

# 機能性透明酸化物とオプトエレクトロニクス

- ERATO 細野透明電子活性プロジェクト成果 -

各 位

(株)オプトロニクス社

本 PDF ファイルは月刊オプトロニクス 2004 年 10 月号の抜粋データです。著者の依頼により提供していますが、この機会にぜひ雑誌の定期購読(有料)をご検討ください。なお本ファイルは内容の抽出および編集がプロテクトされており、複写は禁じられています。お申し込みは下記の弊社ウェブサイトから。

<http://www.optronics.co.jp/order/optronics.html>

# 機能性透明酸化物と オプトエレクトロニクス

## — ERATO 細野透明電子活性プロジェクト成果

光学的応用面では大きな利点を持つものの、電氣的に絶縁体であるため電子デバイス用機能材料としては注目されて来なかった透明酸化物。この材料の新しい光・電子・化学機能を探索し、画期的なデバイス開発につなげようという注目の研究が我が国で進められている。今月号の特集では世界を先導する、その研究の最前線を紹介する。

### 細野透明電子活性プロジェクトの狙いと成果概略

細野秀雄 116

### 透明酸化物と光エレクトロニクス

平野正浩 122

### 透明酸化物半導体とデバイスへの展開

神谷利夫, 太田裕道, 平松秀典, 上岡隼人, 野村研二 128

### 透明ナノポーラス結晶: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

林 克郎, 松石 聡, 宮川 仁, Peter V. Sushko, 神谷利夫 140

### 深紫外透明材料と紫外オプトロニクスへの展開

梶原浩一, 大登正敬, Linards Skuja 148

### 干渉フェムト秒パルスレーザーによる透明物質のナノ加工

河村賢一, 上岡隼人, 三浦泰祐 157

※本特集ご執筆者の所属は著者紹介をご参照下さい

# 細野透明電子活性プロジェクトの 狙いと成果概略

細野秀雄

## 1 ERATO プロジェクトとは

科学技術振興機構の創造科学技術推進事業 (Exploratory Research for Advanced Technology, ERATO) は、科学のいろいろな分野から推薦公募制で選ばれた研究者 (毎年4名) を総括責任者 (PL) として、PLの研究構想と指揮の下で、新しい研究領域の開拓を使命とする探索研究プロジェクトであり、PLの名前+研究主題が各プロジェクトの正式名称となっている。研究場所はPLの所属機関以外の外部に設置することが原則 (当時) で、研究期間は準備も入れて5年間。研究費は工事費、場所借料、ユーティリティ、人件費などを含め総額15億円程度である。各プロジェクトには、PLを補佐する技術参事、事務を担当する事務参事と事務員が常勤している。2年前の制度変更によって、現在は戦略的創造研究推進事業総括実施型研究 ERATOタイプと称されるようになった。「細野透明電子活性プロジェクト」は1999年10月に発足し、2004年9月に終了。研究室 (事務所、居室を含めた総面積は500m<sup>2</sup>) は神奈川県川崎市高津区の神奈川サイエンスパーク内に設置した。研究員は延べ約15名で、その内訳は博士を取得したばかりのポスドク (このうち3名は外国人) と企業からの出向者で、その平均年齢は30歳前後であった。

## 2 本プロジェクトの背景

地殻を構成する元素の量 (重量%) を表すクラーク数

のトップ5は、酸素、アルミニウム、シリコン、鉄、カルシウムで、これらはいわば“ユビキタス元素”ということができる。我々の環境はこれらの元素と酸素が化合した酸化物から構成されており、人類はこれらのありふれた物質を細工して石器、鉄器時代という文明を築いてきた。現代の高度情報化時代を支えている半導体と光ファイバも物質としては、SiとSiO<sub>2</sub>がベースとなっており、例外ではない。これらの酸化物は鉄を除くといずれも透明 (粉の状態では白色) という共通の性質がある。透明であるということは、それ自体で光学的应用には極めて大きな利点だが、電気的には典型的な絶縁体であり、電子が主役を演じるような機能材料の舞台になるとはみなされていなかった。

## 3 プロジェクトの狙いとアプローチ

本プロジェクトの主題は、大きなバンドギャップを有する酸化物をベースとする結晶とアモルファスを対象物質とし、バンド構造と点欠陥の電子状態や光反応性を明らかにしつつ、それらの制御と活用により、光学の透明性を活かした新しい光・電子および化学機能を探索するとともに、透明酸化物のもつポテンシャルを引出すための手法の開拓である。すなわち、透明酸化物という古代から使われている伝統的物質に、独自の視点で光をあて、state-of-the artな手法を適応することで、新しい機能材料としての展開を図ろうというものである。

具体的には、ITOなど透明導電性酸化物のフロンティア (導電率、広バンドギャップ、p型伝導) の拡大と、

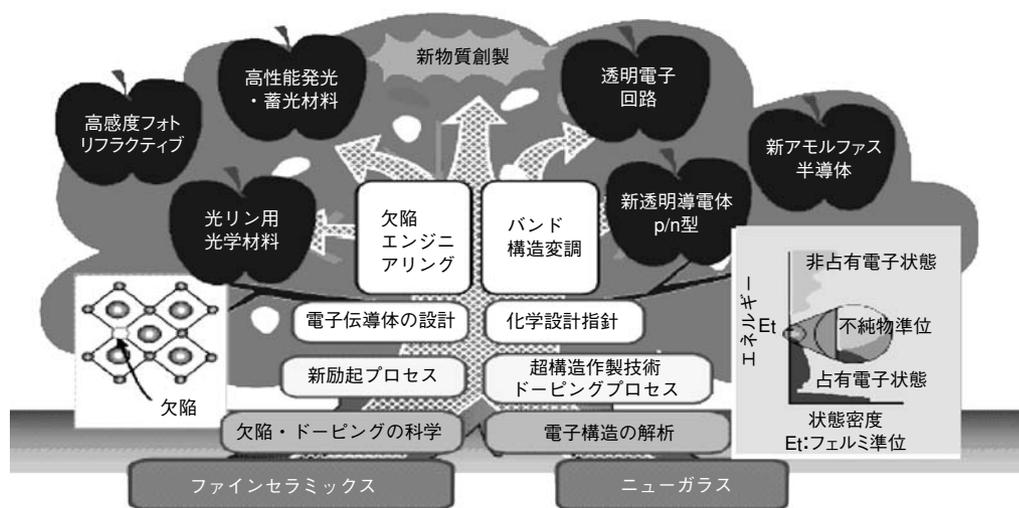


図1 透明電子活性の樹 (こんな具合に育って欲しいという図)

これらの物質を使いPN接合を形成した素子の試作を行い、透明半導体としての可能性を追求する。この中で、新しい透明p型物質の探索とその設計指針の確立、そして、透明酸化物半導体の高品位な薄膜の形成技術を模索する。また、短パルスレーザーや真空紫外レーザー光などを駆使した高密度電子励起により、新しい欠陥生成と構造変化を明らかにするとともに、これまで透明であるがゆえにレーザー加工が困難であった、透明酸化物の短パルスレーザーによる新しい微細加工法の検討をおこなう。特に、科学的にも未開拓で、これからの進展が期待される深紫外～真空紫外領域の光物性と、これらの波長領域のパルスレーザー光を駆使した新しい光誘起現象を探索する。図1にはプロジェクト発足時に作成した研究構想を示す。

## 4 研究成果

大別して4つのテーマに取り組んだ。各テーマ毎の成果については本稿に続く解説を参照していただくとして、以下にはその概略を記す。

### 4.1 透明酸化物半導体<sup>1~5)</sup>

透明酸化物で導電性を示す物質といえば、ITO, ZnO, SnO<sub>2</sub>などが知られており、透明酸化物導電体(Transparent

Conductive Oxide, TCO)と称されている。これらの物質は透明な金属として各種ディスプレイ類の電極材料として不可欠であるものの、半導体としての応用は皆無に近い。これまでのTCOの伝導性はn型に限定されており、p型物質が見出されていなかったため、多様な半導体機能のオリジンであるPN接合が実現していなかったことがその主因である。1997年に川副・細野グループは透明p型TCO, CuAlO<sub>2</sub>を見出しNature誌に報告した。また、同グループによってフェルミレベルの制御が可能なアモルファスの透明酸化物も見出されていた。このような状況下で開始された本プロジェクトの成果は、図2のようにまとめられる。これらの研究によって、透明酸化物導電体から透明酸化物半導体という新しい領域が開けつつあるといえよう。

● 実用的に最も重要なTCOであるITOの電気抵抗の下限がどこにあるのかというのは産業界の大きな関心であった。エピタキシャル成長によって $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ という値の薄膜を再現性よく作製できることを示した。この値は現在では信頼できるワールドレコードとなっており、より実用的なプロセスによる低抵抗化を目指す研究の目標となっている。また、原子平坦面をもつITO薄膜も実現し、これを基板に用いることで、有機半導体分子のエピタキシャル成長に成功した。

