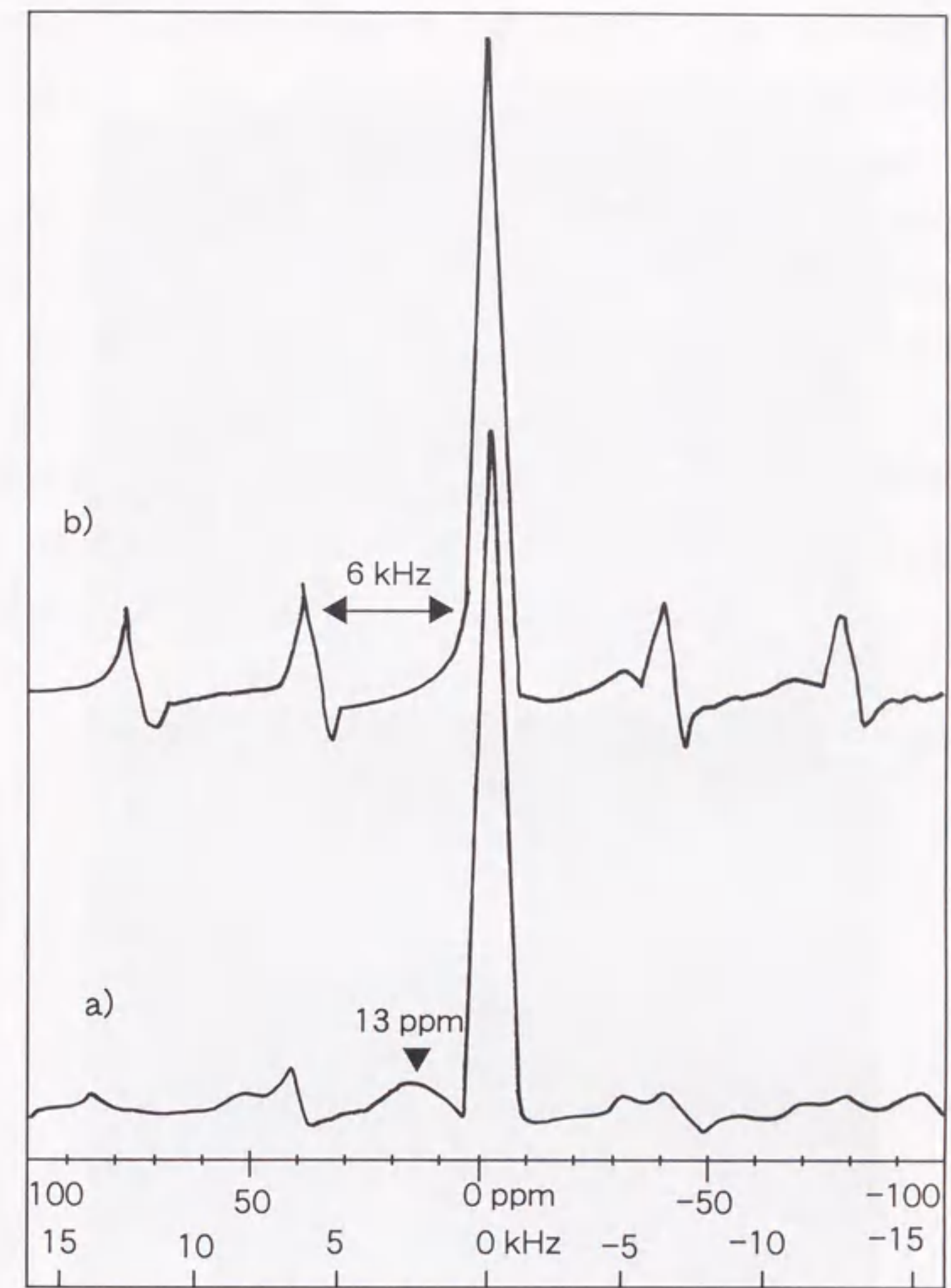


図2.4 非晶質LiNbO₃粉体と多結晶LiNbO₃粉体の⁷Li MAS NMRスペクトル、a)非晶質粉体、b)多結晶粉体。

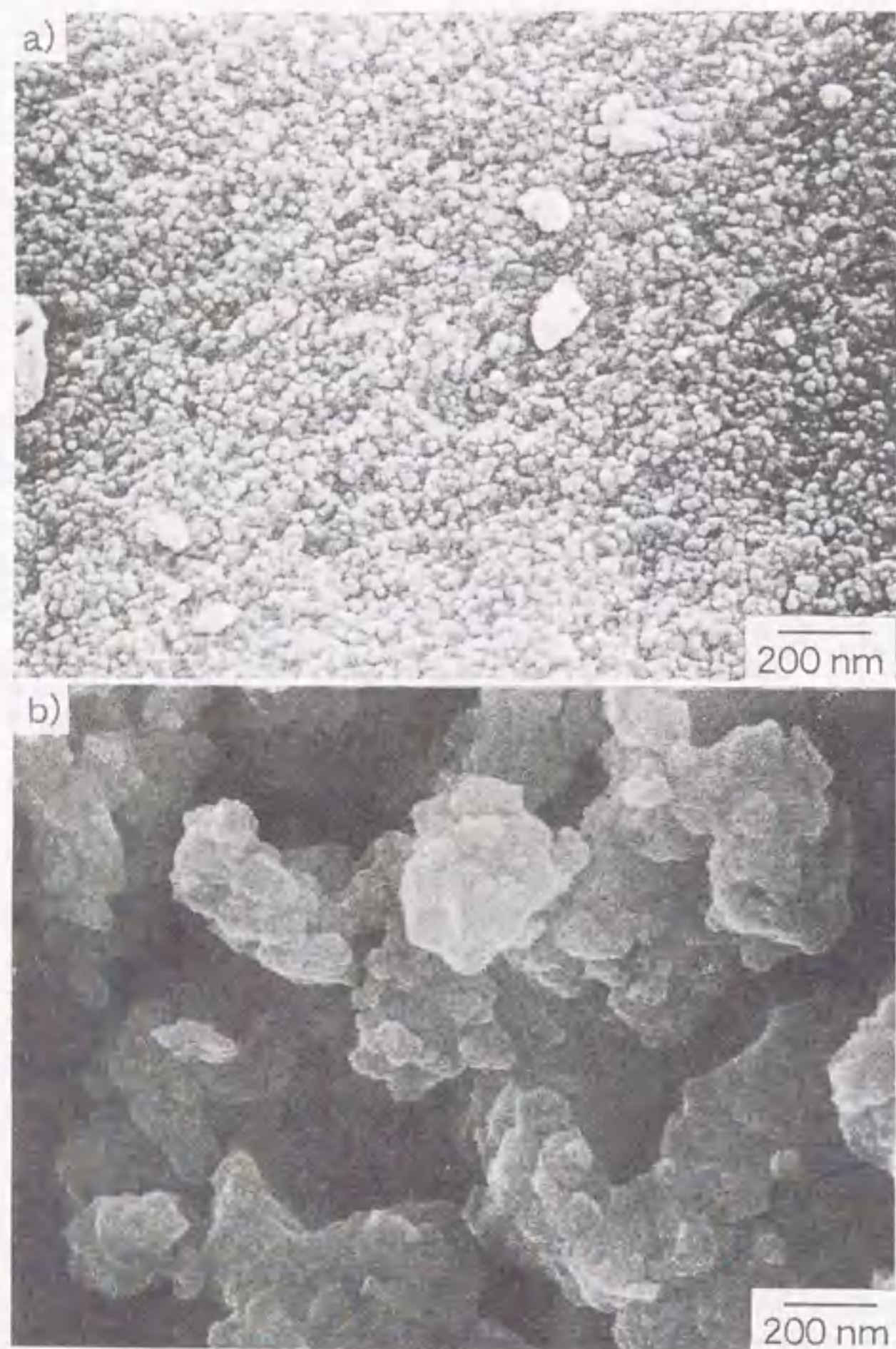


図2.5 SEM写真、a) 水酸化ニオブリチウム水和物ゲル、b) 200°Cで加熱処理して作製した非晶質LiNbO₃粉体。

2. 3. 3 電気伝導性の測定

3種類の異なる粒度分布を持つ水酸化ニオブリチウム水和物ゲルを200°Cで加熱処理することにより、それぞれの非晶質LiNbO₃粉体を合成した。図2.6に非晶質粉体から作製した圧粉体(空孔率: No.1, 27%; No.2, 24%; No.3, 29%)の100°Cにおける複素インピーダンスの測定結果を示す。これらのプロットは半円形を描き、実軸との交点から得られる直径が抵抗率を表わす。図2.7は導電率の温度依存性を表わしたグラフである。その結果、非晶質LiNbO₃圧粉体は200°Cまでの温度領域において、 10^{-6} から 10^{-8} S/cm程度の導電率を示した。No.2の圧粉体の導電率を、アレニウスプロットすることにより、求められた活性化エネルギーは0.47 eVであった。LiNbO₃単結晶では、同じ温度領域において 10^{-20} S/cm以下の導電率を示すと報告されている²⁾。一方、双ローラー方式の赤外線超急冷法により作製されたLiNbO₃ガラスの室温でのイオン導電率は、約 10^{-5} S/cmで、活性化エネルギーは0.4 eVと報告されている⁴⁾。よって、非晶質LiNbO₃圧粉体の導電率はLiNbO₃単結晶よりは約 10^{14} 倍高いが、超急冷法で作製されたLiNbO₃ガラスより約 10^3 倍低い値を示した。

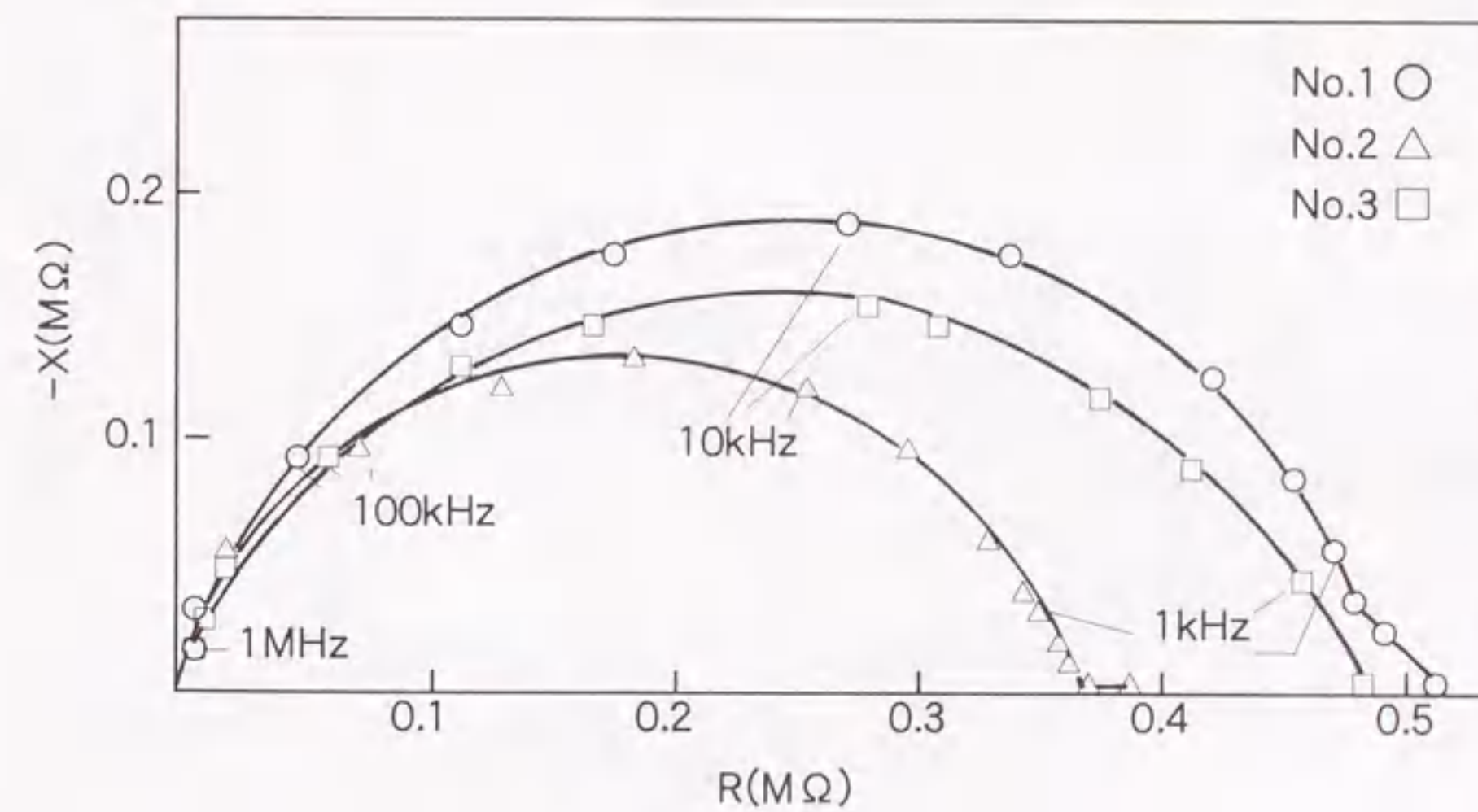


図2.6 非晶質LiNbO₃圧粉体(No.1-No.3)の100°Cにおける複素インピーダンスプロット、No.1、10 nm-20 nm ○; No.2、20 nm-40 nm △; No.3、20 nm-100 nm □。

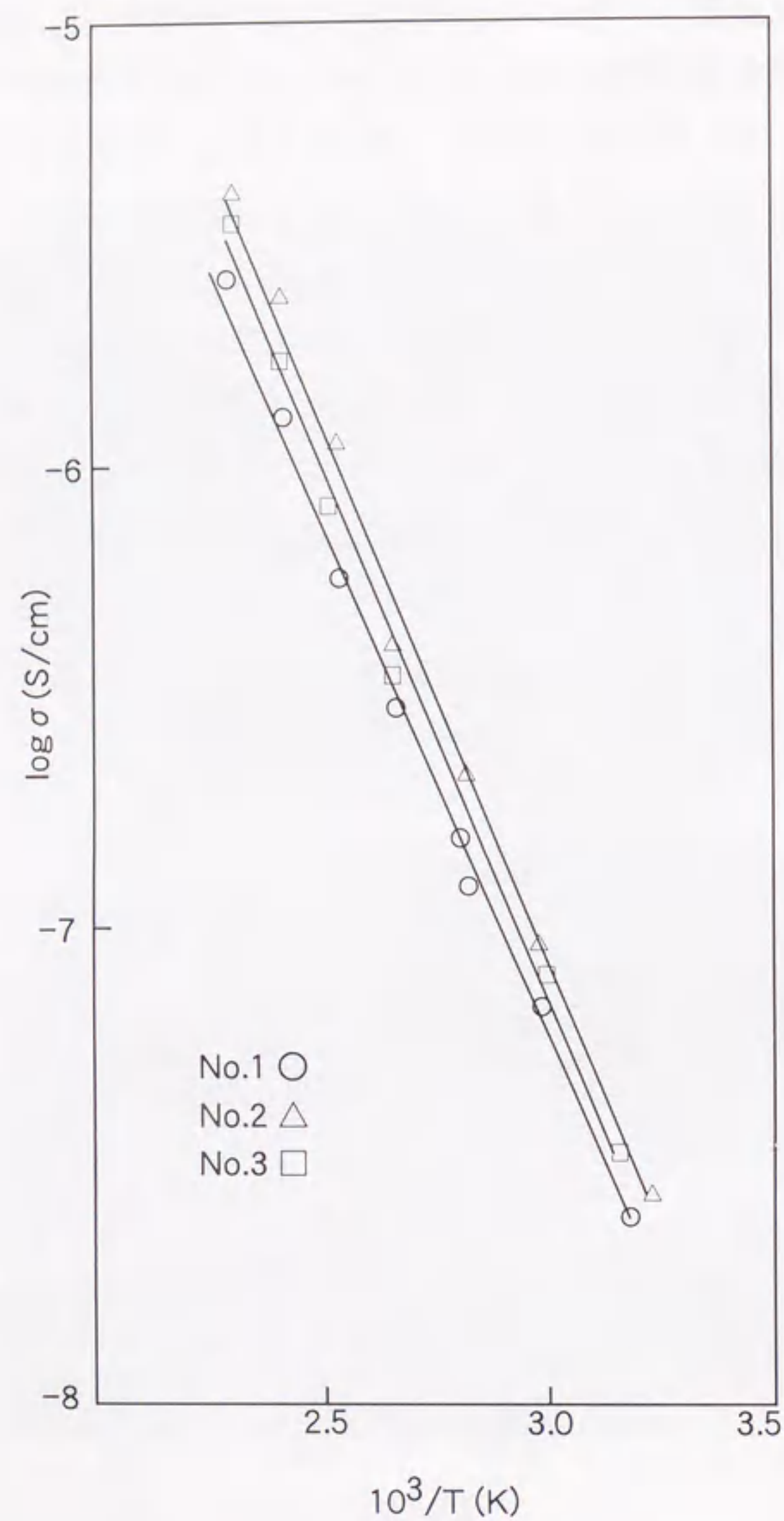


図2.7 非晶質LiNbO₃圧粉体における電気伝導性、No.1、10 nm-20 nm ○； No.2、20 nm-40 nm △； No.3、20 nm-100 nm □。

さらに、この伝導性がイオン伝導性によるものであることを確認するため、No.2の非晶質LiNbO₃圧粉体について、室温(23 °C)で10 Vの直流電圧を印加した後に回路を短絡させ、放電する電流と緩和時間の関係を調べた。その結果(図2.8)では、緩和時間が数時間のオーダーを示しており、このような緩和挙動はイオン伝導によるものと考えられる。

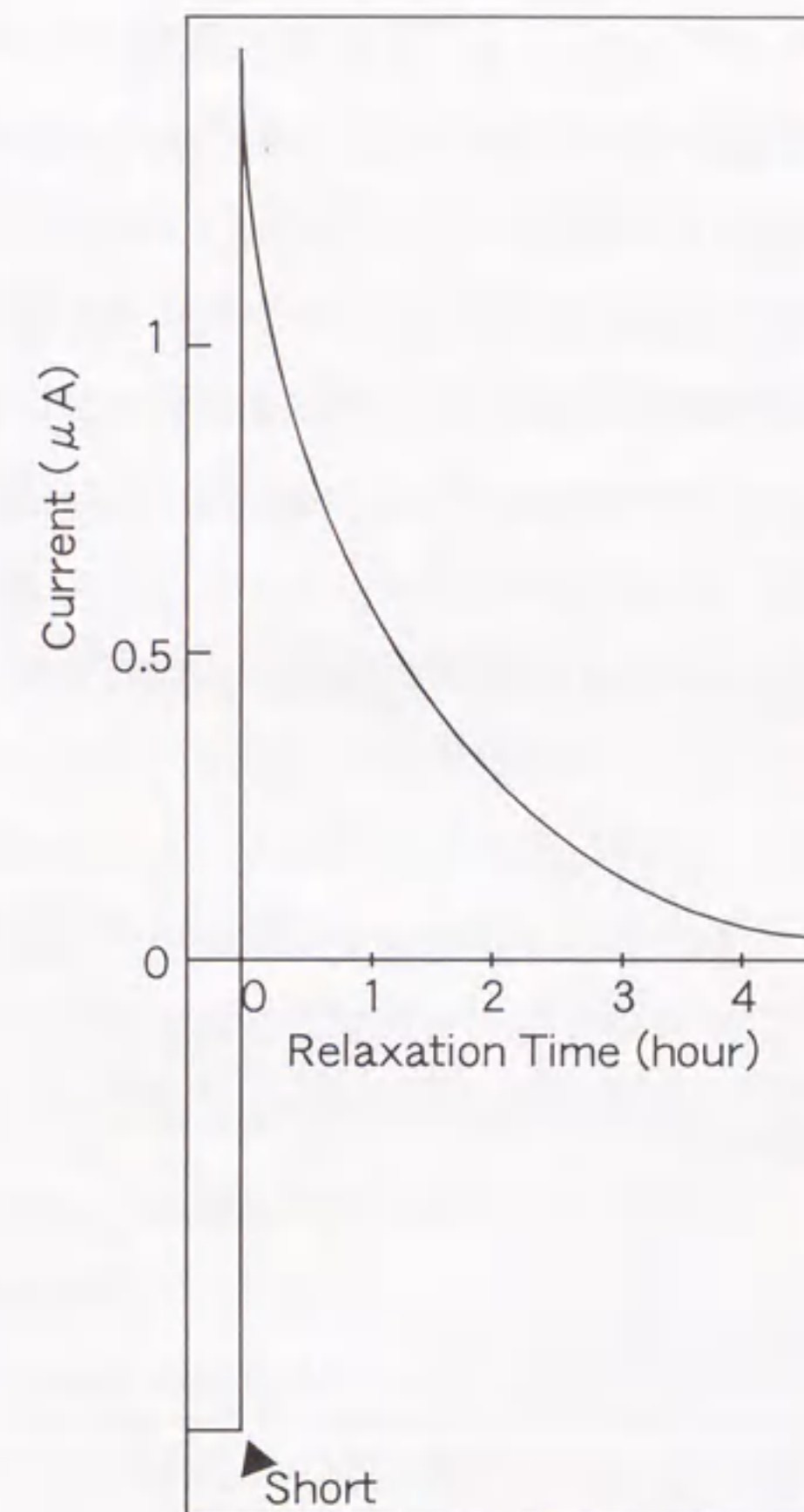


図2.8 非晶質LiNbO₃圧粉体における電流-緩和時間曲線。

2. 4 考察

2. 4. 1 非晶質LiNbO₃粉体の合成および評価について

(1) 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの水への溶解性について

非晶質LiNbO₃粉体を合成する過程で、リチウムニオブ複合アルコキシドを完全に加水分解した後得られた水酸化ニオブリチウム水和物ゲルが、水に溶解性を示すことを見出して見出した。この水酸化ニオブリチウム水和物ゲルの水への溶解性の発見は、水溶液前駆体からの薄膜形成法への足がかりとなった。水溶液前駆体の調製に関わる因子については第3章で詳しく述べる。

(2) 結晶構造について

表2.1にLiNbO₃のラマン活性モードを示す⁵⁻¹²⁾。LiNbO₃骨格構造のラマン活性となる全対称振動モードに帰属される振動数 $\nu_1(A_1)$ 、 $\nu_2(A_1)$ 、 $\nu_3(A_1)$ 、 $\nu_4(A_1)$ (254, 276, 333, 631 cm⁻¹)に注目して、図2.3のラマンスペクトルを見ると、全体的にブロードではあるが、完全に加水分解した後得られた水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体においても、非晶質LiNbO₃粉体の持つNbO₆八面体構造が、既に構築されていることを示唆している。多結晶LiNbO₃粉体のスペクトルには、完全なNbO₆八面体構造を持つLiNbO₃結晶のA₁およびEの対称モードに帰属される鋭いバンドが見られた(図2.3 c))。

表2.1 LiNbO₃のラマン活性モード(cm⁻¹)⁵⁻¹²⁾

A ₁ (対称伸縮)	Transverse	252-255, 276, 333, 631-634
	Longitudinal	873
E (対称伸縮)	Transverse	152, 237-239, 264-266, 321, 367-369, 430-434, 580
	Longitudinal	299, 880-883

200℃で加熱処理して合成したLiNbO₃粉体は、XRDで非晶質を示したにもかかわらず、ラマン分光測定において、結晶化状態に近いNbO₆八面体骨格構造が構築されていることが明らかとなった。このことは、部分加水分解した複合アルコキシドのエタノール溶液を前駆体溶液として作製したLiNbO₃薄膜のラマンスペクトルにおいても同様な結果が得られている。

(3) Li⁺挙動について

LiNbO₃単結晶は酸素の六方最密充填構造からなり、Li原子は6個の酸素原子に囲まれて、八面体構造を規則正しく構成している。その構成元素の中で、Liは周期律表のIA族の元素でs軌道が電子で満たされているが、s軌道は方向性を持たないので、NMR測定において数10 ppm程度の小さい化学シフトを示す。一方、酸素原子では、天然存在比の大きい¹⁶Oは核磁気モーメントを持たないので、NMR測定できない。それに加えて、測定可能な¹⁷Oは天然存在比が小さく、総合相対感度も低い。多結晶LiNbO₃粉体の⁷Li MAS NMRスペクトルに⁷Liのセンターピークのみが検出されたのは、Liと著しく小さい総合相対感度であるOとの相互作用では、規則正しく配列されている結晶中において、化学シフトをもたらすことはないためである。一方、非晶質LiNbO₃粉体の⁷Li MAS NMRスペクトルにおいて13 ppmの化学シフト値をもつ吸収線が観測されたのは、不規則に配位している⁷Liイオンが⁹³Nbと相互作用することによるものと考えられ、非晶質LiNbO₃中に不規則で移動可能なLi⁺イオンの存在することを示唆している。

(4) 形態について

ゾルゲル法により合成された粒子はサブミクロンオーダーであり、熟成することによりミクロンオーダーの粒子まで粒径制御可能とされている¹³⁾。水酸化ニオブリチウム水和物ゲルをエタノール溶液中で数日間熟成しても、粒径が100 nm程度にしか粒成長させることができなかったのは、水酸化ニオブリチウム水和物ゲルが水溶性であることより、脱水重合反応により高分子化していくことができないために粒成長が起こらなかったのではないかと考えられる。

2. 4. 2 電気伝導性について

非晶質LiNbO₃圧粉体の導電率が、超急冷法で作製されたLiNbO₃ガラスより約10⁻³倍低い値を示したのは、圧粉体の空孔率が24%~29%であることより、緻密性が低いことによると考えられる。

室温で、No.2の圧粉体について直流電圧(10 V)を印加した後、回路を短絡することにより、放電した電流と緩和時間の関係を調べた結果、緩和時間が数時間オーダーの長さを示し、この電気伝導はイオン伝導によるものと結論づけた。

LiNbO₃単結晶は稜を共有して規則的に配列した酸素の八面体からなる六方最密充填構造をとっており、Li⁺イオンとNb⁵⁺イオンは酸素の八面体の中心部に自発分極を

持つ方向にNb、Li、空孔の順に詰まっている。通常、Li⁺は400℃程度の温度においては結晶中を動き回ることにはできない。一方、非晶質LiNbO₃におけるイオン伝導性はLi⁺副格子における無秩序さの程度により起きると報告されている。本章で述べてきた非晶質LiNbO₃粉体における、XRD、IR、NMRやラマン分光法による結果を総合的に判断すると、XRDでは非晶質を示しているにもかかわらず、既にNbO₆八面体構造が構築されており、そのNbO₆ネットワーク中に少ない移動可能なLi⁺イオンが存在していることを示唆している。これらの移動可能なLi⁺イオンがLiNbO₃ガラスにおいて報告されているようなLi⁺イオン伝導性に寄与しているものと推測できる。さらに、不規則につながっている酸素原子が、非晶質LiNbO₃のマトリックス内をLi⁺イオンが移動するときの障壁を低くしているものと考えられる。

一方、電気伝導性の測定において、Cole-Coleプロットが半円から少しずれているのは、Li⁺イオン伝導性が粒子内のみでなく、粒子の境界領域においても伝導が起きていることを示唆している。ナノメートルサイズの非晶質LiNbO₃粉体粒子の境界領域に存在している、200℃での加熱処理によっても、取り除けなかった吸着水へのLi⁺イオンの溶出が境界面におけるイオン伝導に寄与していると思われる。

2. 5 まとめ

非晶質LiNbO₃粉体を、金属アルコキシドを完全に加水分解することによるゾルゲル法を用いて合成し、XRDとラマン分光法による構造解析をしたところ、非晶質LiNbO₃はまだ結晶化には至らない中間状態においても、既にNbO₆の八面体構造をとっていることがわかった。非晶質LiNbO₃の⁷Li MAS NMRスペクトル結果において、無秩序に存在し、NbO₆八面体ネットワーク中を移動して、イオン伝導性に寄与するであろうと考えられるLi⁺イオンに帰属できる幅広い小さい吸収線が観察できた。SEMによる形態観察により、水酸化ニオブリチウム水和物ゲル粉体は、平均粒径20 nmの微粒子から成るが、200℃での加熱処理により数ミクロンの塊へ凝集する傾向が見られた。非晶質LiNbO₃圧粉体は200℃以下の温度領域において、10⁻⁶~10⁻⁸ S/cmの電気伝導性を示し、その緩和時間の長さより、イオン伝導によるものが主であると考えられる。

参考文献

- 1) H. Engelmann, N. Kraemer and U. Gonser, "Ferroelectric-Like Behavior Observed in Amorphous LiNbO₃:Fe by Means of Mossbauer Spectroscopy", *Ferroelectrics*, 100, 127-34 (1989)
- 2) T. Mitsuya and K. Wasa, "High Dielectric Constant Films of Amorphous LiNbO₃ Prepared by Sputtering Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20[1] L48-L50 (1981)
- 3) K. Nassau, C. A. Wang and M. Grasso, "Quenched Metastable Glassy and Crystalline Phases in the System Lithium-Sodium-Potassium Metaniobate-Tantalate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 62[9-10] 503-10 (1979)
- 4) A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran, "Ionic Conductivity of Quenched Alkali Niobate and Tantalate Glasses", *J. Appl. Phys.*, 49[9] 4808-11 (1978)
- 5) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau and J. W. Shiever, "Anomalous Dielectric Behavior and Reversible Pyroelectricity in Roller-Quenched LiNbO₃ and LiTaO₃ Glass", *Appl. Phys. Lett.*, 31[4] 249-51 (1977)
- 6) U. B. Ramabadran, H. E. Jackson and J. T. Boyd, "Raman Microprobe Characterization of Photorefractive Nonlinearity in Ti:LiNbO₃ Channel Waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, 58[7] 672-674 (1991)
- 7) R. F. Schaufele and M. J. Weber, "Raman Scattering by Lithium Niobate", *Phys. Rev.*, 152[2] 705-708 (1966)
- 8) A. S. Barker, Jr. and R. Loudon, "Dielectric Properties and Optical Phonons in LiNbO₃", *Phys. Rev.*, 158 [2] 433-445 (1967)
- 9) A. Jayaraman and A. A. Ballman, "Effects of Pressure on the Raman Modes in LiNbO₃ and LiTaO₃", *J. Appl. Phys.*, 60 [3] 1208-1210 (1986)
- 10) P. J. Delfyett, R. Dorsinville and R. R. Alfano, "Spectral and Temporal Measurements of the Third-Order Nonlinear Susceptibility of LiNbO₃ Using Picosecond Raman-Induced Phase-Conjugation Spectroscopy", *Phys. Rev.*, B40[3] 1885-1891 (1989)
- 11) J.-M. Jehng and I. E. Wachs, "Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides", *Chem. Mater.*, 3, 100-107 (1991)
- 12) A. A. McConnel, "Raman Spectra of Niobium Oxides", *Spectrochimica Acta*, 32A, 1067-1076 (1976)

13) H. Suzuki, S. Takagi, H. Morimitsu and S. Hirano, "Microstructure Control of Porous Silica Glass with Monodispersed Spherical Silica Particles", J. Ceram. Soc. Japan, 100[3] 272-75 (1992)

第3章 水溶液前駆体からの LiNbO_3 薄膜の作製と評価

3.1 はじめに

リチウムエトキシドとニオブエトキシドから調製した複合アルコキシドのエタノール溶液を用いて、化学量論組成の LiNbO_3 粉体、エピタキシャル薄膜やファイバーを低温で作製する方法については、平野らのグループが既に報告している^{1~6)}。その中で、薄膜の作製については、複合アルコキシドのエタノール溶液を部分加水分解した前駆体溶液を用いることにより、緻密で結晶性の優れた LiNbO_3 薄膜が合成されている。しかしながら、その方法においては、コーティングにより作製したゲル膜を加熱処理する過程において、加水分解されていないエトキシ基を燃焼除去させなければならないため、残留炭素を含まない薄膜を作製するためには 350°C 以上の加熱処理を要する。また、複合アルコキシドのエタノール溶液は大気中のわずかな水分によって加水分解され沈殿物を生じてしまうため、溶液の均一性を保つためには、部分加水分解後の前駆体溶液の取り扱い及び保存は窒素気流中において行わなければならない。

これまで、複合アルコキシド溶液を完全に加水分解して生じた水酸化ニオブリチウム水和物沈殿は、エタノール溶液に不溶となるため、均一溶液として、この後に前駆体溶液として利用できないと考えられてきた。そのため、部分加水分解にとどめておかなければならなかった。部分加水分解にとどめておくことによって、エタノール溶液を前駆体溶液として用いることはできるが、その溶液は大気中で扱うと沈殿しやすく、低温処理後の薄膜内に炭素が残留しやすい。ところが、第2章で述べたように、エタノールに不溶な沈殿物について調査したところ、この沈殿物は水に対して可溶であり、水溶液前駆体として薄膜作製に用いることができることを見出した。そして、この水溶液は大気中でも安定であり、かつ低温処理後薄膜内に炭素が残ることもない。

本章では、大気中で処理しやすく、低温処理によって特性の優れた薄膜の作製が可能である水溶液前駆体を用いた方法による LiNbO_3 薄膜の作製ならびに評価について述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 水溶液前駆体の調製および LiNbO_3 薄膜の作製

図3.1にLiNbO₃薄膜の作製方法を示す。等モル量のリチウムエトキシド(99.9%)とニオブエトキシド(99.9%)(高純度化学研究所)を無水エタノールへ溶解し、窒素気流中78.5℃において20時間攪拌還流を行い複合アルコキシド溶液を合成する。その複合アルコキシド溶液に、7.5モル量の脱イオン水を添加して完全に加水分解を行った後、さらに20時間還流を続ける。加水分解により、やや黄色を帯びた白色沈殿が現れる。エタノール溶媒を減圧下で蒸発させることにより取り除き、沈殿ゲルを脱イオン水に溶解する。その溶液を、80℃以下の温度において、0.5 mol/L程度まで加熱濃縮してコーティング溶液とする。ペトリ皿内に置かれた基板を、0.2 μmのメンブレンフィルターに通したコーティング溶液に浸し、ペトリ皿を傾けて、基板上で溶液を流すことにより、ゲル薄膜を作製する。作製したゲル薄膜は一晩乾燥器中に入れた後に、酸素気流中、350℃から500℃の温度で加熱処理をして結晶膜を作製する。

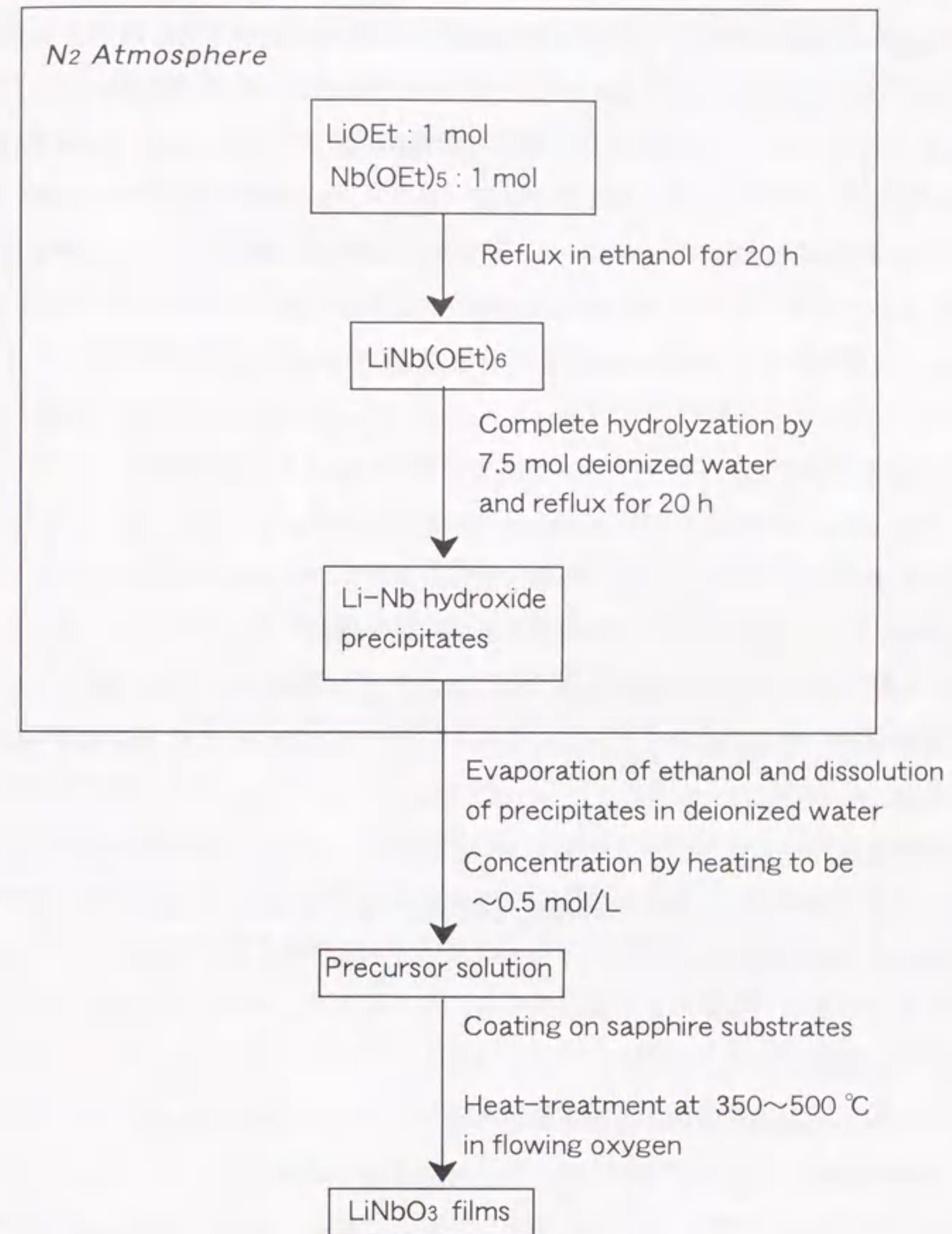


図3.1 LiNbO₃薄膜の作製方法。

3. 2. 2 LiNbO₃薄膜の評価

水酸化ニオブリチウム水和物のコーティング溶液中に混入しているエトキシ基由来の炭素の残留量については、¹H FT-NMR(JNM-EX400、日本電子)により調べた。ガラス基板上に作製したゲル薄膜を剥離して得たゲル粉体について、示差熱分析(DTA)、熱重量測定(TG)(TG DTA 2000、マックサイエンス)や赤外分光法(IR)(Model 295、日立)により解析を行った。ゲル薄膜の組成については、ICP発光分析法(ICP-AES)(SPS1500VR、セイコー)により分析した。薄膜の結晶相や結晶配向性についてはX線回折法(XRD)(Rotaflex、理学電機)を用いて解析した。さらに、結晶配向性について詳しく調べるために、X線を(012)面の方向より照射してシュルツ(Schulz)の反射法により極図形測定を行った。表面分析はX線光電子分光法(XPS)(VG ESCALAB 200X, VG Scientific, East Grinstead, UK)で行い、解析はVG ECLIPSE 2.0とSCIENTA 300データ解析ソフト(SCIENTA AB, Uppsala, Sweden)を用いて行った。薄膜表面における水酸基の量を分析するためには、-OHと-O-を見分ける必要がある。そこで、三フッ化酢酸無水物(TFAA, >99%, Aldrich, Steinheim, Germany)により、水酸基を三フッ化アセテート基でラベルして表面分析を行った。ラベリングは試料をラベリング剤とともに反応容器中に密封し、一晚、室温に置いて反応させて行った。薄膜の厚さや形態については走査型電子顕微鏡(SEM)(JSM-6300F、日本電子)により観察を行った。

光学測定はHe-Neレーザー光(632.8 nm)を使用して行った。薄膜の屈折率はエリプソメーター(Model DV-36S、溝尻光学工業所)により測定し、光伝搬光はプリズム結合法を用いて観察した。

3. 3 結果

3. 3. 1 水溶液前駆体の調製に関わる因子

水溶液前駆体を作製するためには、加水分解過程や濃縮過程において、いくつか注意する点がある。特に、次に挙げるようなことに留意しなければならない。①加水分解後の還流時間、②加水分解後のエタノール溶媒を除去するときの温度ならびに前駆体溶液を濃縮するときの温度、③沈殿ゲルを溶解するときの脱イオン水の量、である。①に関しては、加水分解時に還流時間が短いと、後の濃縮過程において沈殿が生じる原因となる。これは、均一な加水分解がされていないことによると考えられ、20時間程度の還流が必須である。②に関しては、加水分解後の沈殿ゲル

の懸濁液からエタノールを減圧下において蒸発除去する際は室温で行わなければならない。また、前駆体溶液を加熱濃縮するときには80℃以下で行うべきである。しかしながら、良いゲル膜を作製するためには、部分的な高分子化を促すために、60~65℃程度で加熱することが効果的である。上述した温度よりも高い温度による操作は、高分子化を促進しすぎることにより、不溶性沈殿が生成し、均一な透明溶液は得られなくなる。従って、溶液を沸騰させることは避けなければならない。③に関しては、得られた沈殿ゲルを完全に溶解するための、脱イオン水の量は溶解後の溶液濃度が0.2 mol/L程度になるようにすることが好ましい。それ以上の水を添加することは、不溶物を生じさせる原因となる。透明な前駆体溶液は安定であり、長期に渡って沈殿等が生じて濁るといふこともなく室温において保存できた。

3. 3. 2 薄膜評価

(1) 水溶液前駆体とゲル薄膜の解析

ゲル薄膜の組成をICP-AESにより分析した結果、化学量論組成であるLi/Nb=1.0を示した。また、ゲル薄膜を重水に溶解した溶液の¹H NMRスペクトルを見ると、エトキシ基(-O-CH₂CH₃)由来の¹Hシグナルは検出限界以下であった(図3.2 a))。一方、未加水分解の複合アルコキシドを乾燥することにより調製した沈殿を重水に溶解した溶液のスペクトルには、¹Hシグナルにおいてメチル基による三重線が1.170、1.187、1.206 ppmに、また、メチレン基による四重線が3.632、3.651、3.668、3.686 ppmに明らかに検出された(図3.2 b))。少量のエタノール添加により、これらのシグナルが増幅したことから、これらのシグナルは遊離エタノールのエトキシ基によるものと考えられ、リチウムニオブ複合アルコキシドは室温で容易に加水分解されることがわかった。以上の結果より、エタノール溶媒を除いた後の水溶液前駆体では、エトキシ基由来の残留炭素は検出限界以下の量であることがわかった。

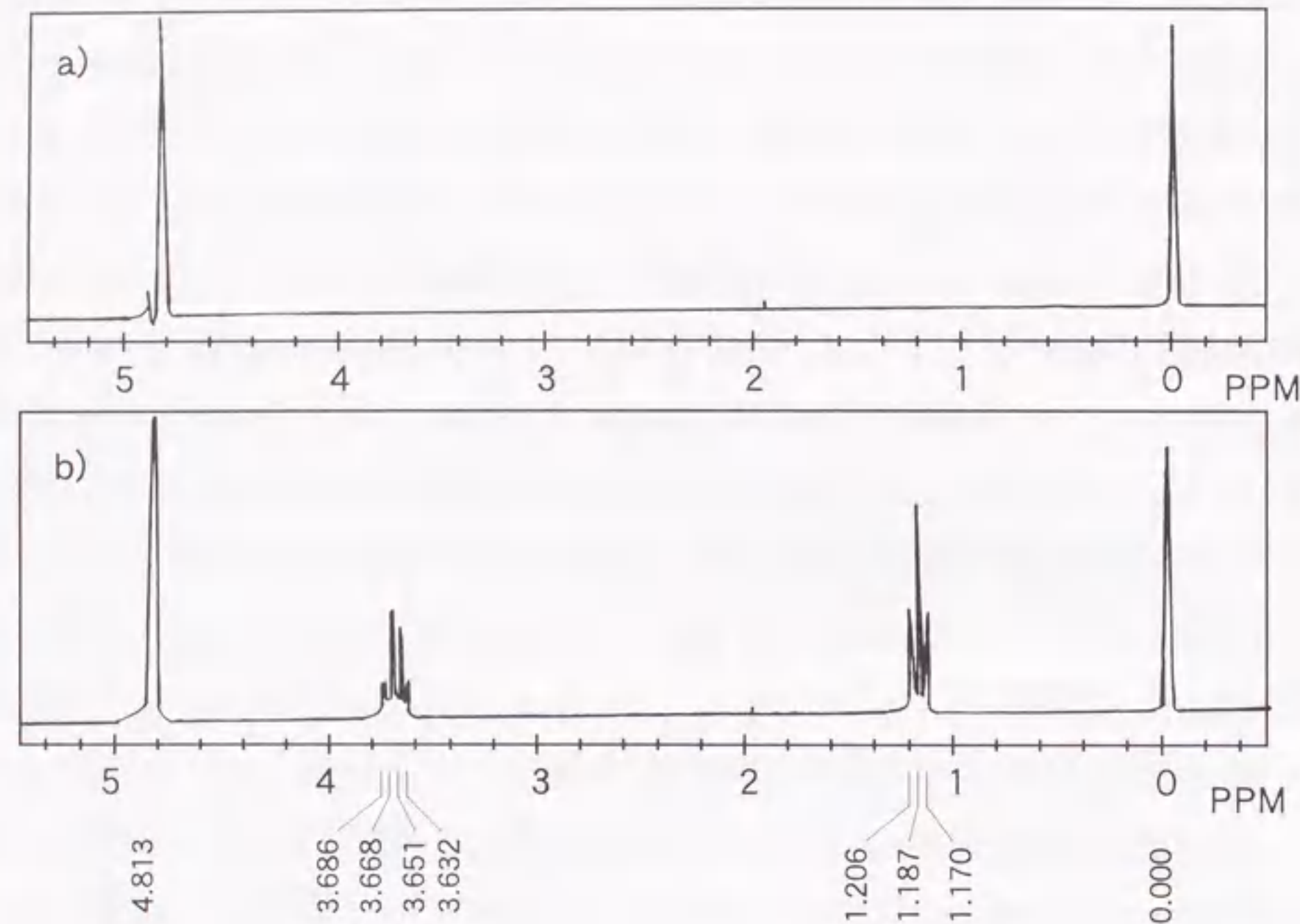


図3.2 ^1H FT-NMRスペクトル、a) ゲル薄膜、b) 未加水分解ダブルアルコキシドから調製した沈殿。0 PPM ; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$

