

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

希土類系高誘電率材料中の点欠陥の解明  
Characterization of Point Defects in  
Rare-earth High-permittivity Materials

申請者

森本 貴明

Takaaki MORIMOTO

電気・情報生命専攻 誘電体材料研究

2016年10月

本論文では、電気絶縁材料、光学材料として多くの分野で用いられている、工業的に重要な3種の希土類系高誘電率材料を対象としている。具体的には、イットリウムアルミネート( $YAlO_3$ )、ランタンアルミネート( $LaAlO_3$ )、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を試料として、それぞれの材料中に含まれる点欠陥の電子励起・緩和過程ならびに母体構造との関係などを、イオン注入、紫外・可視光照射、熱処理といった各種事前処理とフォトルミネセンス(PL)、電子スピンの共鳴(ESR)、X線回折(XRD)などの機器分析による解析を有機的に組み合わせ、系統的に解明している。以下、各章ごとに概要と評価を記す。

第1章「序論」では、本論文で取り扱った高誘電率材料の重要性を、その応用例などに基づき述べたあと、研究の目的と研究に用いた試料や測定手法の詳細について述べている。例えば、 $YAlO_3$ に関しては、レーザーやシンチレーターとしての応用例について、YSZに関しては、固体酸化物型燃料電池の電解質に用いる際の利用形態や課題について、さらに、半導体ゲート絶縁膜材料としての $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、YSZについては、これらの材料の利点や課題を、従来材料である $SiO_2$ と比較しながら論じている。また、申請者の所属研究室で今まで行われてきた、PL測定やESR測定などを用いて材料中の点欠陥の構造を解明するという研究手法の重要性や意義についても述べている。

少し詳しく引用すれば、 $YAlO_3$ ペロブスカイト結晶に不純物や原子空孔等の点欠陥を導入すると欠陥準位に応じた発光が得られ、これはレーザーやシンチレーターに用いられるとしている。また、ジルコニア( $ZrO_2$ )を安定化させる目的でイットリア( $Y_2O_3$ )が添加されているYSZでは、 $Y_2O_3$ の添加量に比例して出現する酸素空孔の存在がイオン伝導性をもたらすため、YSZは固体酸化物型燃料電池の固体電解質として用いられることを述べている。さらに、 $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、YSZは、高い電圧が印加できるパワーMOSFETのゲート絶縁膜の材料として期待されているが、点欠陥により禁制帯内部に電子局在準位が形成され、リーク電流や帯電が生じる懸念があるとしている。

申請者は、以上を背景に、これらの材料の特性や信頼性の向上のためには、点欠陥の構造・性質やその電子励起・緩和機構の解明が重要であるとし、これまで所属研究室で多くの誘電体の評価に使われ、また産業界ではシリコンやSiCウェハの欠陥の同定や定量に使われているPLに、ESR、可視・紫外光吸収などの測定を組み合わせる実験手法の意義を述べている。また、一般に、無機結晶に含まれる点欠陥の性質は、結晶構造に大きく依存するので、イオン注入により結晶構造を変化させることが有効であるとしている。

審査過程では、まず予備審査において、研究対象としての3種の誘電体と主たる研究手法であるPLの重要性に関する記述が不足しているとの指摘がなされた。これに対して、申請者は、対象とした誘電体の応用に関する記述を加筆し、さらに、PLがシリコンウェハにおける点欠陥評価手法としてJIS規格に規定されていることなどを追記している。さらに、公聴会においては、誘電体の応用例を挙げるために引用した文献が必ずしも新しくないと指摘があっ

たことを受けて、2012年以降の5つの文献を論文に追記している。

第2章「YSZに存在する酸素空孔とその電子励起・緩和機構」では、YSZに含まれる酸素空孔の電子励起・緩和過程を、PL測定やESR測定結果より論じている。すなわち、PL測定より、YSZ中の酸素空孔による2.8eVのPLは、減衰時定数nsオーダーの短寿命成分と、msオーダーの長寿命成分から構成されることを確認している。ここで、先行研究においては、前者は1つの電子を捕獲した酸素空孔(F<sup>+</sup>中心)、後者は2つの電子を捕獲した酸素空孔(F中心)に起因するとするモデルが提唱されていた。これに対して、申請者は、まず、約5.0eVの光を照射すると、F<sup>+</sup>中心に起因するESR信号が出現するが、その後、光照射を止めたときのESR信号の消滅には約10分という極めて長い時間が掛かるということを確認した。これらの実験結果をもとに、申請者は、YSZの酸素空孔は、最も安定な状態では、2つの電子を捕獲した電氣的に中性なF中心の形を取り、紫外光の照射により1つの電子を放出しF<sup>+</sup>中心となるが、約10分でF中心に戻る、という光による酸素空孔の価数変化を推定した。それを基に、F<sup>+</sup>中心が直接励起されるとnsオーダーの時定数を持つPLが出現する一方、励起されたF中心が電子を放出した後に基底状態に緩和するとき生じるPLは、msオーダーの時定数として観測されるとする、新たなモデルを提唱し、価数が異なるF<sup>+</sup>中心とF中心をともに2.8eVのPLの原因とした先行モデルの不自然さを解消した。