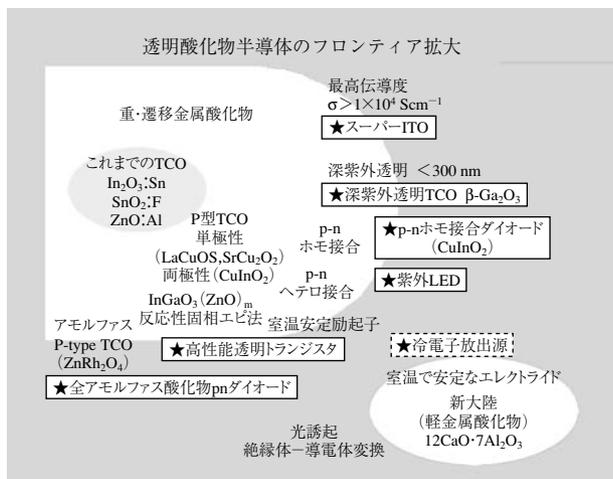


図2 本プロジェクトで開拓された透明酸化物半導体のフロンティア

- 低抵抗化と並ぶTCOのフロンティアである透明域の短波長化を図り、250 nmまで透明なTCO薄膜をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 Scm<sup>-1</sup>) で実現した。
- 独自に見出した透明p型酸化物SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とn型ZnOのヘテロPN接合を形成し、電流注入で紫外発光するダイオードを試作した。これは透明酸化物半導体からなる初の紫外発光ダイオードとなった。
- Siのように不純物のドーピングで伝導性のPN制御が可能な両極性の透明酸化物半導体 (CuInO<sub>2</sub>) を初めて見出し、ホモPN接合ダイオードを試作した。
- LaCuOCh (Ch = S, Se, Te) が透明p型伝導性を示すことを見出し、そのエピ薄膜を合成した。この物質は励起子が室温でも安定で、それに由来する紫外～青色発光を示すことを見出した。また、これまでGaNでも実現していないp型縮退伝導を実現した。さらに、室温安定な励起子を利用して顕著な3次光学非線形感受率の増大とサブピコ秒という高速時間応答を示すことを見出した。これらのユニークな光・電子特性は狭いギャップのp型層が広いギャップの絶縁層にサンドイッチされた2次元的な電子構造に起因する励起子の閉じ込め効果とデルタドーピング (変調ドーピング) の実現によるものと考えられる。
- 通常の気相堆積法では作製が困難であった蒸気圧の高い成分を含む多成分の結晶の単結晶薄膜を高効率で合成できる「反応性固相エピタキシャル成長法

(R-SPE法)」を考案した。この方法によってホモロガス化合物InGaO<sub>3</sub> (ZnO)<sub>m</sub> (m = 1 ~ 100) の単結晶薄膜の合成やLaCuOChなどのエピ薄膜の成長に成功した。

- R-SPE法で合成した上記ホモロガス化合物の単結晶薄膜を活性層に用い、電界効果移動度が80 cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup>, オンオフ比が6桁以上という多結晶シリコンに匹敵する高性能な透明トランジスタを実現した。
- 念願の一つであったp型伝導性アモルファス酸化物ZnO-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を見出した。そしてこれまで見出してきたN型アモルファス酸化物と組み合わせることで、室温で堆積させるだけで良好な特性を示すPNダイオードが得られることを示した。今後、Flexible electronicsへの展開が期待される。

### 4.2 ナノポーラス結晶C12A7<sup>6,7)</sup>

点欠陥を活用して、ありふれた物質で新機能を実現しようという目論見で12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7)というアルミナセメントの構成成分として知られた物質を取り上げた。この物質は図3のように直径0.44 nmのケージが面を共有することで、3次元に最密充填された結晶構造を有し、1/6のケージにはO<sup>2-</sup>イオン (自由酸素イオン) が緩く包接されている。この自由酸素イオンを、通常で

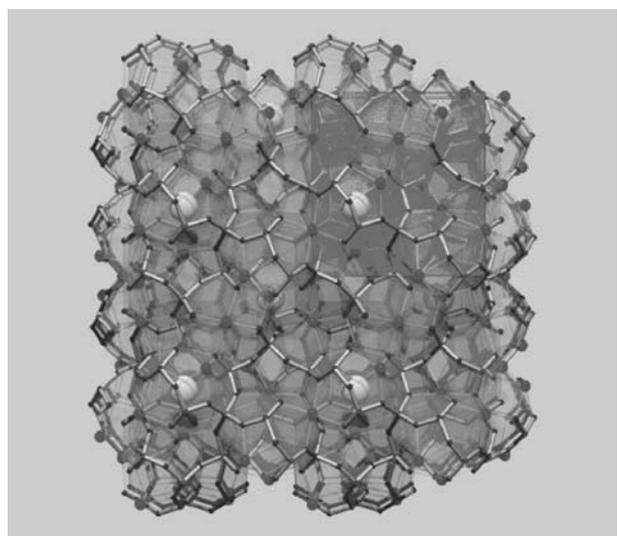


図3 C12A7の結晶構造  
四角が単位格子。大きな丸が自由酸素イオン。



は不安定な他のマイナスイオンで置換することで、以下の機能を実現した。

- 最強の酸化力を有するが活性が高く不安定な「幻の化学種 $O^-$ イオン」を $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ も安定に包接する試料が合成された。この試料は予想通り、高温で安定な白金さえ酸化できる強い酸化力を有していた。また、この物質に高温で電界を印加すると $O^-$ イオンの単色高密度（数 $\mu\text{Acm}^{-2}$ ）ビームを生成できることを見出した。
- 水素雰囲気下で熱処理することで、水素アニオン $H^-$ を $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度安定に包接させることができた。そして、この試料を紫外光に曝すと絶縁体から $1 \text{ Scm}^{-1}$ 程度の伝導性を示す電子導電体に転化することを見出した。400℃以上に加熱しない限り、この電子伝導性は光照射を止めても永続的である。この発見は、これまで教科書類に典型的な絶縁体と分類されてきた軽金属酸化物が、電子伝導体に変換できた初めての例となり、「常識を覆す発見」と紹介された。また、薄膜試料に水素をイオン注入し、紫外線を照射することで、 $10 \text{ Scm}^{-1}$ の透明導電膜が得られた。
- 電子は究極のアニオンともみなすことができる。自由酸素イオンを全て電子で置き換えることに成功した。ケージ中に包接された電子濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、伝導度は $100 \text{ Scm}^{-1}$ に及ぶ。電子がアニオンとして働くイオン結晶はエレクトラドとして知られているが、1983年に初めて合成されて以来、これまで低温、かつ不活性ガス雰囲気下でのみ安定なため、材料としての応用はもとより物性研究も遅れていた。ここで合成した $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]_4(e^-)_4$ は、20年来の課題であった空気中・室温で安定な初めてのエレクトラドとなった。また、この物質の仕事関数が0.6 eVと極めて小さいことを利用して冷電子放出源として用いた電界放射型発光デバイスを試作した。
- C12A7のケージに電子がドーピングされると永続的な電子伝導性が発現する機構は、3次元的に連結したケージによってギャップ中にもう一つの伝導帯が形成され、そこにキャリア電子が導入されることによる、ということをも励起状態での構造の緩和を考慮した埋め込み型クラスター計算によって明らかにした。

### 4.3 真空紫外光学材料<sup>8,9)</sup>

主に合成シリカガラスを対象とし、その $F_2$ （波長157 nm）やArF（193 nm）エキシマーレーザーとの相互作用の解明という基礎的視点から取り組み、その成果をフィードバックしつつ、これまで実現されていなかったArFレーザーのパワー伝送に耐えられるファイバーの開発を目指した。

- フッ素ドーピングシリカガラスが真空紫外域で最も透明で $F_2$ レーザー耐性に優れていることを見出し、それが歪んだSi-O-Si結合が少なく、構造のランダムネスが小さいためであることを明らかにした。
- シリカガラスへの水素分子の添加はレーザー照射による欠陥の修復に有効であるといわれてきたが、(i) 照射によって酸素欠陥（Si-Si結合）の生成を促進するため $F_2$ レーザー用ガラスには適さないこと、(ii) 応力腐食によるクラック発生を引き起こすため、過剰な水素含浸は好ましくないことを見出した。
- 上記の知見に基づきArFエキシマーレーザーのパワー伝送に耐えられる深紫外用光ファイバーを開発した（図4）。
- シリカガラス中の酸素分子を高感度（ $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ）に検出する手法を駆使し、光励起プロセスによる原子状酸素の生成と反応を解明し、原子状酸素が酸素過剰欠陥の生成に極めて重要な役割を演じることを明らかにした。また、シリカガラス中での原子状酸素と酸素分子の拡散係数をそれぞれ評価することに成功した。

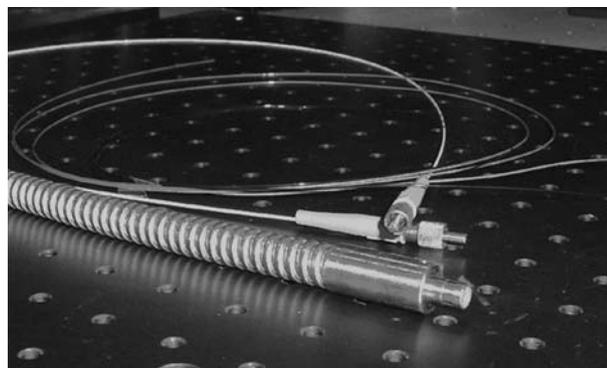


図4 ArFエキシマーレーザーのパワー伝送が可能な深紫外ファイバーのバンドル

### 4.4 短パルスレーザの試作<sup>10)</sup>とナノ加工<sup>11,12)</sup>

サファイヤやシリカなどの透明で硬質な物質の表面および内部に精密なナノ加工が可能な方法の開拓を行い、フォトンによる透明物質中への3次元光集積回路の形成を狙った。

- $Ce^{3+}$  :  $LiCaAlF_6$  結晶を使用して高強度超短光パルスを発する深紫外フェムト秒再生増幅レーザシステムを試作し、波長 290 nm, パルス幅 115 fs, 尖塔値 30 GW の深紫外光パルスの発生を達成した。
- 1発のフェムト秒レーザパルスを衝突させ、その干渉パターンを物質の加工に応用する「フェムト秒レーザ単一パルス干渉露光法」を考案し、自由度の高いパルス衝突タイミング調整法や微動試料ステージなどを統合して装置化した。この方法はフェムト秒レーザの干渉を材料加工に応用した初めての報告となった。
- 上記の方法によって物質自体の感光性の有無にかかわらず、ダイヤモンド、サファイヤなど殆どの透明物質に、一発のパルスで微小な回折格子が書き込めるようになった。また、パルスをチャープさせることで、物質の内部にも回折格子を書き込めることを示した。
- フェムト秒レーザパルスだけで、フッ化リチウム（バンドギャップ：14 eV）単結晶の内部に、発光色中心、