図3.3に前駆体溶液の濃度とゲル薄膜を500℃で加熱処理した後の薄膜の膜厚との関係を示す。膜厚は前駆体溶液の濃度に比例して増加することがわかった。しかしながら、溶液濃度が1.0 mol/L以上の前駆体溶液を用いて作製した場合には、良い薄膜表面状態が得られず、0.5 mol/L程度の溶液濃度がコーティングに適していることがわかった。

(2) ゲル薄膜の結晶化過程の解析

図3.4にゲル粉体のDTA、TGによる熱分析結果を示す。DTAとTG測定結果では、重量減少を伴った1つの吸熱ピークと3つの発熱ピークが見られ、そのピーク温度はそれぞれ、100℃、288℃、320℃ならび400℃であった。サファイア(001)基板上におけるゲル薄膜の結晶化を調べるために、加熱処理温度を変えて作製した薄膜についてXRD測定を行った。

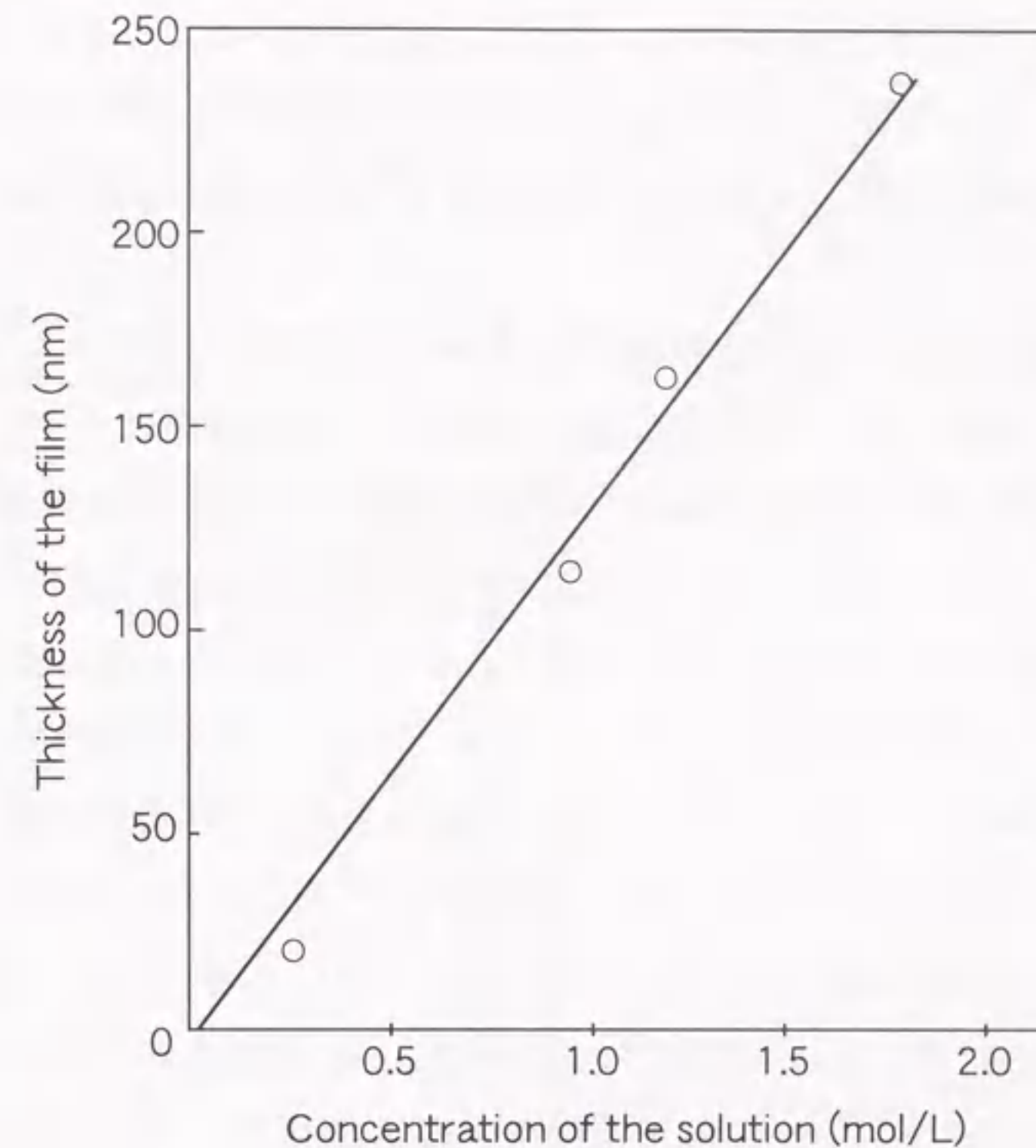


図3.3 水溶液前駆体の濃度とゲル薄膜を500℃で加熱処理した後の薄膜の膜厚との関係。

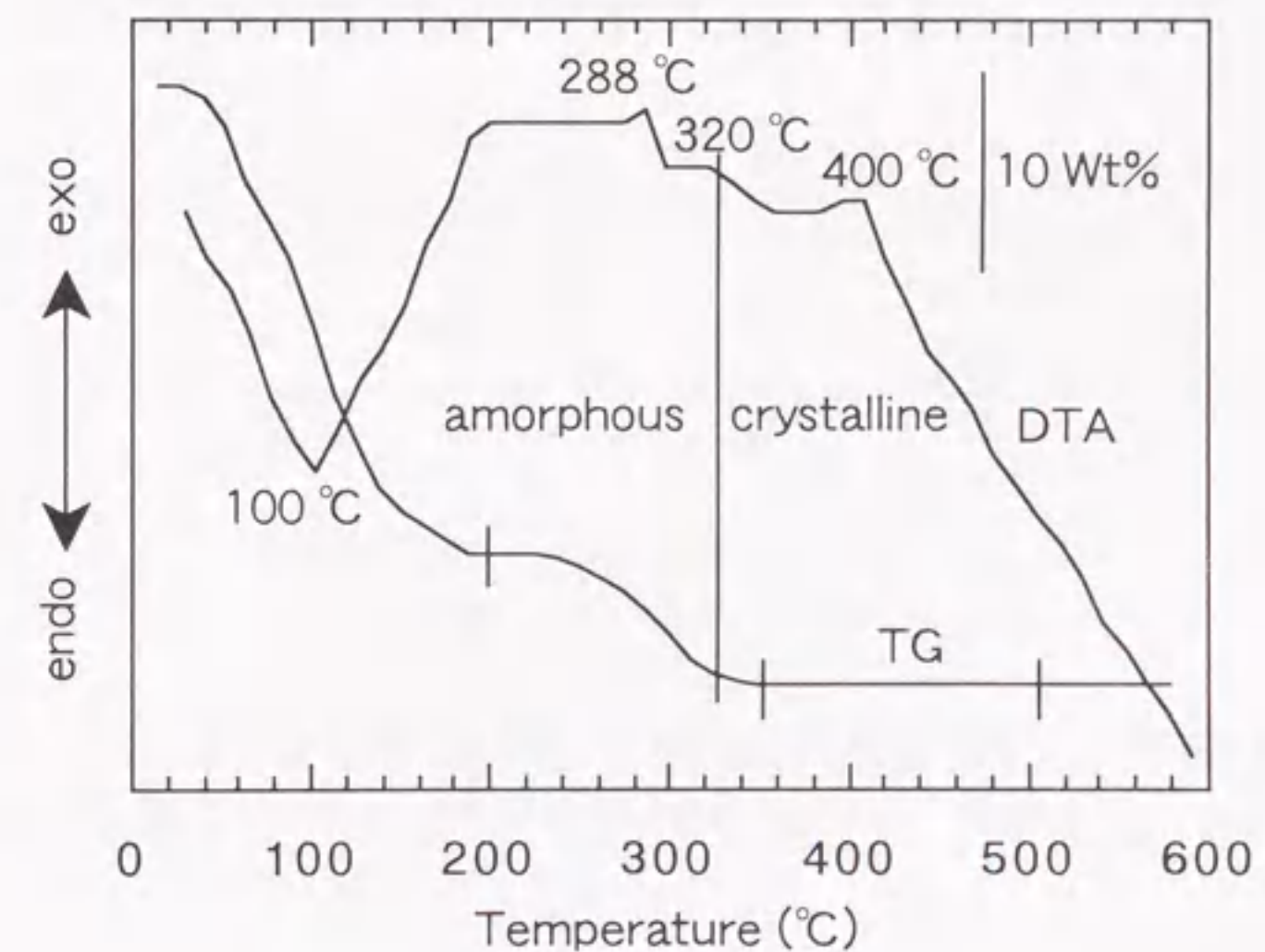


図3.4 DTA、TGによる熱分析。

図3.5はサファイア(001)基板上において、310 °C、325 °Cならびに350 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のXRD図である。310 °Cで加熱処理した薄膜は非晶質であるが、325 °Cで加熱処理した薄膜では、結晶化による(006)面への強い優先配向を示した。

これらの結果より、粉体と基板上的薄膜との結果を直接比較できないものの、DTAにおける320 °Cの発熱ピークは結晶化によるものと推測される。一方、288 °Cの発熱ピークは¹H NMRでは検出されなかったが、微量に混入している有機物の燃焼によるものと考えられる。400 °Cのピークについては、おそらく表面に存在した炭酸イオンが脱離してLiNbO₃が生成することによるものではないかと思われる。

極図形はサファイア(001)基板上に325 °C、350 °Cおよび500 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜について測定した。いずれの極図形も6つの極を示した。それらは3つの極を含む2グループに分けられ、一方のグループ($\beta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$)が強い強度を示しているのに対して、もう一方のグループ($\beta = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$)は弱い強度を示した(図3.6)。弱い強度を持つグループと強い強度を持つグループの強度比を見ると、18.1%(325 °C)、24.0%(350 °C)、31.6%(500 °C)であった。これらの強度比は加熱処理温度が上がるとともに増加した。

図3.7に異なる面方位を持つ3種類のサファイア基板上、R(012)、A(110)、ならびにC(001)において、350 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のXRD図を示す。それぞれのXRD図において、サファイア基板と同じ面方位に優先配向した結晶化による回折線が見られた。

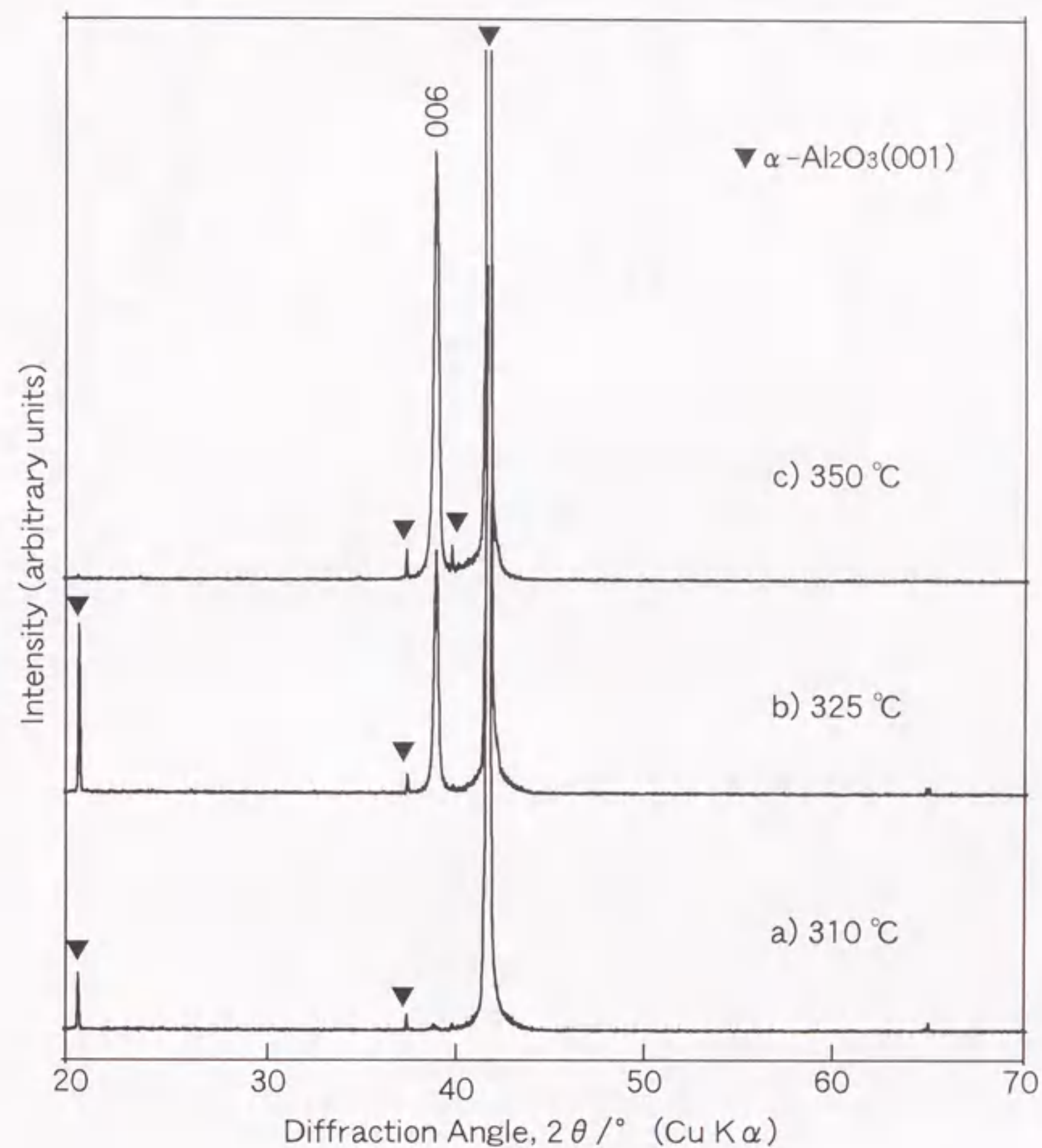


図3.5 サファイア(001)基板上で加熱処理温度を変えて作製したLiNbO₃薄膜のXRD図、a) 310 °C、b) 325 °C、c) 350 °C。

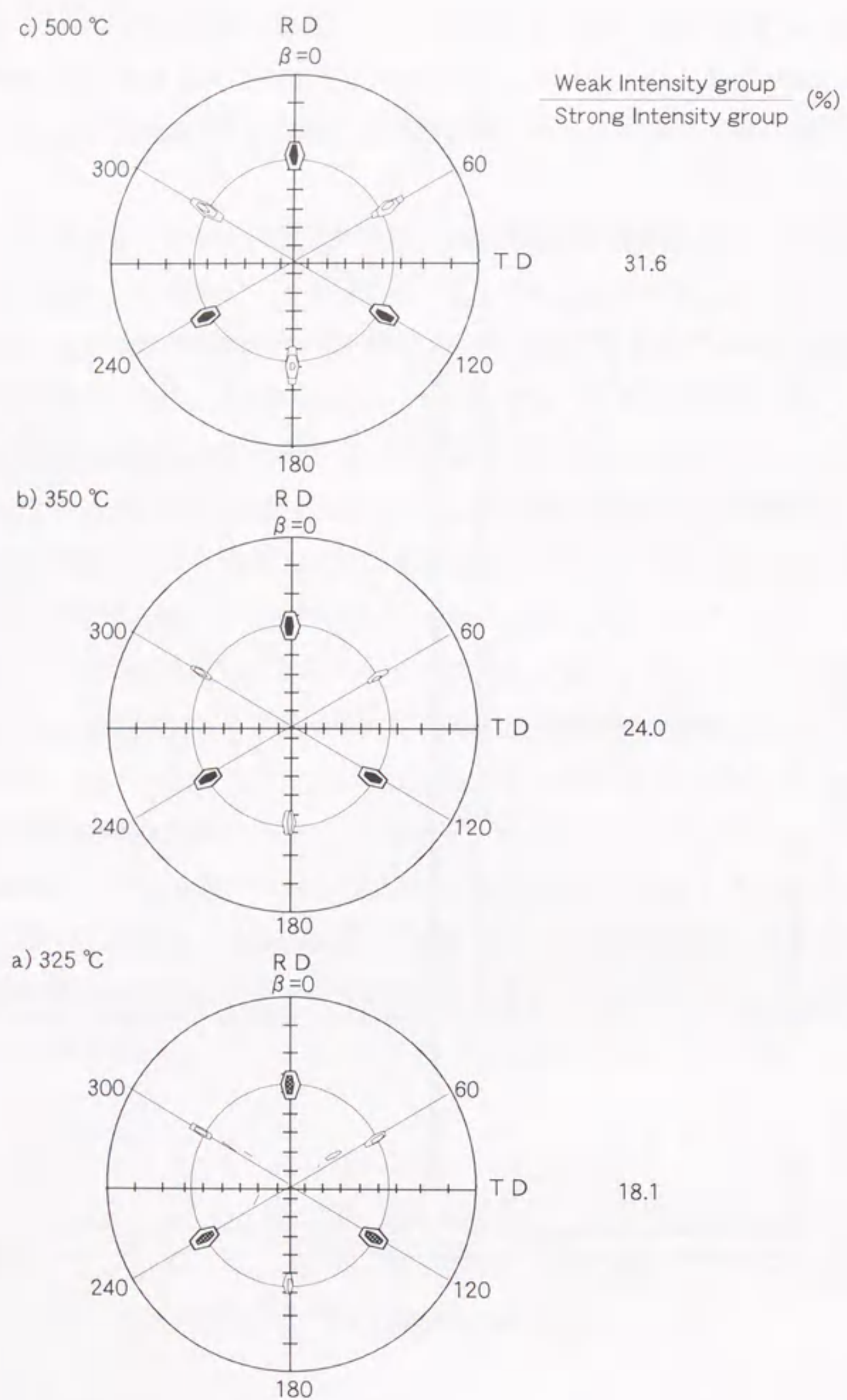


図3.6 サファイア(001)基板上で加熱処理温度を変えて作製したLiNbO₃薄膜の極図形、a) 325 °C、b) 350 °C、c) 500 °C。

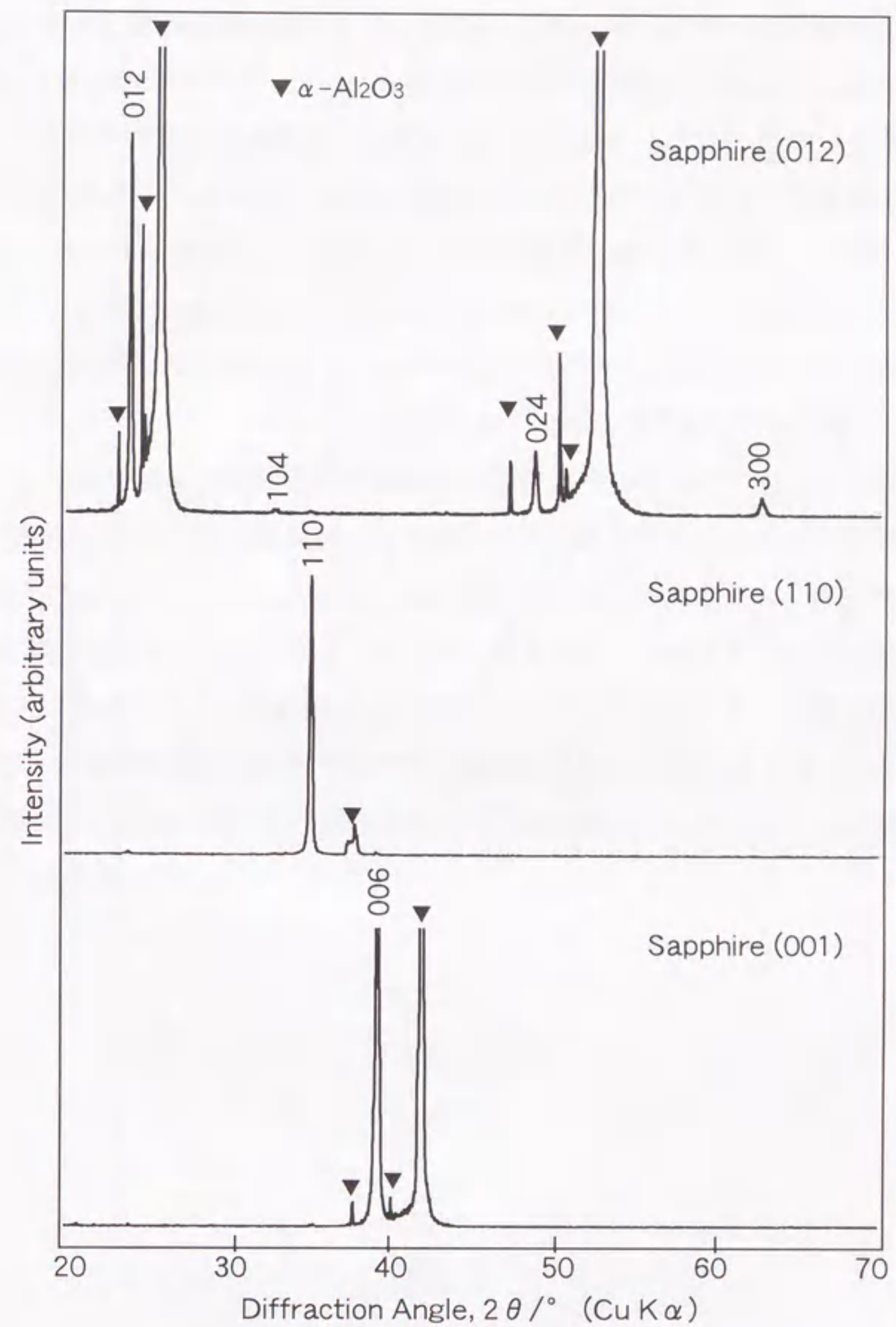


図3.7 異なる面方位を持つ3種類のサファイア基板上で、350 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のXRD図。

(3) IR分光法による構造解析

複合アルコキシド溶液の加水分解反応においては、完全な加水分解により、 $\text{LiNb}(\text{OEt})_5$ 中のエトキシ基が $\text{LiNbO}_{m/2}(\text{OH})_{5-m}$ のような水酸基に変えられる。水酸基は加熱することにより、脱水重合反応が起き $-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-$ や $-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-$ 結合が作られ、最終的に LiNbO_3 となる。ゲル粉体中に含まれる水酸基の量を調べるため、温度を変えて加熱処理した粉体のIRスペクトル測定を行った(図3.8)。それと同時に、混入している CO_2 についても見た。その理由は、コーティング溶液はアルカリ性(pH 11)を示すので、容易に大気中の CO_2 を吸収すると考えられるからである。未処理のゲル粉体のIRスペクトルには 1640 cm^{-1} と 3396 cm^{-1} に水酸基による強い吸収が見られ、また、 1430 cm^{-1} には炭酸イオンによる吸収が見られた。それに対して、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱処理した粉体のIRスペクトルでは、水酸基による吸収および炭酸イオンによる吸収も同様に小さくなっている。しかしながら、結晶化した LiNbO_3 に見られる、 $-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-$ 結合による 640 cm^{-1} の吸収は見られなかった。 $350\text{ }^\circ\text{C}$ や $500\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱処理した粉体のIRスペクトルは、それぞれ、 626 cm^{-1} と 640 cm^{-1} に明らかな吸収を示し、粉体が結晶化していることを示した。これは、XRD測定で見た結晶化温度とも一致している。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱処理した粉体のIRスペクトルに、水酸基による吸収がわずかに残っているのは、KBr錠剤成型時に水分の混入が避けられないことによる。

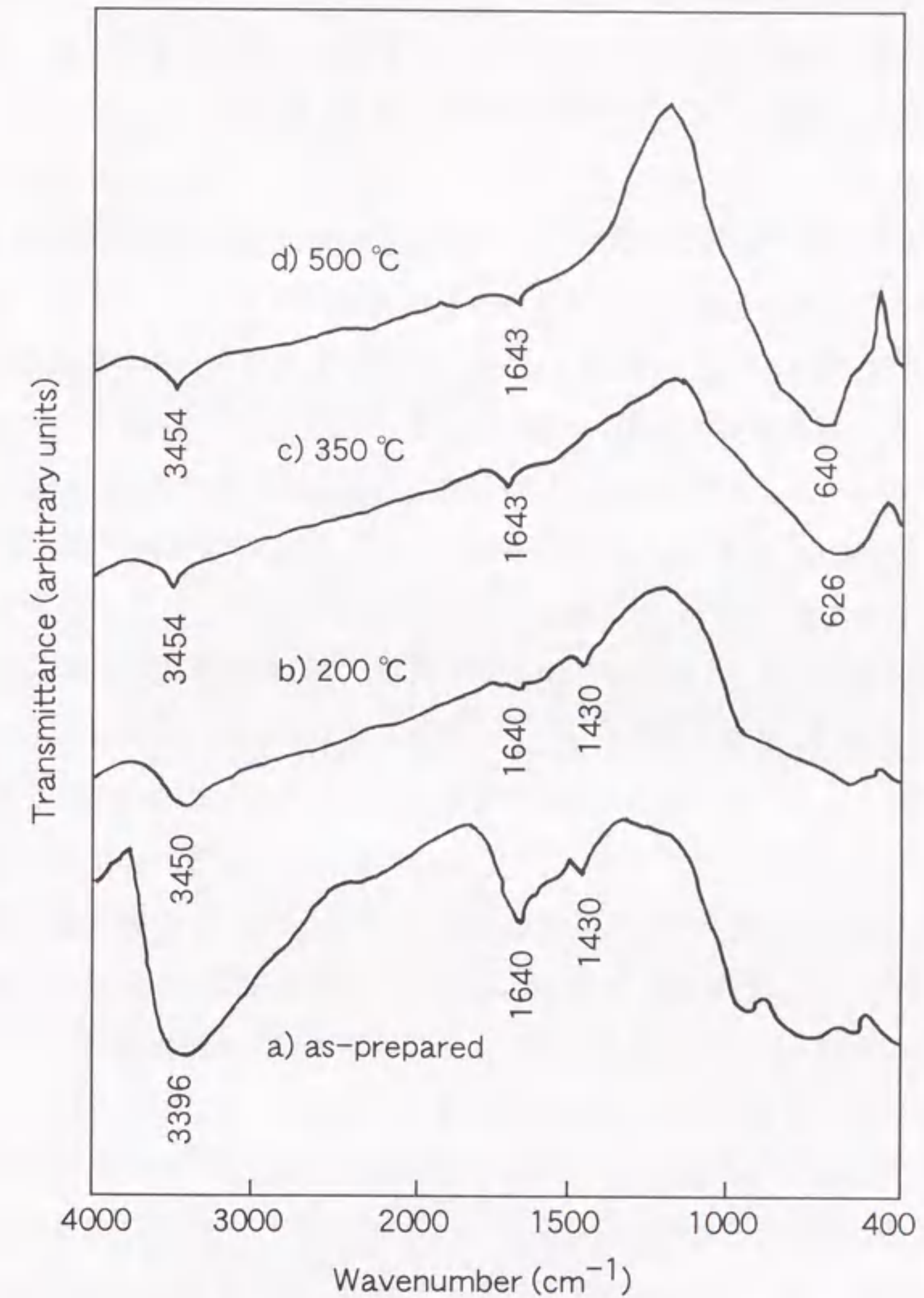


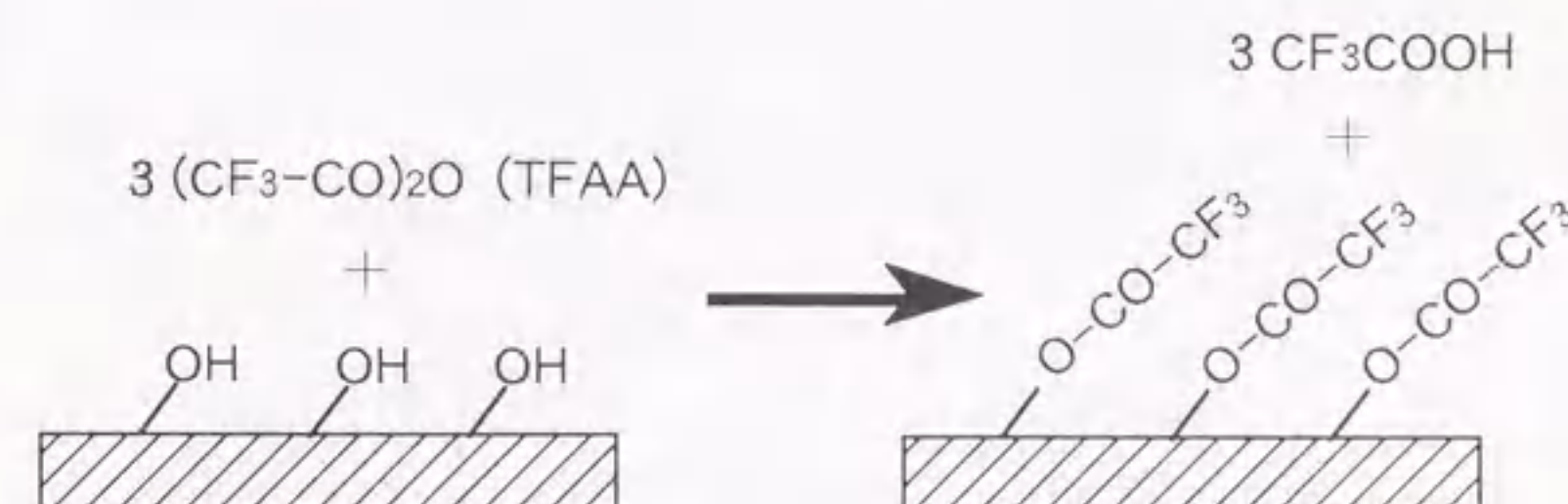
図3.8 温度を変えて加熱処理した粉体のIRスペクトル。

(4) XPSによるLiNbO₃薄膜の表面分析

サファイア基板に加熱処理して作製された薄膜内に、わずかに残留している水酸基の量を、XPSによる表面分析により定量することは困難である。酸化膜において、-OHから観測されるO_{1s}スペクトルと-O-から観測されるそれとを見分けることが、非常に難しいからである。そこで、加熱処理後の薄膜表面にわずかに存在する水酸基をラベリング剤によって、F-ラベルして水酸基の量を見積もることを試みた。図3.9 a)に水酸基(-OH)を三フッ化アセテート基(-O-CO-CF₃)でラベルするときの反応式を示す。

図3.10にサファイア基板上で200 °C、350 °Cならびに500 °Cで加熱処理した薄膜表面におけるF-ラベル前後のワイドスキャンによるXPSスペクトルを示す。F-ラベル前では、いずれのスペクトルにおいても、1本のO_{1s}スペクトルが観察されるのに対して、F-ラベル後のXPSスペクトルには、それに加えてF_{1s}スペクトルが観察された。表3.1にXPSによる表面分析により得られた薄膜表面における元素分析の結果をまとめた。酸素(O)、炭素(C)、ニオブ(Nb)とリチウム(Li)の各元素について、表3.1のデータより妥当な量を見積もり、表3.2の括弧内に示した。ここで、LiNbO_{m/2}(OH)_{6-m}とLi₂CO₃は結晶化を通して存在すると考えられる、主な化合物種として仮定している。LiNbO_{m/2}(OH)_{6-m}は脱水重合により高分子化していく過程での中間体として考えることができ、一方、Li₂CO₃は水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液がアルカリ性であることより、容易に大気中のCO₂を吸収し形成されると考えられる。下線を引いた数値を固定した二つの場合についてLiNbO_{m/2}(OH)_{6-m}とLi₂CO₃の存在量を計算した。結果は、表3.2に示したように、Li、NbならびにOH量を固定して計算した場合の方が、全体の結果からのずれが小さかった。その結果より、薄膜表面層においては200 °Cでの加熱処理により半分の水酸基が脱水重合しており、350 °Cや500 °Cでの加熱処理では98 %の水酸基が重合していると推測できる。表3.3に200 °C、350 °Cおよび500 °Cで加熱処理したそれぞれの場合の、LiNbO_{m/2}(OH)_{6-m}とLi₂CO₃の存在比率を示した。薄膜表面層には、200 °Cで加熱処理したときは、Li₂CO₃が全体の74 %の比率で存在していたのに対し、500 °Cでの加熱処理により、その値が3 %まで減少しているのがわかる。

a) F-labelling by TFAA (trifluoroacetic anhydride)



b) Speculated surface reactions

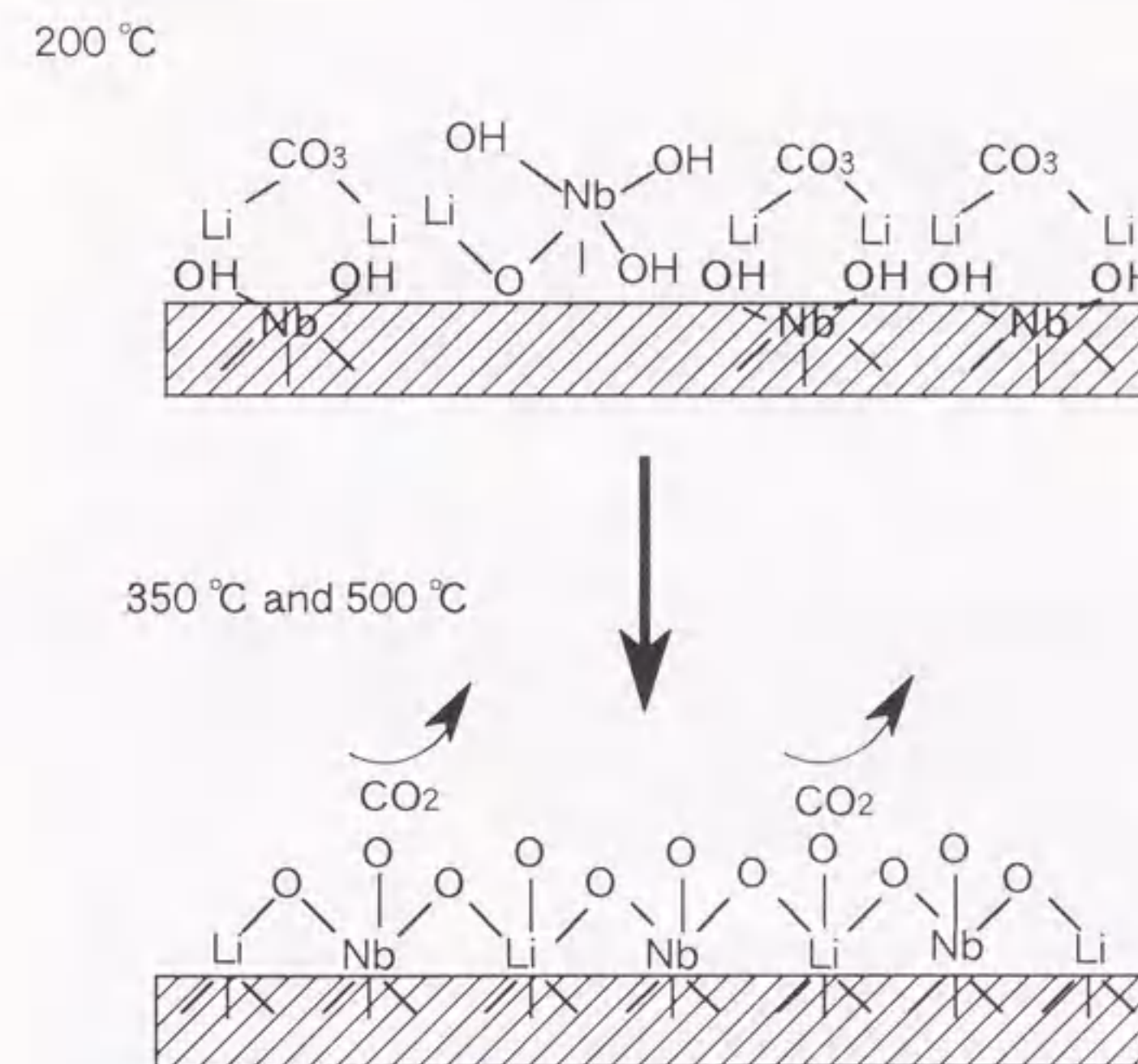


図3.9 a) 水酸基(-OH)を三フッ化アセテート基(-O-CO-CF₃)でラベルするときの反応式、b) 薄膜表面層において起きていると推測される化学反応モデル。

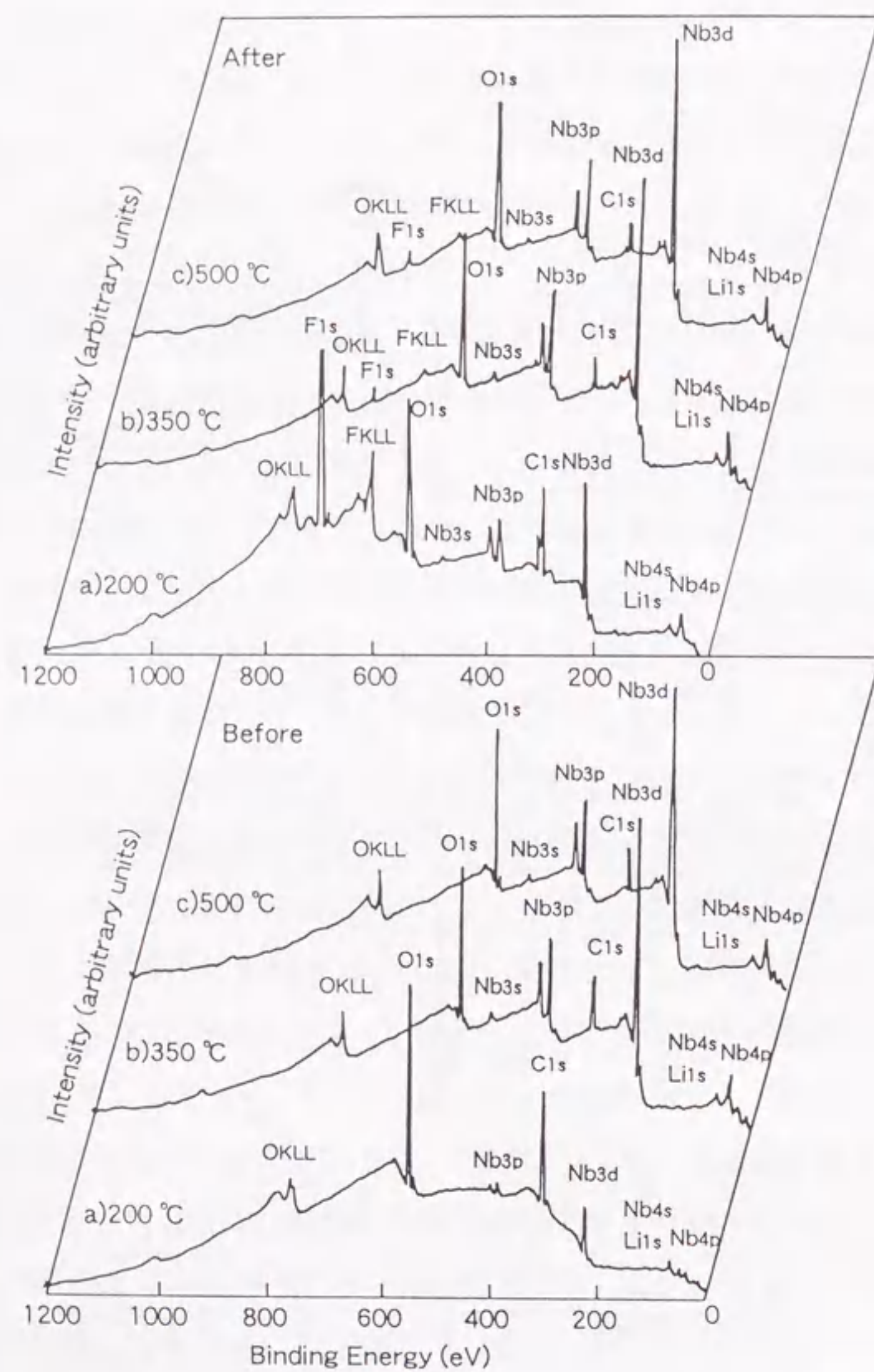


図3.10 加熱処理温度を変えて、サファイア基板上に作製した薄膜表面におけるF-ラベル前後のワイドスキャンによるXPS (Al K α) スペクトル、a) 200 °C、b) 350 °C、c) 500 °C。

表3.1 XPSによる薄膜表面における元素分析

(AT%)	200 °C		350 °C		500 °C	
	before	after	before	after	before	after
F	-	22.8	-	4.7	-	6.3
O	36.9	25.9	42.0	42.6	45.4	47.7
C	43.2	29.8	25.6	21.6	22.0	13.5
Nb	1.8	3.5	14.8	14.5	15.7	15.7
Li	18.1	18.1	17.6	16.5	16.9	16.7

表3.2 薄膜表面における水酸基の重合度

	200 °C		350 °C		500 °C	
	OH	O (AT%)	-O-	C (AT%)	Nb (AT%)	Li (AT%)
OH	4.3	7.6 (7.6)	15	1.6 (1.6)	13	2.1 (2.1)
O (AT%)	29	27 (29)	40	47 (40)	43	49 (43)
-O-	46	45 (43)	13	19 (26)	11	15 (22)
C (AT%)	2.7	2.7 (2.7)	15	15 (15)	16	16 (16)
Nb (AT%)	18	18 (18)	17	17 (17)	17	17 (17)
Li (AT%)	Li ₂ CO ₃ (AT%)	7.7 7.7	1.0 1.0	0.5 0.5		
	LiNbO _{m/2} (OH) _{6-m} (AT%)	2.7 2.7	15 15	16 16		
	m(number)	4.4 3.2	5.0 5.9	5.2 5.9		
	Polymerization (%)	73 53	83 98	87 98		

表3.3 薄膜表面における $\text{LiNbO}_{m/2}(\text{OH})_{6-m}$ と Li_2CO_3 の存在比率

200 °C		350 °C		500 °C	
Li_2CO_3 (%)	$\text{LiNbO}_{1.5}(\text{OH})_{2.8}$	Li_2CO_3 (%)	$\text{LiNbO}_{2.95}(\text{OH})_{0.1}$	Li_2CO_3 (%)	$\text{LiNbO}_{2.95}(\text{OH})_{0.1}$
74	26	6	94	3	97

(5) SEMによる形態観察

図3.11は、サファイア(001)基板の上に325 °C、350 °Cならび500 °Cで加熱処理して作製した LiNbO_3 薄膜の表面のSEM写真である。350 °Cと500 °Cで加熱処理した LiNbO_3 薄膜の表面には、気孔や亀裂は見られず平滑である。それに対して、325 °Cで作製した薄膜の表面は荒れた状態を見せている。図3.12にサファイアR(012)、A(110)、ならびC(001)基板の上に350 °Cで加熱処理して作製した LiNbO_3 薄膜の断面および表面のSEM写真を示す。薄膜はいずれの基板においても、平滑で気孔や亀裂などの欠陥は見られず、均一な平均粒径数10 nmの粒子の緻密な集合体から成っている。図3.13は、加熱処理温度を500 °C以上に上げた場合の LiNbO_3 薄膜の表面状態の変化を示す。500 °Cの加熱処理温度までは薄膜表面は平滑さを保っているが、600 °Cでの加熱処理により粒成長が著しくなり、700 °Cで加熱処理した薄膜表面では、350 nm程度の粒径を持つ粒子が数多く観察される。