審査においては、申請者が新たに提唱したモデルの妥当性についての質疑が主体となった。申請者の応答が科学的に妥当と考えられることから、審査会として同モデルの妥当性を認めた。

第3章「YAlO<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、YSZの点欠陥に及ぼすイオン注入の影響」では、加速エネルギー100keVのP<sup>+</sup>、B<sup>+</sup>イオンをこれらの材料に注入して結晶性を意図的に低下させ、それがPLに与える影響を考察している。まず、誘導結合プラズマ発光・質量分析により各試料に含まれる不純物を確認した上で、観測される多くのPLの原因を、発光エネルギー、発光励起エネルギー、発光寿命、およびそれらの温度依存性などをもとに、YAlO<sub>3</sub>では、不純物としてのCr<sup>3+</sup>とEr<sup>3+</sup>、酸素空孔、自己束縛励起子(STE)、アンチサイト欠陥、LaAlO<sub>3</sub>では不純物のCr<sup>3+</sup>と酸素空孔、YSZでは酸素空孔と同定している。さらに、これらの材料の結晶性をイオン注入により低下させたときのPLの挙動を、各PLの発光機構と関係付けつつ合理的に説明している。たとえば、LaAlO<sub>3</sub>あるいはYAlO<sub>3</sub>のペロブスカイト構造の八面体型配位子場の中心で働くシュタルク効果によりCr<sup>3+</sup>のd軌道の縮退が解けることが発光の機構となっているPL、ならびに、価電子帯の裾に励起された電子の緩和により生じるYAlO<sub>3</sub>のSTEおよびアンチサイト欠陥よりのPLは、イオン注入により弱まるが、LaAlO<sub>3</sub>とYAlO<sub>3</sub>において結晶性に依存しない点欠陥として存在する酸素空孔によるPLの強度は、イオン注入で変化しないと、合理的に説明することに成功している。一方、YSZにおいてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在形態に依存して多寡が変化する酸素空孔によるPLは、イオン注入により、強度が減少するとしている。

審査においては、活発な質疑ののち申請者の提案するモデルの妥当性を認めた。また、公聴会で出されたコメントに基づきイオン注入条件の選び方について論文に加筆がなされた。

第4章「 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ の点欠陥に及ぼす熱処理の影響」では、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ に施した $400\sim 1300^\circ\text{C}$ の熱処理による結晶構造変化が点欠陥に与える影響を解明している。たとえば、 $\text{LaAlO}_3$ を酸素中で $500^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると、等価的に-3価の陽イオン空孔と正孔の対によるとされる光吸収帯が生じ、それと同時に、不純物の $\text{Fe}^{3+}$ のESR信号が減少することと、酸素中の熱処理に続き窒素中で $500^\circ\text{C}$ 以上の熱処理を行うと、逆の反応が起きることを明らかにし、これをもとに、酸化性雰囲気での熱処理により正孔・電子対が生じ、正孔が陽イオン空孔を酸化し、電子が $\text{Fe}^{3+}$ を還元する、という反応を提唱している。

審査において、2材料間で融点が高い $\text{YAlO}_3$ の方が熱安定性が高い理由について質問がなされ、 $\text{LaAlO}_3$ でのみ $500^\circ\text{C}$ 付近で結晶形の変化が報告されていることが関係している可能性が回答され、その旨論文に追記がなされている。

第5章「まとめ」では、本研究で得られた知見をまとめた上で、各材料の工業的応用に際しての適性と課題や改善策について述べている。

以上を要するに、本研究は、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、YSZの結晶構造、内包する不純物等の点欠陥、生じるPL、および、これらの相互の関係などを、系統だった実験および文献調査により明らかにしている。そこで得られた成果は、これらの材料の応用にとって重要であるばかりでなく、無機誘電体物性学にとっても新しい知見を提供している。よって、本論文は、申請者に博士(工学)の学位を授与する価値のあるものと認める。

2016年9月

審査員

主査 早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 大木 義路

署名：\_\_\_\_\_

副査 早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 宗田 孝之

署名：\_\_\_\_\_

副査 早稲田大学 教授 博士(工学)(東京大学) 牧本 俊樹

署名：\_\_\_\_\_

副査 早稲田大学 教授 工学博士(東京工業大学) 小林 正和

署名：\_\_\_\_\_