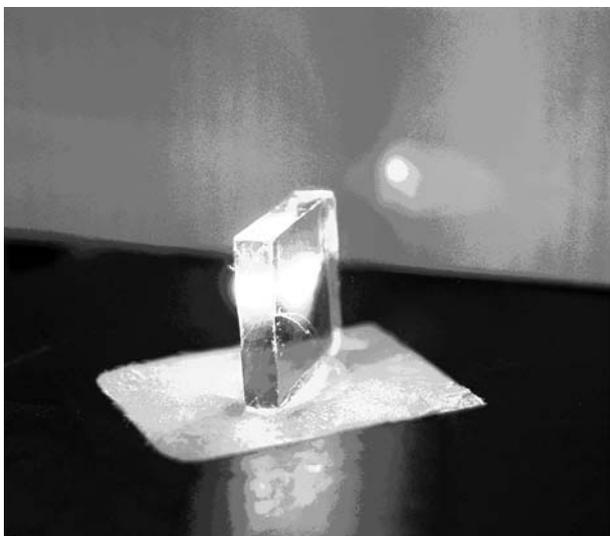


図5 フォトンのみでフッ化リチウム結晶に書き込んだDFB色中心レーザの室温発振の様子

導波路、そして回折格子を書き込み、微小な分布帰還型色中心レーザを作製し、室温発振に成功した。

### 4.5 論文発表・特許および受賞

プロジェクト発足から5年間に発表した原著論文は約180報（Nature 1, Science 2, Physical Review Letters 6, Advanced Materials 5, Applied Physics Letters 29など）、特許出願は56件（国内42, 国際14）であった。国際会議での招待講演は～60件、総説・解説は～80編。また、研究員の本プロジェクトの研究での受賞は20件を数えた。内訳：TEPIA ハイテクビデオコンクールグランプリ、JJAP 論文奨励賞、先端技術大賞ニッポン放送賞、SPIE 主催第31回 Boulder Conference, 第15回 ICDIM など国際会議の最優秀論文賞4件、学会などの奨励賞3件（セラミックス, 金属, 光科学振興財団）、学会講演奨励賞9件（応物8, 化学会1）、手島記念発明賞1件。

## 5 これからの展開

物質として酸化物を特徴づけるものは何であろうか？結晶構造とそれを構成する元素の多様性が挙げられる。シリコンやガリウム砒素に代表される化合物半導体の結晶構造は、4面体型配位を構成要素とするダイヤモンド型に限定されているのに対し、酸化物では基本構造単位が2～12配位と多種で、それから構成される結晶構造は極めて多様になっている。化学結合が前者では共有性がメインであるのに対し、後者ではイオン性が高いものが多いが、構成カチオンによっては共有性と拮抗するレベルまで達する。

このような多様な構造の中には、ナノサイズのケージから構成されているものや2次元性の高い層状構造など酸化物ならではのユニークなものも少なくない。これらの結晶構造中に内包されたナノ構造を意識的に眺めると、量子構造とみなすことができるものも少なくない。このような視点は「build-in ナノ構造を活用した透明酸化物の機能開拓」というコンセプトにつながった。これが5年間のERATOプロジェクトが与えてくれたメッセージと捉えている。2004年10月から開始される継続プロジェクトではこれを主題として新たな展開を図り、透明



酸化物機能材料の分野を大きく育てたいと意気込んでいる。

最後に本プロジェクトの遂行に際し、スポンサーである科学技術振興機構をはじめ、お世話になった関係者各位に厚く感謝する。

#### 参考文献 (総説)

- 1) H. Hosono, Int. J. Adv. Ceram. Technol. **1**, 106 (2004).
- 2) 平野正浩, 細野秀雄, セラミックス, **3**, 331 (2003).
- 3) 細野秀雄, ニュートン, 2003年10月号, p102.
- 4) 平野正浩, 細野秀雄, 日本結晶学会誌, **46**, 48 (2004).
- 5) H. Ohta and H. Hosono, Materials Today, **6**, 42 (2004).
- 6) 細野秀雄, 固体物理, **38**, 423 (2003).
- 7) 細野秀雄, 松石聡, 現代化学, **395**, 27 (2004).
- 8) 梶原浩一, 平野正浩, 細野秀雄, 日本結晶学会誌, **44**, 182 (2002).
- 9) K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Oto, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Nucl. Instr. Meth. **B218**, 323 (2004).
- 10) Z. Liu et al IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics, **7**, 542 (2001).
- 11) 河村賢一, 平野正浩, 細野秀雄, レーザ研究, **30**, 244 (2002).
- 12) 河村賢一, 神谷利夫, 平野正浩, 細野秀雄, 光アライアンス, 印刷中

#### ■ Objective and achievement of Hosono Transparent Electro-Active Materials Project

■ Hideo Hosono

■ Professor, Frontier Collaborative Research Center & Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology. Project Leader, Hosono Transparent Electro-Active Materials Project (TEAM), Exploratory Research for Advanced Technology (ERATO), Japan Science and

Technology Agency (JST)

■ Research objective and achievement of Hosono Transparent Electro-Active Material Project, sponsored by Japan Science and Technology Agency, were briefly described. This project targeted to explore novel active functions in transparent oxides utilizing band structure and defect engineering based on an original view for these materials. The achievement is classified into 4 categories, transparent oxide semiconductors, nano-porous material  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  glass for deep and vacuum UV optics, and nano-machining of transparent materials by femtosecond laser pulse. A new concept "built-in nanostructure for active electronic function" was obtained as a message from this project.



ホソノ ヒデオ

所属：東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター&応用セラミックス研究所 教授。科学技術振興機構 (JST) 創造科学技術推進事業 (ERATO) 細野透明電子活性プロジェクト 総括責任者

連絡先：〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 東工大 応用セラミックス研究所 郵便箱R3-1  
Tel. 045-924-5359 Fax. 045-924-5339

E-mail : hosono@msl.titech.ac.jp

経歴：1977年東京都立大学工学部工業化学科卒業，1982年同大学院博士課程修了（工学博士），同年名古屋工業大学無機材料工学科助手，1990年同助教授，1993年東京工業大学工業材料研究所助教授，1999年より同応用セラミックス研究所教授。2004年10月より同学フロンティア創造共同研究センター教授。1999年10月～04年9月細野透明電子活性プロジェクト（JST/ERATO）総括責任者，2002～07年文部科学省21世紀COEプログラム東工大「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」拠点リーダー。1991年Otto-Schott Research Award，1995年W.H.Zachariasen Award，1998年市村学術賞，2002年井上学術賞，米国セラミックス学会フェロー，04年日本化学会学術賞など。

# 透明酸化物と 光エレクトロニクス

平野正浩

## 1 はじめに

光エレクトロニクスでは、多種多様な材料が使われている。光システムは、いくつかの機能を有する複数の光デバイスから構成されており、それぞれの機能を担うために、異なる材料群が必要とされるからである。例えば、発光・受光デバイス材料としては、主として化合物半導体が、光導波・透過デバイスには透明酸化物結晶・ガラス材料が、非線形光デバイスには誘電体結晶が、アイソレーターデバイスには透明磁性材料が使われている。さらに、光システムの特性は、使用する光波長域に大きく依存し、用途により本質的に優れた波長域が特定されている。光波長が変化すると、その波長に適した光機能材料も異なってくるため、材料の多様性が更に増加する。具体的に、光通信システムを例にとると、情報キャリアとしての光波長は赤外光域が最適とされている。このために、光通信システムでは、最初に実用化した短波長帯システム（850 nm）から長波長帯システム（1.30～1.55  $\mu\text{m}$ ）へと進展した。初期の短波長帯光通信システムでは、発光素子材料として、GaAs単結晶基板上に育成されたGaAlAsエピタキシャル膜（GaAlAs/GaAs）、受光素子としてSi結晶、光ファイバーとして多成分ガラス材料が使われていた。これに対して、現在広く普及している長波長帯光通信システムでは、発光素子材料としてInGaAsP/InP、受光材料としてInAsP/InP、光ファイバーとしてシリカガラス材料が使われている。

一方、光メモリー、レーザー加工、半導体素子光リソ

グラフィックプロセスでは、逆に、光の短波長化が発展方向である。また、ディスプレイ素子では、可視光域で機能する事が不可欠である。

こうした多岐に亘るオプトエレクトロニクス材料の中で、透明酸化物は、光透過性を活用するデバイス材料として広く用いられてきた。細野プロジェクトの主題である、「透明酸化物へのアクティブ機能の開拓」は、透明酸化物に、固有の光透過機能を活かしつつ、発光などの新しい機能を付加することへの挑戦である。

## 2 二種類の光デバイス

光システムを組み上げるには、多様な機能を担う光デバイスが必要となる。たとえば、光通信システムでは、電気エネルギーを光に変換する「発光素子（半導体レーザー）」、光強度を増幅する「光アンプ（エルビウム添加ファイバー光増幅器）」、光に伝送信号を載せるための「光変調素子」、光を伝播させるための「光導波素子（光ファイバー、光導波路）」、光をファイバーに導入するための「光結合素子（レンズ）」、戻り光を低減させるための「光アイソレーター」、光を複数のビームや波長に分離するための「光分岐・分波素子」、光信号を電気信号に変換するための「受光素子」など多様な光素子が使われている。こうした光素子は、二つのグループに大別することができる。第一は、光そのものの特性を制御する機能を担う素子群である。光通信の例では、光変調素子、光ファイバー、レンズ、光アイソレーター、光分岐・分波素子がこのグループに含まれる。すなわち、これらの