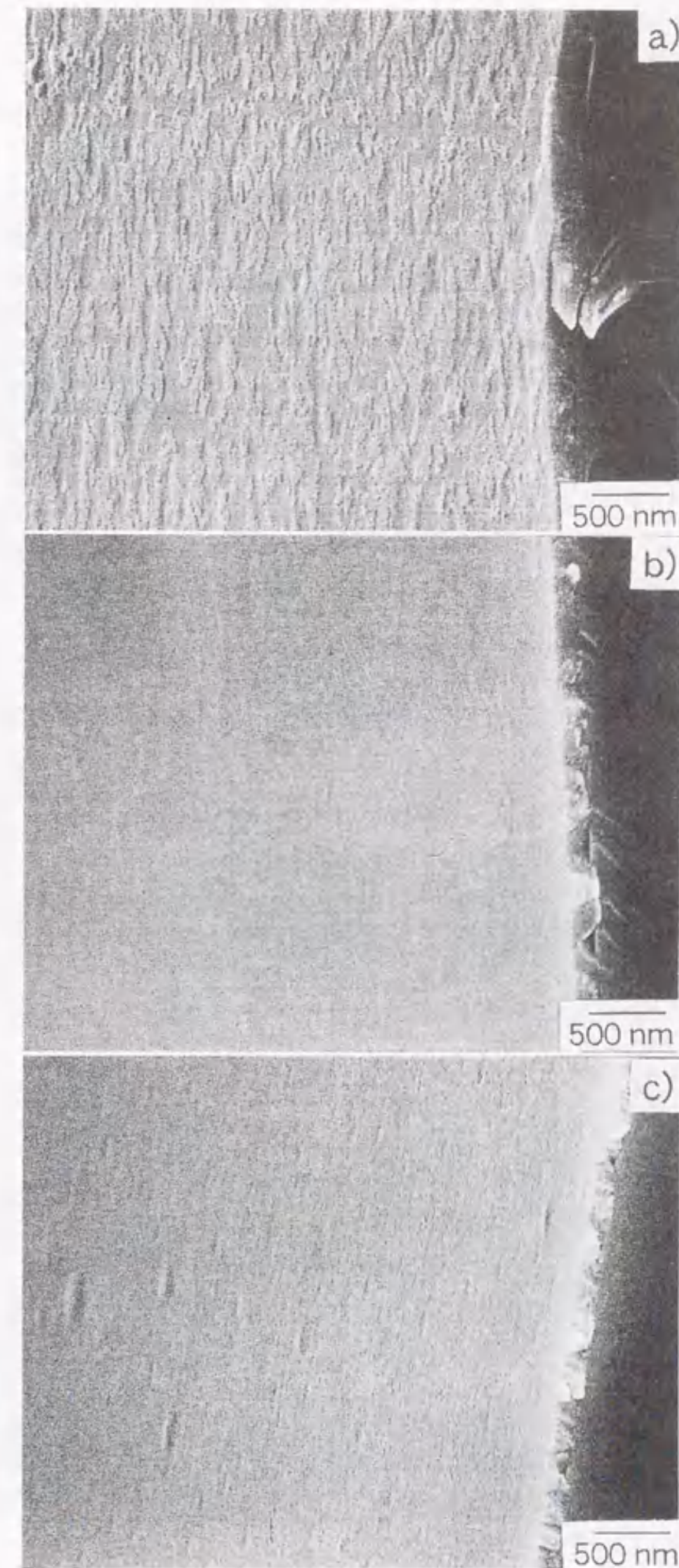


図3.11 サファイア(001)基板の上に、a) 325 °C、b) 350 °Cならびc) 500 °Cで加熱処理して作製した LiNbO_3 薄膜表面のSEM写真。

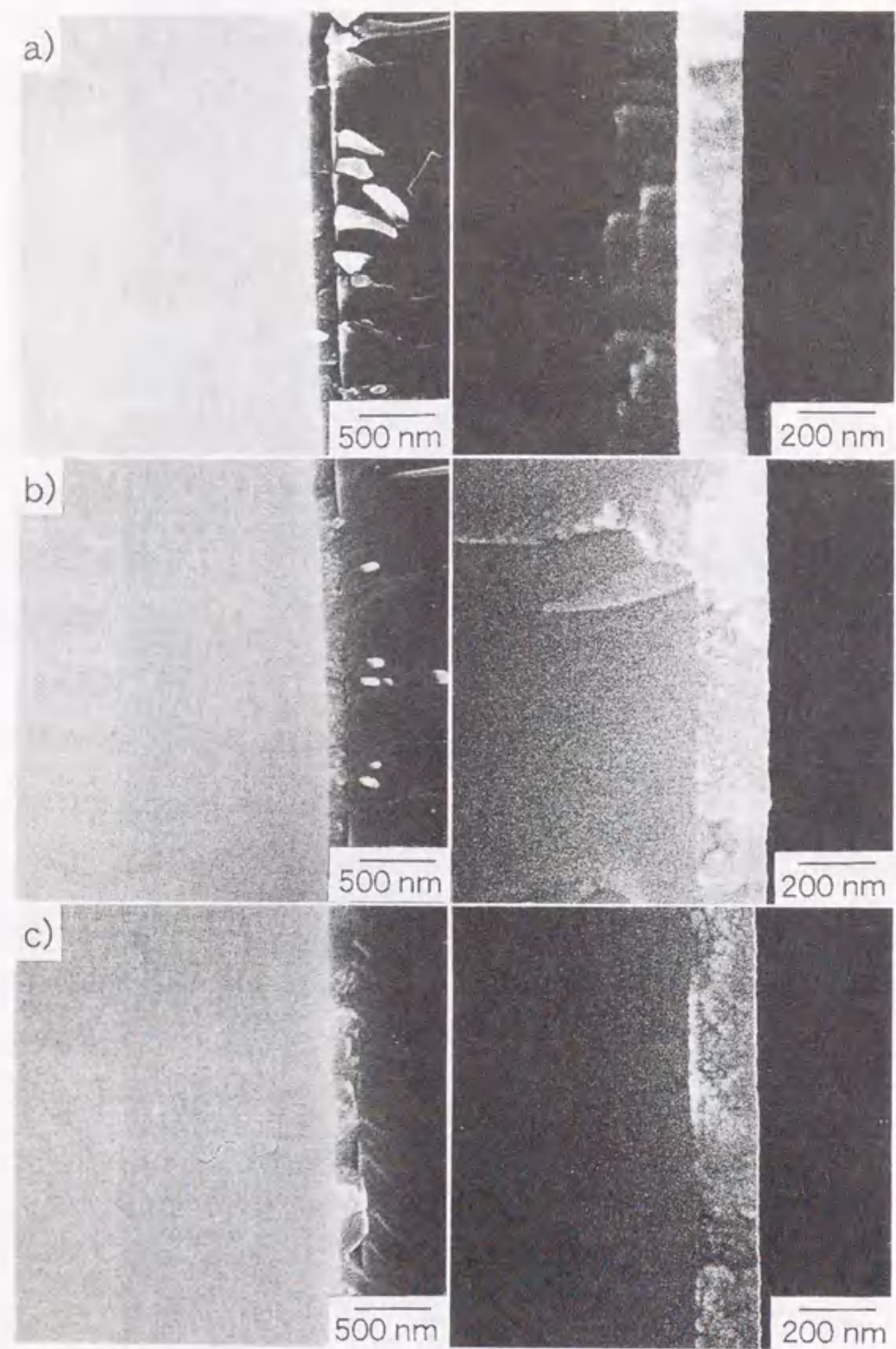


図3.12 異なる面方位を持つ3種類のサファイア基板上、350℃で作製したLiNbO₃薄膜の表面(左)および断面(右)のSEM写真、a) サファイアR (012)、b) サファイアA (110)、c) サファイアC (001)。

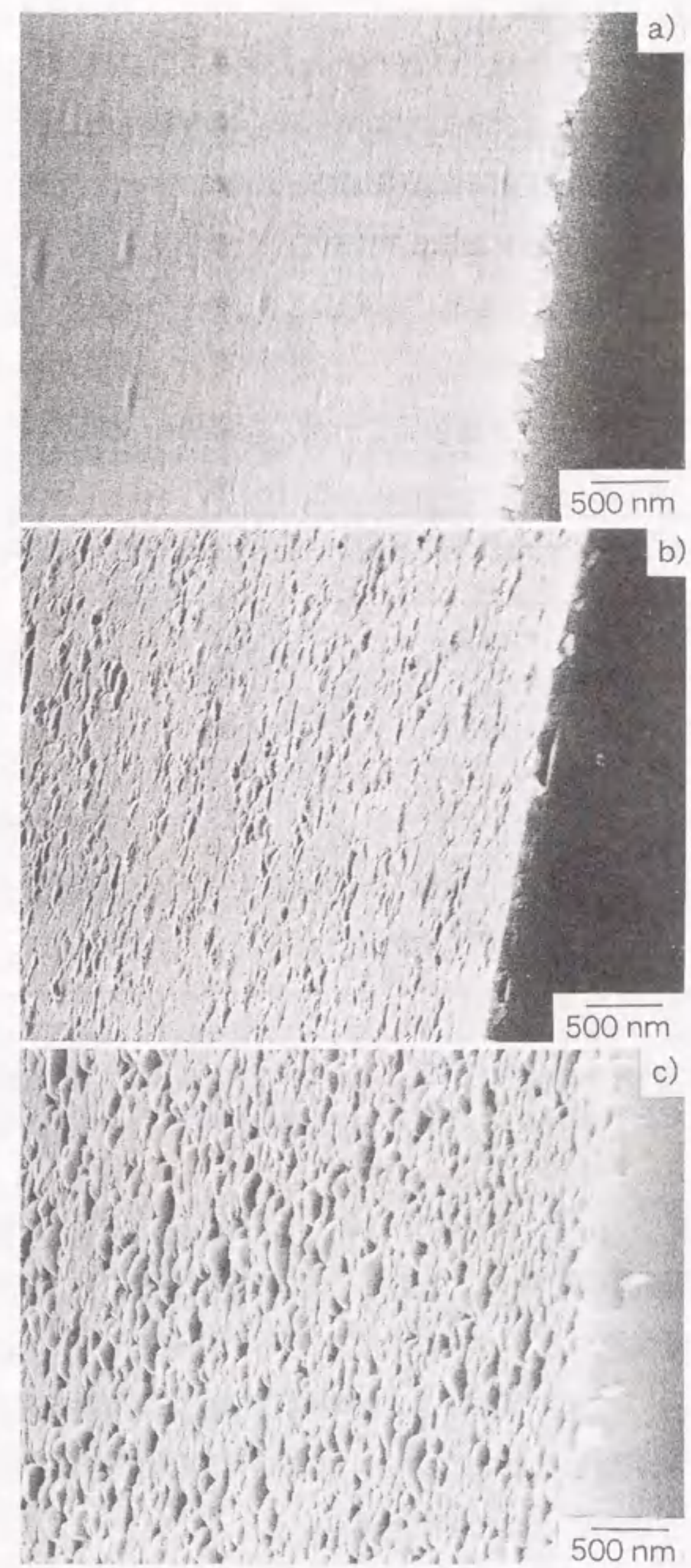


図3.13 加熱処理温度を上げることによるLiNbO₃薄膜の表面状態の変化、a) 500℃、b) 600℃、c) 700℃。

3. 3. 3 光学的特性の評価

(1) 屈折率

表3.4にサファイア基板の上に350℃で加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜の屈折率を示す。薄膜の膜厚は断面のSEM写真より求めた。サファイアC(001)基板の上に作製したLiNbO₃薄膜の屈折率はLiNbO₃単結晶の値に近く、サファイアA(110)、R(012)基板の上に作製した薄膜の屈折率よりも高い値を示した。

表3.4 サファイア基板の上に作製したLiNbO₃薄膜の屈折率

sample	substrate	refractive index	thickness (nm)	absorption coefficient
LN 350A ¹⁾	sapphire A (110)	2.255	180	0.092
LN 350R ²⁾	sapphire R (012)	2.097	140	0.25
LN 350C ³⁾	sapphire C (001)	2.294	137	0.175
Z-cut LiNbO ₃		2.307		

¹⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 350 °C on sapphire (110) substrate.

²⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 350 °C on sapphire (012) substrate.

³⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 350 °C on sapphire (001) substrate.

表3.5に加熱処理温度を変えて、サファイア(001)基板の上に作製したLiNbO₃薄膜の屈折率(632.8 nm)をエリプソメーターにより測定した結果を示す。結果は2.007(350℃)、2.094(500℃)、2.156(600℃)と、加熱処理温度が高くなるに従って薄膜の屈折率が高くなる傾向が見られた。これは、加熱処理温度が高くなることにより、薄膜の密度が高くなることによると考えられる。

表3.5 加熱処理温度を変えて作製したLiNbO₃薄膜の屈折率

sample	substrate	refractive index	thickness (nm)	absorption coefficient
LN 350 ¹⁾	sapphire (001)	2.007	140	0
LN 500 ²⁾	sapphire (001)	2.094	140	0
LN 600 ³⁾	sapphire (001)	2.156	108	0

¹⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 350 °C on sapphire (001) substrate.

²⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 500 °C on sapphire (001) substrate.

³⁾ LiNbO₃ film heat-treated at 600 °C on sapphire (001) substrate.

(2) 光伝搬光の観察

図3.14に、サファイア(001)基板の上に350℃で作製したLiNbO₃薄膜での、導波光の観察方法および観察結果を示す。He-Neレーザー光(632.8 nm)をルチルプリズムによってプリズム結合させ、A方向とB方向から観察した。写真Aには約1 cmの導波光が見える。また、写真Bにおいて、導波光は薄膜領域に集中している様子がわかる。

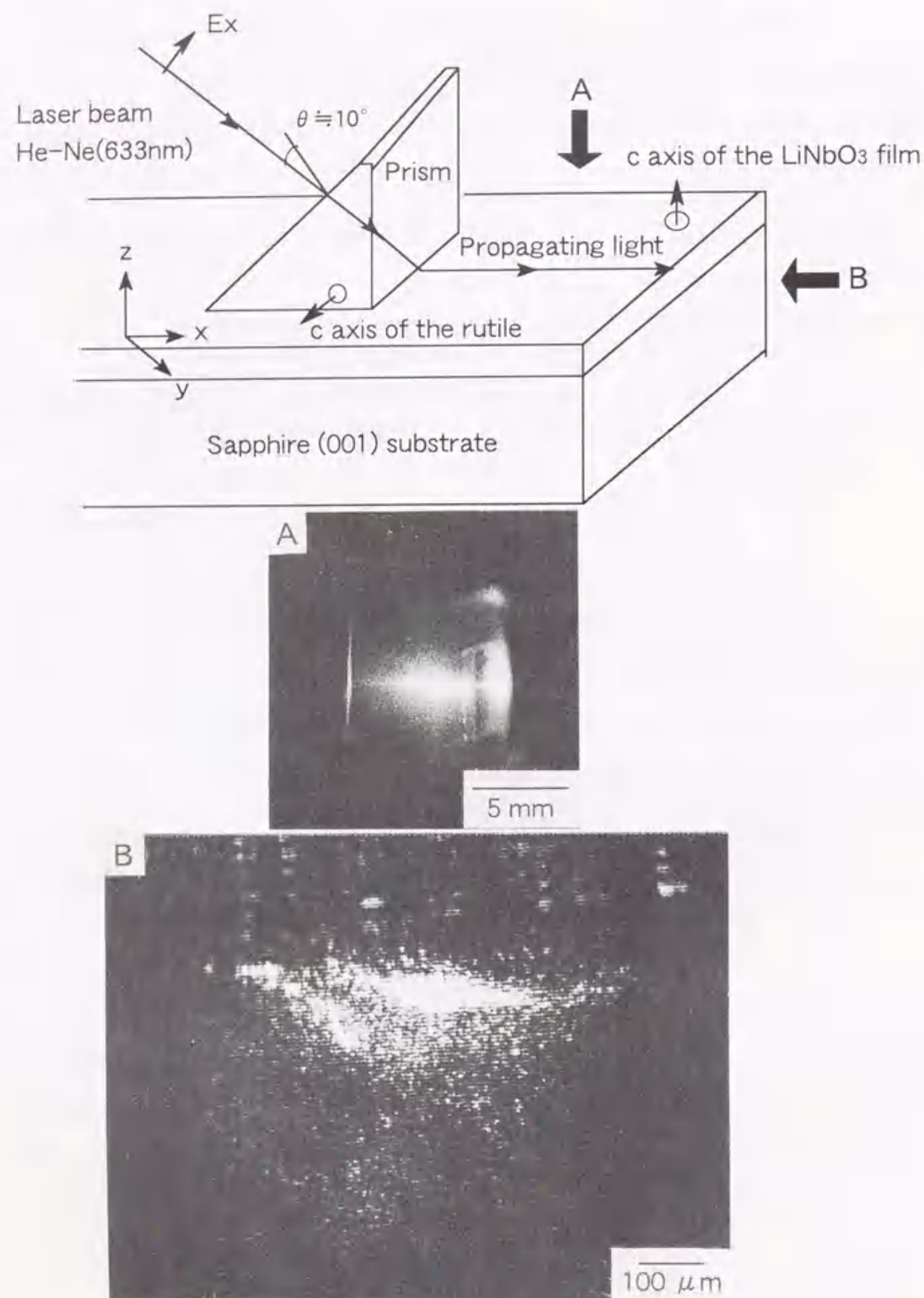


図3.14 350 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜において、AおよびB方向から導波光を観察した結果。

3. 4 考察

3. 4. 1 水溶液前駆体の調製について

ゾルーゲル法の前駆体溶液における加水分解条件は、その後の薄膜合成での核形成反応および結晶化に最も影響を及ぼす要因となる。平野らにより行われている前駆体溶液の部分加水分解ならび、加熱処理下での水蒸気の導入は、水の存在が結晶化温度を低下させることに寄与することを示している。一方、Mecartneyらは、加水分解における水の添加量が作製薄膜の組織に及ぼす影響をTEMにより調べ、全く水を添加しない場合にエピタキシャル膜になり、水の添加量を多くすることにより配向性は有するが多結晶体となることを報告している⁷⁾。

ところで、水溶液前駆体の構造については、非常に興味のもたれるところである。一般的に、ニオブは強酸性下または強アルカリ性下においてのみ、溶液中にイオンとして存在でき、pH 7付近では沈殿生成が起きる。また、水溶液中にイオンとして存在可能なイオン種としては、 $[H_xNb_6O_{19}]^{(6-x)-}$ ($x=0,1,2$)と $Nb_6O_{19}^{8-}$ イオン⁸⁾が知られている。本研究では、pH 11の水溶液中で、ニオブがリチウムイオン存在下において、安定な前駆体分子を形成することができることを見出した。しかしながら、その詳細な構造については明らかではなく現在検討中である。Eichorstらはリチウムニオブ複合アルコキシド($LiNb(OCH_2CH_3)_6$)の構造解析を行っており、 $Nb(OCH_2CH_3)_6$ の八面体構造にLi原子が歪んだ四面体構造をとるように、シスに配位結合し、らせん状につながった高分子を形成していることを示している⁹⁾。本研究においては、完全に加水分解した後で得られた沈殿が、容易に水に溶解するという点より、水溶液前駆体の分子構造は高分子化しておらず、オリゴマーとして存在しているのではないかと推測している。もし、縮重合反応によりニオブが酸素を介して高分子化してしまったとしたら、水に溶解するとは考え難い。そこで、リチウムイオンの役割として、この重合反応を抑制して水溶液として安定化させているのではないかと考えている。リチウムイオンは酸化物イオンやニオブイオンに比べてサイズが小さいことから、酸素とニオブの八面体構造が形成するネットワーク中に容易に入り込むことができるので、何らかの錯イオンを形成することにより、前駆体分子の高分子化を抑制しているのではないかと推測している。

3. 4. 2 薄膜の組成、結晶構造、形態について

極図形の結果は、結晶化のはじまる段階で60°回転した核形成が起き、成長段階

においても双晶化が促進されていることを示唆している。LiNbO₃単結晶は、3つの酸素原子で形成する三角形の格子面を持ち、3回対称軸を持つ対称性(3m)を有しているため、極図形においても3回対称軸を示す3つの極が見られるはずである。しかしながら、それと同時にc軸の回りに60°回転した面の生成が起きやすく双晶を形成しやすい。サファイア基板上のLiNbO₃薄膜の双晶構造については、ゾルーゲル法の他にパルスレーザー析出法を用いて作製した場合にも報告されているが、Clemら¹⁰⁾や菊田ら¹¹⁾は、ゾルーゲル法のエタノール溶液系において、双晶構造を含まない単結晶薄膜を作製したと報告している。一方、Langeらのグループは、LiNbO₃薄膜とサファイア基板とのミスマッチから生じる収縮力を、ミスマッチの小さいFe₂O₃のバッファー層を薄膜と基板の間に設けることにより、60°回転した面の生成を抑えることに成功している¹²⁾。

本研究で作製した結晶膜に60°回転した面の生成による双晶化が起きた理由については、一つにはLiNbO₃薄膜とサファイア基板のミスマッチによる収縮力が原因となっている可能性も考えられるが、水溶液中における前駆体分子が鎖状につながった高分子ではなく、短いオリゴマーであると推測されることより、結晶化の起きはじめる核形成時に60°回転した核が形成されやすいことも考えられる。

200°Cで加熱処理した粉体のIRスペクトルで、水酸基による吸収が小さくなっているのは、物理的または化学的吸着水の脱水や水酸基の脱水重合反応が進んだことによるものと考えられる。よって、DTAで示した100°Cの吸熱ピークは、これらの脱水反応によるものと考えられる。IRスペクトルでは、わずかに残っている水酸基による吸収が、KBr錠剤成型時における水分の混入だけなのか、試料中にまだ残存している水酸基があるのかどうかを判断することはできない。

加熱処理後の薄膜表面に微量に存在する水酸基の定量法として、残留している水酸基を、ラベリング剤で選択的にF-ラベルすることにより、XPSによる表面分析で残存している水酸基量を見積もることを可能にした。その分析結果より、薄膜表面層において起きていると推測される化学反応モデルを図3.9 b)に示した。200°Cでの加熱処理時では、薄膜表面層においてリチウムイオンは大気中より吸収したCO₂由来の炭酸イオンと緩く結合しており、水酸化ニオブはそれらの化合物に覆い隠された状態にある。350°C~500°Cでの加熱処理により、リチウムイオンは水酸化ニオブと反応し、CO₂を遊離して結晶化することによりLiNbO₃となる。上述したことより、DTAにおける400°Cの発熱ピークは薄膜表面層にわずかに存在しているLi₂CO₃

が熱分解して、Nbと反応することによりLiNbO₃に結晶化することによるものではないかという、仮説が成り立つ。

325°Cで作製した薄膜の表面で見られた荒れは、粉体におけるDTA結果が示すように、325°Cは結晶化による重量減少が始まる温度に近いこと、また、XPS結果が示唆するように薄膜表面からのCO₂の遊離が起きていることによるものと思われる。一方、600°Cでの加熱処理により見られた粒成長による薄膜表面の荒れは、光導波路への応用を考えた場合に、光学的特性を評価する上で光散乱等の妨げとなる。よって、薄膜を作製する最も適した加熱処理温度は350~500°Cである。

3.4.3 光学的特性について

エリプソメーターによる屈折率測定値において、表3.5の値は表3.4に示した値に比べて低くなっている。これは、表3.5の値を、薄膜の吸収係数を0と仮定して計算していることによる。薄膜の屈折率をエリプソメーターにより測定した Ψ と Δ の値から計算する際、吸収係数は屈折率の値に大きく影響するので、吸収係数をどう仮定するか注意する必要がある。よって、エリプソメーターの測定結果から得られた屈折率を相対的に比較することはできるが、絶対値を決定することは難しい。

350°Cで作製したLiNbO₃薄膜において、約1cmの導波光が観察されたことより、光伝搬損失は約10 dB/cmと見積もることができる。他の方法で作製されたLiNbO₃薄膜においては、玉田らはLi₂O-V₂O₅フラックスを用いたLPE法により、5 mol% MgOを固溶したZ-カットLiNbO₃基板上にLiNbO₃薄膜を作製し、その光導波路の特性として光伝搬損失が1.6 dB/cmであることを報告している¹³⁾。また、清水らの、RFスパッタリングによりLiTaO₃基板上に作製したLiNbO₃薄膜光導波路の光伝搬損失は6.47 dB/cmである¹⁴⁾。しかしながら、これらの光伝搬損失はいずれも、光導波路をアニーリングした後の値であり、アニーリング前では約20 dB/cmと報告されている。よって、アニーリング前の約10 dB/cmというは、この時点においては期待の持てる結果である。LiNbO₃薄膜光導波路における伝搬光のモード観察ならびに光伝搬損失については、第4章でさらに詳しく述べる。

3.5 まとめ

リチウムニオブ複合アルコキシドを完全に加水分解することにより得られた水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液を前駆体として用いることにより、化学量論組成

で均一な優先配向したLiNbO₃結晶膜を350℃という低温において合成できた。極図形による解析より、優先配向したLiNbO₃薄膜はc軸の回りに60°回転した双晶を形成しやすいことがわかった。水酸化ニオブリチウム水和物水溶液中には、NMRで検出可能な有機物の混入は見られなかった。XPSによる表面分析によりLiNbO₃薄膜の表面層における残留水酸基の量をF-ラベルすることにより調べたところ、200℃の加熱処理では50%の水酸基が非晶質の薄膜表面層において残留していたのに対し、350℃や500℃での加熱処理により、約98%の水酸基が重合していることがわかった。350~500℃で加熱処理したLiNbO₃薄膜は気孔や亀裂などの欠陥の見られない平滑な薄膜表面を示すが、600℃や700℃に加熱処理温度を高くすると、粒成長が始まり、表面は荒れた。よって、薄膜作製に適した加熱処理温度は350~500℃であることがわかった。薄膜光導波路においてHe-Neレーザー光(632.8 nm)を用いたプリズム結合法により、導波光の確認ができた。

参考文献

- 1) S. Hirano, K. Kikuta and K. Kato, "Processing of Stoichiometric and Ti Doped LiNbO₃ Films with Preferred Orientation from Metal Alkoxides", Mater. Res. Symp. Proc., 200, 3-11 (1990)
- 2) S. Hirano, T. Hayashi, K. Nosaki and K. Kato, "Preparation of Stoichiometric Crystalline Lithium Niobate Fibers by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides", J. Am. Ceram. Soc., 72[4] 707-9 (1989)
- 3) S. Hirano and K. Kato, "Processing of Crystalline LiNbO₃ Films with Preferred Orientation through an Organometallic Route", Solid State Ionics, 32/33, 765-70 (1989)
- 4) S. Hirano and K. Kato, "Formation of LiNbO₃ Films by Hydrolysis of Metal Alkoxides", J. Non-Cryst. Solids, 100, 538-41 (1988)
- 5) S. Hirano and K. Kato, "Preparation of Crystalline LiNbO₃ Films with Preferred Orientation by Hydrolysis of Metal Alkoxides", Adv. Ceram. Mater., 3[5] 503-6 (1988)
- 6) S. Hirano and K. Kato, "Synthesis of LiNbO₃ by Hydrolysis of Metal Alkoxides", Adv. Ceram. Mater., 2[2] 142-45 (1987)
- 7) V. Joshi and M. Mecartney, "The Influence of Water of Hydrolysis on

Microstructural Development in Sol-Gel Derived LiNbO₃ Thin Films", J. Mater. Res., 8 [10] 2668-78 (1993)

- 8) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry 5th ed.", John Wiley & Sons Inc., p789 (1988)
- 9) D. J. Eichorst, D. A. Payne, S. R. Wilson and K. E. Howard, "Crystal Structure of LiNb(OCH₂CH₃)₆: A Precursor for Lithium Niobate Ceramics", Inorg. Chem., 29, 1458-59 (1990)
- 10) P. G. Clem and D. A. Payne, "Control of Heteroepitaxy in Sol-Gel Derived LiNbO₃ Thin Layers", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 361, 179-84 (1995)
- 11) K. Kikuta, Y. Isobe, T. Yogo, S. Ono and S. Hirano, "Orientation Control and Laser-Beam-Assisted Crystallization of Sol-Gel-Derived, Titanium-Doped LiNbO₃ Thin Films", J. Am. Ceram. Soc., 79[9] 2289-92 (1996)
- 12) T. A. Derouin, C. D. E. Lakeman, X. H. Wu, J. S. Speck and F. F. Lange, "Effect of Lattice Mismatch on the Epitaxy of Sol-Gel LiNbO₃", J. Mater. Res., 12[5] 1391-1400 (1997)
- 13) H. Tamada, A. Yamada and M. Saitoh, "LiNbO₃ Thin-Film Optical Waveguide Grown by Liquid Phase Epitaxy and its Application to Second-Harmonic Generation", J. Appl. Phys., 70[5] 2536-41 (1991)
- 14) M. Shimizu, Y. Furushima, T. Nishida and T. Shiosaki, "Preparation and Optical Waveguide Properties of LiNbO₃ Thin Films by RF Magnetron Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., 32, Pt.1, No. 9B, 4111-14 (1993)

第4章 中和前駆体溶液とフォトリソグラフィーによる LiNbO_3 薄膜のパターニング

4.1 はじめに

第3章で述べたように、リチウムニオブ複合アルコキシドを完全に加水分解して得られた水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液を、コーティング溶液として用いることにより、 350°C という低温において、サファイア基板上に化学量論組成で優れた結晶配向性を有した LiNbO_3 薄膜を合成することに成功した。また、作製した薄膜のスラブ光導波路において、He-Neレーザー光(632.8 nm)をプリズム結合法を用いて伝搬させることにより、導波光を確認することもできた。

ところで、将来的に光変調やスイッチング機能を持つ光デバイスへの応用を考えていく際には、単なる二次元導波路ではなく、厚み方向および表面方向に同時に光を閉じ込めることが可能である三次元導波路が作製できることが必要条件となる。そこで、本法とICなどの微細加工技術として利用されているフォトリソグラフィーを組合わせて、薄膜をパターン化することを試みた。ところが、水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液がアルカリ性であるため、コーティング過程において、サファイア基板上にパターンを形成するために用いたアルミニウムが溶液と反応し溶解してしまうという問題が生じた。そこで、マスク金属との反応性を無くすために、コーティング溶液を適当な酸を用いて中和することを検討し、酢酸が適した中和剤であることがわかった。

本章では、中和前駆体溶液の調製およびその溶液より作製した LiNbO_3 薄膜の評価、さらに、中和前駆体溶液を用いたコーティング法とフォトリソグラフィーを用いた微細加工技術を組み合わせることにより、サファイア基板上にミクロンオーダーにパターン化した LiNbO_3 薄膜を作製する方法について述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 中和前駆体溶液の作製

図4.1に中和前駆体溶液の作製方法を示す。等モル量のリチウムエトキシド(99.9%)とニオブエトキシド(99.9%)(高純度化学研究所)を無水エタノールに溶解し、乾燥窒素気流中において、 78.5°C で20時間還流して複合アルコキシド溶液を調製する。複合アルコキシドを7.5モル量の脱イオン水で完全に加水分解した後、さらに、20時間還流を続ける。エタノール溶媒を減圧下で蒸発させて取り除き、得られた沈殿ゲ

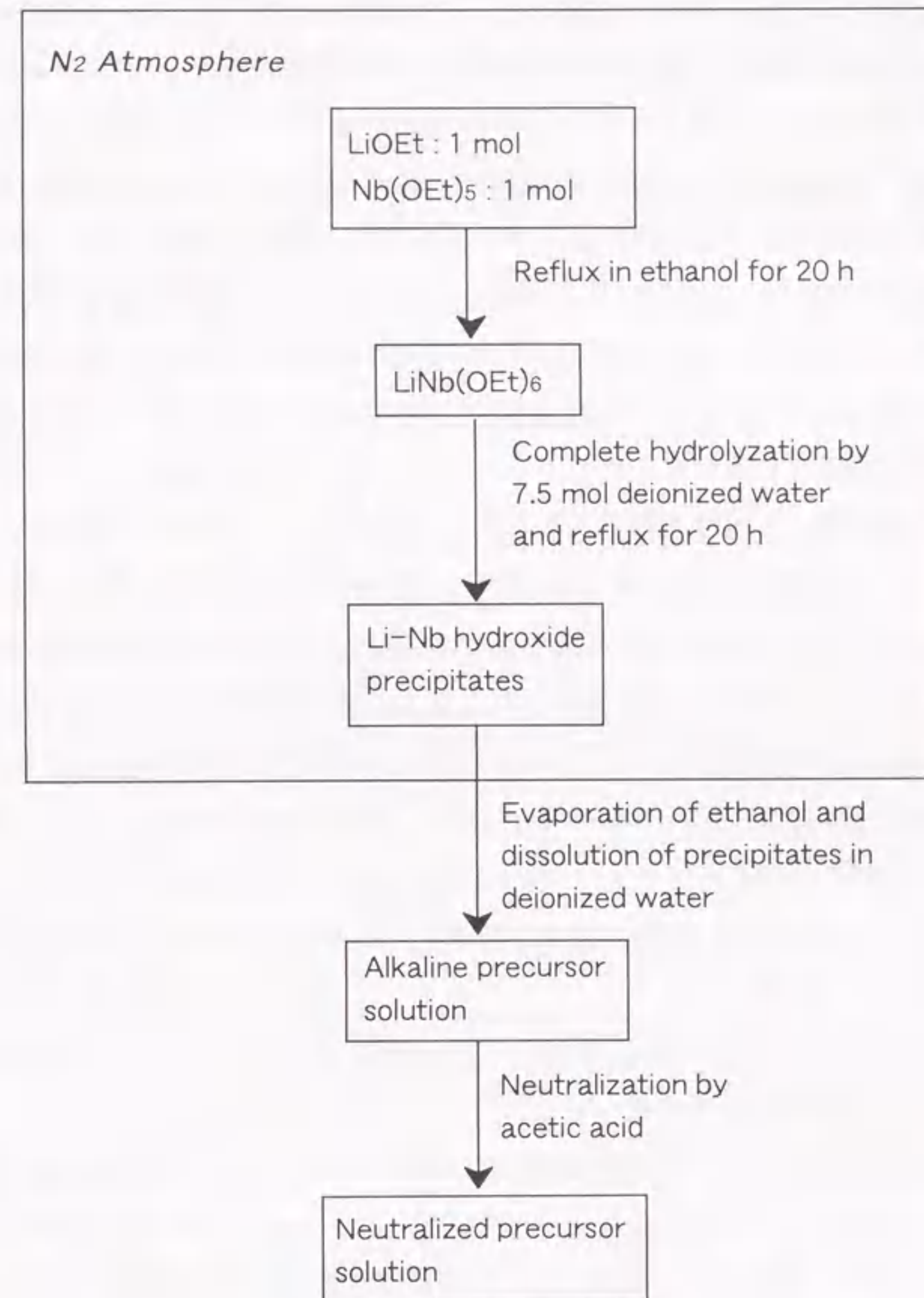


図4.1 中和前駆体溶液の作製方法。

ルを脱イオン水に完全に溶解させた後に、0.3 mol/L程度になるように、80 °C以下の加熱により注意深く濃縮する。この水酸化ニオブリチウム水和物溶液に0.1 mol/Lの酢酸水溶液を添加して中和し、溶液のpHを6.4に合わせる。その後、溶液のpHを6.4に保ちながら、同様に0.5 mol/L程度まで加熱濃縮する。

4. 2. 2 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルと水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルの評価

水酸化ニオブリチウム水和物およびその酢酸塩ゲルはDTAとTG(TG DTA 2000、マックサイエンス)による熱分析、赤外分光法(IR)(Model 295、日立)、ならびにAr⁺レーザー(488 nm, 100 mW)による顕微ラマン分光法(NR1100、日本分光)により解析した。

4. 2. 3 中和前駆体溶液から作製したLiNbO₃薄膜の評価

ゲル薄膜の組成は、ICP発光分析法を用いて分析した(ICP-AES)(SPS1500VR、セイコー)。Si(111)基板上に作製したLiNbO₃薄膜の深さ方向における元素分析はオージェ(Auger)分光法により行った(JAMP-10、日本電子)。薄膜の結晶化については、X線回折法(XRD)(40 kV, 120 mA)(Rotaflex, 理学電機)とシュルツ(Schulz)の反射法による極図形測定(RINT-2500、理学電機)(50 kV, 300 mA)を行い解析した。薄膜の形態および表面状態は走査型電子顕微鏡により観察した(SEM)(JSM-6300F、日本電子)。

4. 2. 4 光学的特性の評価

作製薄膜の光透過率は、分光光度計により測定した(U-3410、日立)。薄膜の屈折率は、He-Neレーザー光(632.8 nm)を用いて、エリプソメーターにより測定した(Model DV-36S、溝尻光学工業所)。スラブ薄膜導波路における伝搬モードは、He-Neレーザー光(632.8 nm)を用いたプリズム結合法により測定し、光伝搬損失をTE₀モードおよびTM₀モードにおいて、ファイバークラウドによる散乱光検出法により測定した(Metricon Model 2010プリズムカプラー、セキテクノトロン)。

4. 2. 5 LiNbO₃薄膜のパターニング

図4.2に薄膜のパターニング方法を示す。まず、サファイア基板(京セラ製)上に

PVD (physical vapor deposition)によりアルミニウム蒸着する。次に、フォトレジスト(マイクロポジットS1400-17、シプレー)をアルミニウム蒸着膜上にスピニングによりコーティングし、微細パターン用のフォトマスクを基板上にのせて、紫外線照射を行う。現像した後に、28 °Cにおいてリン酸、酢酸、硝酸、水の混合溶液(15:3:1:1)でエッチングする。残ったレジストを除いた後に、パターンの形成されたサファイア基板をペトリ皿内で、0.2 μmのメンブレンフィルター(東洋濾紙)に通した中和前駆体溶液中に浸す。ゲル薄膜はペトリ皿を傾けて、前駆体溶液を基板上に流すことにより形成する。作製したゲル薄膜は乾燥器中に一晩置いた後に、酸素気流中において、500 °Cでの加熱処理により結晶化させる。加熱処理後、パターン化されたアルミニウム膜は、エッチング溶液で65 °Cにおいてエッチングすることで除去できる。ここまでの工程により、リッジ形のLiNbO₃導波路が作製できる。さらに、リッジ形のLiNbO₃導波路を非晶質LiNbO₃薄膜で覆うことで、導波路と空気間で起きる散乱光による光伝搬損失を減少させることができる。非晶質LiNbO₃薄膜は、未中和の水酸化ニオブリチウム水和物水溶液から作製したゲル膜を300 °Cで加熱処理することにより作製できる。

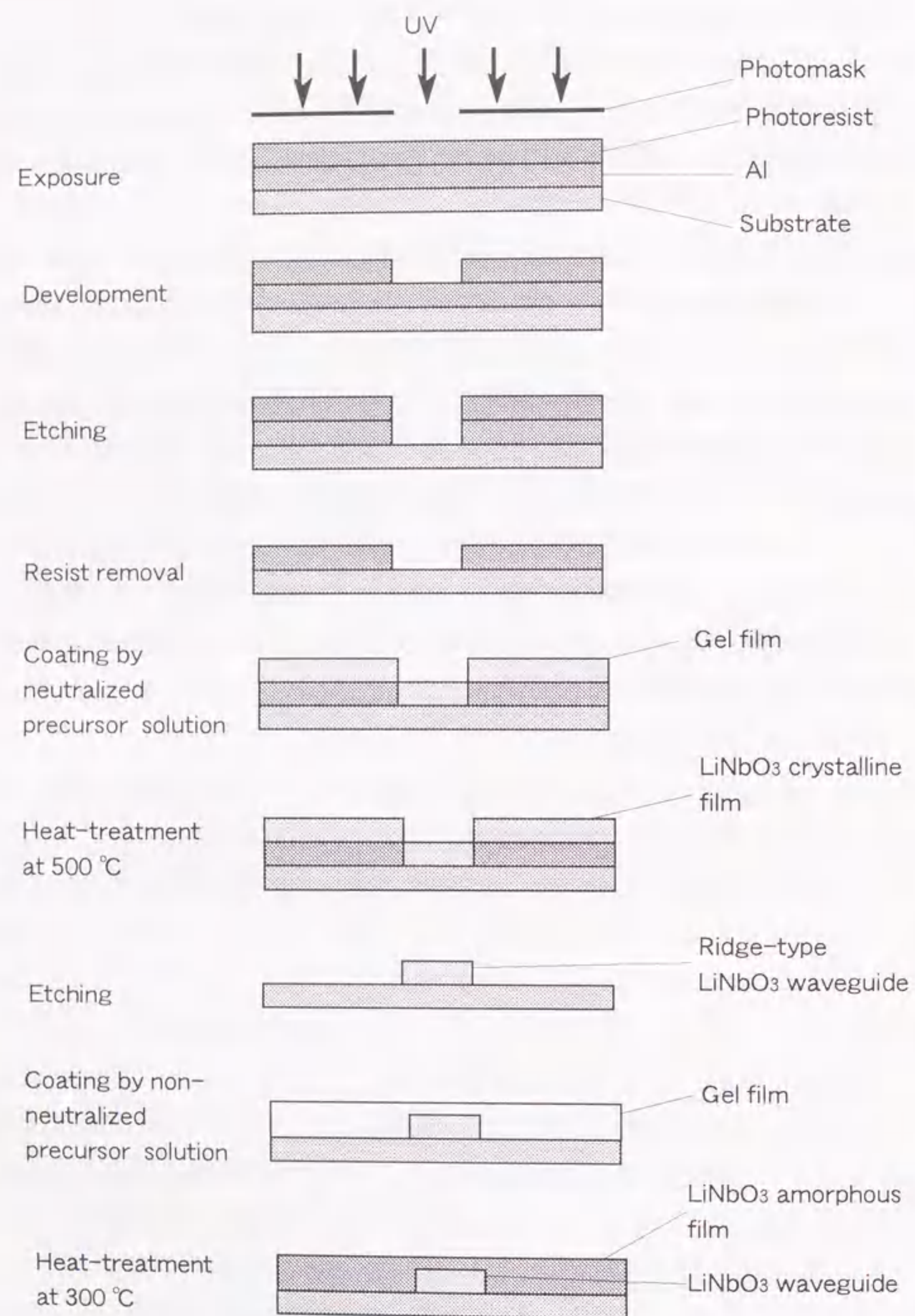


図4.2 LiNbO₃薄膜のパターニング方法。

4.3 結果

4.3.1 中和前駆体溶液の調製と評価

(1) 酸による中和の検討

アルミニウムは、PVDにより容易にコーティングすることができるうえ、酸によるエッチングにより、簡単に除去することができるので、パターニング加工において一般的に用いられるマスク金属である。第3章で述べたように、水酸化ニオブリチウム水和物水溶液は、低温において結晶配向性の優れたLiNbO₃薄膜を作製するのに適したコーティング溶液であることが証明されたが、一方で、その水溶液がpH 11のアルカリ性を示すため、マスク金属であるアルミニウムと反応して、溶解してしまうという問題が提起された。その反応性を無くすために、塩酸、酢酸およびギ酸を中和剤として選び、溶液を中和する方法を検討した。これらの中和剤によって中和された溶液およびその溶液から作製したゲル膜を調べた結果を表4.1にまとめた。塩酸溶液による中和では、溶液中に塩酸溶液を滴下すると同時に、白色の沈殿形成を引き起こし、均一な透明溶液は得られなかった。また、その溶液を用いて作製したゲル膜を500℃で加熱処理して作製した結晶膜についても、結晶性および表面状態が最も悪い結果を示した。図4.3に酢酸またはギ酸で中和した前駆体溶液から作製したゲル膜を、500℃で加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のXRD図を示す。その結果、酢酸を中和剤として用いた場合に、結晶性の良い薄膜が得られた。一方、薄膜表面の観察においては、酢酸とギ酸いずれも同様に緻密で欠陥の見られない平滑膜が作製された(図4.4)。

表4.1 前駆体溶液における中和剤の検討

neutralizer (mol/L)	solution transparency	wettability	viscosity	crystallization	film texture
HCl (0.1)	precipitated	bad	low	bad	bad
HCl (0.01)	cloudy	good	high	bad	bad
AcOH (0.1)	transparent	good	high	good	good
HCOOH (0.1)	transparent	bad	low	medium	good

AcOH=CH₃COOH

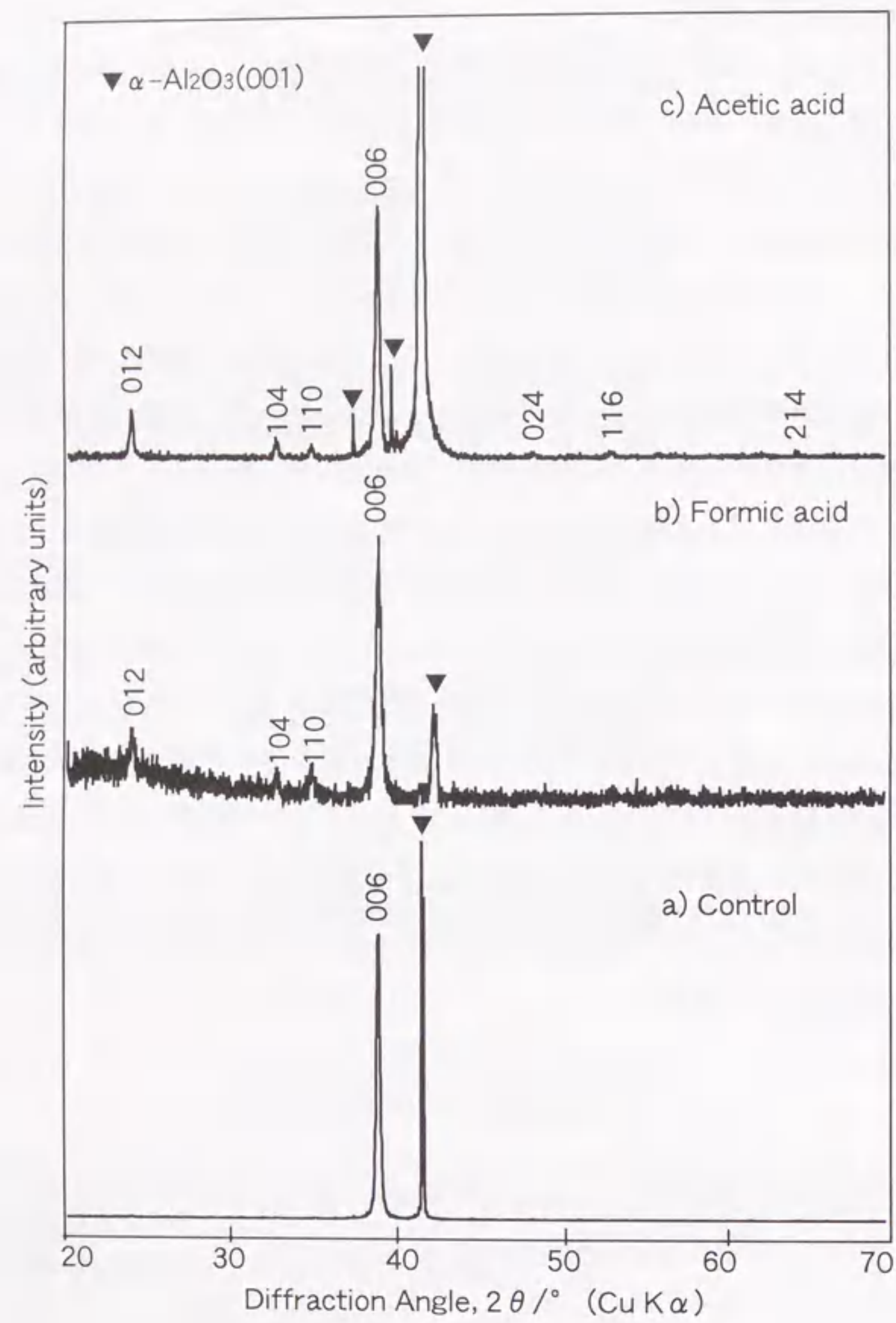


図4.3 中和前駆体溶液からサファイア(001)基板上に作製したゲル膜を、500 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のXRD図、a)未中和(pH 11)、b)ギ酸(pH 6.2)、c)酢酸(pH 6.4)。

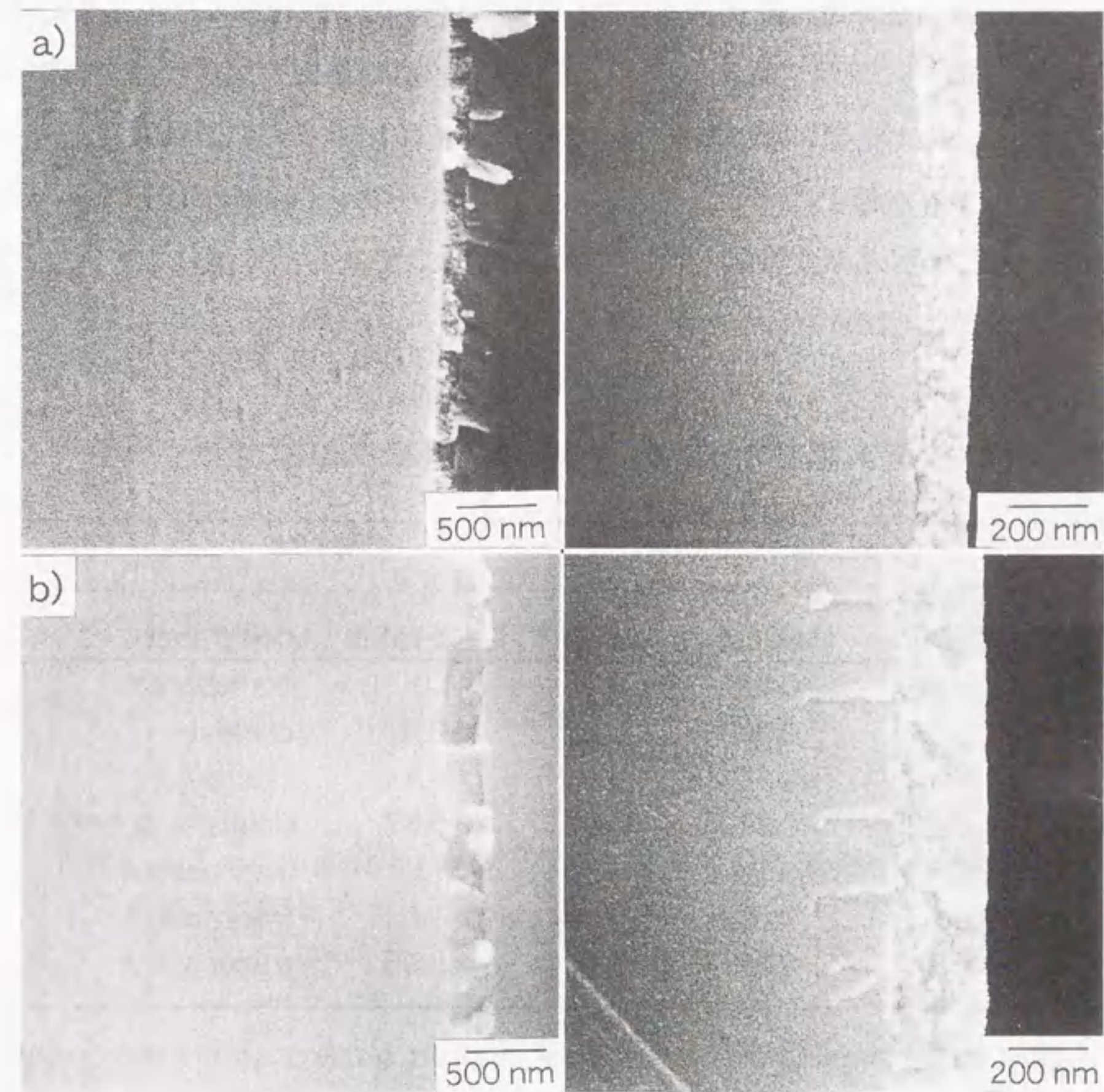


図4.4 中和前駆体溶液からサファイア(001)基板上に作製したゲル膜を500 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜の表面(左)および断面(右)のSEM写真、a)ギ酸、b)酢酸。

(2) 酢酸中和溶液のpHの薄膜組成に与える影響

表4.2に、酢酸で中和していく過程において、溶液のpHや濃度の変化が作製したゲル薄膜の状態や組成に及ぼす影響について調べた結果を示す。pH 11(未中和)とpH 6.4(~0.5 mol/L, 中和)の溶液を用いた場合にのみ、透明で化学量論組成(Li/Nb=1.0)のゲル薄膜が作製された。過剰な酢酸を添加した場合(pH 6.2)は、溶液のゲル化を促進し、その溶液から作製したゲル薄膜はリチウム不足の組成を示した。中和の途中段階であるpH 7~10を示す溶液からは、透明ゲル膜は作製できなかった。図4.5に10 mlの0.1 mol/L水酸化ニオブリチウム水和物水溶液を0.1 Nの酢酸溶液で滴定した滴定曲線を示す。水酸化ニオブリチウム水和物水溶液の滴定前のpHは11であるが、31 mlの0.1 N酢酸溶液の滴下によって中和が終了後、生成した水酸化ニオブリチウム酢酸塩溶液のpHは6.4であった。

表4.2 前駆体溶液のpHおよび濃度のゲル薄膜の組成に及ぼす影響

pH	Precursor solution*			Gel film	
	Lithium	Niobium	Li:Nb ratio	Li:Nb ratio	Appearance
11	0.25	0.32	0.78	1.0	transparent
9	0.26	0.30	0.87	0.82	cloudy
7	0.12	0.15	0.80	0.84	cloudy
6.4	0.32	0.39	0.82	0.87	cloudy
6.4	0.48	0.56	0.86	1.0	transparent
6.4	0.58	0.68	0.85	1.0	transparent
6.2	0.18	0.22	0.82	0.95	transparent

*In regard to the stability of the precursor solution, a transparent solution was retained for pH values of 6.4~11; gelation occurred at pH 6.2.

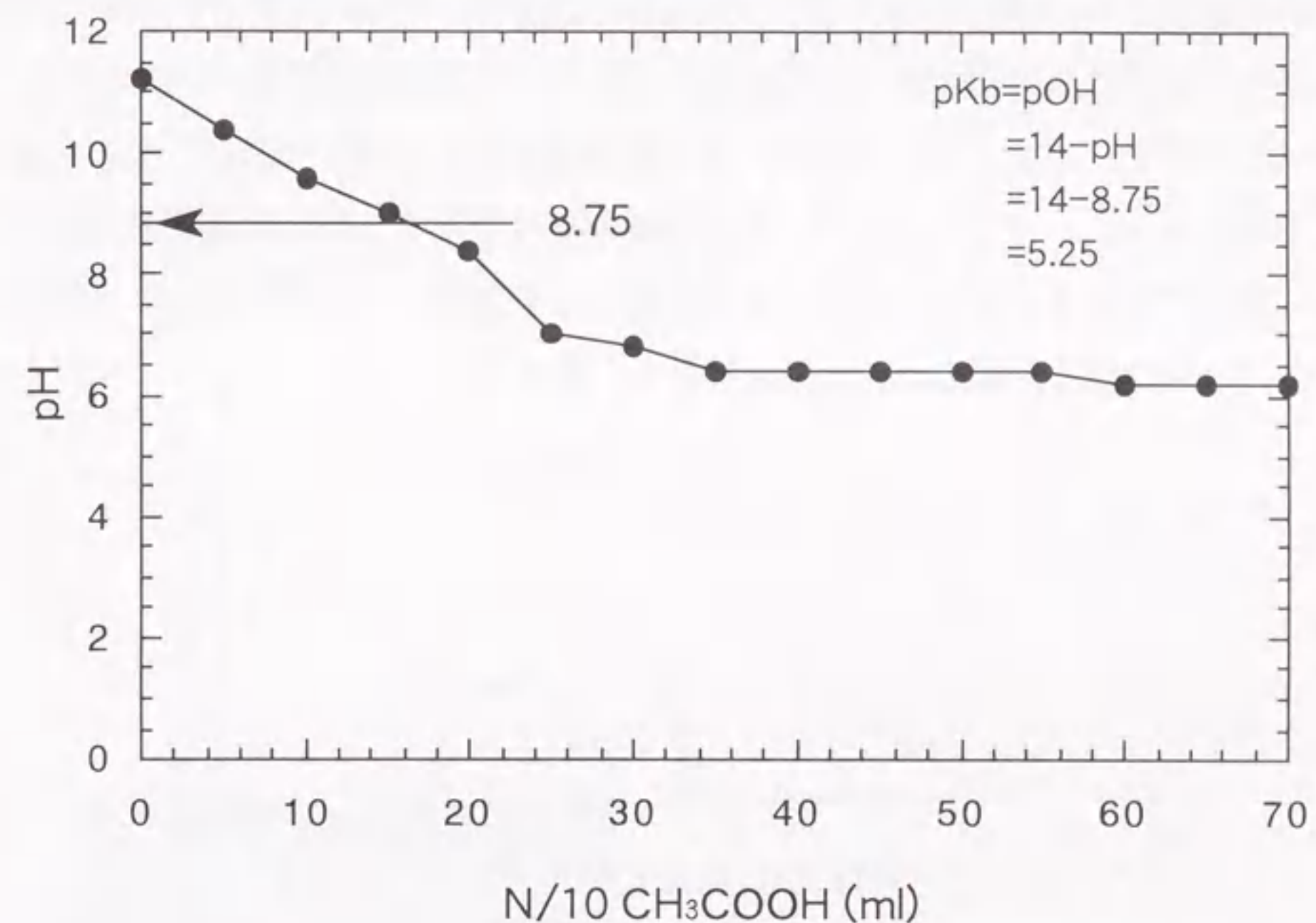


図4.5 0.1 mol/L水酸化ニオブリチウム水和物水溶液の0.1 N酢酸溶液による中和滴定曲線。

4. 3. 2 水酸化ニオブリチウム水和物ゲルと水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルの評価

(1) XRDによる結晶性の評価

高濃度の水酸化ニオブリチウム水和物水溶液を室温で放置したところ、針状結晶の形成が観察できた(図4.6右)。また、そのXRD図において、規則的に存在する結晶面を表わす回折線が観察されたことから、なんらかの結晶構造を持っていることが示された(図4.6左 a)。しかしながら、その結晶は非常に不安定であり、単離することはできなかった。それに対して、高濃度の水酸化ニオブリチウム酢酸塩水溶液中には、XRDでは非晶質を示す透明ゲルが沈殿として生成した(図4.6左 b)。その透明ゲル体は、大気中で乾燥することにより粉々に破壊した。

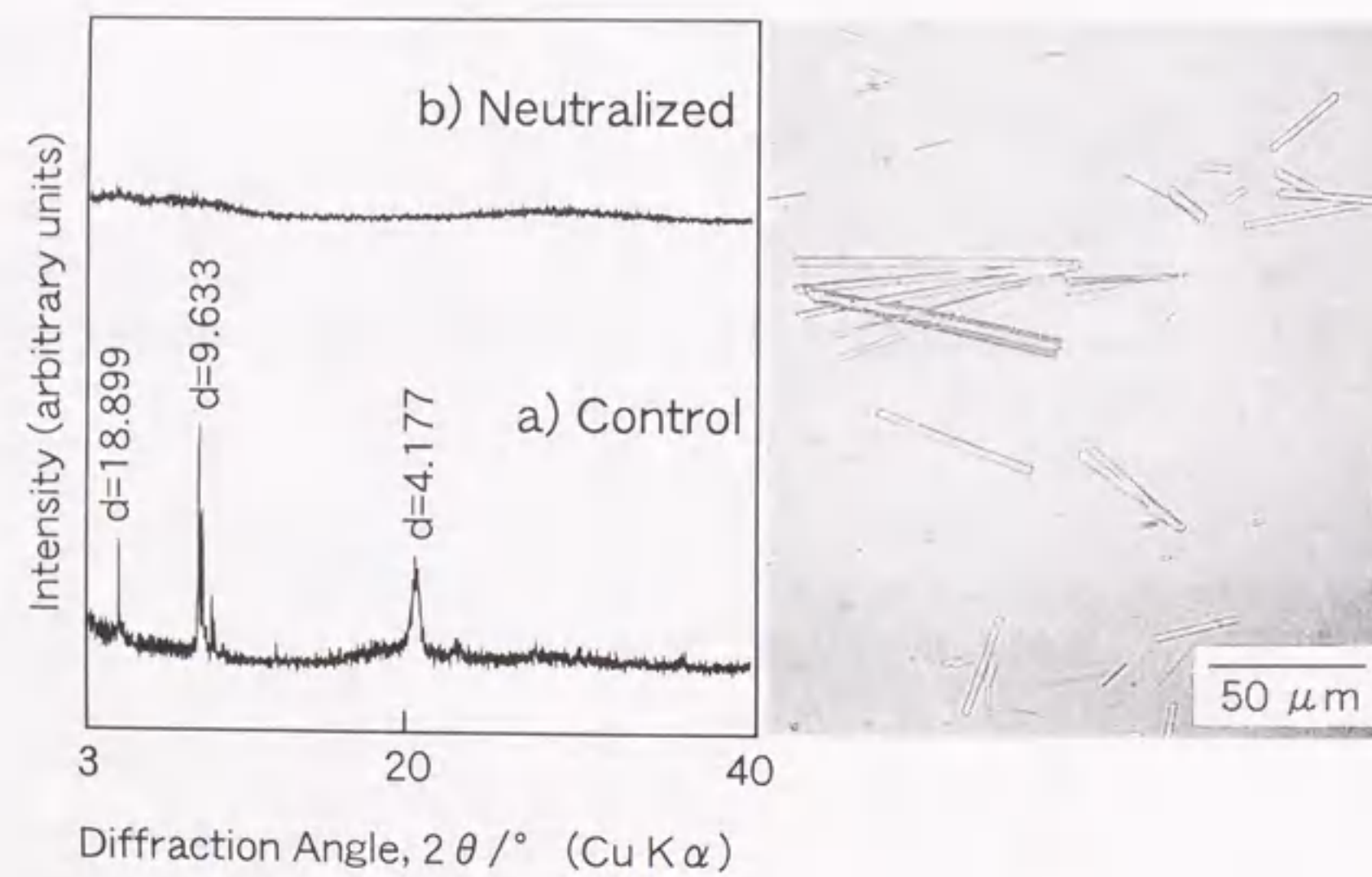


図4.6 左：a)水酸化ニオブリチウム水和物およびb)水酸化ニオブリチウム酢酸塩のXRD図、右：水酸化ニオブリチウム水和物針状結晶の光学顕微鏡写真。

(2) IR分光法による構造解析

図4.7に水酸化ニオブリチウム水和物ゲル(図4.7 a))と水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲル(図4.7 b))のIRスペクトルを示す。水酸化ニオブリチウム水和物ゲルのIRスペクトルでは 1650 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} に水酸基による強い吸収が見られ、 1430 cm^{-1} に大気中から吸収した CO_2 由来の炭酸イオンによる吸収が観察された。一方、水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルのIRスペクトルでは、アセテート基による吸収が 1430 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に見られた。

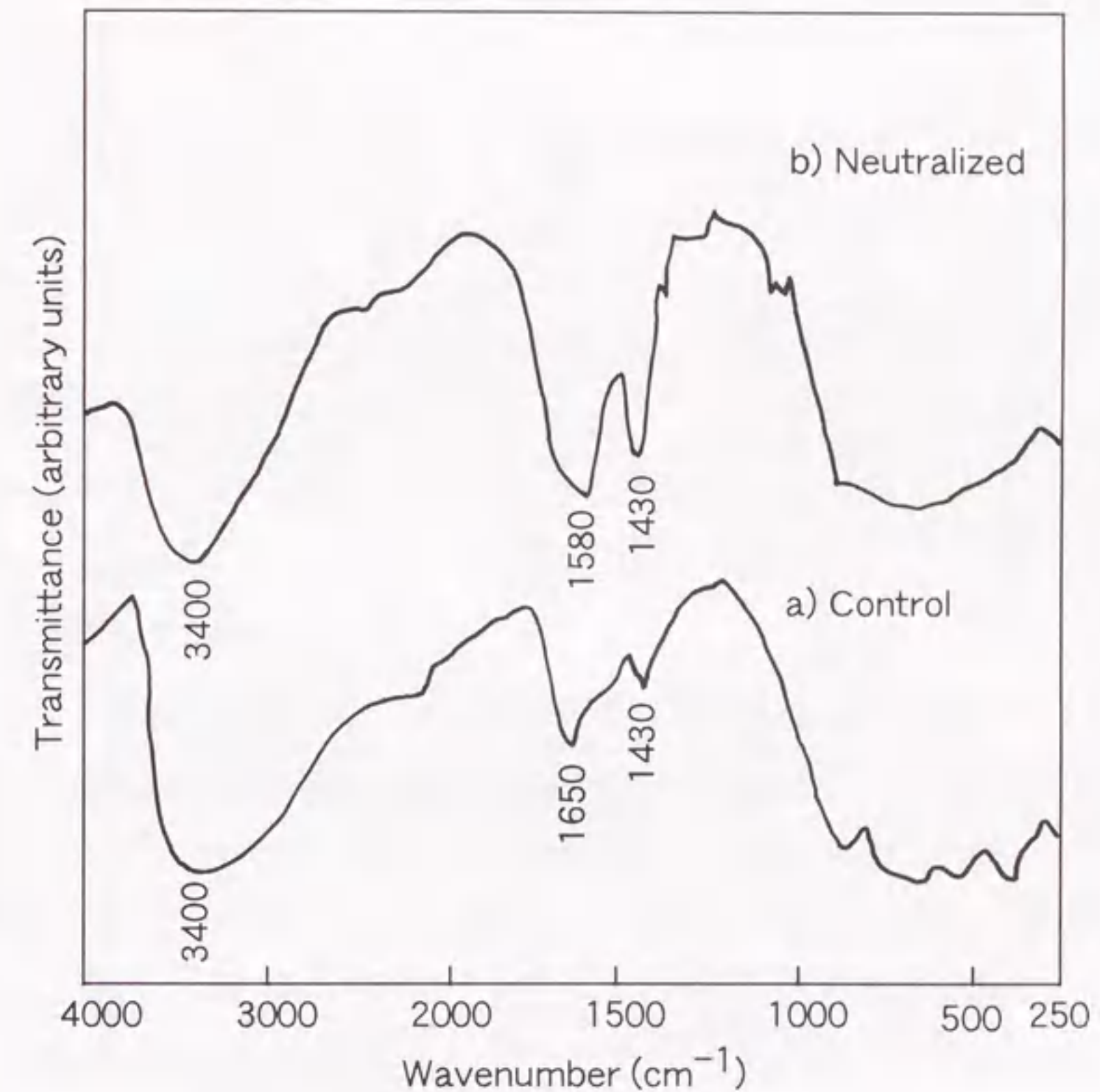


図4.7 a)水酸化ニオブリチウム水和物ゲルおよびb)水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルのIRスペクトル。

(3) ラマン分光法によるNbO₅八面体骨格構造の評価

図4.8に、水酸化ニオブリチウム水和物ゲル(図4.8 a))と水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲル(図4.8 b))のラマンスペクトルを示す。両者とも、同様のスペクトルを示した。これらは多結晶LiNbO₃粉体のスペクトルとも似ており、NbO₅八面体構造の骨格が結晶化前のゲルにおいても形成されていることを表わしている。

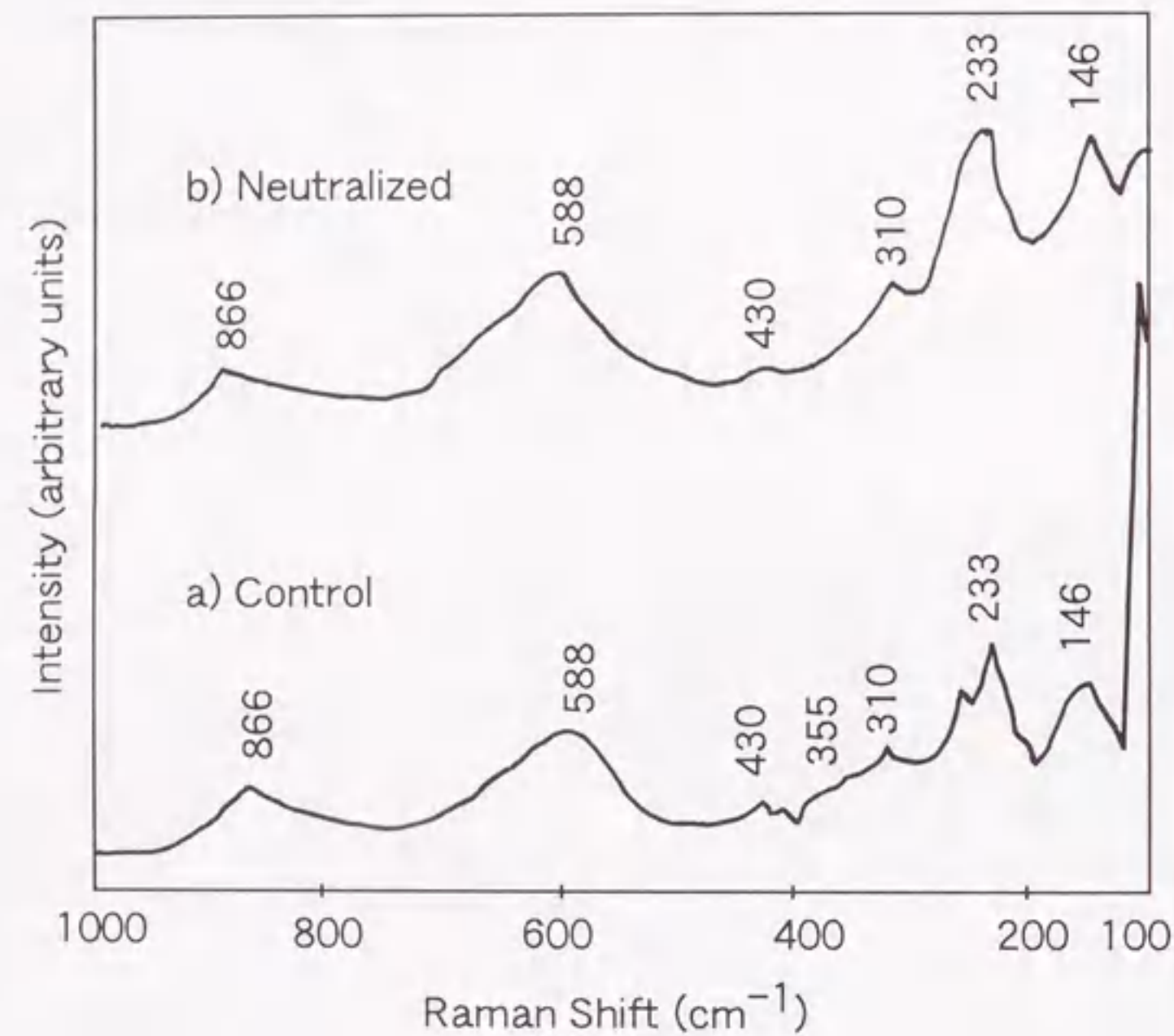


図4.8 a)水酸化ニオブリチウム水和物ゲルおよびb)水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルのラマンスペクトル。

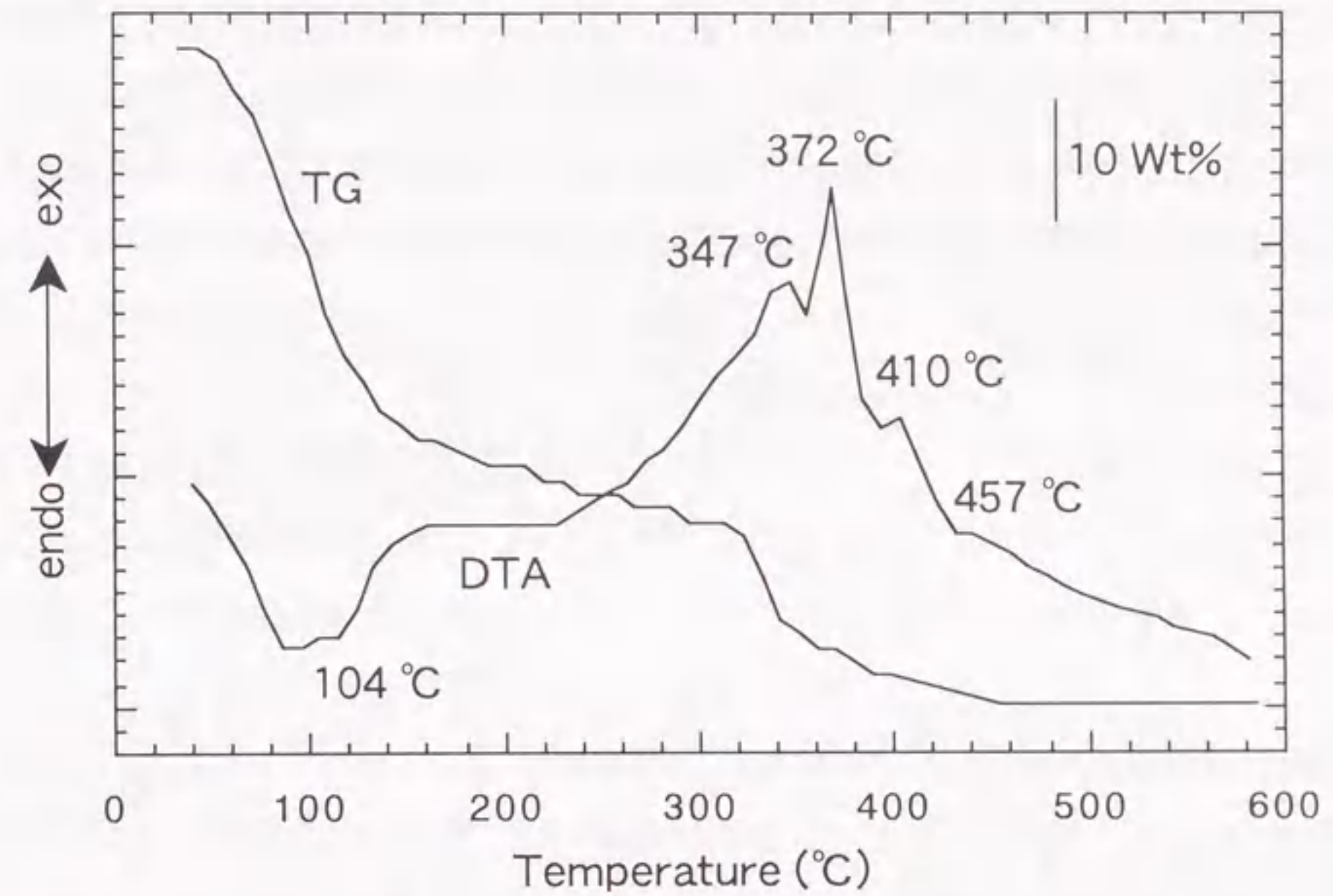


図4.9 中和前駆体溶液から作製したゲル薄膜のDTA およびTGによる熱分析。

4. 3. 3 薄膜評価

(1) 結晶化過程の解析

まず、ガラス基板上に作製したゲル薄膜を剥離して得たゲル粉体をDTAやTGによる熱分析ならびにIR分光法により解析した。図4.9にゲル粉体のDTA およびTGによる測定結果を示す。DTAでは、1つの大きな吸熱ピーク(104 °C)といくつかの発熱ピーク(250~460 °C)がTGにおける重量減少と連動して観察された。ゲル粉体を、加熱処理温度を変えて処理したときの水酸基とアセテート基の量を調べるために、IRスペクトルによる解析をした(図4.10)。ゲル粉体のIRスペクトルでは幅広い水酸基による吸収が3400 cm⁻¹に見られ、1430 cm⁻¹と1580 cm⁻¹においてアセテート基による吸収が観察された。このアセテート基による吸収は、500 °Cでの加熱処理により、ほとんど消失し、かわりに、LiNbO₃の結晶化を示す-O-Nb-O-結合の振動に帰属される640 cm⁻¹の吸収が現われる。これらの結果より、吸熱ピーク(104 °C)は、物理的、化学的に試料に吸着している水の脱水によるものであり、いくつかの発熱ピ

ーク(250~460 °C)は結晶化によるものとアセテート基の燃焼によるものが重なって存在していると考えられる。500 °Cと600 °Cで加熱処理した粉体のIRスペクトルは、640 cm^{-1} に吸収を持つ同様なスペクトルを示し、明らかに LiNbO_3 の結晶化が起きていることを示している。600 °Cのスペクトルにおいて見られる小さな水酸基による吸収は、IR分析のための試料形成時に混入した水分によるものと思われる。

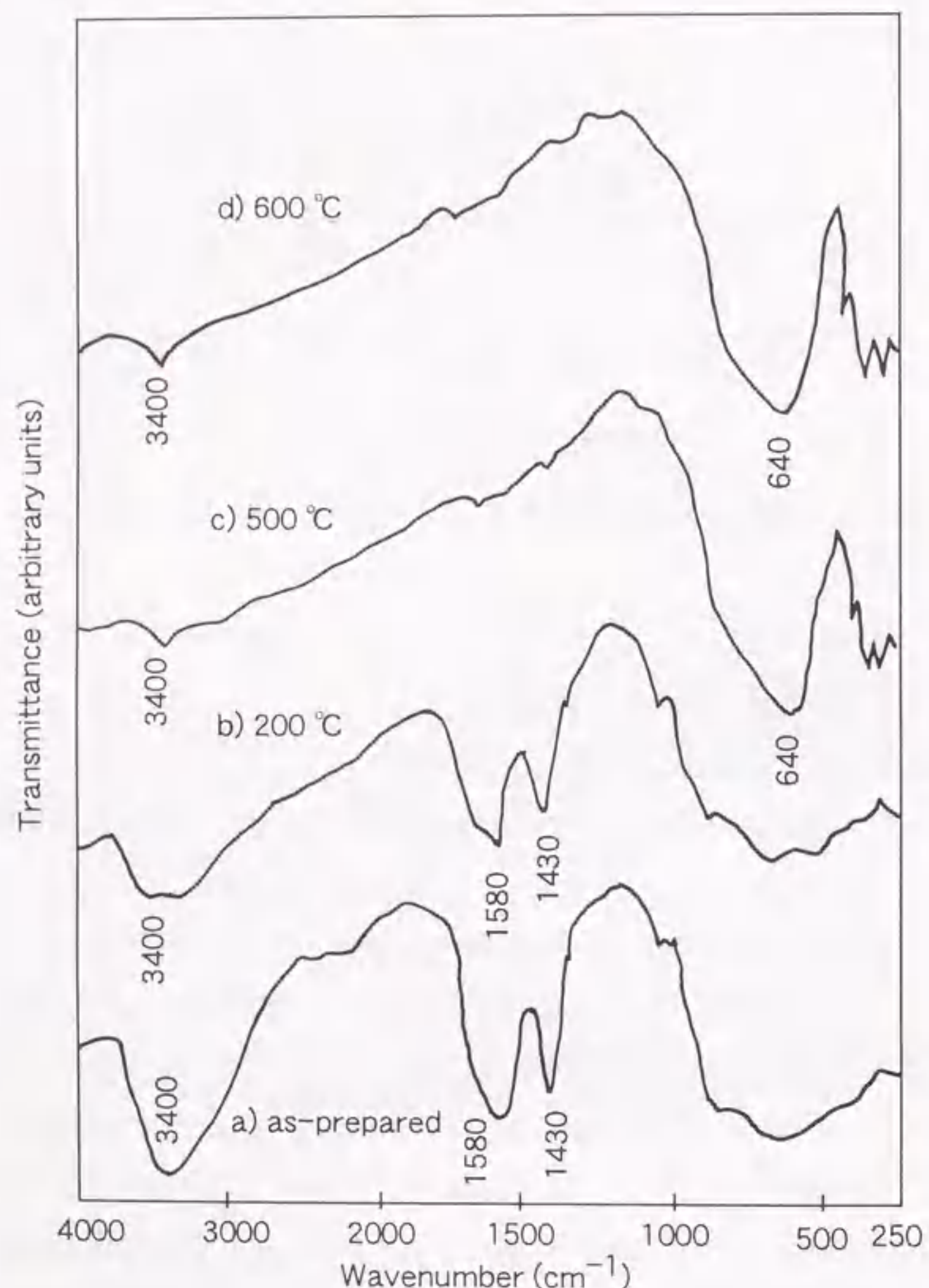


図4.10 中和前駆体溶液から作製したゲル粉体を加熱処理温度を変えて処理したときのIRスペクトルの変化。

(2) XRDによる結晶性の評価

中和前駆体溶液を用いてサファイア(001)基板上に作製したゲル薄膜について、加熱処理温度を変えて作製した薄膜の結晶性をXRDにより解析した。図4.11にサファイア(001)基板上に350 °C、400 °C、500 °Cおよび600 °Cでの加熱処理により作製した薄膜のXRD図を示す。薄膜は350 °Cより結晶化を示す(006)面の回折線が観察され始め、加熱処理温度が高くなるにつれて結晶性も良くなり、500 °Cでは(006)面への強い優先配向性を示した。さらに、サファイア(001)基板上に500 °Cで加熱処理して作製した LiNbO_3 薄膜の(012)面における極図形測定を行い、その結晶性について詳しく解析した。極図形は(012)面と50° ~ 60°の面角を示す位置に6つの極が見られ、それらは回折強度の強いグループ($\beta = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$)と弱いグループ($\beta = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$)の2グループに分けられる(図4.12)。

図4.13にサファイア(001)基板上に作製したLi不足のゲル薄膜を500 °Cで加熱処理した場合のXRD図を示す。Li/Nb=0.95(図4.13 a))とLi/Nb=0.84(図4.13 b))のいずれのXRD図においても(006)面に対する回折線の隣に小さな回折線が見られる。この回折線はLi不足が大きくなるにしたがって強くなった。

(3) オージェ分光法による組成分析

図4.14に中和前駆体溶液を用いて、Si(111)基板上に500 °Cで加熱処理して作製した LiNbO_3 薄膜のオージェ分光法による深さ方向の組成分析結果を示す。酸素(O)、ニオブ(Nb)とリチウム(Li)元素の組成分布は深さ方向において一定であり、薄膜と基板の界面においても、不均一性は見られなかった。また、炭素(C)についても薄膜中においてはバックグラウンドレベルであり、500 °Cでの加熱処理により作製した薄膜においては、検出可能な残留炭素は見られなかった。

(4) SEMによる形態観察

図4.15に、中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板上に、各温度で結晶化させた LiNbO_3 薄膜の表面および断面のSEM写真を示す。400 °C、500 °Cおよび600 °Cで加熱処理した薄膜表面では空孔や欠陥は見られず平滑であったが、350 °Cで加熱処理した薄膜表面においては、多数の空孔が存在する荒れた様子が見られた。一方、断面写真から、薄膜は緻密で均一な粒子からなっていることがわかる。400 °Cや500 °Cで加熱処理した薄膜においては、20 nm程度の一次粒子が見られるが、600 °Cでは一次粒子が成長して、40~100 nm程度の粒子を形成している。400 °Cで加熱処理した薄膜の表面は平滑であるが、熱分析結果が示すように、アセテート基の燃

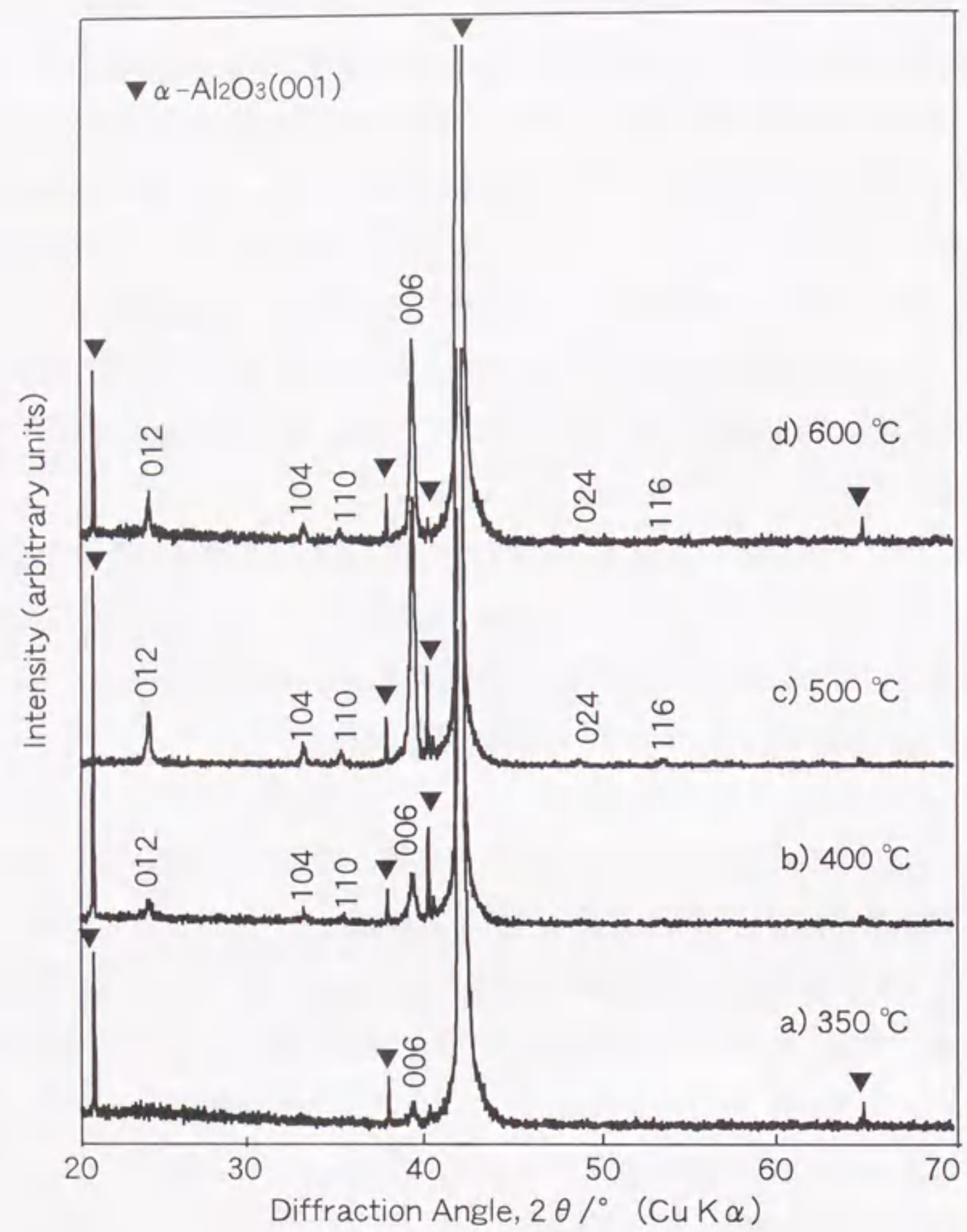


図4.11 中和前駆体溶液を用いて、加熱処理温度を変えてサファイア(001)基板上に作製したLiNbO₃薄膜のXRD図、a) 350 °C、b) 400 °C、c) 500 °C、d) 600 °C。

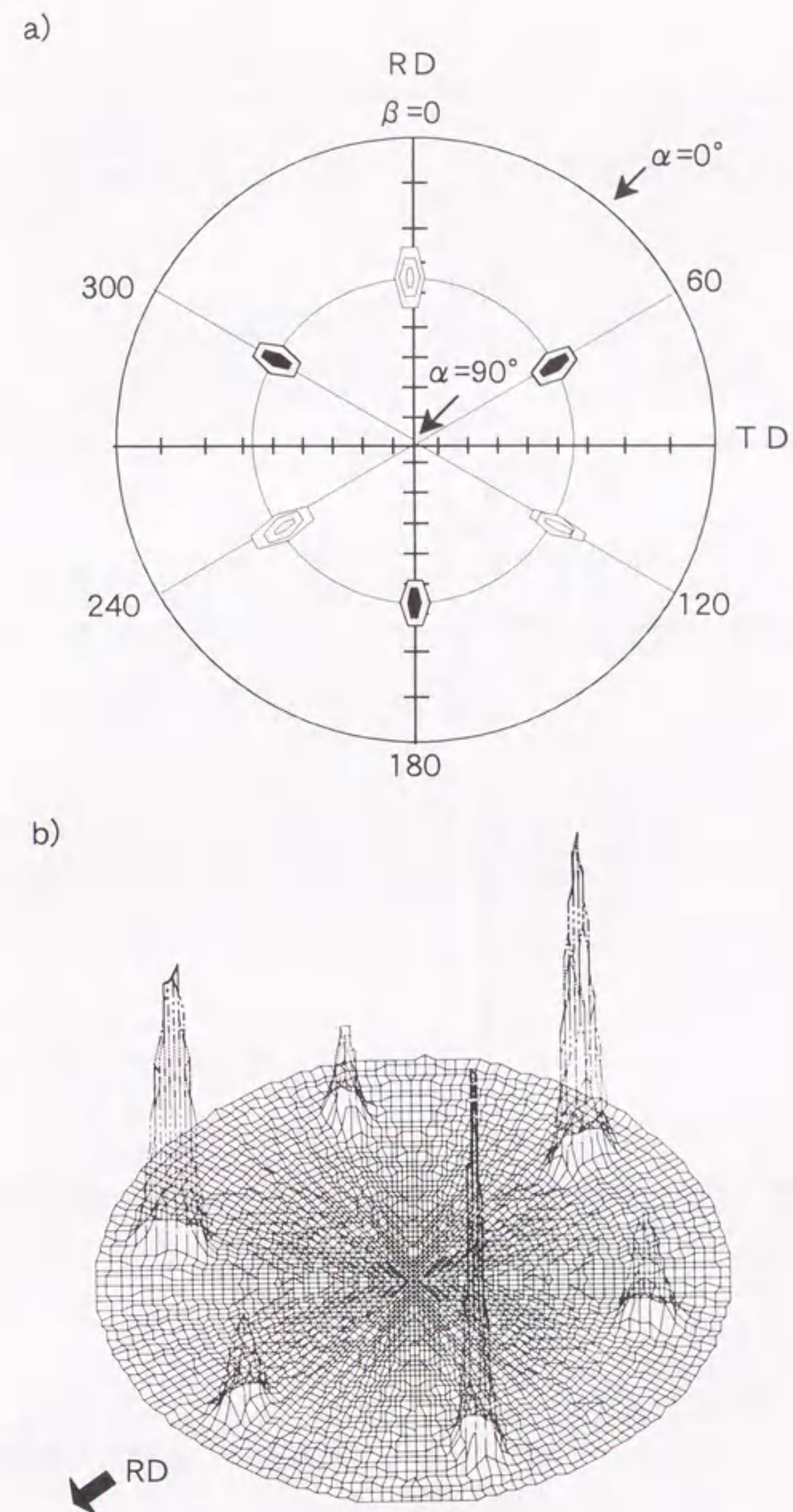


図4.12 中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板上に500 °Cの加熱処理により作製したLiNbO₃薄膜の極図形、a) 極図形、b) 立体表示。