素子は、光の伝播、波長、偏光などの基本特性を制御する機能を担っており、素子が作用した後でも、光は、光のままの形態であり続ける。すなわち、これらの素子は「純光素子（Oデバイス）」で、これらの素子のみで構築されたシステムは、「全光システム」となる。

第二のグループは、光と他のエネルギー形態との変換機能を担う素子群である。発光素子、受光素子がこのグループに含まれる。これらの素子は、光と電子エネルギーとの変換機能を担っており、「オプトエレクトロニクス素子（OEデバイス）」と定義され、光システムと電子システムのインターフェイスを担っている。（電子以外の他のエネルギー形態への変換、例えば、光と化学エネルギー、機械エネルギーとの変換素子なども考えられる。）現状では、「電子・光複合システム」が、それぞれの単独システムより、優れた特性を示すことが多いために、OEデバイスが重要な役割を果している。

### 3

## Oデバイス材料と透明酸化物への期待

Oデバイスに用いられる材料は、使用される波長で透明であることが要求される。光ファイバーに代表される導波デバイスで使われる材料では、透明性そのものが基本的に重要である。その他のOデバイスの機能でも、その機能は、光と材料の相互作用に基づいており、その大きさは相互作用距離に比例する。この結果、相互作用を大きくするために、Oデバイスは反射型よりも透過型構成をとる事が多い。光が材料中を相互作用しながら伝播しているうちに、その強度が大きく減衰しないよう、材料は透明であることが望ましい。

透明酸化物は、こうしたOデバイス材料としての基本的要求を満たしている。実際に、透過デバイスとして、透明度の高いシリカガラス、各種ガラス、MgOなどの単純酸化物が使われている。透明性に加え、別の機能をもつ酸化物は、偏光素子（CaCO<sub>3</sub>など）、高調波発生素子（BBO、KDPなど）、光変調素子（LiNbO<sub>3</sub>など）、アイソレーター（YIG）などの機能素子材料として実用化されている。また、光透明性と電気伝導性を兼ね備えた酸化物（TCO材料）は、平面パネルディスプレイ、太陽電池などの透明電極（素子のビルディング・ブロック）

として使われている。

今後の透明酸化物材料の課題として、①透明波長域の拡大、特に、短波長域への拡大、②単位長さ当りの相互作用係数の増大、③電気伝導性、磁性などと光透明性の共存などが挙げられる。先にも述べたように、応用分野によって、光システムは最適な波長域がある。光通信システムでは赤外波長領域、光メモリー、光加工では紫外光域、またディスプレイでは可視光域である。この結果、赤外域から紫外域までは、その領域で使用可能な材料の実用化が大きく進展した。最後に残された波長領域として、深紫外および真空紫外域がある。この光領域では、ArFレーザー（193 nm）を光源とした半導体集積回路リソグラフィ装置の実用化が開始したが、それ以外にも、医療分野、計測分野、超精密光加工分野など多くの用途が考えられる。光技術の新しいフロンティアである深紫外・真空紫外領域を開拓するために、この光領域で機能する光デバイスが必要であり、それらデバイス用材料として、透明酸化物は大きな可能性を有していると考えられる。

一方、原理的には、材料のデバイス特性は、相互作用係数を吸収係数で規格化した「性能指数」で評価されることが多いが、実用上は、透明性より相互作用係数がより重要である。例えば、性能係数が同じでも、相互作用係数が大きな材料を用いれば、より小型のデバイスを構成する事ができる。相互作用係数を大きくするためには、材料開発と並んで、デバイス構造を工夫する事も重要となる。例えば、フォニック結晶構造により、実効的に光屈折を飛躍的に大きくする事ができる。

一般的に見て、光透明性と共存する事が難しいと考えられているいくつかの材料特性がある。典型的には、電気伝導性と強磁性である。電気伝導に関しては、TCOと呼ばれる一群の酸化物化合物が見出され、透明電極として実用化されている。室温透明強磁性材料に関しては、赤外光に透明な磁性体（YIGなど）は見出されているが、可視光に透明なものは見出されていない。ここでも、透明酸化物に大きな可能性があると考えられる。

### 4

## OEデバイス材料と透明酸化物の可能性

OEデバイス材料には、化合物半導体が広く使われている。化合物半導体では、不純物の添加により、p型、n型両性伝導が可能で、それらの薄膜を積層したPN接合を用いて、電子エネルギーを効率良く、光エネルギーに変換する事ができるためである。化合物半導体OEデバイスの発光波長、受光スペクトル感度は、使われている化合物のバンドギャップエネルギーに対応している。InP, GaAs, GaN系材料を用いたOE素子の実用化により、1.5  $\mu\text{m}$  ~ 0.4  $\mu\text{m}$ の波長範囲をカバーする事ができる。元来、透明酸化物は、そのエネルギー構造からバンドギャップが大きな半導体とみなすことができるので、透明酸化物には、短波長帯OE素子材料としての期待がある。実際、酸化物では効率良く固有発光を示す材料も少なからず存在し、ZnOなどの材料では、光励起によるレーザー発振が実現している。また、TCO化合物が、液晶デバイス及び太陽電池に不可欠な透明電極材料として使われている事からもわかるように、透明酸化物に電気伝導性を持たせる事はそれほど難しいことではない。しかし、実用化しているTCOは、すべて電子による伝導(n型伝導)で、ホールによる伝導(p型伝導)を実現するのが非常に難しい。また、透明酸化物に関しては、良質なエピタキシャル薄膜積層技術が十分に成熟していない。すなわち、透明酸化物を用いたOEデバイスを実現するには、まず、p型伝導体化合物を開拓する事、更に良質エピタキシャル積層膜を育成する手法の開発が不可欠である。また、GaN系OEデバイスが既に実用化されているために、単に、短波長で使えるというだけでは、透明酸化物の化合物半導体に対する優位性はない。GaN系デバイスを凌駕する性能ないし新規な特徴を付加しなくてはならない。

一方、太陽電池、受光素子には、間接遷移型バンド構造を持つシリコン材料も用いることができる。また、これらのデバイスは、太陽光に対して感度がよい事が必要であり、太陽電池では、シリコンに比べ、短波長に感度の高い材料、逆に、光触媒では、TiO<sub>2</sub>に比べて、長波長に感度の高い材料が要求されている。こうした分野では、耐環境性に優れている酸化物デバイスが実用化される可能性は高いと期待される。

## 5

### 透明酸化物オプトロニクスの進展への課題

以上の現状を踏まえ、透明酸化物デバイスの光技術分野への普及を加速するために、あるいは透明酸化物の実用化により、光技術分野の新しいフロンティアを開拓するために、以下の具体的な目標・課題が考えられる。

#### 5.1 VUV光透過ガラス材料とその機能化 ——真空紫外域オプトロニクスの開拓

最短波長を透過する、すなわち、禁制帯エネルギー幅の最も大きな材料は、LiFである。また、潮解性がなく、正方晶の大型結晶育成が可能であるCaF<sub>2</sub>結晶が、F<sub>2</sub>レーザー(157 nm)用透過光学素子用材料として注目されている。しかし、総合的に、実用上最も優れている透過材料は、量産性、光学均一性に優れたシリカガラスである。シリカガラスでは、150 nmより短波長光を透過させる事は、本質的に不可能である。しかし、F<sub>2</sub>レーザーが、透過光学系で実用的に使用できる最短波長レーザーである事を勘案すると、シリカガラスの透明波長限界の追求は、大きな意義を持つ。赤外光域で使用される通信用光ファイバー材料ではほとんど問題とならなかった、酸素欠乏欠陥あるいはネットワーク構造不均一性などが、157 nm付近の透過性に大きな影響を及ぼしている。シリカガラスの本来の真空紫外透明性を具現化するためには、組成のノンストイキオメトリーに由来する化学欠陥の除去、不均一構造に由来する物理欠陥の制御が必要である。これらはアモルファス材料の本質にかかわる課題である。

また、真空紫外領域オプトロニクスの普及を図るためには、200 nmより短波長を伝播する光ファイバーの実用化が必要である。光ファイバーでは、高透明性シリカ材料の開発に加えて、酸素欠乏欠陥の生成を抑制する線引き過程を開発する必要がある。更に、もし、こうした真空紫外透明材料に、高調波発生機能などを付加できれば、最短波長レーザー光発生素子用材料としての可能性が拓ける。現在までに、シリカガラスによるSHG光の発生が報告されており、これは真空紫外透明材料に、こうした光機能を付加できる可能性を示唆している。



## 5.2 透明酸化物PN接合 ——透明酸化物OEデバイス

酸化物の価電子帯は、主として、酸素のp軌道から構成されている。p軌道は、酸素イオンに局在しているので、価電子帯へのホール導入が難しく、また、エネルギー分散が小さく、たとえホールが導入できても、その移動度は小さい。この結果、酸化物では、p型伝導体を実現しにくい。p型伝導を実現する方策として、p軌道にd軌道を混成させて、その分散を大きくする事が提案され、実際に、3d閉殻電子配置をもつCu<sup>+</sup>を含むいくつかの透明酸化物でp型伝導が実現した。また、この材料設計指針は、3d擬似閉殻電子構造を持つRh<sup>3+</sup>イオンを含む化合物に拡張された。p型伝導性酸化物群を更に拡大するためには、材料設計指針の更なる普遍化が必要である。d軌道混成による価電子帯の分散増加は、酸素イオンと金属イオン間に共有結合が形成されたためであるが、同時に、金属イオン内相互作用により、d軌道にs軌道が混成した結果とも考えられる。単体半導体、化合物半導体では、価電子帯がsp混成軌道から構成され、この結果、p型伝導が実現していることも勘案し、「p型伝導を実現するためには、価電子帯にs軌道を混成させればよい」とのより一般化した材料設計指針を得ることもできる。こうした仮説が正しいか否かは、実証されていない。