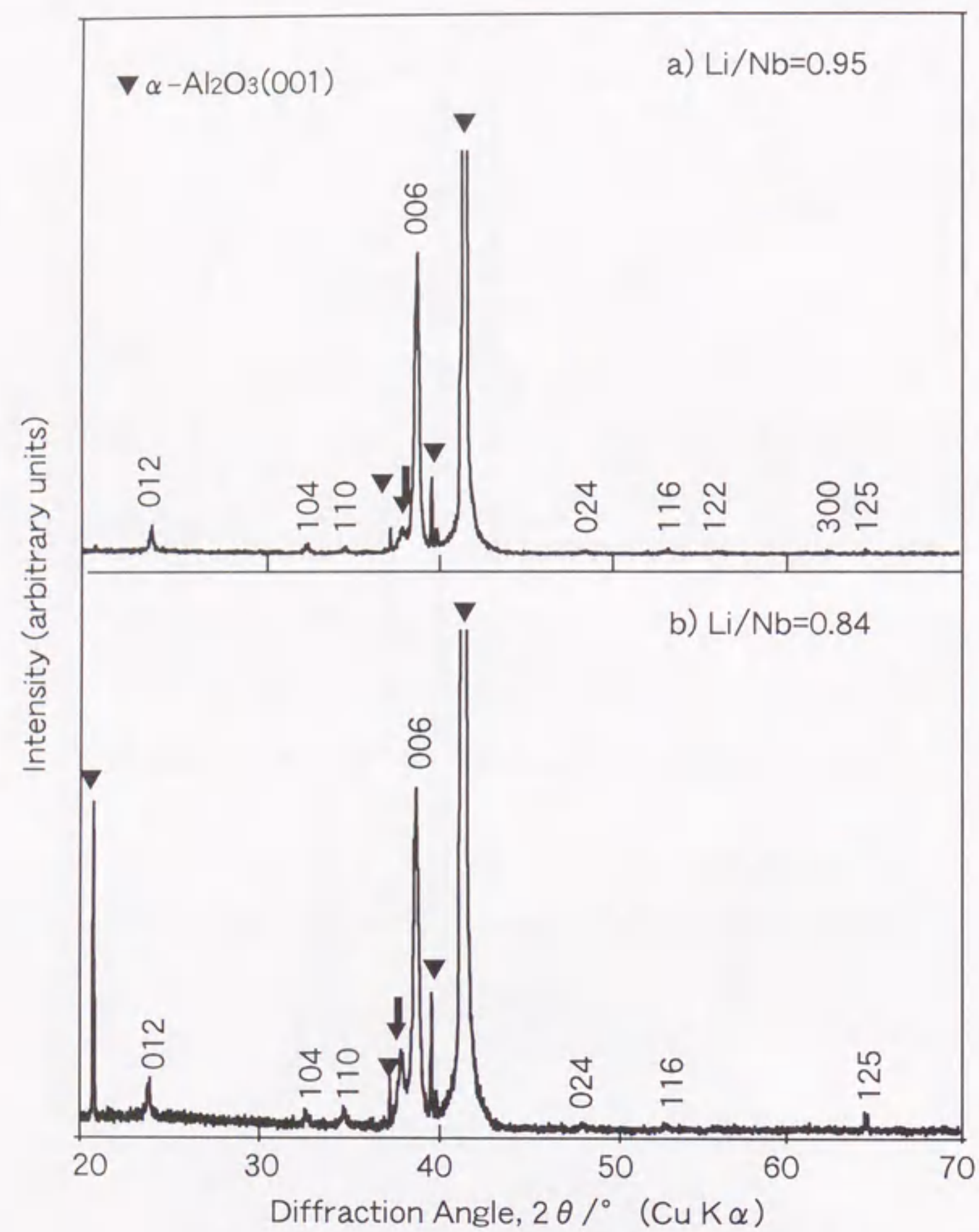


図4.13 中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板に作製したLi不足のゲル薄膜を500 °Cで加熱処理した後のXRD図、
a) Li/Nb=0.95、b) Li/Nb=0.84。

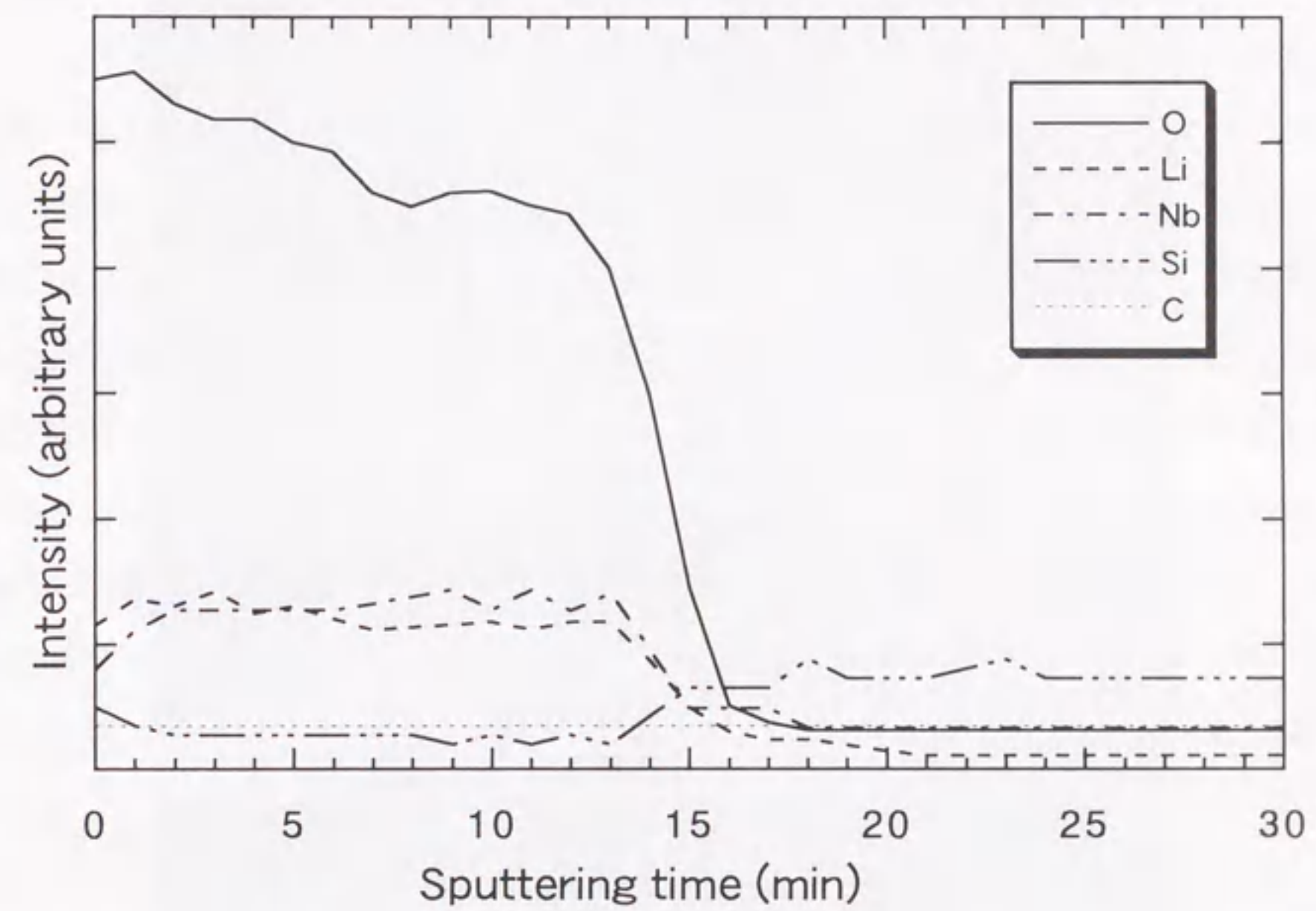


図4.14 中和前駆体溶液を用いて、Si(111)基板上に500 °Cで加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜のオージェ分光法による深さ分析。

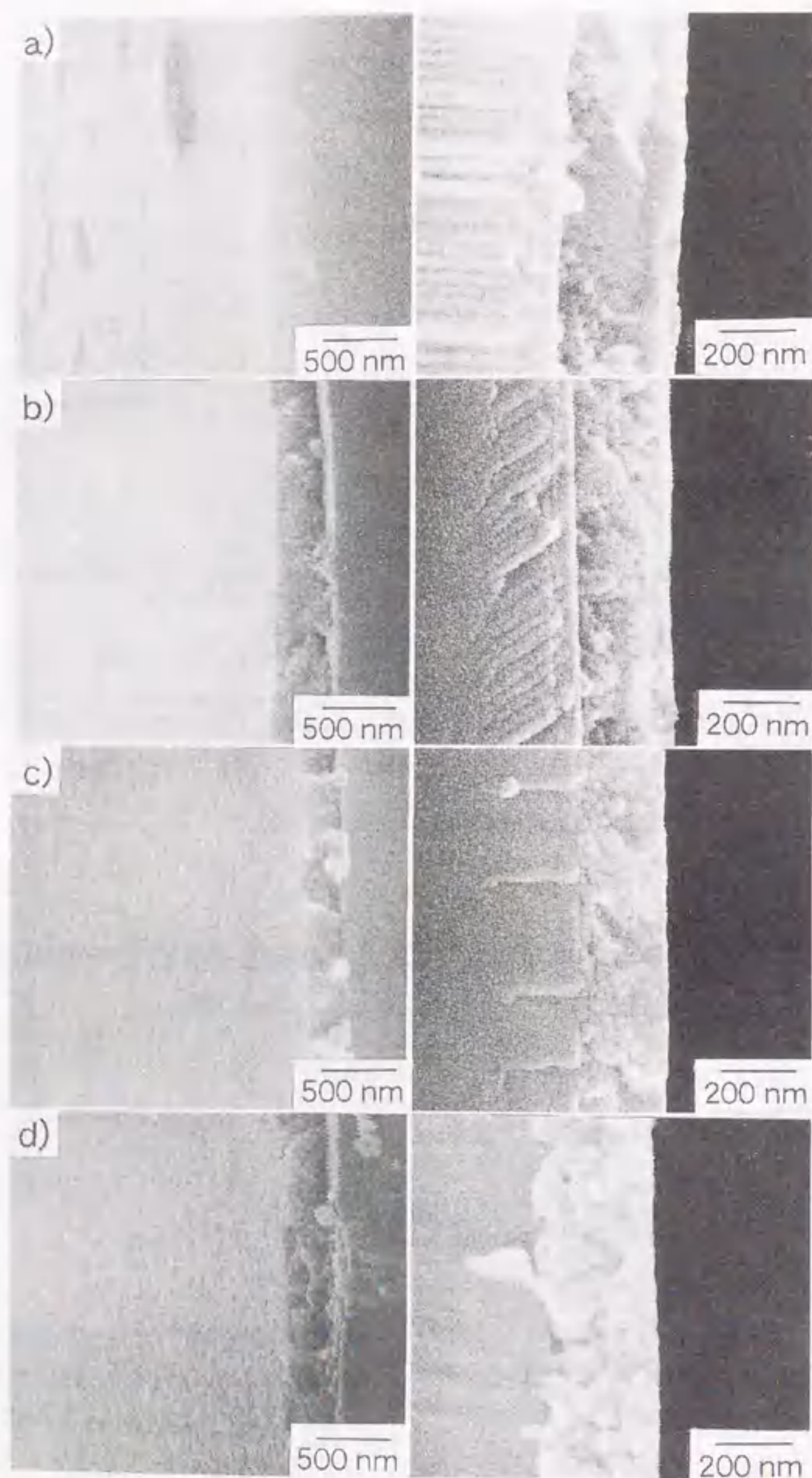


図4.15 中和前駆体溶液を用いて、加熱処理温度を変えてサファイア(001)基板に作製したLiNbO₃薄膜の表面(左)および断面(右)のSEM写真、a) 350 °C、b) 400 °C、c) 500 °C、d) 600 °C。

焼による炭素が薄膜中に残っている可能性がある。また、薄膜の光透過率を調べた結果、500 °Cで加熱処理した薄膜の光透過率が600 °Cで加熱処理した薄膜より高い値を示したことから、薄膜作製に最も適した加熱処理温度は500 °Cであることがわかった。

4. 3. 4 光学的特性の評価

(1) 屈折率

表4.3に、水酸化ニオブリチウム水和物水溶液および中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板に作製したLiNbO₃薄膜の屈折率(632.8 nm)の結果をまとめた。薄膜の膜厚は、SEM写真から得られた値を参考にして決定した。XRDの結果より、LN250とLNAc350は結晶化の始まる前または直前を示しており、LN350とLNAc500では完全に結晶化が起きている。結晶化が進んでいる薄膜の屈折率に比べて、結晶化が進んでいない薄膜の屈折率は低い値を示した。中和前駆体溶液を用いて、500 °Cで加熱処理して作製した薄膜の屈折率はZ-カットLiNbO₃単結晶の屈折率に近い値を示した。

表4.3 サファイア(001)基板に作製したLiNbO₃薄膜の屈折率

sample	substrate	refractive index	thickness (nm)	absorption coefficient
LN 250 ¹⁾	sapphire (001)	2.224	140	0.455
LN 350 ²⁾	sapphire (001)	2.295	137	0.175
LNAc350 ³⁾	sapphire (001)	2.247	150	0.340
LNAc500 ⁴⁾	sapphire (001)	2.302	163	0.187
LiNbO ₃	Z-cut single crystal	2.307	-	-

¹⁾ LiNbO₃ film derived from non-neutralized precursor solution heat-treated at 250 °C on sapphire (001) substrate.

²⁾ LiNbO₃ film derived from non-neutralized precursor solution heat-treated at 350 °C on sapphire (001) substrate.

³⁾ LiNbO₃ film derived from neutralized precursor solution heat-treated at 350 °C on sapphire (001) substrate.

⁴⁾ LiNbO₃ film derived from neutralized precursor solution heat-treated at 500 °C on sapphire (001) substrate.

(2) 薄膜の光透過率

図4.16に、サファイア(001)基板上において500℃で加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜の光透過率を示す。リチウム不足の薄膜は、化学量論組成の薄膜に比べて、可視光領域において低い光透過率を示し、リチウム不足の度合いが高いほど、Li/Nb=1.0 > Li/Nb=0.95 > Li/Nb=0.84の順に低い光透過率を示した。

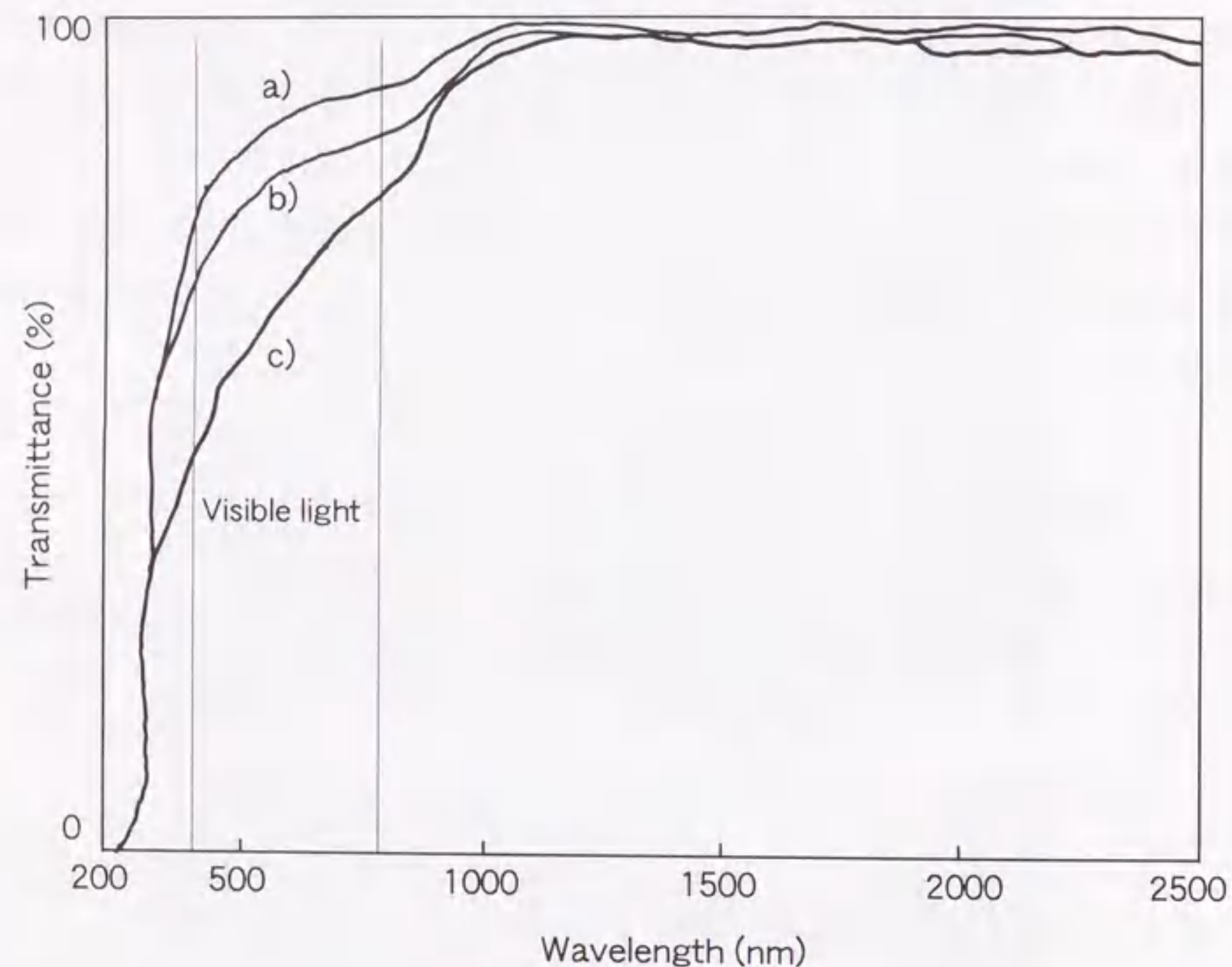


図4.16 中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板上において500℃で加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜の光透過率、
a) Li/Nb=1.0、b) Li/Nb=0.95、c) Li/Nb=0.84。

(3) 伝搬光の導波モード観察

中和前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板上に500℃で加熱処理して作製したLiNbO₃薄膜(~500 nm)は、TE₀モードにおいて6 dB/cmの光伝搬損失を示したが、そのLiNbO₃薄膜を酸素気流中において、500℃で2時間アニーリングすることにより、光伝搬損失を低減させることができた。図4.18に酸素アニーリング後のLiNbO₃薄膜についてプリズム結合法(図4.17 a))により、TEモードおよびTMモードにおける導波モードの観察を行った結果を示す。TEモードならびにTMモードにおいて、m=0とm=1の2つのモードが観察された。このモード間の角度より計算される薄膜の膜厚は670 nmで、屈折率は2.0であった。この屈折率の値はエリプソメーターにより得られたデータにおいて薄膜の吸収係数を0と仮定したときに得られる値と一致した。

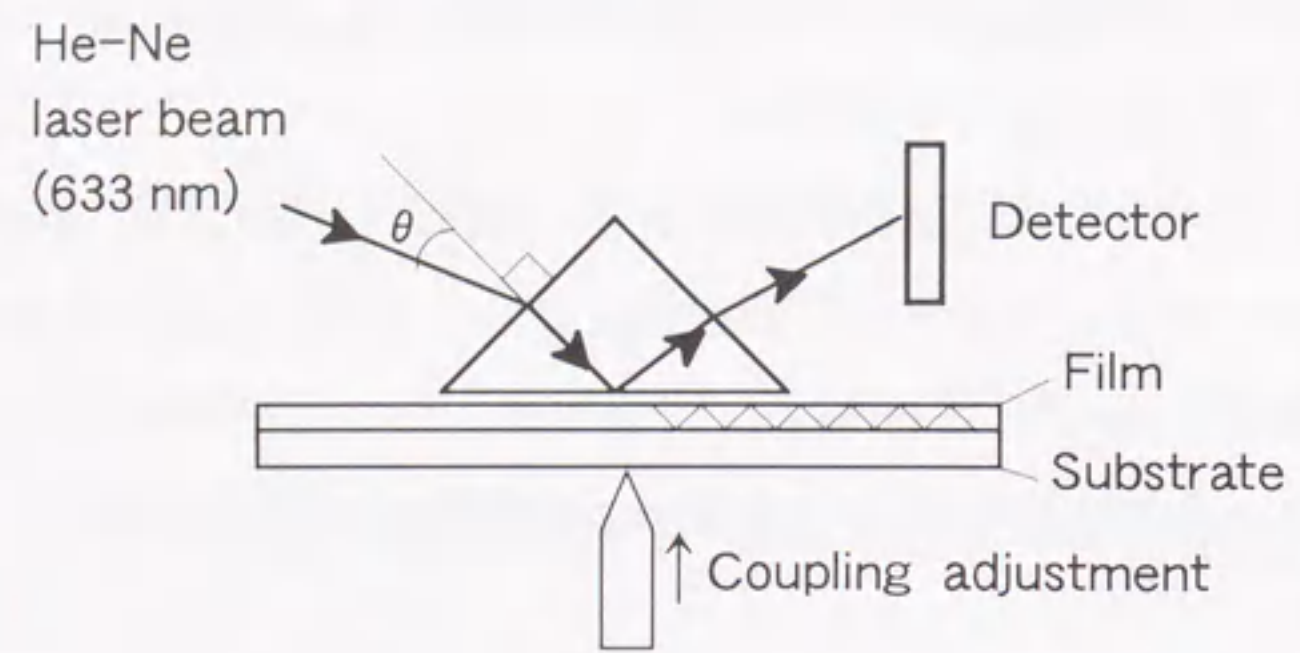
(4) 薄膜の光伝搬損失

図4.17 b)に光伝搬損失の測定方法を示した。光伝搬損失は、酸素アニーリングしたLiNbO₃薄膜について、図4.18 a)と図4.18 c)で観察されたTE₀モードとTM₀モードにおいて測定した。図4.18 b)と図4.18 d)に、TE₀モードとTM₀モードにおける伝搬光の散乱強度の減衰曲線を示す。この減衰曲線の5.8 mm~11 mm(TE₀モード)と8.4 mm~14.4 mm(TM₀モード)における回帰曲線を片対数プロットし、その直線の傾きから光伝搬損失を見積もった(図4.19 a), b))。得られた光伝搬損失はそれぞれ、TE₀モードで2 dB/cm、TM₀モードで4 dB/cmであった。

4.3.5 LiNbO₃薄膜のパターニング

図4.20に、サファイア(001)基板上に前駆体膜をパターン化し、500℃で結晶化したLiNbO₃薄膜の表面およびエッジ部分のSEM写真を示す。2本の幅5 μm、厚さ208 nmのLiNbO₃薄膜がフォトマスク通りに作製できた。薄膜表面に空孔や欠陥は見られず、均一で平滑であり、エッジ部分にも乱れは見られない。

a) Mode measurement



b) Optical loss measurement

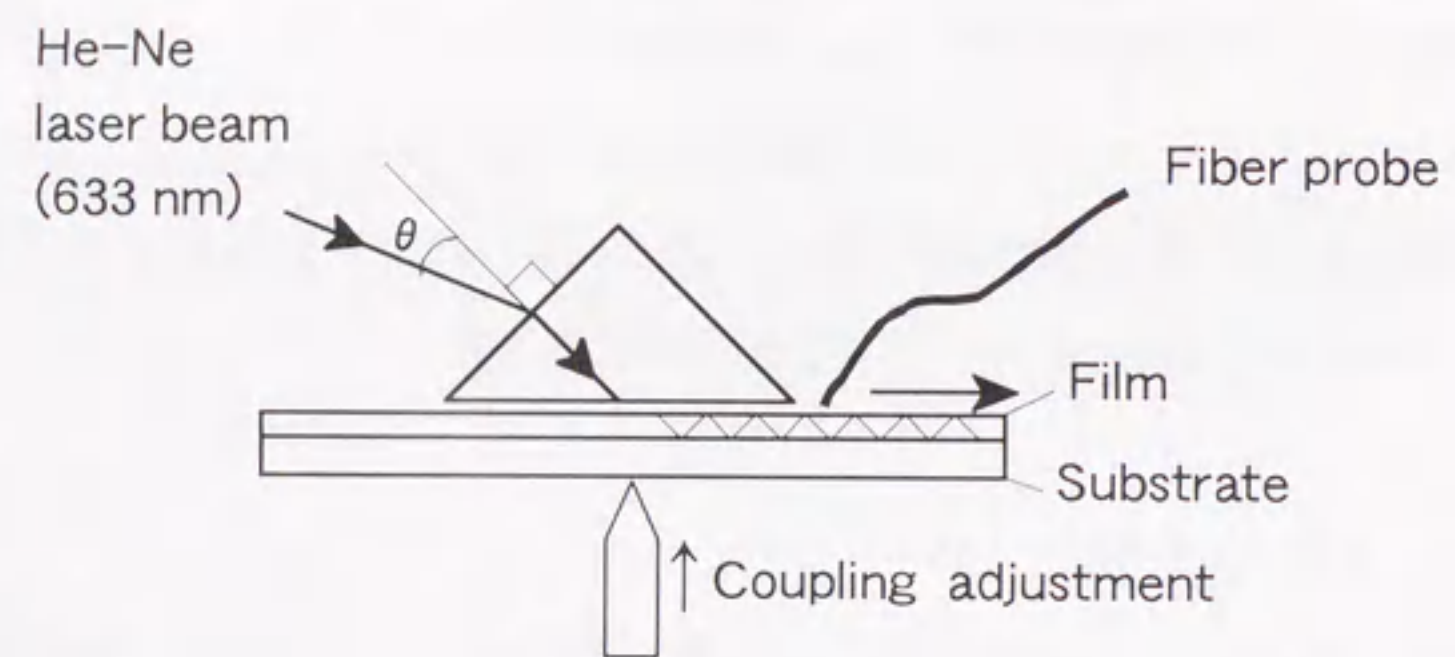


図4.17 サファイア(001)基板上に作製したLiNbO₃薄膜の
a)導波モード観察方法、b)光伝搬損失の測定方法。

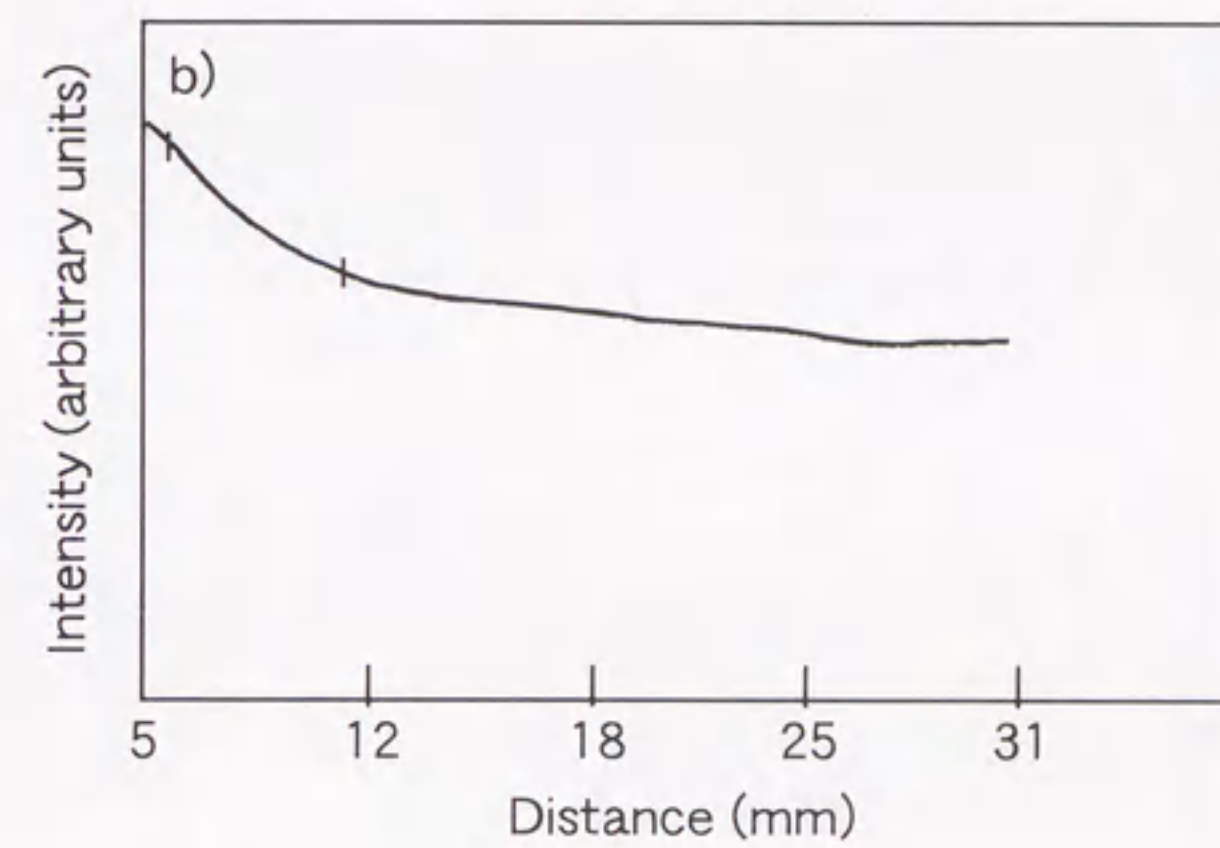
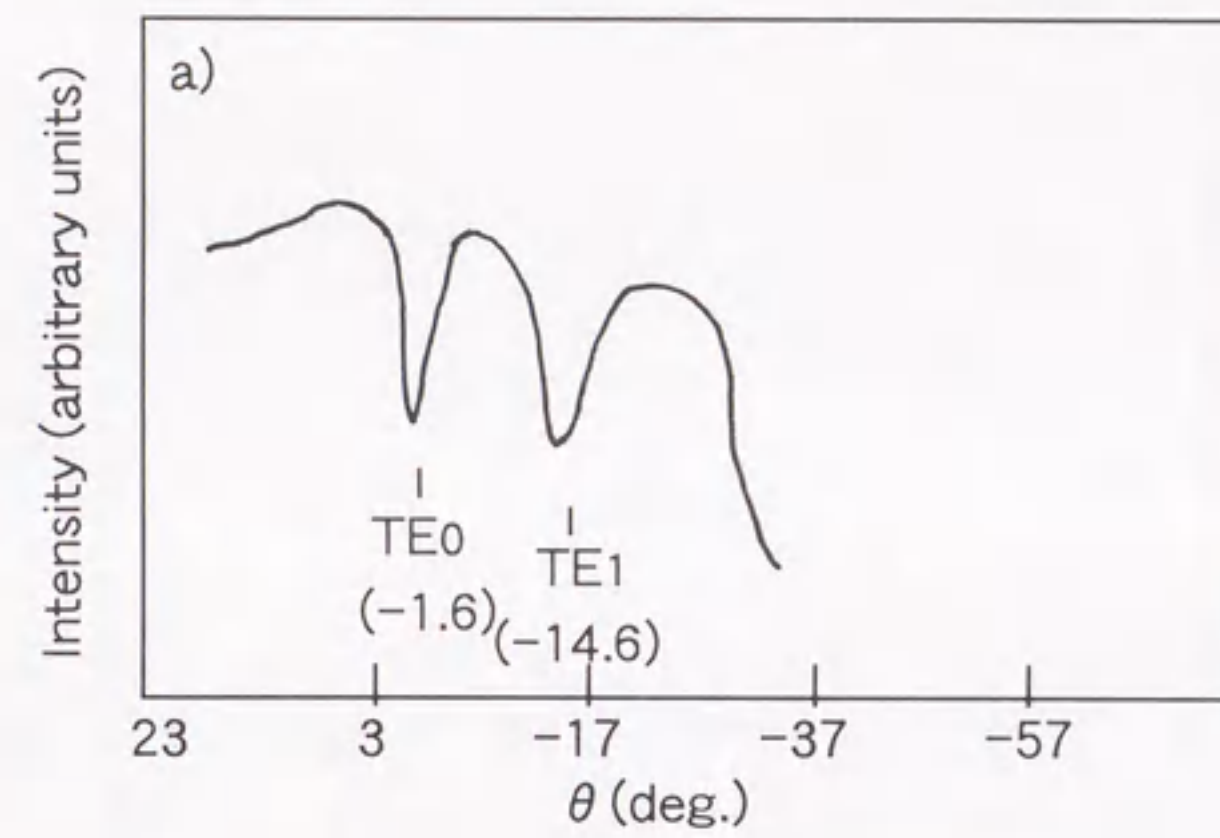


図4.18 酸素アニーリング後のLiNbO₃薄膜のa)TEモード観察、
b)TE₀モードにおける散乱光の減衰曲線、c)TMモード観察、
d)TM₀モードにおける散乱光の減衰曲線。

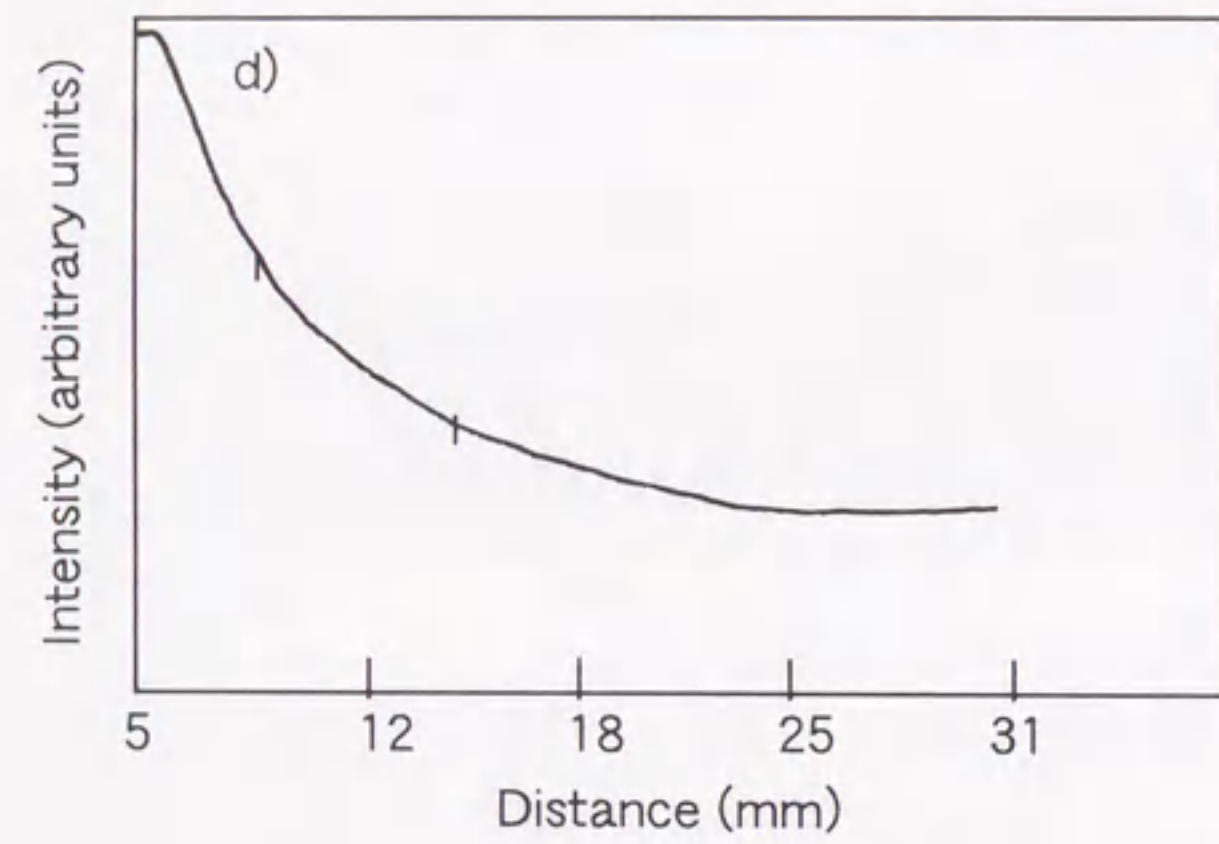
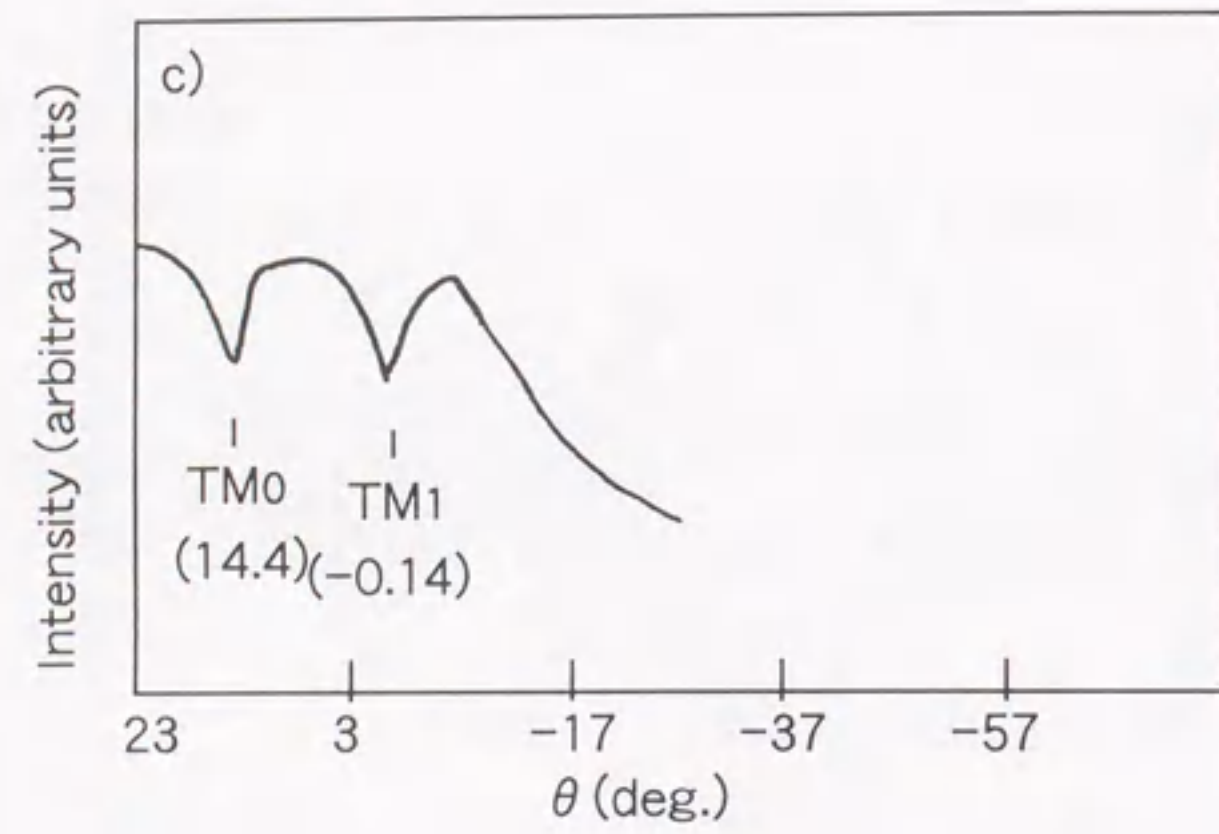
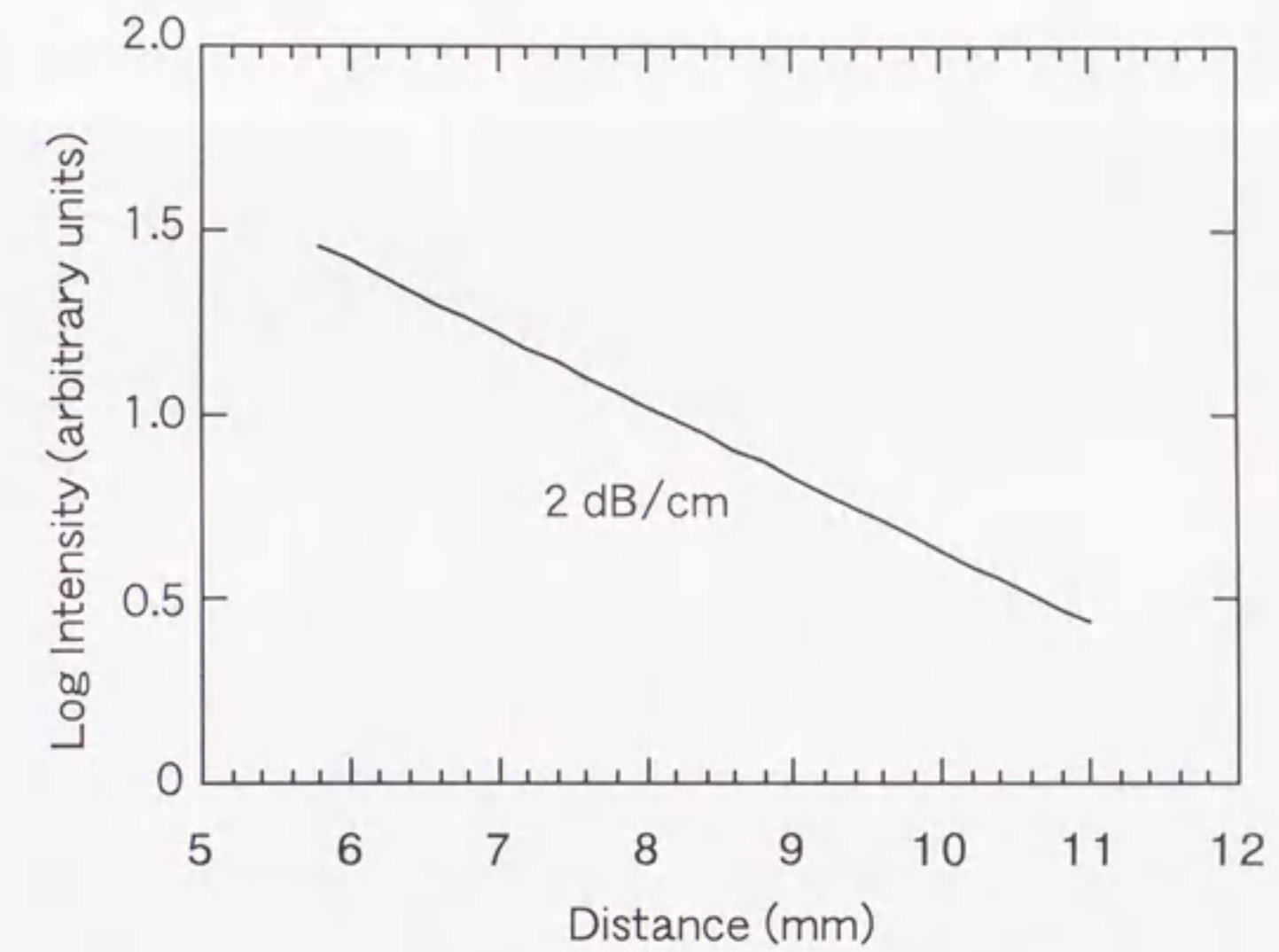