## 5.3 エピタキシャル薄膜成長手法

OEデバイスには、エピタキシャル膜積層構造をとるものが多い。化合物半導体のエピタキシャル膜の育成法は、固相法（焼結時の粒成長は、固相ホモエピタキシャル成長とみなす事ができる。）から液相法、さらには気相法へと進展してきた。酸化物薄膜エピタキシャル成長法として、従来、化合物半導体で用いられている分子線エピタキシャル法（MBE法）、その変形であるパルスレーザー堆積法（PLD法）が用いられ、主として成長雰囲気制御（酸素ガスの導入）、成長温度の高温化により、高品質エピタキシャル膜が得られてきた。しかし、複雑な組成や構造を有する複合酸化物に対しては、気相法は、最適な薄膜成長手法ではない。気相法に捕らわれ

ずに、透明酸化物に適した薄膜成長手法を開発することが必要である。実際に、細野プロジェクトでは、反応性固相エピタキシャル法が、複合酸化物のエピタキシャル成長法として有効である事を示してきた。また、ガーネット酸化物では、フラックスを用いた液相エピタキシャル法が、気相エピタキシャル法より有効であることを銘記すべきである。

## 5.4 アモルファス透明酸化物 ——フレキシブルディスプレイ

酸化物の伝導帯は、主として、金属イオンのs軌道から構成されている。s軌道は等方的であるため、原子配列が乱れたアモルファス構造でも、伝導パスは大きく変化することがなく、電子移動度も、結晶に比べて、大幅に減少する事がない。一方、共有結合から構成される半導体では、アモルファス状態になると、電子移動度は大幅に減少する。この結果、酸化物アモルファスの電子移動度は、シリコンに代表されるアモルファス半導体に比べて、ずっと大きな値をもつことになる。また、アモルファス酸化物半導体薄膜は、低温で堆積する事ができるので、プラスチックなどフレキシブル基板の上に形成する事が可能である。こうした特徴を活用すれば、高性能なフレキシブルな透明薄膜トランジスター（TTFT）を実現する事ができる。TTFTは、フレキシブル透明ディスプレイの実用化などを通じ、光技術の新しいフロンティア開拓に貢献するものと期待される。

## 5.5 透明酸化物の微細加工——フォトリソグラフィ

短波長レーザーを使用する事により、レーザー加工の微細化が進展している。また、レーザー加工での加工精度は、加工プロセスでの熱の影響の大小に大きく依存している。これに関して、熱効果が無視できる超短時間（フェムト秒）パルスレーザーを用いることで、超微細加工が可能となってきた。

短波長レーザーを用いれば、透明酸化物を加工する事ができるし、また、時間当りのエネルギー密度の高いフェムト秒レーザーを用いれば、光非線形効果により、赤外レーザー光でも透明酸化物の加工が可能となる。さらに、こうしたレーザー光の干渉を利用して、回折格子

などの周期構造を材料中に記録することができる。透明酸化物中に形成された周期構造は、DFB レーザーのミラー、光導波路の光結合・分離素子として機能し、これらの光素子の性能を著しく向上させる。さらには、こうした手法は、フォトニック結晶など将来の高機能光導波制御素子の製法手段としても有望である。

### 6

## 透明酸化物をオプトロニクス材料として活用する基本的な考え方

### 6.1 ユビキタス元素の活用

酸化物は、古くから、人類が慣れ親しんできた、身の回りに多く存在する材料系である。言い換えれば、資源的に豊富で、環境と調和された材料であるといえよう。透明酸化物は、クラーク数の大きな元素、すなわちユビキタス元素から構成されているものが多い。しかしながらオプトエレクトロニクスで使われる材料では、重金属イオンを含む事が多く、これらの非ユビキタス元素により機能が発現されている面がある。例えば発光材料に使われている化合物半導体には、Ga, In など、透明電極材料としてのITOには、Inなどの重金属が含まれている。環境と調和し、持続可能な文明を発展させるために、ユビキタス元素から構成される材料のみで機能を実現させる事が理想である。しかし、重金属元素を含む材料の持つ機能をユビキタス元素から構成される化合物で、すべて代替する事は簡単な事ではない。例えば、軽金属酸化物は典型的な絶縁体で、電気伝導性を発現させるのは不可能とされてきた。しかし、生物を見ると、それを構成する元素は、炭素、水素、窒素、酸素などいずれもユビキタス元素で、しかも非常に高度な機能を実現している。ユビキタス元素から構成される無機材料を用いて多くの機能を発現させることは決して不可能ではない。しかし、そのためには、材料探索の新たな発想が必要である。その主なものは、①酸化物に存在する多様な結晶構造を活用する。特に、層状構造、ポーラス構造など結晶構造中に固有に作り込まれたナノ構造を積極的に活用すること。②金属イオンだけでなく、陰イオン(酸素イオン)の持つ機能を活用することであると考えられる。

### 6.2 ビルトインナノ構造の活用

酸化物では、その結晶構造にナノ構造がビルトインされているものがある。例えば、異なる組成及び構造をもつ二つの層が交互に積み重なった層状化合物である。層状化合物は自然に造られた超格子構造であり、エネルギー構造的に多重量子井戸構造(MQW)とみなす事ができるものがある。人工的に造られるGaAs/AlGaAsなどのMQWに比べて、自然MQWは、①バンドオフセットを大きく変化させることができる。②層の厚さを、1原子層にまで薄くすることができ、しかも、厚さの精度及び周期性は厳密に保たれる。反面、層厚を自由に变化させることは、一般的には不可能である。③各層は、電気的に中性ではなく、電荷を帯びている。④人工MQWは、各層を人工的に一層、一層積み上げて造るのに対して、自然MQWは、結晶化過程で、自己整合的に形成される。(ナノテク用語での「自己整合的ボトムアップ手法」)自然MQWは、基本的には、人工MQWと同様に、高電子移動度、高発光効率、禁制帯幅増加などの特性が期待される。さらに、上に述べた特徴を活かして、人工MQWより優れた機能を持つデバイスを実現できると期待される。

層状化合物は、二次元電子状態であるのに対し、0次元電子状態を実現するのが、ナノポーラス結晶である。結晶中に存在するケージが、マイナスに帯電している場合は、カチオン又はカチオン分子を、プラスに帯電しているときはアニオン又はアニオン分子を包接し、それらは、量子粒子として振舞うことが期待される。前者の典型的な例は、ゼオライト化合物である。一方、後者の例として、アルミナセメント、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ があり、細野プロジェクトにおいて、光誘起絶縁体・半導体変換など、独特な特性が見出されている。また、一次元電子状態としては、ナノチャネルを有する結晶構造がその舞台として考えられる。

### 6.3 アニオンの活用

ユビキタス元素化合物では、陽イオンばかりではなく、陰イオンに基づく機能を発現させる事も重要である。例えば、ほとんどの強磁性の発現は、d及びf軌道不完全



殻電子構造のもつ磁気モーメントに基づいている。しかし、酸素イオンには、 $O^-$ 、 $O_2^-$ など磁気モーメントを有するイオン種がある。これらを高濃度に含む化合物を実現できれば、アニオンに基づいた透明強磁性体を実現できる可能性がある。

## 7 終りに

オプトエレクトロニクス材料の開拓の観点から、細野プロジェクトの研究を進める上での基本的な考え方、及び具体的な目標について述べてきた。それらは、プロジェクト当初に設定したものもあるが、その多くは、研究の進捗と共に、新たに設定し直したものである。また、別の章で示すように、これらの目標、具体的な課題は、既に達成できたものもあるし、今後の研究の進展に委ねられているものもある。ここで紹介した機能性透明酸化物に対する基本的な考え方が、酸化物研究分野ひいては光オプトロニクス分野に新たな息吹を与える事を期待したい。

### ■ Transparent Oxides and Their application to Optoelectronics

■ Masahiro Hirano

■ Research Manager, TEAM(ERATO/JST)

■ Basic research concept and research targets of

transparent oxides in Hosono project are discussed with emphasis on their applications to optoelectronic devices. It is pointed out that oxides, basically environmental friendly, have intrinsic features useful for optoelectronic device applications such as p-type conductivity, which enables us to use oxides for both passive and active devices in optoelectronics. Following three considerations are important to fully utilize the potential of transparent oxides. 1) to focus on oxides composed of ubiquitous elements, not including harmful heavy metal ions 2) utilization of built-in nanostructures in oxides and 3) to pay attention material functions derived from anions in the oxides.



ヒラノ マサヒロ

所属：細野透明電子活性プロジェクト  
(JST/ERATO) 技術参事

連絡先：〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 KSPビル R&D-C棟12階1232

Tel. 044-850-9757 Fax. 044-819-2205

E-mail : m-hirano@ksp.or.jp

経歴：1971年3月 東京大学工学系大学院工業科学科博士過程終了。同年4月 通商産業省工業技術

院電子技術総合研究所入所。1981年1月～84年1月(財)光産業技術振興協会開発部長。1981年3月～87年3月光応用システム技術研究組合光技術共同研究所研究企画室長。1988年10月 旭硝子電子応用研究所所長。1999年10月 細野透明電子活性プロジェクト(JST/ERATO)技術参事。専門分野：材料物性(光物性、磁性物性、酸化物)

# 透明酸化物半導体とデバイスへの展開

神谷利夫， 太田裕道， 平松秀典， 上岡隼人， 野村研二

## 1 はじめに

錫ドープ酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO), フッ素ドープ酸化錫 ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), アルミドープ酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) などの透明導電性酸化物 (TCO) は, 大きなバンドギャップを有し, 可視光で透明であるにも拘わらず, 高い電子伝導性を示す物理的にも興味深い特性を持つ。また, 平面ディスプレイや太陽電池などの透明電極として実用上も不可欠な材料である。我々は, これら TCO が従来の半導体を凌駕するポテンシャルを秘めていると考え, 透明酸化物半導体 (TOS) と, それら材料を利用したデバイスの研究を行ってきた。

新しい機能材料を開発するためには, 機能の起源を電子構造から理解し, それに基づいた材料設計指針を創る必要がある。ここでは, 我々が新材料探索のために開発してきた指針と, その指針に基づき「細野透明電子活性プロジェクト」で見出した新材料を紹介する。それらの多くは, 従来から知られていた半導体, Si, GaAs, GaN, などにはない優れた特性, あるいは新しい物性を示す。さらに, 実用デバイスへの展開に必要な高品質薄膜の作製技術と, 実際に作製したデバイスについても紹介し, 酸化物半導体の可能性について議論する。

## 2 透明酸化物半導体の電子構造 —材料設計からデバイス設計まで—

多くの酸化物に共通した特徴は, バンドギャップが 3.3 eV 以上と大きく, 透明であることである。酸化物の

伝導帯は主に金属の s 軌道, 価電子帯は酸素の 2p 軌道で構成されている。イオンの電荷がつくるマードルンゲポテンシャルによって陽イオンのエネルギー準位は上がり, 陰イオンの準位は下がるため, バンドギャップが大きくなる。また, 陽イオン, 特に重金属イオンの非占有 s 軌道は空間的な拡がりが大きく, 有効質量の小さい電子伝導路を形成しやすい。そのため, 電子ドーピングさえできれば,  $\text{SnO}_2$  や ITO のように, 可視光透明性と高い電子伝導率が両立した TCO が実現できる。一方で価電子帯を構成する O 2p 軌道は, 酸素が大きな電子親和力を持つため, 比較的局在性が強く, 一般的に価電子帯の分散は小さくなる。このため, 仮に正孔ドーピングができたとしても, 電気伝導度やデバイス特性は小さい移動度によって制限されてしまう。また, O 2p 軌道のエネルギー準位が深いため, この軌道に導入された正孔はエネルギー的に不安定である。

こうした状況を理解するには, 図 1 に示すバンドラインナップ<sup>1)</sup>を見るとよい。図 1 は, 真空準位を基準として各化合物の価電子帯端 (VBM), 伝導帯端 (CBM) を示したものであり, 前者のエネルギー準位が深いほど正孔が不安定に, 後者のエネルギー準位が浅いほど電子が不安定になると考えることができる。経験的に, CBM の深さが 3.8 eV 以下の物質は n 型半導体になりやすく, VBM の深さが 5.7 eV 以上では p 型半導体になりにくい。代表的な n 型半導体である  $\text{SnO}_2$  や  $\text{In}_2\text{O}_3$  で, p 型ドーピングが困難である理由はここにある。

つまり, 酸化物に正孔をドーピングするためには, (1) 酸素間距離を縮める, あるいは (2) O 2p に近いエネルギ

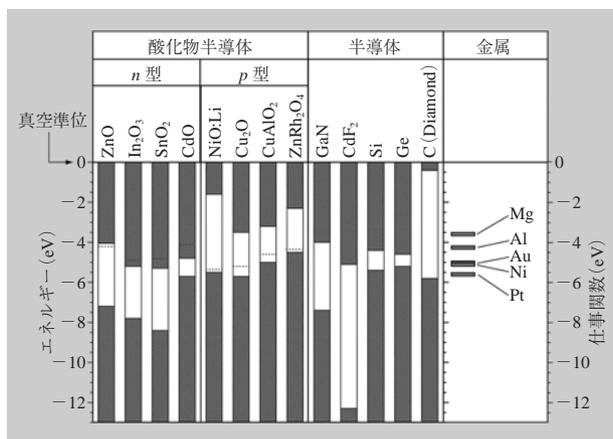


図1 酸化半導体のバンドラインナップ

縦長長方形の、白抜き部分の上端がCBM、下端がVBMを表している。比較のため、Siなど他の半導体のバンド構造と金属の仕事関数も示している。

一準位を持つ陽イオンMを導入し、O 2p-M混成軌道を作る、ことで価電子帯の分散(バンド幅)を大きくし、VBMのエネルギー準位を上昇させることが効果的である。これは同時に、正孔の移動度を大きくする効果も期待できる。O 2pに混成する軌道としては、例えば3d軌道が挙げられる。ただし、透明である条件を満たすためには、3d軌道は完全に電子で占有されている必要があり、3d<sup>10</sup>配位を持つCu<sup>+</sup>イオンを含む酸化物が、p型伝導体候補となる。

我々はこの指針に従い、1997年に初めてのp型TOS CuAlO<sub>2</sub>を報告した<sup>2)</sup>。以来、CuGaO<sub>2</sub><sup>3)</sup>、SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>4)</sup>といった一連のp型TOSを見出してきた。さらに、これらの物質に電子伝導性を付与するには、深いCBMを形成する元素を添加すればよいと考えた。図1からわかるように、In<sup>3+</sup>を候補として検討したところ、CuInO<sub>2</sub>が酸化物で初めての、n型/p型両極性にドーピングできる材料であることを発見した<sup>5)</sup>。

しかしながら、これらの物質では正孔の移動度が低く、高濃度ドーピングが実現できてない難点がある。このために、(3) 価電子帯を形成する陰イオンの波動関数をO 2pより広がったS 3pで置き換える、というアプローチを採用して新しい材料探索を行った。ただし、単純な硫化物ではバンドギャップが小さく透明という条件を満たさない。この両者の条件を満たす物質として、層状オキシカ

ルコゲナイドLaCuOS、LaCuOSeについて検討を行った。その結果、LaCuOSeで8 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>の高い正孔移動度が得られ、Mgドーピングにより縮退伝導も実現できた<sup>6)</sup>。GaNでも実現されていないこのような優れた正孔輸送特性は、図2に示す電子構造から理解できる<sup>7)</sup>。当初目論んだように、正孔の輸送路であるVBMはCu-(S, Se)混成軌道で形成されており(b)、特にΓ-X方向のバンド分散が大きく有効質量が小さくなっている(a)。Cu(S, Se)層が2次元構造を持つため、バンドギャップが大きく、透明半導体となっている。

このような層状構造は、次のような興味深い電子構造的特徴を持つ。すなわち、バンドギャップを形成しているのがCu(S, Se)層であり、交互に積層しているLaO層はこれよりも広いエネルギーギャップを有し、図2(d)に模式的に示しているような電子構造を持つと考えられ

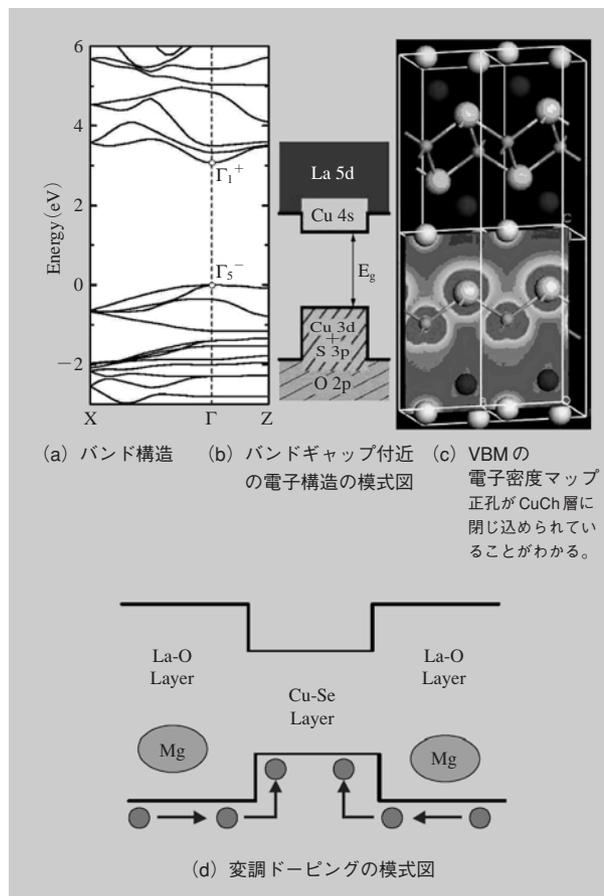


図2 LaCuOCh (Ch = S, Se) に見られる、2次元的な電子構造

る<sup>7)</sup>。このため、図2(c)の価電子密度分布に見られるように、正孔がCu(S, Se)層に閉じ込められている。こうした低次元電子構造により、(La, Mg)-O層で生成した正孔が、伝導層であるCu(S, Se)層で輸送される「自然変調ドーピング」が実現されていると考えられる。50 meVにもなる励起子結合エネルギーも、部分的なCu(S, Se)層閉じ込め効果によるものと考えられる。