図4.18 酸素アニーリング後のLiNbO₃薄膜のa)TEモード観察、
b)TE₀モードにおける散乱光の減衰曲線、c)TMモード観察、
d)TM₀モードにおける散乱光の減衰曲線。

a) TE₀ mode



b) TM₀ mode

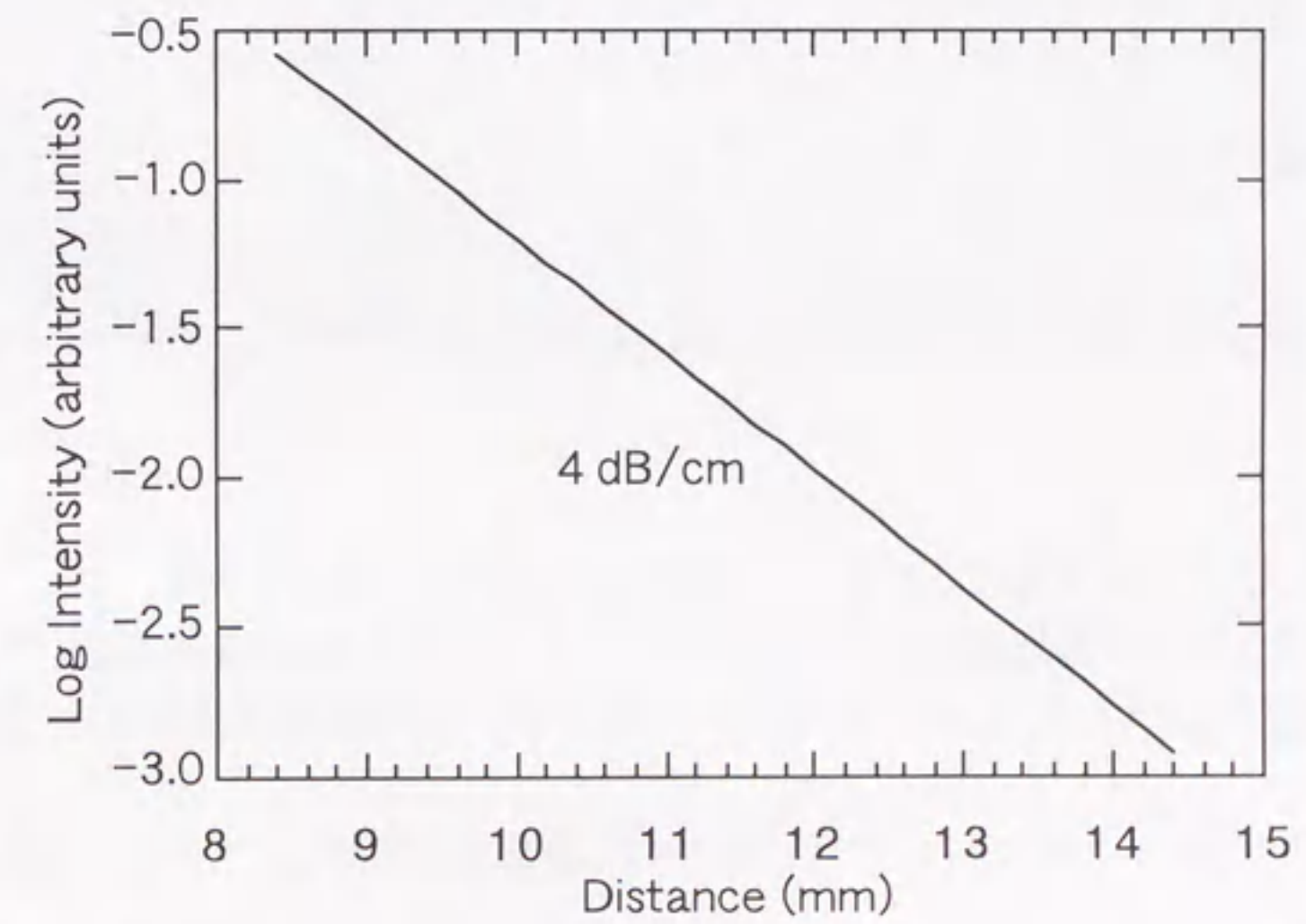


図4.19 酸素アニーリング後のLiNbO₃薄膜の光伝搬損失、
a)TE₀モード、b) TM₀モード。

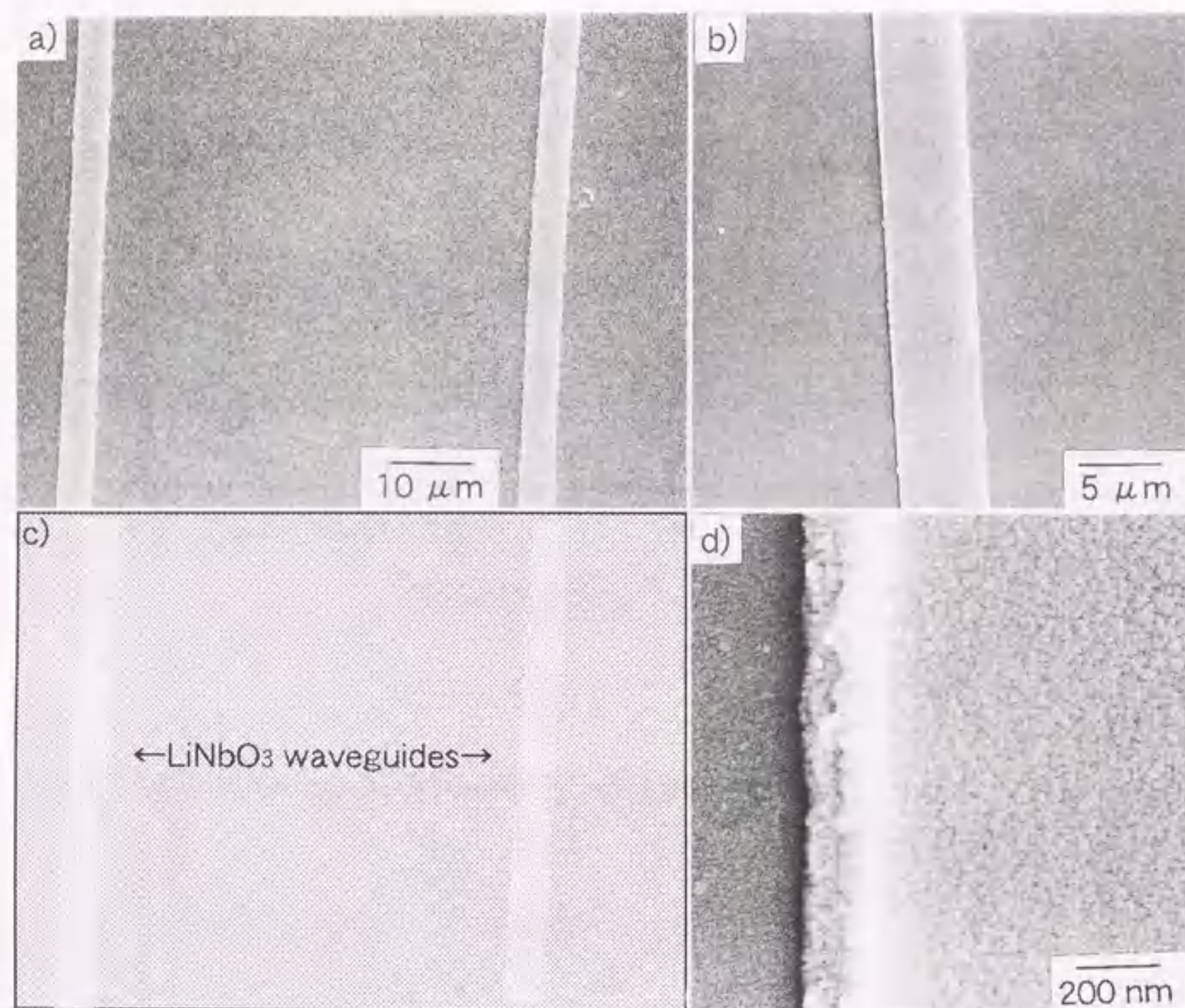


図4.20 サファイア(001)基板の上に500°Cの加熱処理により作製した、パターン化したLiNbO₃導波路のSEM写真、a)パターン化した薄膜導波路、b)一本の導波路の拡大、c)フォトマスクのパターン、d)薄膜導波路のエッジ部分。

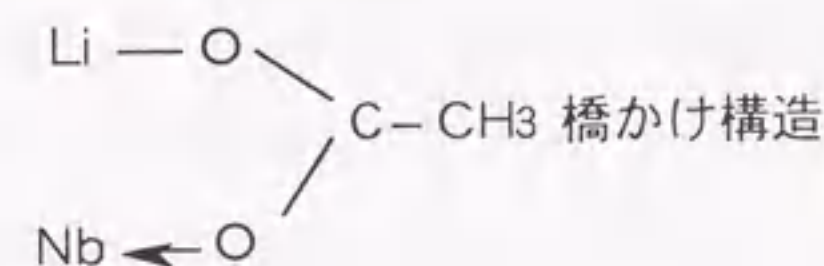
4.4 考察

4.4.1 中和前駆体溶液について

水酸化ニオブリチウム水和物水溶液の滴定において、中和に31 mlの0.1 N酢酸溶液を要したことより、3.1当量の水酸基が解離してイオン平衡にあると考えられる。また、結果より見積もられるpK_bの値が5.25であることや、滴定曲線がなだらかなカーブを見せていることより、水酸化ニオブリチウム水和物水溶液が弱塩基であることがわかる。このことは、水溶液前駆体分子中にアセテート基に置換可能な水酸基が存在していることを示している。

4.4.2 ゲルの構造と結晶化について

Doeuffらは、チタンアルコシキドの加水分解における前駆体分子への配位子としてのアセテート基の役割について、IRスペクトルによる解析を行っている¹⁾。それによると、対称振動($\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$)と逆対称振動($\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$)間の振動数($\Delta\nu$)の差により、アセテート基の配位状態が推測できる。橋かけ構造をとっているアセテート基は通常、 $120\text{ cm}^{-1} \sim 160\text{ cm}^{-1}$ の $\Delta\nu$ を与える¹⁾。図4.7 b)のIRスペクトルでは、 1430 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$)と 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$)の振動数の差は、 150 cm^{-1} ($\Delta\nu$)であるので、アセテート基は、二股の橋かけ構造をとって配位していると推測できる。このことは、水溶液前駆体を酢酸により中和することにより、水酸基がアセテート基と置換して橋かけ構造を形成し、ゲル膜中では、以下に示したような構造をとって化学量論組成の前駆体を形成していると推測される。



水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲル(図4.8 b))のラマンスペクトル結果より、水酸化ニオブリチウム酢酸塩ゲルにおいては、多結晶LiNbO₃粉体と同様なNbO₆八面体構造の骨格は形成されているが、アセテート基が水酸基に置換して橋かけ構造をとったことにより、水酸化ニオブリチウム水和物がとっていた規則正しい構造は破壊され、XRDの結果(図4.6 左 b))では非晶質を示したと考えられる。

4. 4. 3 薄膜の組成、結晶構造、形態について

pH 11(未中和)とpH 6.4(～0.5 mol/L, 中和)の溶液を用いた場合に、透明で化学量論組成(Li/Nb=1.0)のゲル薄膜が作製され、pH 7～10の前駆体溶液からは、透明なゲル膜は作製できなかった。このことは前駆体溶液のpHおよび濃度が、作製ゲル膜の透明性や組成に大きく関わっていることを示している。このことより、限られた条件下において、アセテートイオンが配位子として水酸化ニオブリチウム水和物の水酸基と置換し複合体の形成を安定化させる役割をしているものと推測される。しかしながら、どのような構造をとっているのか、詳細についてはさらに検討を要する。

pH 11の前駆体溶液におけるリチウムとニオブの組成比(Li/Nb)はICP発光分析により0.78であり、pH 6.4の中和前駆体溶液では0.86であった(表4.2)。それにもかかわらず、それらの溶液から作製したゲル薄膜の組成は、化学量論組成であるLi/Nb=1.0を示した。Li/Nb組成比が、前駆体溶液と作製ゲル膜で、異なる結果を示した原因としては、水溶液前駆体中のリチウムイオンが、溶液からゲル化を経る過程で組成ずれを起こしていることが考えられる。ゲル薄膜のコーティングは、ペトリ皿中に置いた基板上に前駆体溶液を流すことにより行っているが、ゲル薄膜は基板上部より、前駆体溶液から溶媒である水が蒸発することにより濃縮されたゾルから形成され始める。その際にリチウムイオンの組成が、溶液中とゲル膜との間で不均一化を起こすのではないかと考えている。そのようなリチウムイオン組成の不均一化が起きることにより、Li/Nb組成比が0.78である水酸化ニオブリチウム水和物水溶液やLi/Nb組成比が0.86の水酸化ニオブリチウム酢酸塩溶液を用いた場合に、透明な化学量論組成のゲル薄膜が形成されるのではないかと考えている。また、コーティングにより基板の最下部において液だまりが生じ、不均一な部分ができるが、その不均一領域においては、Li/Nb組成比は、用いた前駆体溶液の組成比よりも低くなっていると考えられる。ゲル薄膜のICPによる組成分析は、透明ゲル膜領域だけを対象に行っているために、Li/Nb組成比が前駆体溶液と作製ゲル膜で異なる結果を示したと考えられる。

サファイア(001)基板上に作製したLiNbO₃薄膜の(012)面における極図形測定については、第3章でもふれたように、LiNbO₃単結晶は3mの対称性を持つので、極図形には、3回対称軸を示す3つの極が見られるはずである。しかしながら、それと同時にc軸の回りに60°回転した面の核生成が起きやすく、双晶を形成しやすい。中

和前駆体溶液を用いて作製した薄膜においても、未中和の水溶液前駆体として用いたときと同様にc軸の回りに60°回転した双晶が形成された。

図4.13に見られた(006)面の回折線の隣の小さな回折線は、LiNbO₃の相図においてLi不足の組成領域において生成するLiNb₃O₉の(602)面によるものと思われる。

350℃で加熱処理した薄膜表面において、荒れた様子が見られた。これは、中和前駆体溶液を用いてゲル薄膜を作製した場合には、DTAによる解析結果が示すように、350℃付近はちょうどアセテート基の燃焼による発熱ピークが見られる温度であることから、アセテート基の燃焼により発生した気体が薄膜表面から離脱することにより表面に空孔が残ってしまったと考えられる。

酢酸による中和前駆体溶液を用いて作製したゲル膜を結晶化させるためには、500℃での加熱処理が必要で、未中和の前駆体溶液を用いて作製したゲル薄膜を結晶化させる時の350℃に比べて高い温度を要する。しかし、一方で、中和前駆体溶液を用いることによる次のような利点がある。①1回のコーティングでより膜厚の厚い薄膜が欠陥無く作製できる。0.63 mol/Lの溶液濃度において中和前駆体溶液を用いた場合には、1回のコーティングによる膜厚は120 nmであるのに対して、未中和の前駆体溶液を用いた場合は86 nmである。図4.21に示したように、500℃の加熱処理により約0.5 μmの膜厚を持つLiNbO₃薄膜が、2回のコーティングで作製できている。②金属基板上において、金属と反応することなくコーティングが行える。特に、三次元導波路を作製するために、アルミニウムマスクにより作製されたパターン上にコーティングを行う場合には、非常に有効である。未中和の水溶液前駆体はアルカリ性を示すために、アルミニウムと反応して、形成されたパターンを溶解してしまうからである。前駆体溶液を中和するのに対して、アルカリ性に耐性を持つマスク金属を用いてパターンを形成すればよいという考え方もあるが、その場合には、加熱処理して薄膜を結晶化した後のエッチングにおいて、フッ酸などの強酸を用いなければならなくなる可能性もあり、容易にエッチングできるアルミニウムをマスク金属として用いたほうが得策であると考えた。

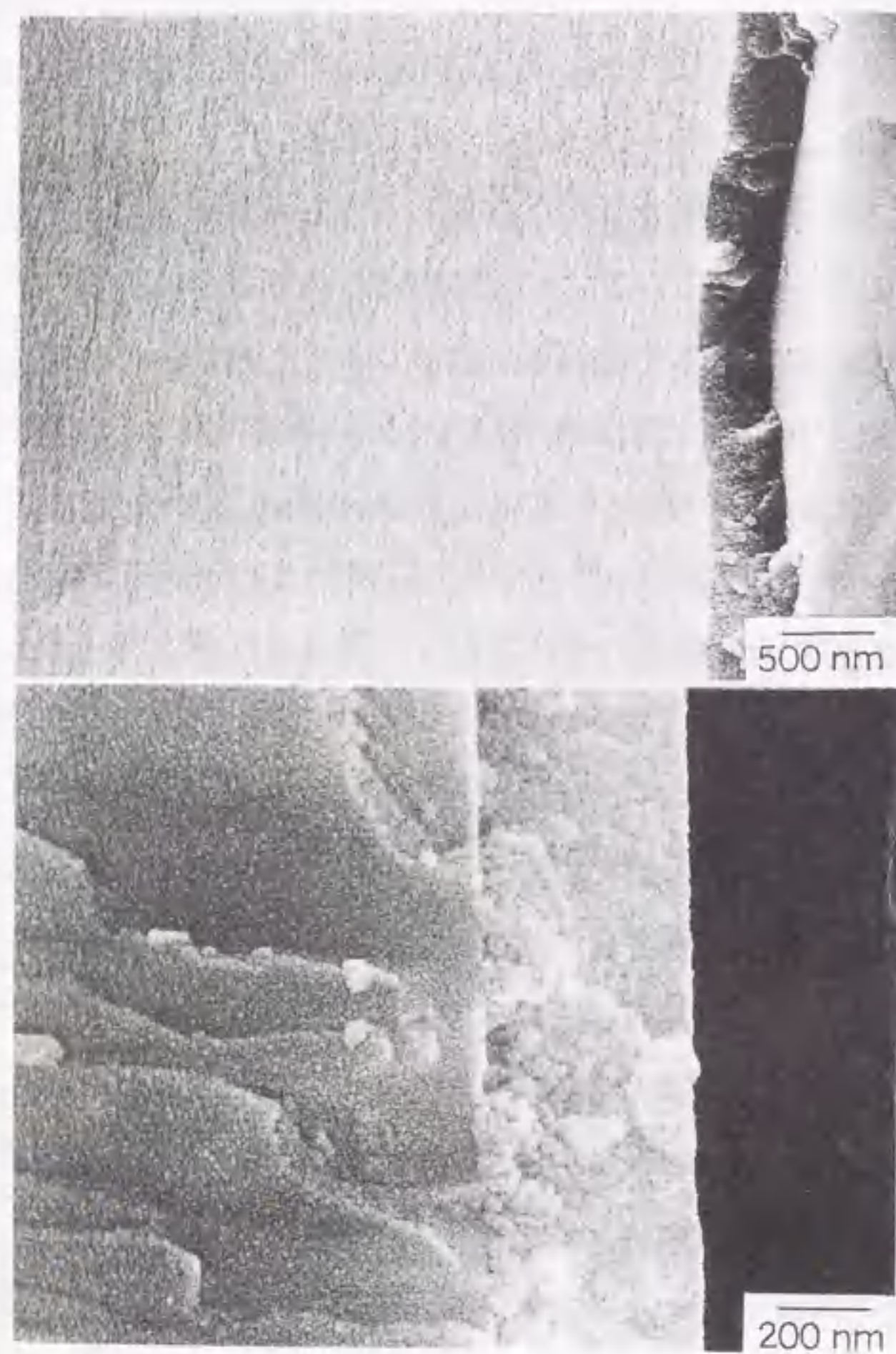


図4.21 中和前駆体溶液を用いて2回コーティングにより作製したLiNbO₃薄膜の表面(上)および断面(下)のSEM写真。

4. 4. 4 薄膜の光学的特性について

第3章でも触れたように、薄膜の屈折率をエリプソメーターにより、評価する場合、薄膜の吸収係数の値が計算される屈折率の値に大きく影響するので、吸収係数をどう仮定するか注意する必要がある。表4.3では、理想的には薄膜の吸収係数は0と仮定すべきところであるが、測定により得られた Ψ と Δ の値から理論計算する際、測定値により近くなるように吸収係数を仮定した。LN350の0.175やLNAc500の0.187に比べてLN250で0.455、LNAc350で0.340と吸収係数が高い値となっているのは、LN250やLNAc350には、薄膜に有機物が微量に残留していることを考慮した。

薄膜の導波路としての評価の指標となる光伝搬損失の値については、一般的にスラブ光導波路への応用においては、5 dB/cm以下が望まれる。薄膜導波路の光伝搬損失を測定した報告は、これまでに多くなされている^{2~5)}。Xieらはサファイア基板上にMOCVDにより作製したLiTaO₃のエピタキシャル薄膜の光伝搬損失が5.9 dB/cmであり、酸素アニーリング後に2 dB/cmに低減したことを報告している⁵⁾。一方、ゾルーゲル法によりサファイア基板上に作製したLiNbO₃薄膜については、TE₀モードで3 dB/cm²⁾や6 dB/cmの報告がある³⁾。本章で述べたように、中和前駆体溶液を用いて作製したLiNbO₃薄膜でのTE₀モードで2 dB/cm、TM₀モードで4 dB/cmという損失は、導波路への応用において求められる光学的特性を十分に満たしている値であり、ゾルーゲル法により作製された薄膜の中でも、低い値を示している。

4. 4. 5 パターニングについて

本章では、LiNbO₃薄膜のミクロンオーダーのパターニング方法として、フォトリソグラフィと金属アルコキシド由来の水溶液前駆体を用いた化学的な合成法を組み合わせた方法を開発したが、ゾルーゲル法を用いたパターニングについては、これまでも報告されている^{3, 6~9)}。Clemら^{3, 6)}やJeonら⁷⁾はフォトリソグラフィを用いずに、マイクロコンタクトプリンティング(micro contact printing)という方法により、サファイア基板上に線状にパターン化されたLiNbO₃のエピタキシャル薄膜を作製している。一方、峠らは、金属アルコキシドを β -ジケトンで修飾した前駆体溶液から紫外線に反応するゲル薄膜を作製して、マスクを介して紫外線を照射することにより、Pb(Zr, Ti)O₃のパターンを形成するUV-パターニング法を報告している⁸⁾。また、余語らも、UV-パターニング法により、 β -ジケトンで修飾した前駆体溶液を用いて、サファイア(001)基板上にLiNbO₃薄膜をパターン化しているが、その際

に薄膜を結晶化させるために550℃で加熱処理を行っている⁹⁾。これまでに述べてきたように、中和前駆体溶液から作製したLiNbO₃薄膜の結晶化には、500℃での加熱処理で十分であることより、β-ジケトンを用いたUV-パターニング法によるものより50℃低い温度で良い。これは、β-ジケトンにより修飾されているゲル薄膜から、完全に有機物を燃焼させて除くのに必要な加熱処理温度が、アセテート基により修飾されている場合よりも高いことによる。

パターン化したLiNbO₃薄膜導波路における光伝搬損失などの光学的特性については、ミクロンオーダーにパターン化した薄膜に、光ファイバーを用いてレーザー光を結合させることは、非常に難しく、まだ導波光の観察までには至っていない。

4. 5 まとめ

リチウムニオブ複合アルコキシドを、完全に加水分解することにより得た水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液はアルカリ性を示す。従って、アルミニウムをマスク金属としてパターン形成したサファイア基板にコーティングを行うと、アルミニウムと反応し溶解してしまう。これを避けるため、前駆体溶液を中和することを検討した結果、酢酸溶液が最も適した中和剤であることがわかった。中和前駆体溶液から作製したゲル薄膜は非晶質であったが、結晶質において見られるNbO₆八面体構造と同様な骨格は形成されていることがわかった。また、アセテート基が水酸基と置換することにより、橋かけ構造をとっていることが示唆された。pH 6.4の中和前駆体溶液より作製したゲル薄膜は透明で化学量論組成であった。サファイア基板上に作製したゲル薄膜を、500℃で加熱処理することにより、空孔や欠陥の見られない緻密で平滑なc軸方向に優先配向性を持つLiNbO₃薄膜を作製することができた。極図形による解析により、その膜は、c軸の周りに60°回転した双晶構造を持つことがわかった。

薄膜の光学的特性については、酸素アニリング後のLiNbO₃薄膜(~670 nm)での光伝搬損失(632.8 nm)はTE₀モードで2 dB/cm、TM₀モードで4 dB/cmであった。

三次元光導波路の作製を中和前駆体溶液を用いたコーティング法とフォトリソグラフィを組み合わせることにより、ミクロンオーダーにパターン化したLiNbO₃薄膜をサファイア基板上にフォトマスク通りに作製することに成功した。

参考文献

- 1) S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, "Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Precursor by Acetic Acid", J. Non-Cryst. Solids, 89, 206-16 (1987)
- 2) K. Nashimoto, H. Moriyama and E. Osakabe, "Control of Crystallinity in Sol-Gel Derived Epitaxial LiNbO₃ Thin Films on Sapphire", Jpn. J. Appl. Phys., 35, Pt. 1, No.9B, 4936-40 (1996)
- 3) P. G. Clem and D. A. Payne, "Control of Heteroepitaxy in Sol-Gel Derived LiNbO₃ Thin Layers", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 361, 179-84 (1995)
- 4) K. Terabe, A. Gruverman, Y. Matsui, N. Iyi and K. Kitamura, "Transmission Electron Microscopy Observation and Optical Property of Sol-Gel Derived LiNbO₃ Films", J. Mater. Res., 11[12] 3152-57 (1996)
- 5) H. Xie, W.-Y. Hsu and R. Raj, "Nonlinear Optical Properties of Epitaxial Lithium Tantalate Thin Films", J. Appl. Phys., 77[7] 3420-25 (1995)
- 6) P. G. Clem, Z. Xu and D. A. Payne, "Epitaxy and Monolayer Patterning of Solution-Derived LiNbO₃ Thin Layers", Mater. Res. Symp. Proc., 401, 249-54 (1996)
- 7) N. L. Jeon, P. G. Clem, R. G. Nuzzo and D. A. Payne, "Patterning of Dielectric Oxide Thin Layers by Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers", J. Mater. Res., 10 [12] 2996-9 (1995)
- 8) N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, "Effects of UV-Irradiation on the Formation of Oxide Thin Films from Chemically Modified Metal-Alkoxides", J. Sol-Gel Sci. Technol., 2, 581-85 (1994)
- 9) T. Yogo, Y. Takeichi, K. Kikuta and S. Hirano, "Ultraviolet Patterning of Alkoxy-Derived Lithium Niobate Film", J. Am. Ceram. Soc., 78[6] 1649-52 (1995)

5.1 はじめに

これまで、LiNbO₃導波路の作製法の1つとして、単結晶基板中にTiを熱拡散させて表面の屈折率を増加させることによる方法が研究されてきた^{1~4)}。Tiを熱拡散させるためには、単結晶基板上にスパッタリングや電子ビーム蒸着によりパターン化したTi膜を作製した後、1000℃近い温度により熱処理を行わなければならない^{5,6)}。また、このような高温処理により起こりうるLi₂Oの外拡散を抑制するために、水蒸気を導入して熱処理を行う必要がある⁷⁾。

第3章および第4章で述べてきたような水溶液法において、ニオブを部分的にチタンに置換した水溶液前駆体を作製できれば、このような高温を要しない低温において、Ti固溶LiNbO₃薄膜導波路を作製することができるうえ、パターニング技術を組み合わせることにより三次元導波路の作製も可能となる。

本章では、水溶液法を用いてTi固溶LiNbO₃薄膜を作製するための前駆体溶液の合成法ならびに、その作製薄膜の評価について述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 Ti固溶LiNbO₃薄膜の作製

図5.1にTi固溶LiNbO₃薄膜の作製方法を示す。リチウムエトキシド(99.9%)、ニオブエトキシド(99.9%)とチタンエトキシド(99.999%)(高純度化学研究所)を無水エタノール中に1:0.96:0.04のモル比になるように溶解し、攪拌しながら78.5℃で20時間還流を行い、複合アルコキシド溶液を調製する。その複合アルコキシド溶液を7.5モル量の脱イオン水で完全に加水分解をした後、さらに、20時間還流を続ける。エタノール溶媒を減圧蒸発して除いた後、得られた沈殿ゲルを脱イオン水に溶解して、80℃以下の温度において0.5 mol/L程度まで加熱濃縮し前駆体溶液とする。ペトリ皿に置いたサファイア基板(京セラ製)またはLiNbO₃基板(山寿セラミックス製)を0.2μmのメンブレンフィルターに通した前駆体溶液に浸し、ペトリ皿を傾けて前駆体溶液を基板上で流すことにより、ゲル薄膜を形成する。作製したゲル薄膜は乾燥器中に一晩置いた後、酸素気流中において加熱処理を行い結晶化させる。

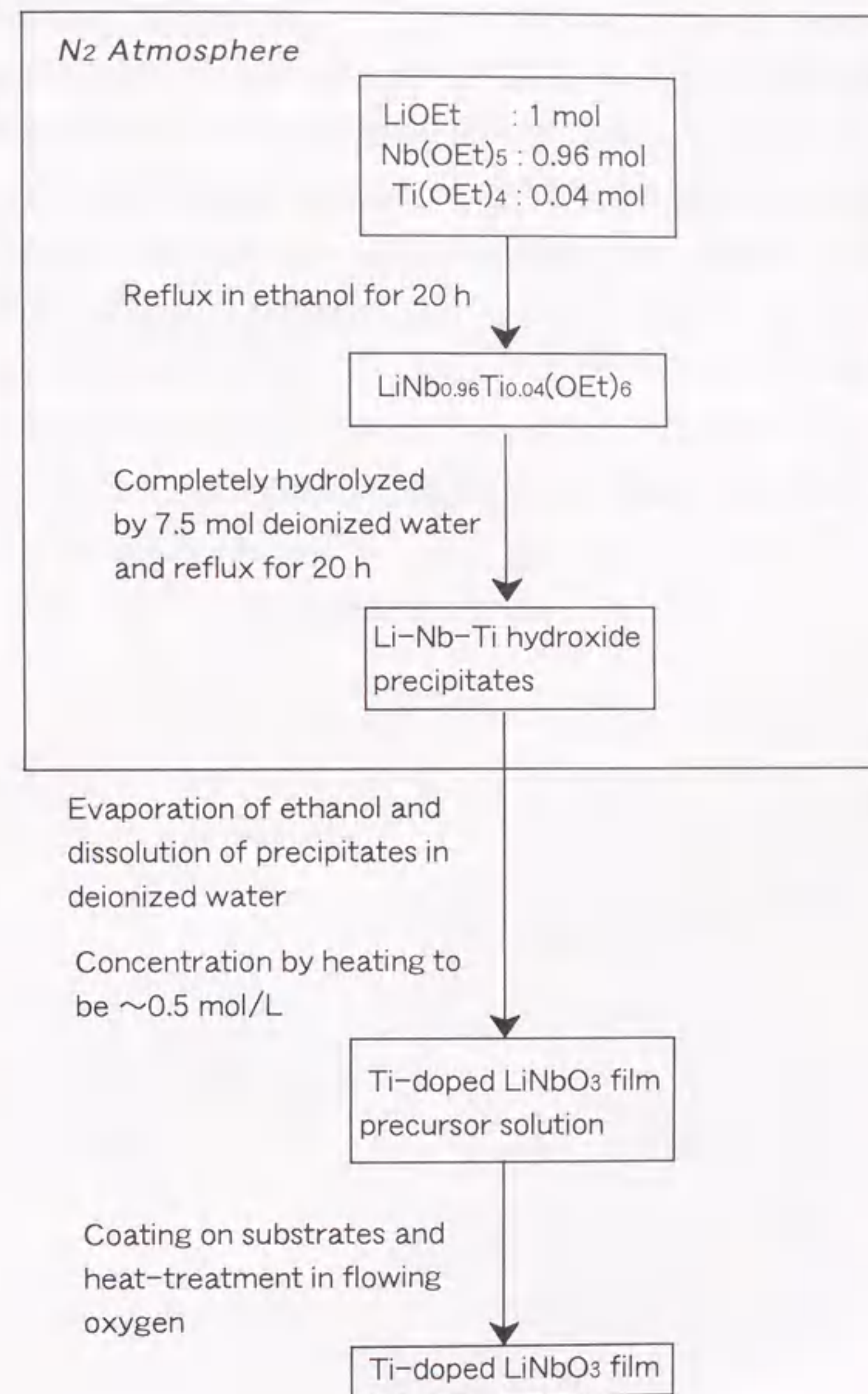


図5.1 Ti固溶LiNbO₃薄膜の作製方法。

5. 2. 2 Ti固溶LiNbO₃薄膜の評価

ゲル粉体の結晶化については、示差熱分析(DTA)、熱重量測定(TG)(TG DTA 2000、マックサイエンス)により解析を行った。ゲル薄膜の組成については、ICP発光分析法(ICP-AES)(SPS1500VR、セイコー)により分析した。Ti固溶LiNbO₃薄膜の深さ方向における組成分析はX線光電子分光法(XPS)(JPS90、日本電子)により行った。薄膜の結晶相や結晶配向性についてはX線回折法(XRD)(Rotaflex、理学電機)を用いて解析した。さらに、結晶配向性について詳しく調べるために、極図形測定を行った。薄膜の厚さや形態については走査型電子顕微鏡(SEM)(JSM-6300F、日本電子)により観察を行った。

光学的特性としては薄膜の屈折率をHe-Neレーザー光(632.8 nm)を使用してエリプソメーター(Model DV-36S、溝尻光学工業所)により測定した。

5. 3 結果

5. 3. 1 薄膜評価

(1) 結晶化過程の解析

ゲル薄膜の組成をICP-AESにより分析した結果、Li : Nb : Ti = 100 : 93.3 : 4.1となり、Nbのモル比ははじめに加えた量よりもわずかに減少方向にずれた。図5.2にゲル粉体をDTAおよびTGにより熱分析を行った結果を示す。DTAとTG測定結果では、重量減少を伴った1つの吸熱ピークと3つの発熱ピークが見られ、そのピーク温度はそれぞれ、100 °C、296 °C、333 °Cならびに416 °Cであった。サファイア(001)基板上におけるゲル薄膜の結晶化を調べるために、加熱処理温度を変えて作製した薄膜についてXRD測定を行った。図5.3はサファイア(001)基板上に325 °C、350 °Cならびに500 °Cで加熱処理して作製したTi固溶LiNbO₃薄膜のXRD図である。325 °Cで加熱処理した薄膜は非晶質であるが、350 °Cおよび500 °Cで加熱処理した薄膜では結晶化による(006)面への強い優先配向を示した。

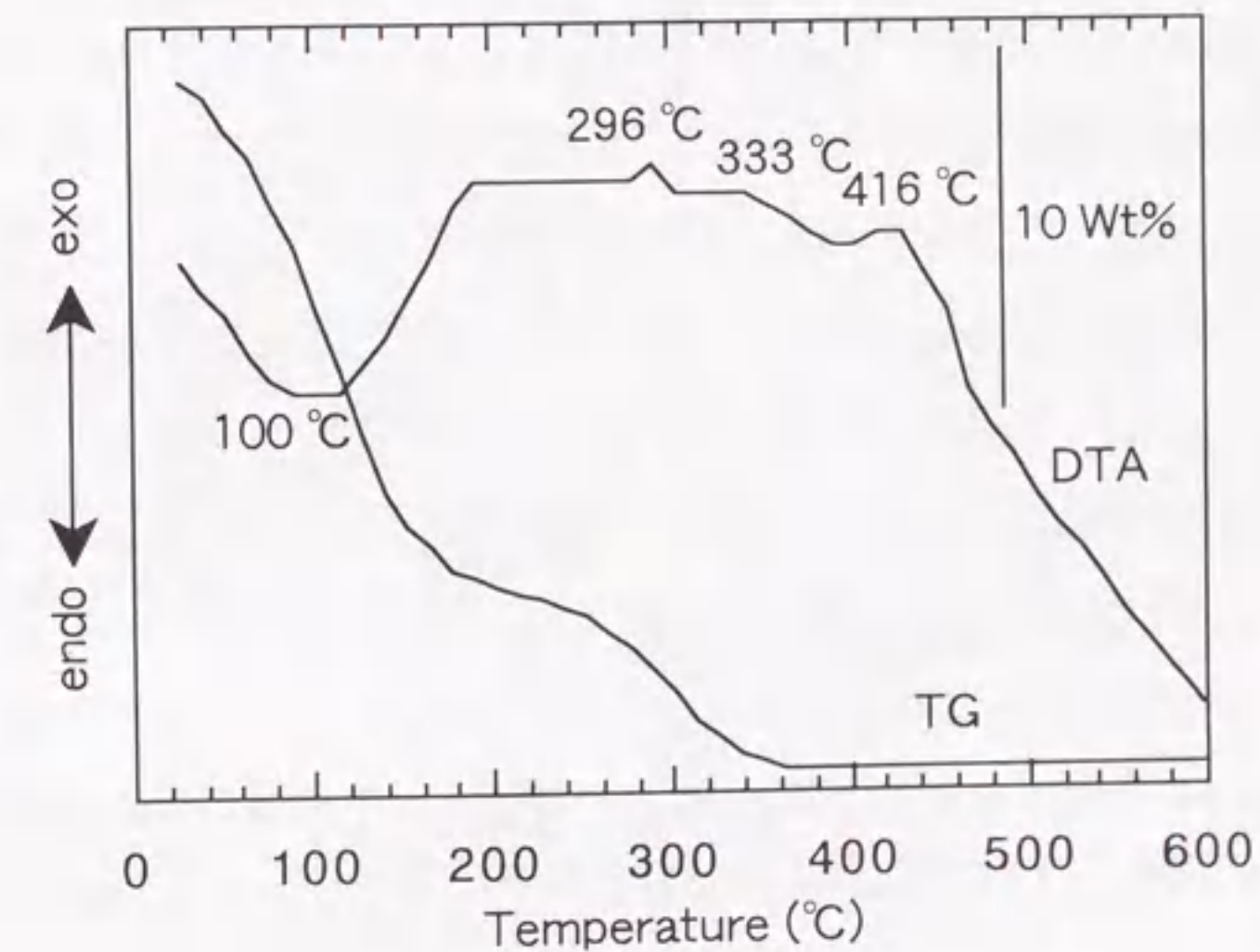


図5.2 水溶液前駆体から作製したゲル粉体の熱分析。

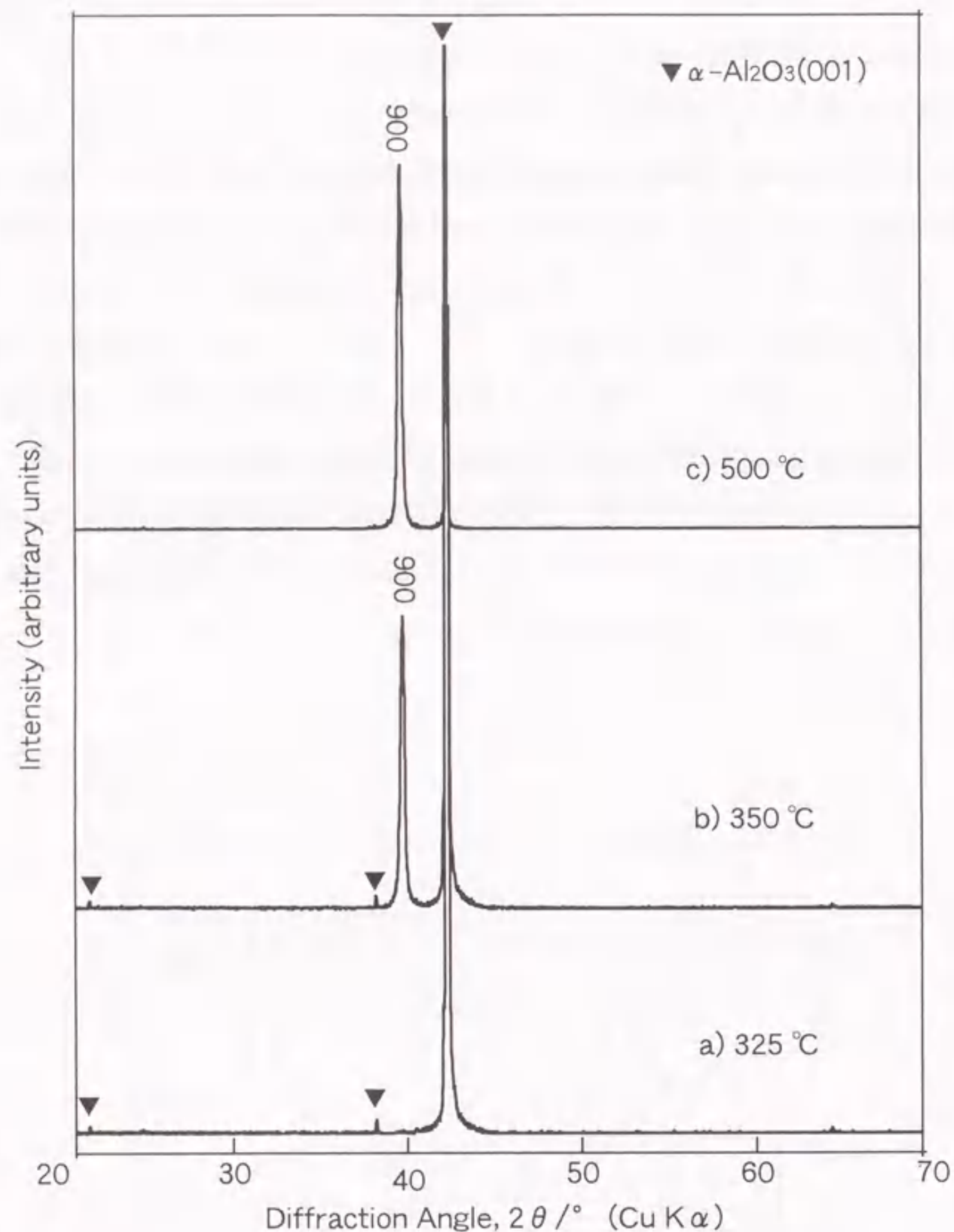


図5.3 サファイア(001)基板上に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜のXRD図、a) 325 °C、b) 350 °C、c) 500 °C。

薄膜の組成が、薄膜内において化学的に均一であるかどうかを調べるために、XPSにより組成分析を行った。図5.4はサファイア(001)基板上に350 °Cで加熱処理して作製したTi固溶LiNbO₃薄膜のXPSスペクトルである。Ar⁺スパッタリングにより、薄膜を深さ方向にスパッタリングしながら薄膜および基板の構成元素、酸素(O)、ニオブ(Nb)、リチウム(Li)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)ならびに炭素(C)について組成分析を行った。薄膜表面のC_{1s}による鋭いピークは一般的に汚れとして必ず見られるものである。それ以外は、薄膜中に存在する炭素の量は無視できるレベルだった。NbはAr⁺スパッタリングにより還元されることにより、全体的にスペクトルが低エネルギー側にシフトしている。そのため、Nb_{4s}のスペクトルがLi_{1s}のスペクトルを覆い隠してしまい、薄膜内におけるLiの量を知ることはできなかった。図5.5は図5.4より計算して求めた薄膜の深さ方向についての組成分析結果である。O、Nb、Tiの存在比は深さ方向において一定であり、薄膜と基板の界面における不均一性も見られなかった。

(2) XRDによる結晶性の評価

図5.6にLiNbO₃基板上に600 °Cで作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の極図形の測定結果を示す。LiNbO₃単結晶は3mの対称性を持つので3つの極を示す。もし、Ti固溶LiNbO₃薄膜が、基板に対してエピタキシャルに結晶成長しているならば、LiNbO₃の(006)面のd値はTi固溶によってほとんど変わらないため、同様に3つ極を示すはずである。しかしながら、結果ではβで示される回転方向に60 °回転ごとに極が見られ、全部で6つの極が観察された(図5.6 a))。XRD図の鋭い回折線から結晶性が非常に良いことがわかる。また、それらは回折強度の強いグループ(β = 60 °, 180 °, 300 °)と弱いグループ(β = 0 °, 120 °, 240 °)の2グループに分けられる(図5.6 b))。回折強度の強いグループはLiNbO₃基板とTi固溶LiNbO₃薄膜からの回折線が重なって観察されており、回折強度の弱いグループはTi固溶LiNbO₃薄膜のみからの回折線と予想できる。