一方で、電子デバイス用の材料として必要な特性は、電気伝導度が高いだけではなく、低濃度領域（例えば  $\ll 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ）から、広い濃度領域で、安定的にキャリア密度が制御できることである。ZnOなどの一般的なTCOでは、作製した状態で、すでに高濃度の電子を含んでおり、低濃度制御は困難であった。この点については、欠陥・粒界の少ない高品質な薄膜を作製することにより、キャリア濃度の低い薄膜を得られることがわかってきており<sup>8)</sup>、高品質膜の成長技術が重要になる。我々は、この要求に対して、反応性固相エピタキシャル法（R-SPE）を開発し、高品質  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $m = \text{自然数}$ ) 単結晶薄膜を育成し、その膜ではキャリア濃度が  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下の低濃度から制御できることを確認した<sup>9)</sup>。

また、接合デバイスの観点からは、界面の電子構造が重要になる。特にヘテロ接合の場合、伝導帯および価電子帯のバンドオフセットがデバイス特性に大きく影響を与える。例として図3に、p型  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  とn型  $\text{ZnO}$  接合の電子構造を示す。電子親和力モデルによれば、図1に示すバンドラインナップから直接ヘテロ接合の電子構造を推察できるが、一般に酸化物半導体ではバンドオフ

セットが大きいことが見て取れる。 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$  接合においても、伝導帯、価電子帯で1.5、および2.5 eVのバンドオフセットが存在する。極端な場合、例えばp型  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 / \text{n型Si}$  では、p/n接合を作っているにも拘わらず、電流-電圧特性はオーミックになる。そのため、目的とするデバイスに応じて、材料の組み合わせ、デバイス構造を再設計することが重要である。

### 3

## 新しい透明酸化物半導体の設計と開発

### 3.1 p型透明酸化物半導体

閉殻構造の  $\text{Cu}^+ 3d^{10}$  と O 2p 軌道の混成を利用することで、酸化物で可視光透明性と高いp型伝導性の共存を実現できるとの指針に基づき、独特なO-Cu-Oダンベル型構造を有するデラフォサイト型酸化物  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$  など) に着目し、 $\text{CuAlO}_2$  について、TOSで初めてのp型伝導性を実現し<sup>2)</sup>、p型TOSの化学設計指針が妥当であることを実証した。その後発見した  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  も、結晶構造は、デラフォサイトとは異なるが、同様のO-Cu-Oのダンベル型構造を有している<sup>4,10)</sup>。

p型TOSはダンベル構造を持つCu系酸化物に限られていた。そこで、Cuを含まないワイドギャップ酸化物でp型伝導性を実現することを試みた。着目したのは、 $\text{Co}^{3+}$  や  $\text{Rh}^{3+}$  のようなd<sup>6</sup>電子配置を持つ遷移金属イオンである。これらイオンの基底状態は低スピン状態となり、d軌道の配位子場分裂によってバンドギャップが形成される。擬似閉殻d軌道とp軌道の混成軌道でVBMが構成されるので、価電子帯に正孔をドーピングできればp型伝導性を示すことが期待される。さらに、原子番号の大きな遷移金属を用いることで、バンドギャップを大きくできると考えられる。そこで、 $\text{Rh}^{3+}$  を含む酸化物について検討を行ったところ、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  が新しいタイプのp型酸化物であることを発見した<sup>11,12)</sup>。バンドギャップは $\sim 2 \text{ eV}$  であり、 $0.7 \text{ Scm}^{-1}$  の導電率が得られた。

### 3.2 深紫外透明透明酸化物半導体： $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

波長 300 nm 以下の深紫外領域でも透明な“深紫外透明酸化物半導体（Deep-UV TOS, DUV-TOS）”が実現す

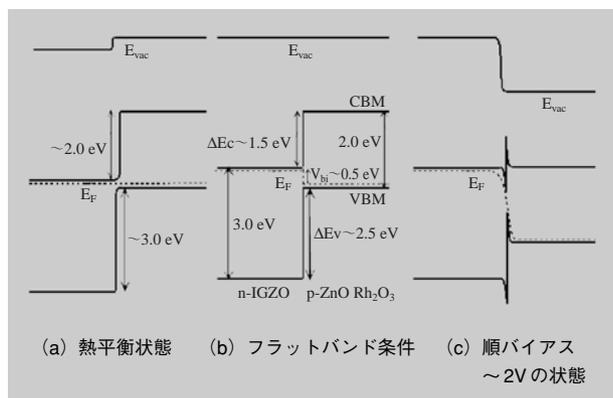


図3 IGZO /  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  接合の電子構造

れば、従来のTCOとは異なる応用分野が拓けてくる。例えば、DNAに波長240 nmから280 nmの深紫外光を照射すると、可視光のルミネッセンスを生じる。そのため、DUV-TOSを電極としてLab-on-a-chipを作製すれば、Chip上で分離したDNAを深紫外光で検出・識別することが可能になる。

DUV-TOSの候補材料として $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目した。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバンドギャップが約5 eVあり、深紫外領域でも透明であり、Snを置換ドーピングしたバルク単結晶では導電性を示すことが報告されている<sup>13)</sup>。しかし、室温で導電性を示すような低抵抗 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜はこれまで実現していなかった。我々は、基板温度880℃で薄膜成長させ、Snの固溶を促進させ、約1 Scm<sup>-1</sup>の低抵抗を有する $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の作製に成功した。この膜は吸収端エネルギーが約4.9 eVで、波長250 nmの深紫外光を~60%透過した。TOSの透明領域を深紫外領域まで拡大する事ができた<sup>14)</sup>。

### 3.3 アモルファス透明酸化物半導体： Cd-Ge-O, In-Ga-Zn-O, Zn-Rh-O

アモルファス薄膜は、低温・大面積での成膜が可能のため、太陽電池などの大面積デバイスに利用されている。重金属の非占有s軌道は大きく等方的な空間的拡がりを持つ。そのため、 $(n-1)d^{10}ns^0$  ( $n \geq 5$ )の電子配置をもつ金属イオンの酸化物では、アモルファス化しても良好な電子伝導性が発現すると期待され、一連の物質群を見出してきた<sup>15)</sup>。これらの物質では移動度が $\sim 10$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>以上であり、従来の共有結合から構成されるアモルファスシリコン (< 1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) などよりも桁違いに大きい移動度を示す<sup>16)</sup>。

アモルファス2CdO-GeO<sub>2</sub><sup>17)</sup>では、図4に示すように、CBMは主にCd 5s軌道から構成されており、アモルファス構造中でも、Cd 5s軌道同士が重なっている。つまり、等方的で拡がったCd 5s軌道が、連続的な電子の伝導路を形成している。これが、大きな移動度の起源である。一方、アモルファスシリコンなどの伝導路は指向性の強いsp<sup>3</sup>軌道から構成されており、このために、アモルファス構造中の歪んだ構造により局在化状態が形成され、移動度は、結晶状態に比較して著しく低下する。移動度

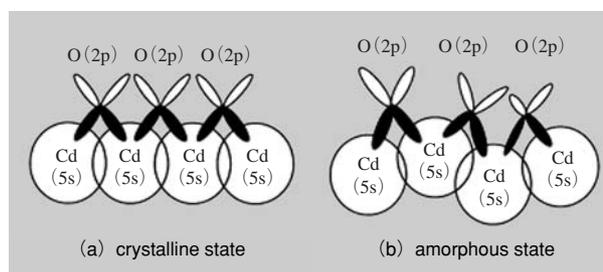


図4 2CdO・GeO<sub>2</sub>における、結晶(a)とアモルファス(b)の伝導帯底部における軌道の描像  
アモルファスでも結晶と同じようにCd 5s軌道が重なるため、大きな電子移動度を示す。

に関しては、アモルファス酸化物半導体はシリコンよりも優れた特性を有している。

第4周期の金属、例えばZnOやGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするアモルファスTOSはこれまで実現していなかった。そこで、ZnOをベースとしたアモルファスTOSの探索を行ってみた。ZnOは通常の気相成長法ではアモルファス化しないため、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO系に着目した。InやGaイオンを導入することにより、ZnOの無秩序化が起きやすくなると期待したためである。その結果、InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>系において $m < 5$ の組成を持つ材料は、安定なアモルファス状態となり、高い移動度と電気伝導度、可視光透明性を持つことを突き止めた<sup>18)</sup>。

これらアモルファス半導体は全てn型半導体であったため、PN接合を利用した電子デバイスを作ることはできなかった。ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のアモルファス薄膜が、初めてのp型アモルファス酸化物半導体であることを見いだした。さらに、室温でアモルファス酸化物PN接合を実現した<sup>19)</sup>。

### 3.4 エレクトロクロミック材料：NbO<sub>2</sub>F<sup>20)</sup>

エレクトロクロミック(EC)材料は電気化学的なイオンの脱挿入により着色・消色が起こる材料であり、例えば入射光量を印加電圧により調節できるスマートウインドウに使われている。現在、EC材料として最も研究が進んでいるのはWO<sub>3</sub>であるが、これはバンドギャップが2.6 eVと小さいため、透明ではない。

そこで我々は、Nb基酸化物に着目し、透明なEC材料の開発を試みた。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、非ドーブ状態では、絶縁体

であるが、 $F^-$ を導入すると欠陥ペロブスカイト型結晶の $NbO_2F$ が生成する。作製した $NbO_2F$ のバンドギャップは $3.1\text{ eV}$ であり、絶縁体であった。 $500^\circ\text{C}$ で $Pt-H_2$ 処理を行ったところ、色が青く変化し、 $6 \times 10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ の $n$ 型伝導性を示した。これは、 $NbO_2F$ 中には空の陽イオンサイトが一次元的に配列したトンネル構造があり、そこに $H^+$ をインターカレートすることによって電子がドーピングできたためだと考えられる。また、 $Na_2SO_4$ あるいは $H_2SO_4$ 水溶液中で電気化学的に $Na^+$ イオンをインターカレートすることにより、濃青色に変化するEC効果を確認した。