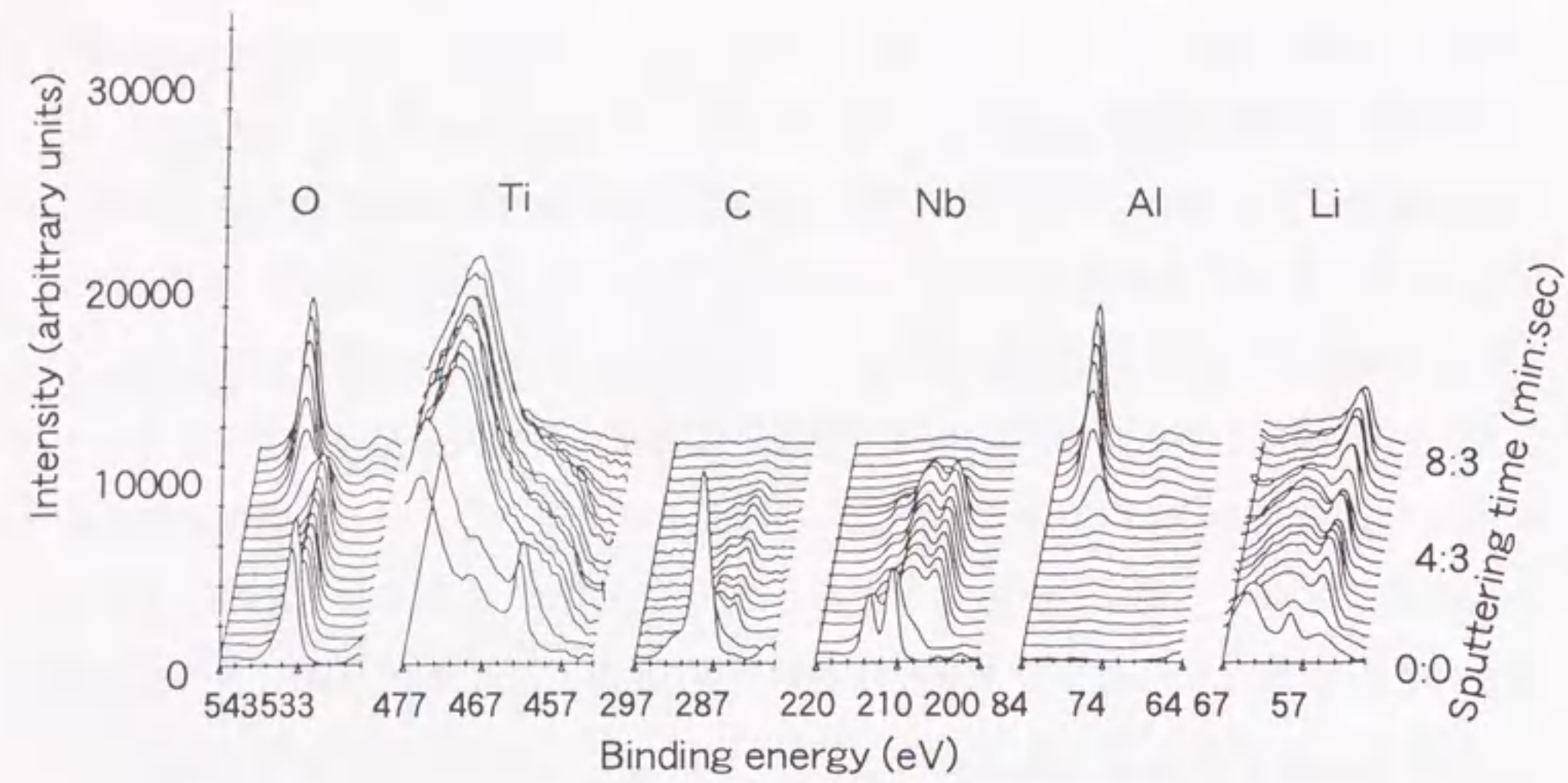


図5.4 サファイア(001) 基板の上に350 °Cで加熱処理して作製したTi固溶LiNbO₃薄膜のXPSスペクトル。

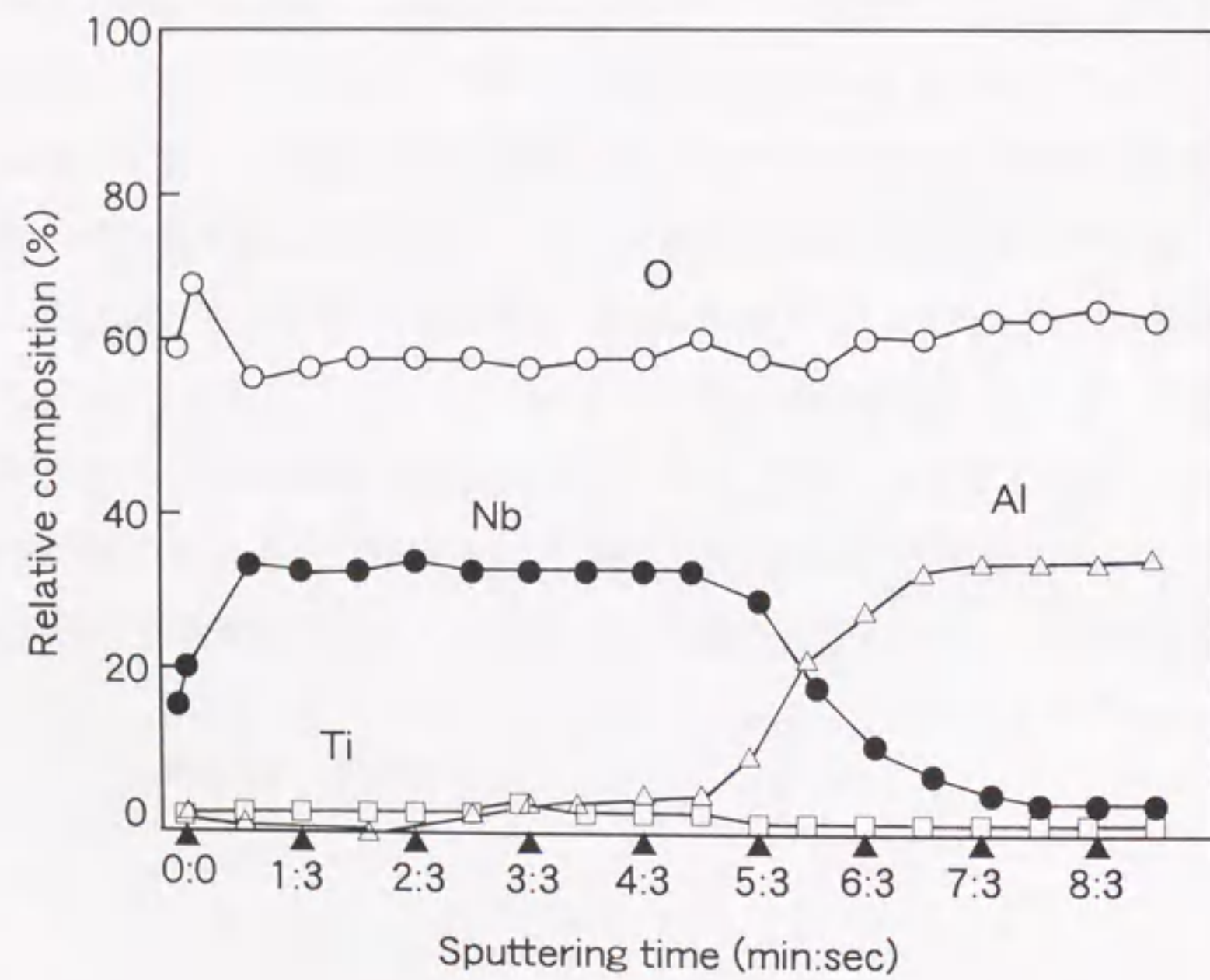
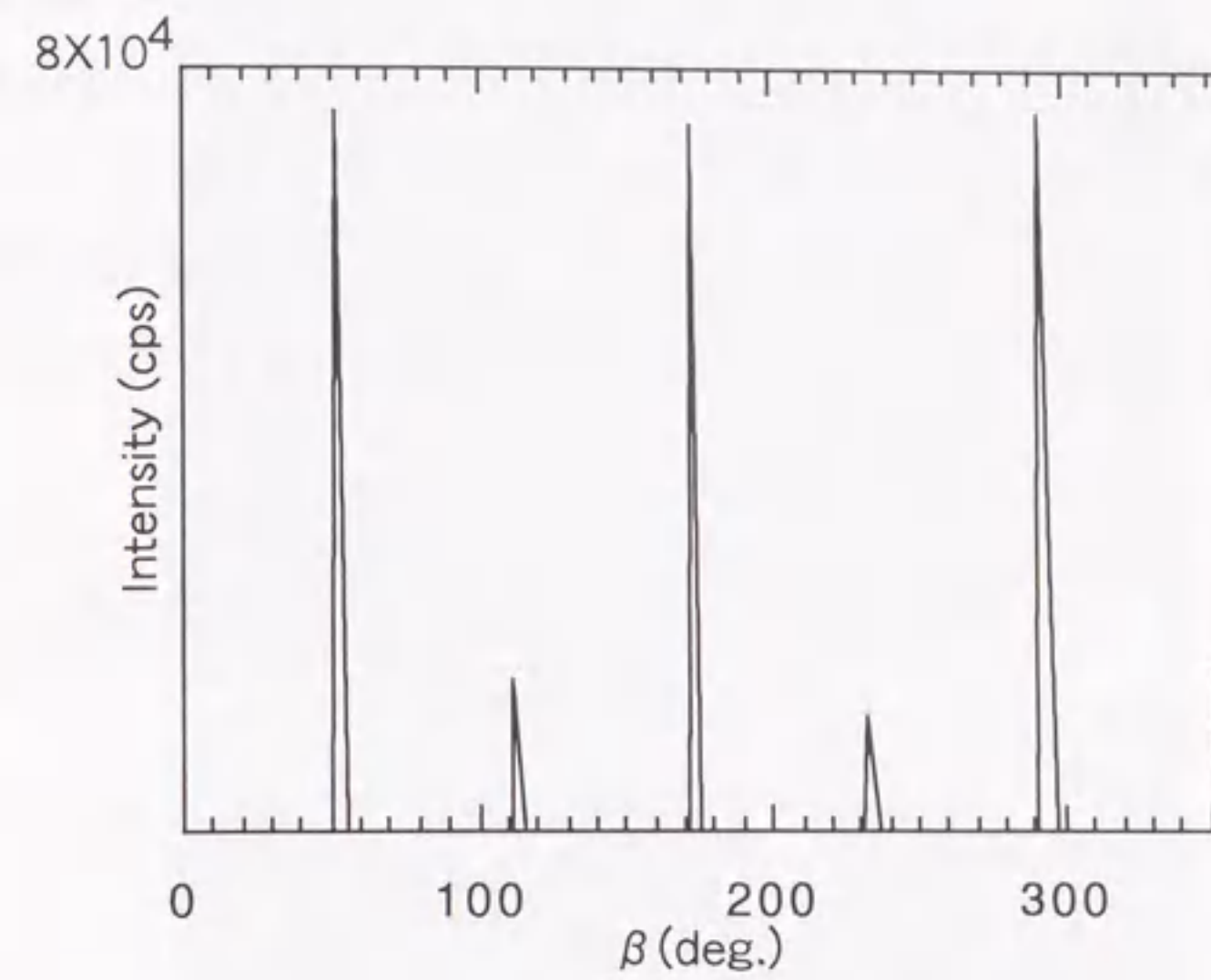


図5.5 XPSによる薄膜の深さ方向についての組成分析。

a) β scan



b) Stereographic projection

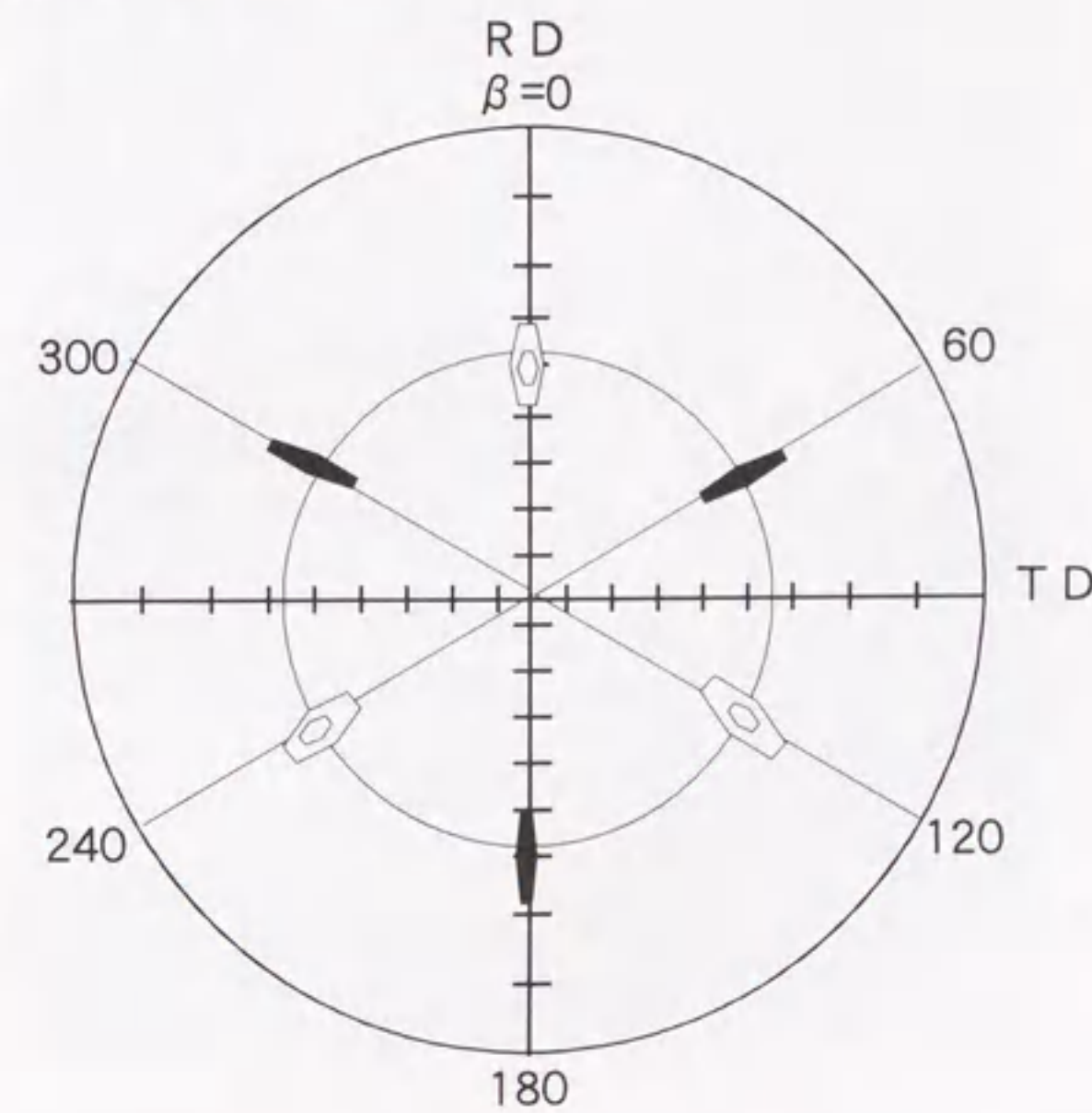


図5.6 Z-カットLiNbO₃基板の上に600 °Cで加熱処理して作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の極図形、a) β スキャン、b) 極図形。

(3) SEMによる形態観察

図5.7と図5.8は、それぞれ、350 °C、500 °C、600 °Cでの加熱処理により、Z-カットLiNbO₃基板およびサファイア(001)基板に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の表面のSEM写真である。LiNbO₃基板に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜については、いずれの加熱処理温度においても、薄膜表面には欠陥や亀裂は見られず平滑な膜であった(図5.7)。一方、サファイア(001)基板に作製した薄膜の表面には荒れが見られた(図5.8)。

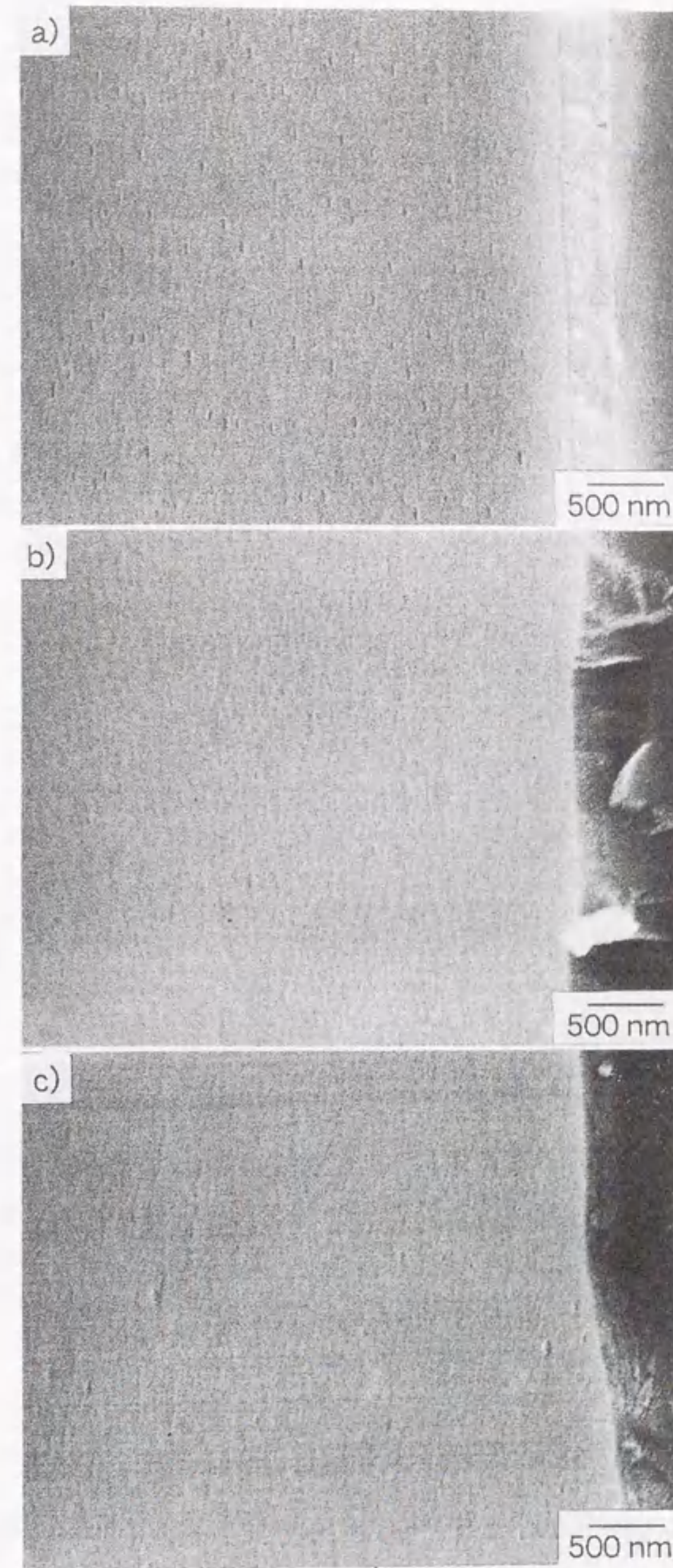


図5.7 Z-カットLiNbO₃基板に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜表面のSEM写真、a) 350 °C、b) 500 °C、c) 600 °C。

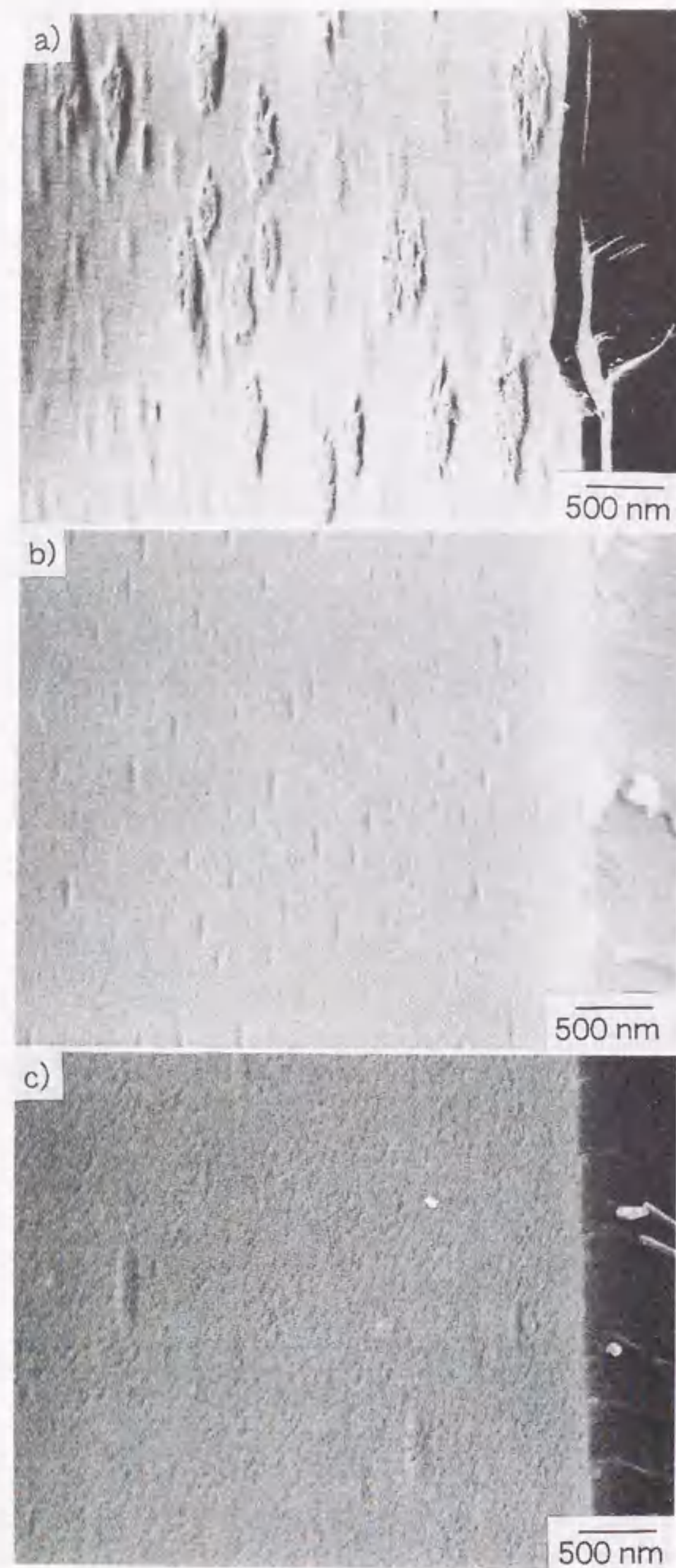


図5.8 サファイア(001)基板の上に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜表面のSEM写真、a) 350 °C、b) 500 °C、c) 600 °C。

5. 3. 2 光学的特性の評価

表5.1にサファイア(001)基板およびZ-カットLiNbO₃基板の上に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の屈折率(632.8 nm)を、エリプソメーターにより測定した結果を示す。屈折率は薄膜の吸収係数を0と仮定して計算している。屈折率は加熱処理温度が高くなるに従って大きくなっている。これは、加熱処理温度が高くなるにつれて、薄膜が厚さ方向に収縮し、薄膜の密度が高くなることによる。サファイア(001)基板の上に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の屈折率は350 °Cにおいて2.231を示し、500 °Cでは2.241であるが、Z-カットLiNbO₃基板の上に作製したTi固溶LiNbO₃薄膜の屈折率については、350 °Cにおいて2.092、500 °Cでは2.128とサファイア基板上の薄膜の屈折率に比べて低い値が得られた。

表5.1 Ti(4 mol%)固溶LiNbO₃薄膜の屈折率

sample	substrate	refractive index	thickness (nm)
LNT350 ¹⁾	sapphire (001)	2.231	121
LNT500 ²⁾	sapphire (001)	2.241	70
LNT350 ³⁾	Z-cut LiNbO ₃	2.092	182
LNT500 ⁴⁾	Z-cut LiNbO ₃	2.128	174
LNT600 ⁵⁾	Z-cut LiNbO ₃	2.438	130

- ¹⁾ 4mol%Ti-doped LiNbO₃ film heat-treated at 350°C on sapphire (001) substrate.
²⁾ 4mol%Ti-doped LiNbO₃ film heat-treated at 500°C on sapphire (001) substrate.
³⁾ 4mol%Ti-doped LiNbO₃ film heat-treated at 350°C on Z-cut LiNbO₃ substrate.
⁴⁾ 4mol%Ti-doped LiNbO₃ film heat-treated at 500°C on Z-cut LiNbO₃ substrate.
⁵⁾ 4mol%Ti-doped LiNbO₃ film heat-treated at 600°C on Z-cut LiNbO₃ substrate.

5. 4 考察

5. 4. 1 薄膜の結晶構造、形態について

Tiを添加しないLiNbO₃薄膜のXRD図では、325 °Cで(006)面への強い結晶配向性を示したのに対して、Tiを4 mol%固溶させたLiNbO₃薄膜では非晶質であり、結晶化させるためには、より高い加熱処理温度を要することがわかった。このことは、粉体の熱分析結果からも予想できることである。Tiを4 mol%固溶させたLiNbO₃粉体のDTAで見られた発熱ピークは、第3章で述べた、Tiを添加しない場合に観察された

発熱ピーク、288 °C、320 °C、400 °Cに比べていずれも高温側にシフトした。296 °Cの発熱ピークは混入している有機物の燃焼によるものと考えられ、333 °Cの発熱ピークが結晶化によるものと考えられるので、結晶化温度は13 °C高くなっている。

第3章と第4章において述べたように、 LiNbO_3 単結晶は、c軸の周りに60°回転した双晶を形成しやすい。薄膜と基板間の格子定数の違いによるミスマッチがサファイア基板を用いた場合に比べ小さい LiNbO_3 基板を用いることにより、双晶構造のない結晶薄膜を作製しようと試みたが、極図形測定より、 LiNbO_3 基板上に作製されたTi固溶 LiNbO_3 薄膜も双晶構造を持つ結果が得られた。

サファイア(001)基板上に作製された薄膜表面の荒れについては、サファイア($a = b = 4.758$, $c = 12.991$)と LiNbO_3 ($a = b = 5.1494$, $c = 13.8620$)の格子定数の違いによる薄膜と基板の間のミスマッチによるものと考えられる。Ti固溶 LiNbO_3 薄膜の格子定数は LiNbO_3 の格子定数とほとんど変わらないので、ミスマッチが無いのに対して、サファイア基板との間ではサファイアの格子定数がTi固溶 LiNbO_3 薄膜の格子定数に比べて小さく、ミスマッチが大きい。それにより、Ti固溶 LiNbO_3 薄膜がサファイア基板上で結晶化する過程において、基板から収縮力を受けて表面が荒れるのではないかと考えている。

5. 4. 2 光学的特性について

LiNbO_3 基板上に作製したTi固溶 LiNbO_3 薄膜の屈折率がサファイア基板の薄膜の屈折率に比べて低い値が得られた理由としては、 LiNbO_3 基板に比べてサファイア基板との格子定数によるミスマッチが大きいため、サファイア基板上で結晶化する過程においては、基板から収縮力を受けて薄膜の密度が高くなることによると考えられる。

エリプソメーター測定によるZカット LiNbO_3 単結晶基板の屈折率は2.307であるので、600 °Cの加熱処理により作製したTi(4 mol%)固溶 LiNbO_3 薄膜は、それより少し高い屈折率(2.438)を示した。従って、 LiNbO_3 単結晶基板と600 °Cの加熱処理により作製したTi(4 mol%)固溶 LiNbO_3 薄膜とを組み合わせることにより、光導波路として用いることができる。

5. 5 まとめ

リチウムとニオブの複合アルコキシドのニオブを部分的(4 mol%)にチタンに置換

した複合アルコキシドを完全に加水分解して得た沈殿についても、水に可溶性を示し、均一な前駆体溶液を調製できた。その溶液を用いて、サファイア基板上およびZカット LiNbO_3 単結晶基板上に作製したTi(4 mol%)固溶 LiNbO_3 薄膜について、結晶性、形態および光学的特性の評価を行った。 LiNbO_3 基板上に作製されたTi固溶 LiNbO_3 薄膜はサファイア基板上に作製した場合に比べ、平滑な表面で欠陥や空孔は見られなかった。600 °Cで作製したTi固溶 LiNbO_3 薄膜の屈折率は2.438で、 LiNbO_3 単結晶の屈折率より0.131高い値を示した。極図形の結果より、 LiNbO_3 基板上に作製されたTi固溶 LiNbO_3 薄膜も双晶構造を持つ結果が得られた。

参考文献

- 1) U. B. Ramabadran and H. E. Jackson, "Raman Microprobe Characterization of Photorefractive Nonlinearity in Ti:LiNbO₃ Channel Waveguides", Appl. Phys. Lett., 58[7] 672-74 (1991)
- 2) M. Bertolotti, M. Rossi, A. Ferrari, V. Crasiun, I. N. Mihailescu, I. Ursu, G. N. Mihailova, A. Dhaul and R. Chander, "Direct Laser Indiffusion on Ti into LiNbO₃ Single Crystals", J. Appl. Phys., 71[12] 5888-91 (1992)
- 3) S. L. Kwiatowski and A. R. Mikelson, "Nearly Cut-Off Modes Caused by Diffusion in Lithium Niobate", J. Appl. Phys., 76[10] 5877-85 (1994)
- 4) T. Bremer, W. Heiland, Ch. Buchal, R. Irmscher and B. Stritzker, "Recrystallization and Refractive Index Profiles of Titanium-Implanted Optical Waveguides in LiNbO₃", J. Appl. Phys., 67[3] 1183-87 (1990)
- 5) R. V. Schmidt and I. P. Kaminow, "Metal-Diffused Optical Waveguides in LiNbO₃", Appl. Phys. Lett., 25[18] 458-60 (1974)
- 6) 増田正光、光永一正、村上浩一、小山次郎、「Ti拡散 LiNbO_3 光導波路の作製技術」、レーザー研究、5[2] 9-16 (1977)
- 7) J. L. Jackel, V. Ramaswamy and S. P. Lyman, "Elimination of Out-Diffused Surface Guiding in Titanium-Diffused LiNbO₃", Appl. Phys. Lett., 38[7] 509-11 (1981)

第6章 水溶液前駆体からの $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ の合成と評価

6.1 はじめに

ニオブ酸リチウムカリウム($K_3Li_2Nb_5O_{15}$; KLN)は $LiNbO_3$ と同様、強誘電性を有し、非線形光学材料として注目されている。 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ は4mmの対称性を持つタングステンブロンズ構造であるが、400 °C付近で、強誘電性から常誘電性に相転移する。単結晶はカイロポウラス(Kyropoulos)法¹⁾やチョクラルスキー(Czochralski)法^{2,3)}により育成されている。表6.1に $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ と $LiNbO_3$ の結晶構造および強誘電特性についてまとめた³⁻⁵⁾。 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ は誘電率、電気光学定数や圧電定数において $LiNbO_3$ よりも大きい値を有し、電気光学デバイスへの応用に期待される材料の1つと言える。最近では高品質の $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 単結晶がマイクロ引き下げ法⁶⁾により合成されている。SHG効果を利用したブルーのレーザー光への変換材料として、Nbを一部Taで置換した $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ 単結晶も育成されている⁷⁾。また、 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ のエピタキシャル膜の作製についても、熔融法(EGM)⁵⁾、液相エピタキシャル法(LPE)⁵⁾やRFスパッタリング法^{5,8-11)}による報告がなされている。

これまでに述べてきた、水溶液前駆体からの薄膜作製法の応用範囲を調べるために、ニオブ酸カリウム($KNbO_3$)ならびに $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 薄膜作製のための水溶液前駆体の作製方法の検討を行った。もし、水酸化ニオブリチウム水和物の水溶性が、リチウムイオンの存在によりアルカリ性を示すことが原因であるならば、より強いアルカリ性をもたらすカリウムイオンについても、同様に水溶液前駆体が作製できると推測される。しかしながら、はじめからカリウムを導入して調製した複合アルコキシド溶液を、完全に加水分解して得られた水酸化物の沈殿は、水に部分的に溶解したが、完全に溶解させることはできなかった。

そこで、溶解性についての検討を行った結果、ニオブを1モルとした場合、それに対して0.4モル量のリチウムを含む水酸化ニオブリチウム水和物は、0.6モル量のカリウムを含む水酸化カリウム溶液に、溶解させることができることがわかった。

本章では、 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 薄膜作製のための水溶液前駆体の調製法ならびに、その水溶液前駆体から作製した薄膜の結晶構造や形態の評価について述べる。

表6.1 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ と $LiNbO_3$ の結晶構造と電気・光学的特性

	$K_3Li_2Nb_5O_{15}$	$LiNbO_3$
Crystal system	Tetragonal (4mm) Tungsten-bronze	Rhombohedral (3m) Pseudo-ilmenite
Melting point (°C)	1050 °C	1250 °C
Dielectric const.	$\epsilon_{11} = 306$ $\epsilon_{33} = 115$	$\epsilon_{11} = 43$ $\epsilon_{33} = 28$
Refractive index	$n_o = 2.277$ $n_e = 2.163$	$n_o = 2.289$ $n_e = 2.201$
Electro-optic coefficient ($\times 10^{-12}$ m/V)	$r_{33} = 79$ $r_{13} = 9$ $r_{15} = 80$	$r_{13} = 8.6$ $r_{22} = 3.4$ $r_{33} = 30.8$ $r_{52} = 28$
Piezoelectric const. ($\times 10^{-11}$ C/N)	$d_{15} = 6.8$ $d_{31} = -1.4$ $d_{33} = 5.7$	$d_{15} = 6.03 \sim 6.8$ $d_{22} = 1.9 \sim 2.1$ $d_{31} = -0.08 \sim -0.1$ $d_{33} = 0.6 \sim 1.46$

6. 2 実験方法

6. 2. 1 水溶液前駆体の作製

図6.1に水溶液前駆体の作製方法を示す。窒素気流中で1モル量のニオブエトキシド(99.9%)と0.4モル量のリチウムエトキシド(99.9%)(高純度化学研究所)を無水エタノール中に溶解し、78.5℃で20時間還流して複合アルコキシド溶液を調製する。その複合アルコキシドを、7.5モル量の脱イオン水で完全に加水分解する。常温減圧下においてエタノール溶媒を除いた後、沈殿ゲルを0.6モル量の水酸化カリウム溶液(0.1 mol/L)(99.9%以上)に溶解する。その溶液を80℃以下の加熱により0.4 mol/L程度まで濃縮した後、0.2 μmのメンブレンフィルターに通して、水溶液前駆体を調製した。

6. 2. 2 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 粉体および薄膜の作製

粉体は溶液を蒸発乾燥させることにより調製した。ゲル膜の作製は、基板をペトリ皿内において前駆体溶液に浸し、ペトリ皿を傾けて、基板上で溶液を流すことにより作製した。ゲル膜を乾燥器中で一晩乾燥し、酸素気流中で加熱処理して結晶化膜を作製した。MgO(100)基板(信光社製)上において、薄膜の結晶化および微構造を制御するため、図6.2に示した加熱処理条件、パターンAとBについて検討した。

6. 2. 3 粉体および薄膜の評価

前駆体溶液およびゲル膜の組成は、ICP発光分析法(ICP-AES)(SPS1500VR、セイコー)により分析した。結晶化はX線回折法(XRD)(40 kV, 120 mA)(Rotaflex、理学電機)で、また結晶相については、顕微ラマン分光法(488 nm)(NR1100、日本分光)により解析した。回折ピークの帰属はJCPDSカードを用い、 $LiNbO_3$ は20-631、 $KNbO_3$ は32-822、 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ は34-122を参考にして行った。薄膜の微構造は走査型電子顕微鏡で観察を行った(JSM-6300F、日本電子)。

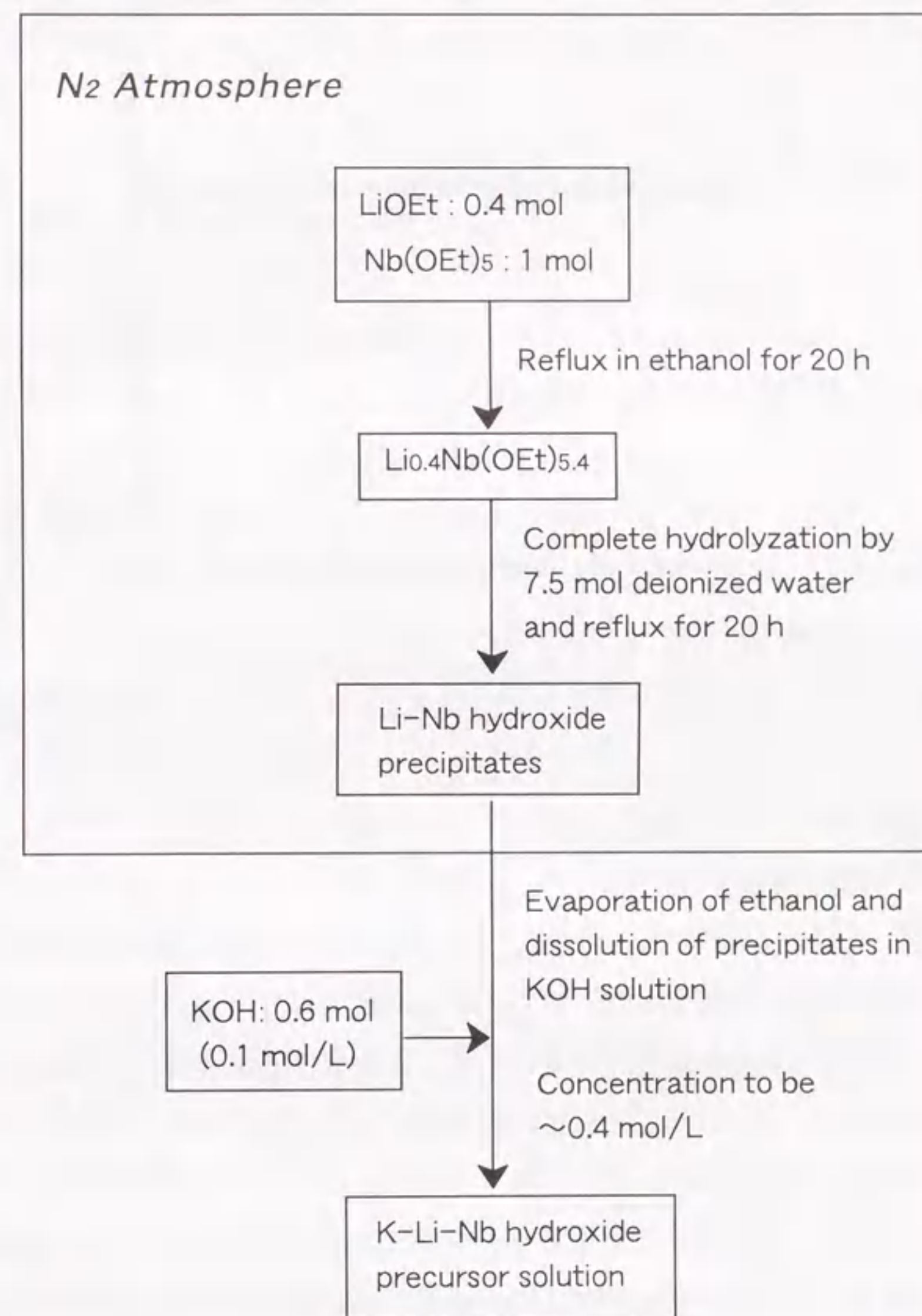


図6.1 水溶液前駆体の作製方法。

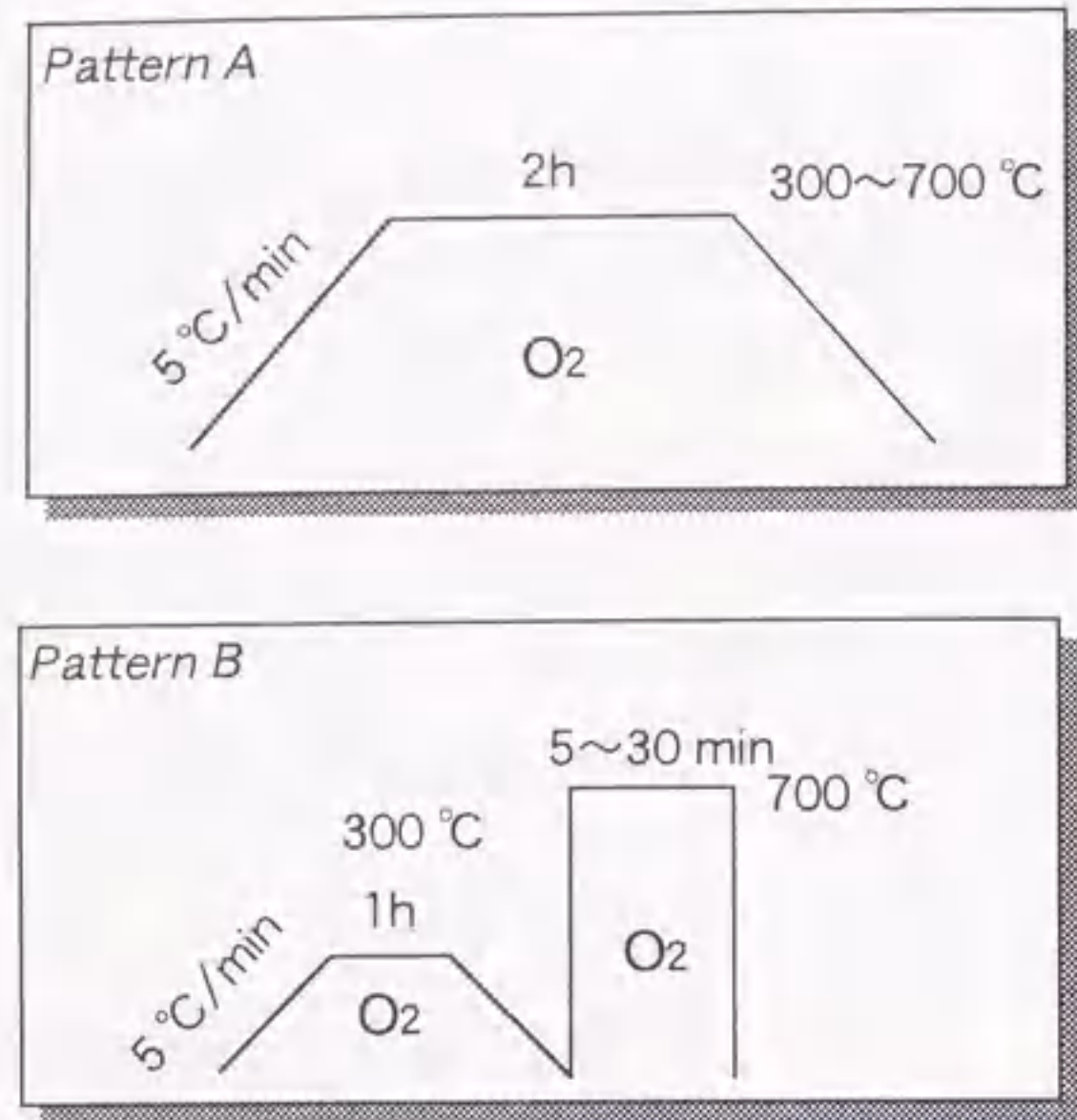


図6.2 KLN薄膜作製の加熱処理条件。

6.3 結果

6.3.1 水溶液前駆体の調製

はじめに、 KNbO_3 ならびに $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜作製のための水溶液前駆体が、 LiNbO_3 薄膜の水溶液前駆体と同様な方法、すなわち、複合アルコキシドを完全に加水分解することにより得られる水酸化ニオブカリウム水和物または水酸化ニオブリチウムカリウム水和物を、水に溶解して作製できるかどうかを調べた。その結果、水酸化ニオブカリウム水和物および水酸化ニオブリチウムカリウム水和物の水への溶解性は、ほとんどないことがわかった。その一方で、水酸化ニオブカリウム水和物が、過剰量の水酸化カリウムで溶解できることを見出したが、ニオブとカリウムの組成が1:1の水溶液を、収率よく調製することはできなかった。そこで、ニオブ酸リチウムカリウム薄膜作製のための水溶液前駆体の作製方法として、カリウムをはじめから導入して複合アルコキシドを調製し、加水分解するのではなく、まず、水酸化ニオブリチウム水和物を調製し、その沈殿を水酸化カリウム溶液で溶解することを試みたところ、収率よく水溶液前駆体を調製することができた(図6.1)。水溶液前駆

体の組成分析をICP発光分析法により行った結果、 $\text{K}:\text{Li}:\text{Nb}=0.6:0.4:1$ と組成ずれのない溶液が作製できた。さらに、水酸化ニオブナトリウム水和物の水溶性についても調べた。水酸化ニオブナトリウム水和物はニオブとナトリウムの組成が1:1で完全に水に溶解した。しかしながら、0.3 mol/Lへの濃縮により、溶液中に濁りが生じた。

6.3.2 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 粉体の合成と評価

(1) XRDによる結晶性の評価

図6.3にゲル粉体の結晶化挙動を調べるために、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、それぞれ 300°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C において2時間加熱処理して作製した粉体のXRD図を示す。その結果、 300°C で加熱処理した粉体は非晶質であった(図6.3 a))。 500°C で加熱処理した粉体のXRD図には、いくつかの LiNbO_3 、 KNbO_3 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ に帰属される回折線が見え始めている(図6.3 b))。 700°C で加熱処理した粉体のXRD図では、それぞれ、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 KNbO_3 、 LiNbO_3 に帰属される回折線が観察され、それらの多結晶粉体の混合物が生成したことを示している(図6.3 d))。

(2) ラマン分光法による評価

図6.4に水酸化ニオブリチウムカリウムゲルを、温度を変えて加熱処理して作製した粉体のラマンスペクトルを示す。粉体のラマンスペクトルは、加熱処理温度の上昇とともに変化した。粉体の結晶相は、PerryとTornberg¹²⁾により報告されている KNbO_3 の4つの結晶相(菱面体、斜方、正方、立方)のラマンスペクトルのパターンと比較して調べた。未処理のゲル粉体のラマンスペクトルには、特徴となる NbO_6 八面体構造に帰属されるラマンバンドは見られなかった(図6.4 a))。一方、 500°C で加熱処理した粉体のスペクトルは複雑なパターンを示したが、歪んだ NbO_6 八面体構造の示すラマンバンドが観察された(図6.4 b))。878 cm^{-1} に見られるラマンバンドは $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ における歪んだ NbO_6 八面体構造によるものと考えられる¹³⁾。600 $^\circ\text{C}$ で加熱処理した粉体のラマンスペクトルには、536 cm^{-1} に肩が見られ、このスペクトルパターンは KNbO_3 の斜方晶のパターンに似ている。しかしながら、依然と878 cm^{-1} に歪んだ NbO_6 八面体構造によるバンドが見られる(図6.4 c))。700 $^\circ\text{C}$ で加熱処理した粉体のスペクトルにおいても、540 cm^{-1} に肩を持つバンドが見られるので、斜方晶と考えられるが、歪んだ NbO_6 八面体構造によるバンドは見られなかった(図6.4 d))。

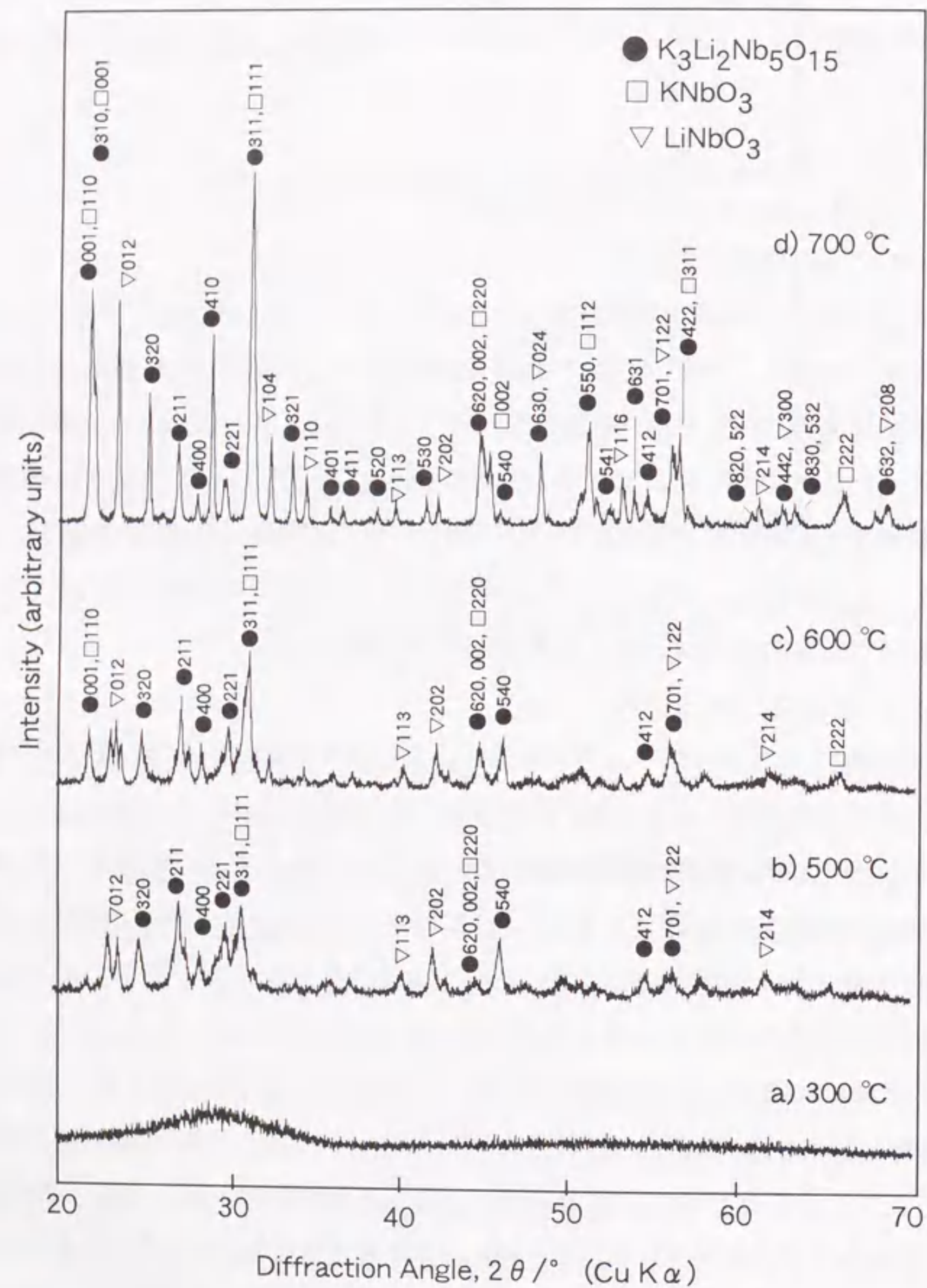


図6.3 水酸化ニオブリチウムカリウムゲル粉体の加熱処理によるXRD図の変化、a) 300 °C、b) 500 °C、c) 600 °C、d) 700 °C。

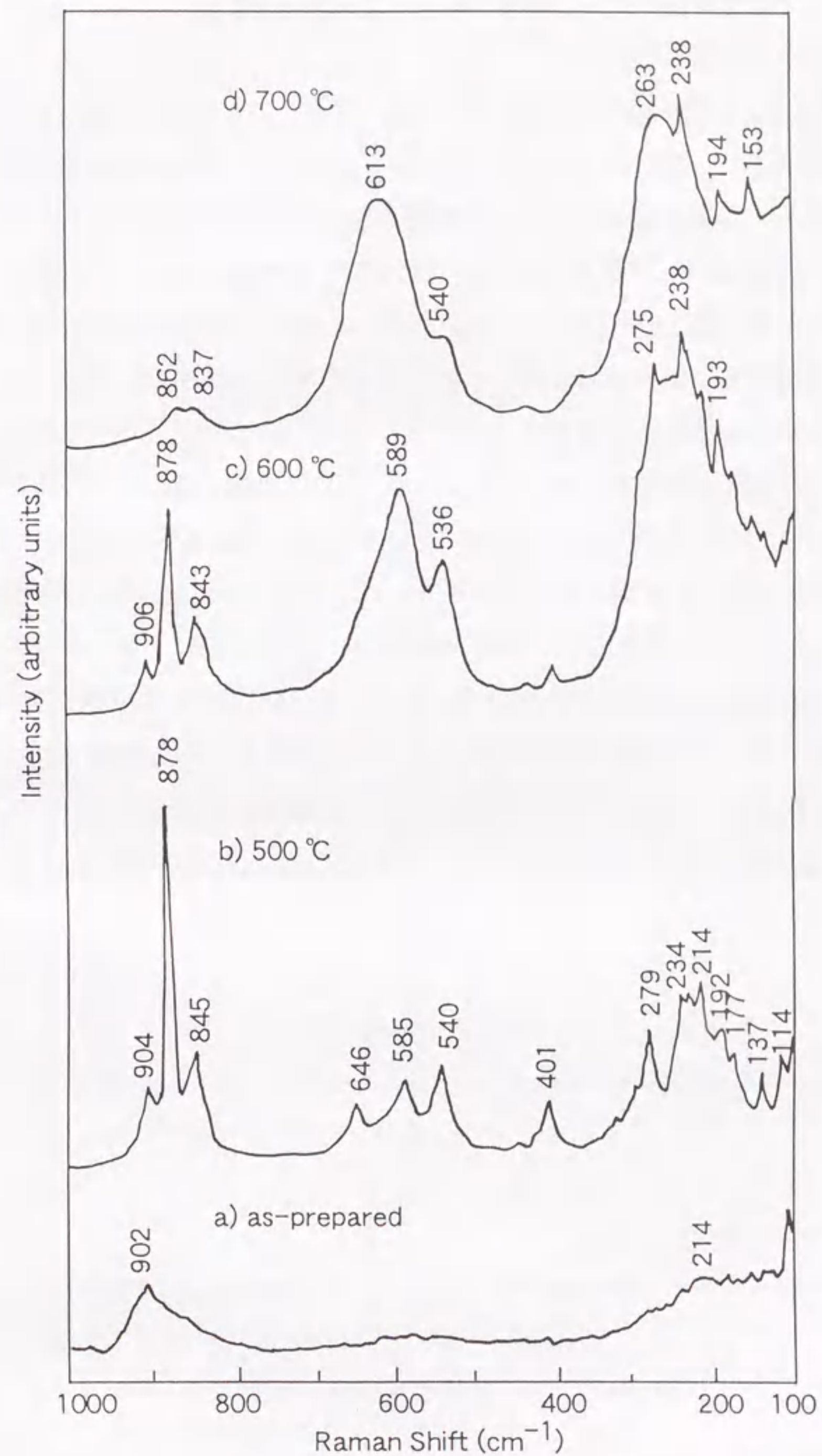


図6.4 水酸化ニオブリチウムカリウムゲル粉体の加熱処理によるラマンスペクトルの変化、a) as-prepared、b) 500 °C、c) 600 °C、d) 700 °C。

6. 3. 3 加熱処理条件による薄膜の結晶性および形態の変化

(1) XRDによる結晶性の評価

図6.5にMgO(100)基板に作製したゲル膜を、パターンAにより5°C/minで昇温し、それぞれ300°C、500°C、600°C、700°Cにおいて、2時間加熱処理を行って作製した薄膜のXRD図を示す。300°Cで加熱処理した薄膜は非晶質である(図6.5 a))。500°Cで加熱処理した薄膜において、(310)面と(540)面に帰属される弱い回折線が観察され始め(図6.5 b))、700°Cで加熱処理した薄膜では(540)面の強い回折線が観察される(図6.5 d))。しかしながら、(310)面の回折線も同時に観察され、(540)面への配向性はあまり良くなかった。

薄膜の結晶配向性を高めるため、パターンBによる急加熱・急冷を行った。ゲル膜はあらかじめ300°Cで仮焼した。図6.6に700°Cでの加熱処理において、時間を変えて作製した $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 薄膜のXRD図を示す。700°Cで5分加熱処理して作製した薄膜では、(310)面と(540)面の弱い回折線が見られた(図6.6 a))。10分の加熱処理により、(540)面の回折線がより強くなり(図6.6 b))、さらに、30分の加熱処理で作製した薄膜において、(540)面への優先配向が見られた(図6.6 c))。このように、パターンBによる急加熱・急冷で、700°Cで30分間加熱処理することにより、(540)面への結晶配向性を高めることができた。

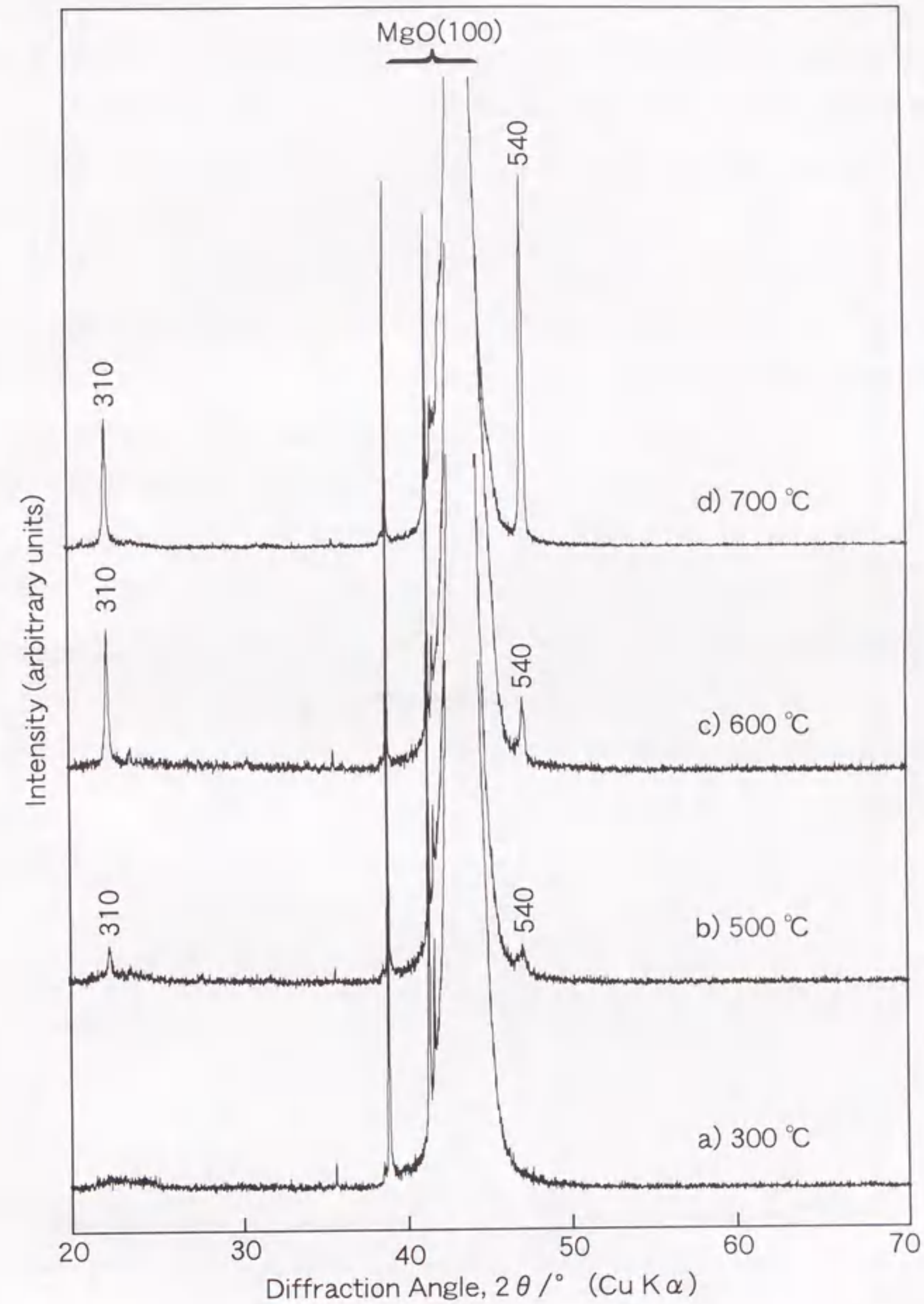


図6.5 パターンAで加熱処理して作製したKLN薄膜のXRD図、
a) 300°C、b) 500°C、c) 600°C、d) 700°C。

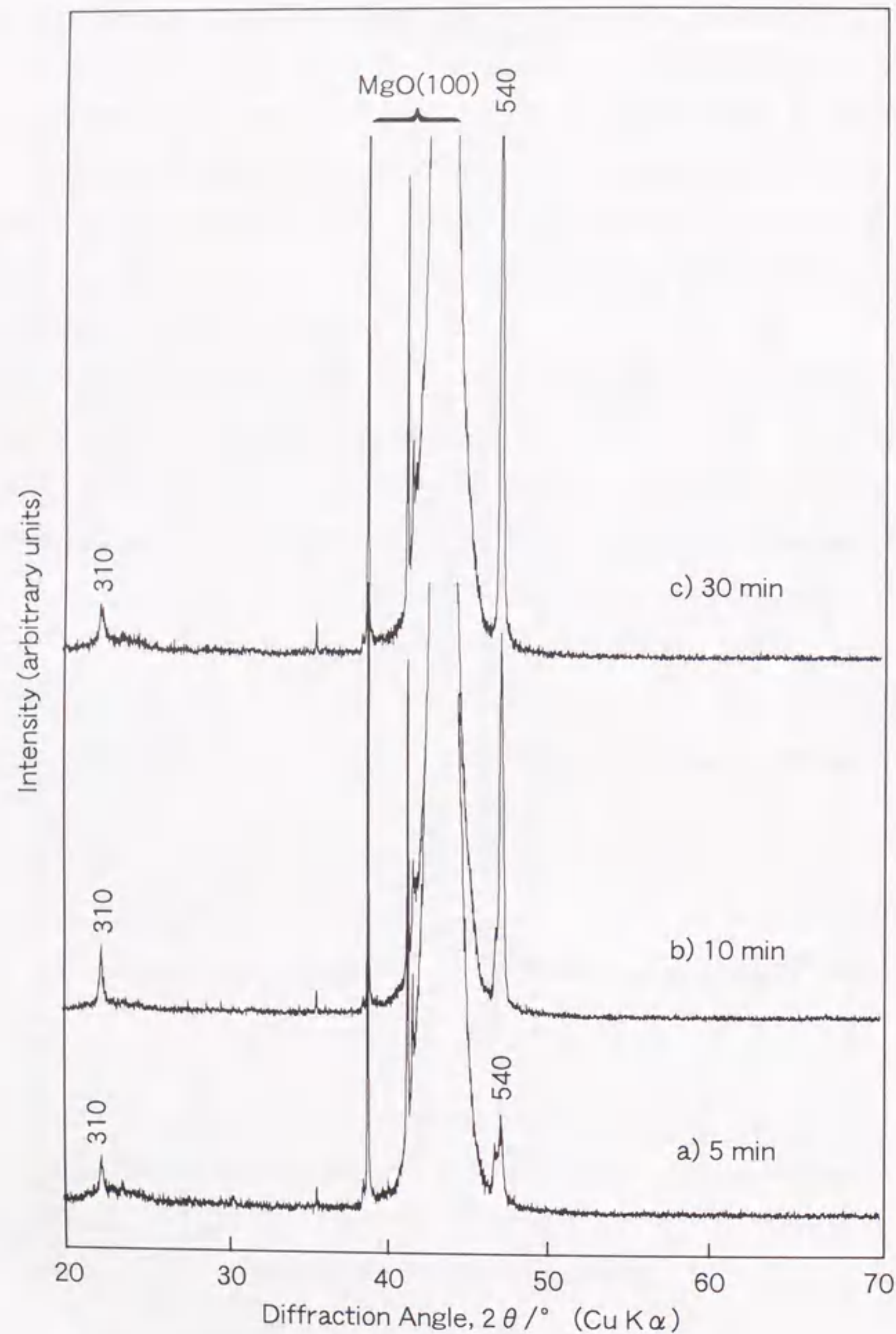


図6.6 パターンBにより700°Cで加熱処理して作製したKLN薄膜のXRD図、a) 5min、b) 10min、c) 30min。

(2) SEMによる形態観察

図6.7にパターンAで加熱処理して作製した薄膜の表面のSEM写真を示す。加熱処理温度の上昇とともに、薄膜の微構造が変化していることがわかる。500°Cで加熱処理した薄膜では粒成長は全く見られないが(図6.7 a)、600°Cで加熱処理した薄膜では、小さな粒成長が始まっていることがわかる(図6.7 b)。700°Cで加熱処理した薄膜では粒成長が促進され、大きな粒とともに粒を核にして成長したと思われる柱状の形態が観察できる(図6.7 c)。

図6.8にパターンBで加熱処理して作製した薄膜の表面のSEM写真を示す。700°Cで5分加熱処理した薄膜の表面は、平滑である様子が見られる(図6.8 a)。10分の加熱処理により、粒成長が起き始めている(図6.8 b)。その粒は30分の加熱処理により、100~200 nm程度まで成長していることがわかる(図6.8 c)。

(3) ラマン分光法による評価

図6.9に前駆体として水溶液を用いて作製した LiNbO_3 (LN)、 KNbO_3 (KN)、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜のラマンスペクトルを示す。加熱処理温度はそれぞれ、 LiNbO_3 については500°C、 KNbO_3 は675°C、そして、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ については700°Cである。粉末のラマンスペクトルの場合と同様、 KNbO_3 の4つの結晶相(菱面体、斜方、正方、立方)¹²⁾のスペクトルパターンと比較してみると、 LiNbO_3 薄膜のスペクトルは菱面体構造の示すスペクトルに似ていた(図6.9 a)。 KNbO_3 薄膜のスペクトルは斜方晶の示すスペクトルパターンと一致し(図6.9 b)、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜のスペクトルは正方晶のパターンを示した(図6.9 c)。

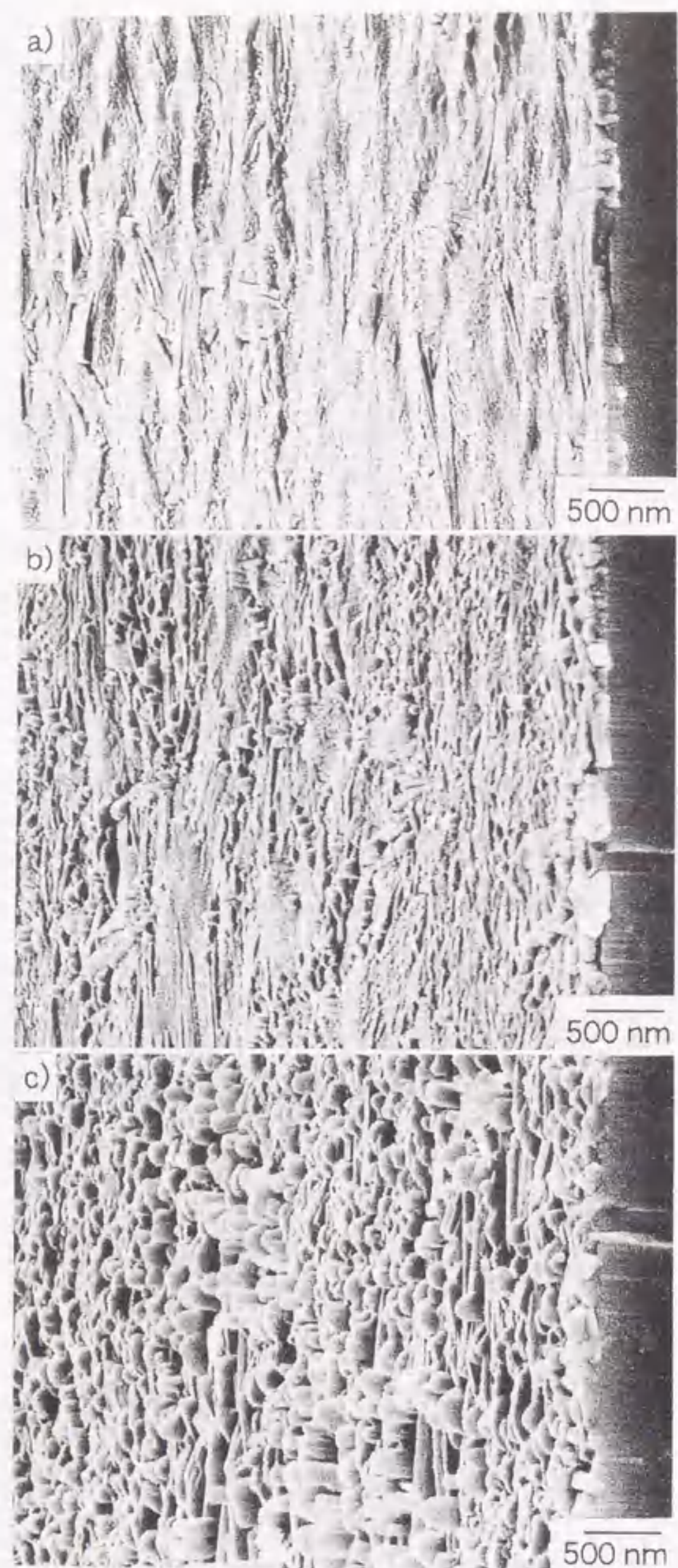


図6.7 パターンAで加熱処理して作製したKLN薄膜のSEM写真、a) 500 °C、b) 600 °C、c) 700 °C。

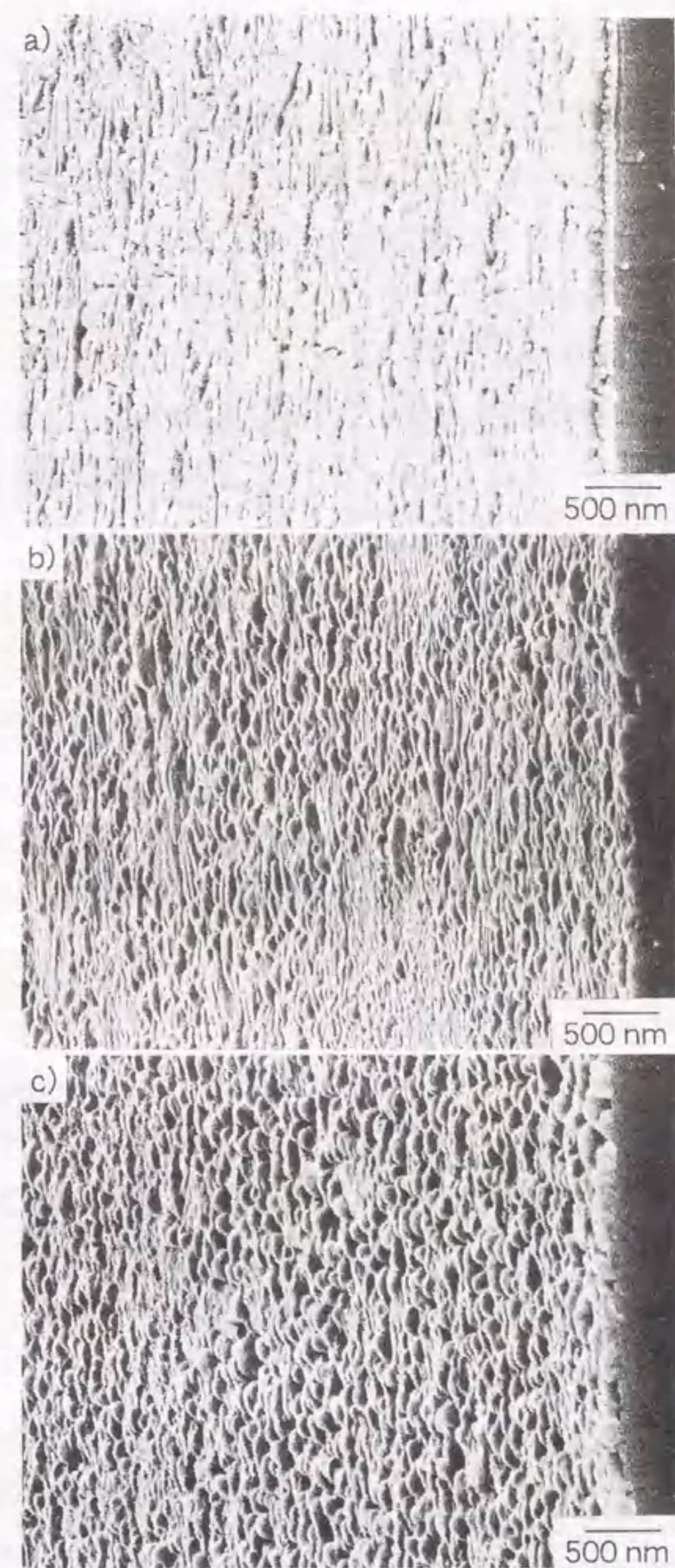


図6.8 パターンBにより700 °Cで加熱処理して作製したKLN薄膜のSEM写真、a) 5 min、b) 10 min、c) 30 min。

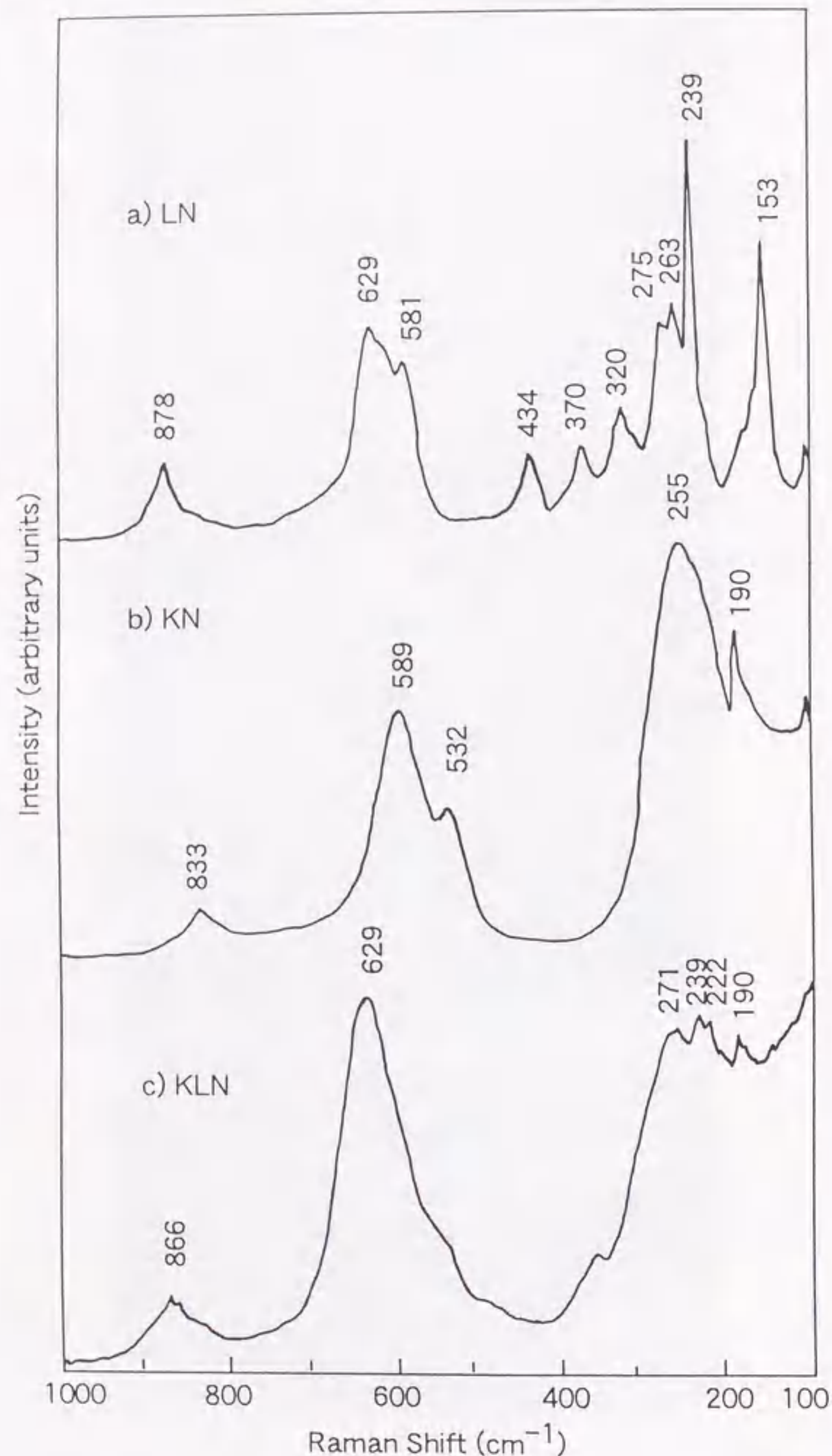


図6.9 前駆体水溶液から作製した薄膜のラマンスペクトル、a) LN、b) KN、c) KLN。

6. 4 考察

6. 4. 1 水溶液前駆体の調製について

水溶液前駆体を調製する上で、水酸化ニオブリチウム水和物と水酸化ニオブカリウム水和物の水溶性に顕著な違いが見られた。これについては、今のところ明確な理由はわからないが、リチウムイオン(0.06 nm)とカリウムイオン(0.133 nm)のイオン半径の違いが影響しているのかもしれない。リチウムイオンはニオブイオン(0.07 nm)と同等の大きさであるので、 NbO_6 八面体ネットワークのすきまに入り込み、ニオブのオキソ酸イオンと錯イオンを形成し、安定に水溶液中に存在することができるが、カリウムイオンは酸化物イオン(0.14 nm)と同等の大きさを持つために、 NbO_6 八面体ネットワークのすきまに入り込むことができず、ニオブのオキソ酸イオンを安定化させることができないと考えられる。さらに、水酸化ニオブナトリウム水和物の水溶性において、水酸化ニオブナトリウム水和物はニオブとナトリウムの組成が1:1で完全に水に溶解したが、0.3 mol/Lへの濃縮により、溶液中に濁りが生じた。この結果より、ナトリウムイオンのイオン半径(0.095 nm)は NbO_6 八面体ネットワークのすきまに対してリチウムイオンとカリウムイオンの中間の大きさであるので、水酸化ニオブナトリウム水溶液の安定性も中間を示したのではないかと考えられる。

6. 4. 2 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 粉体の結晶構造について

粉体の結晶化は500 °Cより始まるが、その時点で LiNbO_3 、 KNbO_3 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ のそれぞれの回折線が見られる。このことから、核生成の段階で局部的に組成ずれが起きて相分離が起きていると考えられる。一方、ラマンスペクトルの結果より、500 °Cでは600 cm^{-1} 付近に見られる特徴的な NbO_6 八面体構造によるラマンバンドは見られず、歪んだ NbO_6 八面体構造による鋭いバンドが878 cm^{-1} に見られることより、この温度が結晶化の初期の段階を示している。600 °Cでの加熱処理により、600 cm^{-1} 付近の NbO_6 八面体構造による特徴的なラマンバンドが現われるが、依然と、歪んだ NbO_6 八面体構造によるバンドも878 cm^{-1} に見られ、まだ、結晶化が完全でないことがわかる。700 °Cでの加熱処理により、878 cm^{-1} の歪んだ NbO_6 八面体構造によるバンドが消失し、完全な斜方晶の構造をとっていることがわかる。このことから、結晶化に必要な加熱処理温度を700 °Cと決定した。

6. 4. 3 加熱処理条件による薄膜の結晶性および形態の変化について

パターンBによる加熱処理は、パターンAの場合に比べて、結晶化が進むのに伴い粒成長が均一に起きている。このことは、急加熱・急冷が(540)面への配向結晶化および均一な粒成長に有効であることを示している。粉体の結晶化においては、不均一な LiNbO_3 、 KNbO_3 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の多結晶体の混合物が生成したのに対して、ゲル膜では単相に結晶化した。これは加熱処理条件を制御したことや基板として MgO 単結晶を用いたことが、均一な $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜の単相への結晶化に有効に働いたと考えられる。

700℃で加熱処理した粉体のラマンスペクトルにおいて、 540 cm^{-1} に見られた肩バンドは(図6.4 d)、700℃で加熱処理して作製した薄膜のラマンスペクトルには見られなかった(図6.9 c)。これらの結果より、700℃は斜方晶から正方晶への相転移する臨界温度と考えられる。薄膜は粉体に比べて結晶化しやすいので、700℃の加熱処理により、正方晶の $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜が合成できたと思われる。

6. 5 まとめ

$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜作製のための均一な水溶液前駆体は、アルコキシド由来の水酸化ニオブリチウム沈殿を水酸化カリウム水溶液に溶解させることによって調製できた。 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜の結晶化および微構造の制御は加熱処理条件を調整することにより制御可能であることを見出した。加熱処理の昇温時における急加熱および降温時における急冷は、薄膜の結晶配向性や粒成長の制御に効果的であった。700℃での加熱処理により $\text{MgO}(100)$ 基板上で優先配向した正方晶 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜を合成することができた。

参考文献

- 1) T. Fukuda, H. Hirano and S. Koide, "Growth and Properties of Ferroelectric $\text{K}_3\text{Li}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_5\text{O}_{15}$ ", J. Cryst. Growth, 6, 293-96 (1970)
- 2) W. A. Bonner, W. H. Grodkiewicz and L. G. Van Uitert, "The growth of $\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{NbO}_3$ Crystals for Electro-Optic and Non-Linear Applications", J. Cryst. Growth, 1, 318-9 (1967)
- 3) R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory and J. R. Oliver and L. E. Cross, "Growth and Properties of Tungsten Bronze $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Single Crystals", Mat. Res. Bull., 24[8]

1025-30 (1989)

- 4) M. Adachi and A. Kawabata, "Elastic and Piezoelectric Properties of Potassium Lithium Niobate (KLN) Crystals", Jpn. J. Appl. Phys., 17[11] 1969-73 (1978)
- 5) M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Epitaxial Growth of Potassium Lithium Niobate Single-Crystal Films for Optical-Waveguides", Ferroelectrics, 27[1-4] 89-92 (1980)
- 6) D.-H. Yoon, M. Hashimoto and T. Fukuda, "Growth and Characterization of $\text{K}_{3-2x}\text{Li}_{5+2x}\text{Nb}_{15+2x}$ Micro Single Crystals Formed by the μ -Pulling Down Method for Blue SHG Applications", Jpn. J. Appl. Phys., 33, Pt. 1, No.6A, 3510-13 (1994)
- 7) Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, M. Sato, H. Kitayama, Y. Urata, T. Tamiuchi and T. Fukuda, "Growth and Characterization of $\text{K}_3\text{Li}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_5\text{O}_{15}$ Crystals for Blue Second-Harmonic-Generation Applications", Appl. Phys. Lett., 68[6] 744-46 (1996)
- 8) M. Adachi, A. Kawabata and F. Takeda, "Preparation of Tungsten-Bronze Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., 30, Pt. 1, No.9B, 2208-11 (1991)
- 9) M. Adachi, M. Hori, T. Shiosaki and A. Kawabata, " $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Optical Waveguides Fabricated on Sapphire by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., 18[8] 1637-8 (1979)
- 10) M. Adachi, M. Hori, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Epitaxial Growth of Potassium Lithium Niobate Single-Crystal Films on Potassium Bismuth Niobate Single Crystals by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., 17[11] 2053-4 (1978)
- 11) T. Shiosaki, M. Adachi and A. Kawabata, "Sputtering and Chemical Vapor Deposition of Piezoelectric ZnO, AlNi, and $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Films for Optical Waveguides and Surface Acoustic Wave Devices", Thin Solid Films, 96[2] 129-40 (1982)
- 12) C. H. Perry and N. E. Tornberg, "The Raman Spectra of PbTiO_3 and Solid Solutions of NaTaO_3 - KTaO_3 and KTaO_3 - KNbO_3 ", Proc. of the Int. Conf. on Light Scattering Spectra of Solids, New York, Sept., 3-6, 467-76 (1968)
- 13) J.-M. Jehng and I. E. Wachs, "Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides", Chem. Mater., 3[1] 100-7 (1991)

第1章の序論では、 LiNbO_3 単結晶の構造・組成についての基礎的研究をはじめとし、 LiNbO_3 単結晶の持つ電気・光学的特性やその応用分野について、表面弾性波素子や光導波路などを応用例として述べた。さらに、化学的な低温合成法であり、機能性材料の合成プロセスとして注目されている、ゾルーゲル法を用いた薄膜作製法や最近の LiNbO_3 薄膜の研究動向を踏まえて、本研究を遂行するに至った背景、目的、意義について述べた。

第2章では、ゾルーゲル法を用いて作製した非晶質 LiNbO_3 粉体における、 NbO_6 八面体骨格構造や、 Li^+ イオンの配位状態および電気的特性について述べた。金属アルコキッドを完全に加水分解して得られたゲル粉体を、 200°C で加熱処理して合成した非晶質 LiNbO_3 粉体について、XRDとラマン分光法による構造解析をしたところ、非晶質 LiNbO_3 粉体は、まだ結晶化には至らない中間状態においても、既に NbO_6 の八面体構造をとっていることがわかった。非晶質 LiNbO_3 粉体の ^7Li MAS NMRスペクトル結果では、イオン伝導性に寄与するであろうと考えられる、無秩序に存在する Li^+ イオンに帰属できる吸収線が観察された。非晶質 LiNbO_3 圧粉体は、 200°C 以下の温度領域において $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{S/cm}$ の電気伝導性を示し、その緩和時間の長さより、イオン伝導によるものが主であることがわかった。

第3章では、水溶液前駆体を用いた LiNbO_3 薄膜の作製ならびに評価について述べた。リチウムとニオブの複合アルコキッドを完全に加水分解することにより得られた水酸化ニオブリチウム水和物の水溶液を前駆体として用いることにより、化学量論組成で、均一な優先配向した LiNbO_3 結晶膜を、 350°C という低温における加熱処理により合成できた。極図形による解析より、優先配向した LiNbO_3 薄膜はc軸の回りに 60° 回転した双晶を形成しやすいことがわかった。XPSによる表面分析により、 LiNbO_3 薄膜の表面層における残留水酸基の量を調べたところ、 200°C での加熱処理では、50%の水酸基が非晶質の薄膜表面層において残留していたのに対し、 350°C や 500°C での加熱処理では、約98%の水酸基が重合していることがわかった。SEMによる薄膜表面の観察結果より、薄膜作製に適した加熱処理温度は、 $350\sim 500^\circ\text{C}$ であることがわかった。薄膜光導波路において、He-Neレーザー光(632.8nm)を用いたプリズム結合法により、導波光の確認ができた。

第4章では、中和前駆体溶液から作製した LiNbO_3 薄膜の評価、さらには、中和前

駆体溶液を用いたコーティング法とフォトリソグラフィーによる微細加工技術を組み合わせることにより、 LiNbO_3 薄膜をミクロンオーダーにパターン化する方法について述べた。パターン形成のマスク金属として、アルミニウムを用いるためには、アルカリ性を示す前駆体溶液とアルミニウムとの反応を防ぐために、前駆体溶液を中和する必要が生じた。そこで、中和剤の検討を行ったところ、酢酸が最も適していることがわかった。そのような中和前駆体溶液から作製されたゲル薄膜は、非晶質であったが、結晶化において見られる NbO_6 八面体構造と同様な骨格は形成されていることがわかった。また、アセテート基が水酸基と置換することにより、橋かけ構造をとっていることが示唆された。 $\text{pH}6.4$ の中和前駆体溶液より作製されたゲル薄膜は、透明で化学量論組成を示した。この中和前駆体溶液から作製したゲル薄膜を、サファイア基板上において 500°C で加熱処理することにより、緻密で平滑なc軸方向に優先配向性を持つ LiNbO_3 薄膜を作製することができた。酸素アニーリング後の LiNbO_3 薄膜について光学的特性を調べたところ、薄膜導波路の光伝搬損失(632.8nm)は、 TE_0 モードで 2dB/cm 、 TM_0 モードで 4dB/cm であった。さらに、フォトリソグラフィーを組み合わせることにより、ミクロンオーダーにパターン化した LiNbO_3 薄膜をサファイア基板上にフォトマスク通りに作製することができた。

第5章では、Ti固溶 LiNbO_3 薄膜を作製するための、水溶液前駆体の合成法ならびに、その作製薄膜の評価について述べた。リチウムとニオブの複合アルコキッドのニオブを部分的にチタンに置換した場合についても、均一な水溶液前駆体を調製することができた。その溶液を用いて、サファイア基板上およびZ-カット LiNbO_3 単結晶基板上に作製したTi固溶 LiNbO_3 薄膜について、結晶化、形態および光学的特性の評価を行った。 LiNbO_3 基板上に作製された薄膜は、サファイア基板上に作製した場合に比べて、平滑な表面を示した。 600°C で作製したTi固溶 LiNbO_3 薄膜の屈折率は 2.438 で、 LiNbO_3 単結晶の屈折率より 0.131 高い値を示し、光導波路としての利用が可能であることがわかった。

第6章では、水溶液前駆体からの $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の合成と評価について述べた。 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜作製のための均一な水溶液前駆体は、アルコキッド由来の水酸化ニオブリチウム沈殿を、水酸化カリウム水溶液に溶解させることによって調製できた。 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜の結晶化および微構造の制御は、加熱処理条件の調整により制御可能であることを見出した。加熱処理の昇温時における急加熱および降温時における急冷は、薄膜の結晶配向性や粒成長の制御に効果的であった。 700°C での加

熱処理により、MgO(100)基板上で、優先配向した正方晶 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 薄膜を合成することができた。

本研究においては、光学デバイスへの応用が期待されている $LiNbO_3$ に注目して、優れた特性を有する薄膜化を目的とした材料開発という視点から研究を行い、水溶液前駆体を用いた、より簡易で経済的な薄膜合成法を開発した。また、本法により作製した薄膜の基本的な光学的特性について知見を得ることができた。今後、さらに、光集積回路など光デバイスの集積化、コンパクト化といった面から、実用化を念頭におき、光変調器や光スイッチなどへの応用につなげていけるよう研究を進めていきたい。

本論文に関する論文リスト

- (1) S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Isobe and S. Ono, "Study of Crystallization of $LiNbO_3$ Films from Metal Alkoxides", J. Mater. Sci., 28[15] 4188-92 (1993).
- (2) S. Ono, T. Takeo and S. Hirano, "Processing of Highly Oriented $LiNbO_3$ Films for Waveguides from Aqueous Solution", J. Am. Ceram. Soc., 79[5] 1343-50 (1996).
- (3) S. Ono, H. Mochizuki and S. Hirano, "Preparation and Characterization of Amorphous $LiNbO_3$ Powders from Completely Hydrolyzed Metal Alkoxides", J. Ceram. Soc. Japan, 104[7] 599-603 (1996).
- (4) K. Kikuta, Y. Isobe, T. Yogo, S. Ono and S. Hirano, "Orientation Control and Laser-Beam-Assisted Crystallization of Sol-Gel-Derived, Titanium-Doped $LiNbO_3$ Thin Films", J. Am. Ceram. Soc., 79[9] 2289-92 (1996).
- (5) S. Ono and S. Hirano, "Patterning of Lithium Niobate Thin Films Derived from Aqueous Solution", J. Am. Ceram. Soc., 80[10] 2533-40 (1997).
- (6) S. Ono and S. Hirano, "Synthesis of Highly Oriented Lithium Niobate Thin Film from Neutralized Aqueous Precursor Solution", J. Am. Ceram. Soc., 80[11] 2869-75 (1997).
- (7) S. Ono, O. Böse, W. Unger, Y. Takeichi and S. Hirano, "Characterization of Lithium Niobate Thin Films Derived from Aqueous Solution", J. Am. Ceram. Soc., 81[7] 1749-56 (1998).
- (8) S. Ono and S. Hirano, "Synthesis of Potassium Lithium Niobate Films through Aqueous Precursor Solution", J. Ceram. Soc. Japan, 106[9] 850-54(1998).

謝辞

本研究をまとめるにあって、名古屋大学大学院工学研究科教授 平野眞一先生から数々の助言、励ましを頂きながらご指導を賜りましたことに深く感謝申し上げます。

本研究をご審査下さり、ご教示とご指導を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 岩原弘育先生、同大学院教授 河本邦仁先生、同大学院助教授 余語利信先生、同大学院助教授 菊田浩一先生に厚く御礼を申し上げます。

また、平野研究室の皆様、磯部安秀氏、竹市芳邦氏からご支援を賜りましたことに厚く御礼を申し上げます。

本研究は名古屋市工業研究所で行われたものであり、本研究を遂行する機会を頂いた、名古屋市産業科学研究所副所長 今井敦夫博士、名古屋都市産業振興公社 寺田仁計氏、また、遂行に当たってご指導を賜りました名古屋市工業研究所所長 林盛彦氏、電子部 竹尾隆博士、小島雅彦博士、金属・無機材料部 西保夫博士、元無機材料課長 望月英世氏をはじめとする所員の皆様に心からお礼申し上げます。