### 4 高品質エピタキシャル薄膜成長技術

#### 4.1 超平坦・超低抵抗ITO薄膜

電子機能材料の本来の特性を知るためには、高品質試料を作製して評価する必要がある。例えば、原子レベルに平坦化した単結晶イットリア安定化ジルコニア (YSZ) (100)面上に、ITO膜を基板温度 $600^\circ\text{C}$ でヘテロエピタキシャル成長させることにより、 $7.8 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{cm}$ の超低抵抗率を示すITO薄膜を再現性良く作製することに成功した<sup>21)</sup>。また、成長速度の方位依存性に着眼し、成長速度が遅い結晶面を高温でエピタキシャル成長させることに

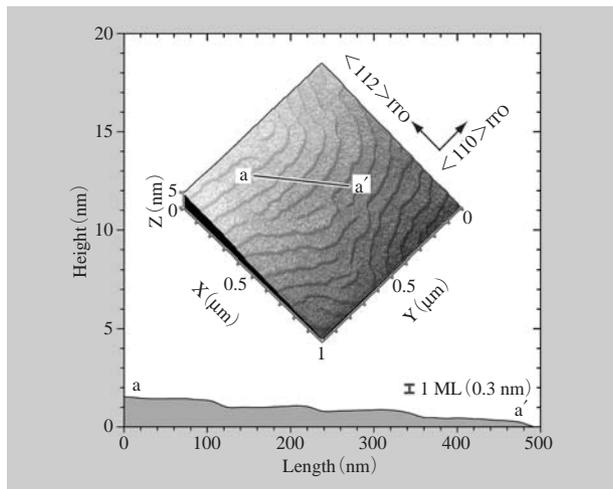


図5 超平坦ITO薄膜の原子間力顕微鏡像  
原子レベルで平坦なテラス&ステップ表面が観察される。

より、単結晶並のITO薄膜を実現した(図5)<sup>22)</sup>。このITO薄膜の表面は、 $1 \times 1\text{ cm}^2$ の領域にわたって、 $0.2\text{ nm}$ の超平坦性を有している。このITO薄膜を用いて、紫外発光ダイオード<sup>23)</sup>、紫外線センサー<sup>24)</sup>、透明有機トランジスタ<sup>25,26)</sup>などを実現することができた。

#### 4.2 反応性固相エピタキシャル成長法<sup>27)</sup>

層状構造を有する複合酸化物には、半導体人工超格子と類似の電子構造、すなわち多重井戸構造を持つと考えられるものがあり、量子効果に基づくユニークな物性が期待される。しかし、複雑な構造と組成を持つこうした層状化合物の高品質薄膜を作製することは容易な事ではない。このような化合物を固相から自己組織的に育成できる手法の開発に成功し、反応性固相エピタキシャル(R-SPE)法と名付けた<sup>27)</sup>。この方法では、まず、基板上に「エピタキシャルテンプレート層」を形成し、その上に、室温で組成の制御された複合酸化物膜を形成する。堆積された複合酸化物膜は、多結晶でもアモルファスでもよい。この2層膜を空气中で加熱するだけで、テンプレート層を基点として固相エピタキシャル成長が自己整合的に起こり、最終的に単結晶薄膜が得られる。

一例として、 $InMO_3(ZnO)_m$  ( $M = In$  または  $Ga$ ,  $m =$  自然数)を取り上げ、R-SPE法について説明する。 $InMO_3(ZnO)_m$ は、 $InO_2^-$ 層と $MO(ZnO)_m^+$ ブロックが $c$ 軸方向に交互積層した結晶構造を持ち、 $MO(ZnO)_m^+$ ブロック層の厚さは組成パラメータ“ $m$ ”によって自由に変化させることができる。YSZ基板上にテンプレート層として、 $600^\circ\text{C}$ で $2\text{ nm}$ 厚の $ZnO$ エピタキシャル層を形成した。次に室温で $InGaO_3(ZnO)_5$ 膜を約 $150\text{ nm}$ 堆積させ、

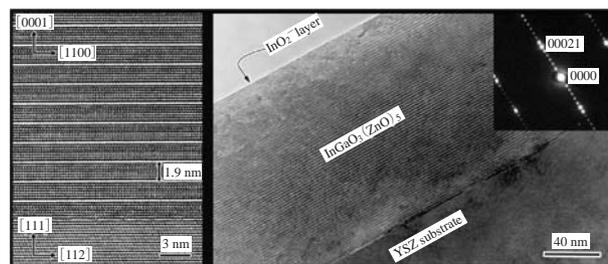


図6 反応性固相エピタキシャル成長法により作製した $InGaO_3(ZnO)_5$ 単結晶薄膜の断面HRTEM像

大気中で1400℃において加熱した。図6の断面高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像にみられるように、得られた膜は1.9 nm 間隔の超格子構造が明瞭に観測されており、エピタキシャル成長した単結晶膜であることがわかる。

R-SPE法は、応用範囲の広い手法で、次に述べる層状オキシカルコゲナイドなど、他の材料系にも拡張できる。

## 5

### 層状オキシカルコゲナイド化合物 LnCuOChの特異な機能： 室温励起子発光と縮退p型伝導

LnCuOChの結晶構造(図7(a))は、原子オーダーの酸化物(Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>層とカルコゲナイド(Cu<sub>2</sub>Ch<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>層をc軸方向に交互に積層した層状構造をなしており<sup>32)</sup>、こうした層状構造は、自然超格子構造とみなすことが出来、2次元構造に基づいたユニークな光・電子物性を示すことが期待できる。

#### 5.1 R-SPE法によるヘテロエピタキシャル薄膜成長

InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>と同様に、LnCuOChの場合も、酸化物層とカルコゲナイド層を構成する成分の蒸気圧差が非常に大きい( CuCh成分が蒸発しやすい)、通常の気相成長法ではエピタキシャル薄膜はもとより、単一相の多結晶膜すら得ることが出来ない。そこで、R-SPE法<sup>27)</sup>によりエピタキシャル薄膜の作製を試みた。具体的には、まず、MgO(001)単結晶基板上にPLD法を用いて金属銅極薄膜(～5 nm)を成長させ、次いでアモルファスLnCuOCh膜を室温で堆積した。こうして得られた積層膜を、シリカガラス中に真空封入して1000℃で加熱することにより、一連の化合物LnCuOCh(Ln=La, Ce, Pr, Nd; Ch=S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>, x,y=0～1)のエピタキシャル薄膜作製に成功した<sup>28,29)</sup>。図7(b)に、得られたLaCuOS薄膜のHRTEM像を示す。LaCuOSのc軸長と一致する0.853 nmの周期構造が認められる。また加熱前に堆積した金属銅は、エピタキシャル膜/基板界面から完全に消滅している。膜成長中の電子顕微鏡観測から、金属銅薄膜は、500℃付近でアモルファスLaCuOSと反応し、膜/基板界面に小さなLaCuOS種結晶を生成する役割を果たしている事がわかった<sup>30)</sup>。

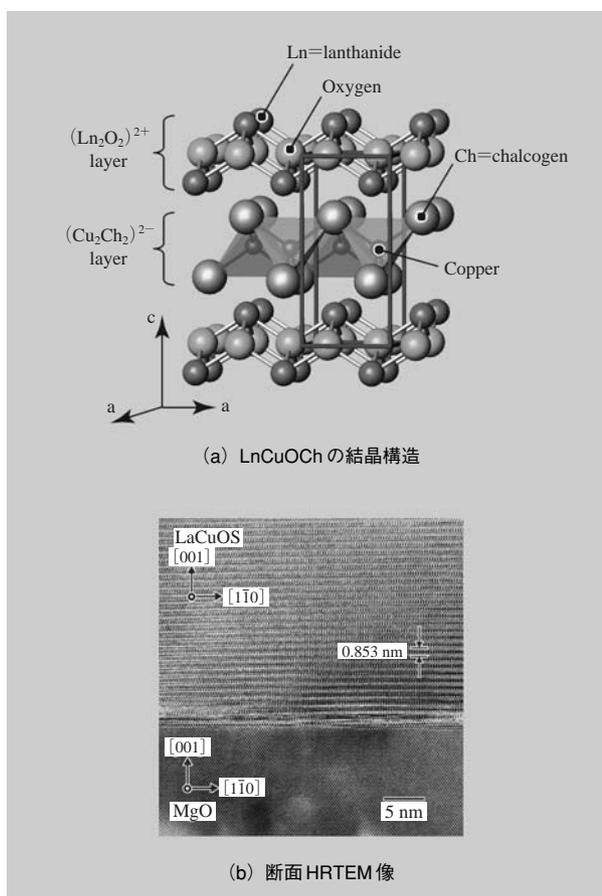


図7 LnCuOChの結晶構造 (a) と断面HRTEM像 (b)

#### 5.2 自然変調ドーピングと高移動度縮退p型伝導

一連のLnCuOCh膜は全て、p型伝導性を示す透明半導体であった。また、LaCuO(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)では、Se濃度の増加に伴って、正孔移動度(μ)の増加が観察された<sup>6)</sup>。これは、Sよりも広がったp軌道を持つSeの濃度の増加とともに、価電子帯の分散が増えたことに起因する。LaCuOSeにおいて、最大移動度は8 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>が得られたが、この値は、実用化されているp型ワイドギャップ半導体GaN:Mgに匹敵する大きさである。

LaCuOSeのLaサイトにMgイオンを置換ドーピングすることにより、室温の電気伝導度は24 Scm<sup>-1</sup>から140 Scm<sup>-1</sup>まで飛躍的に増加した。また、正孔濃度は2.2 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>に達し、温度変化によらず一定の値を示した(図8)<sup>6)</sup>。ワイドギャップp型半導体GaN:Mgや

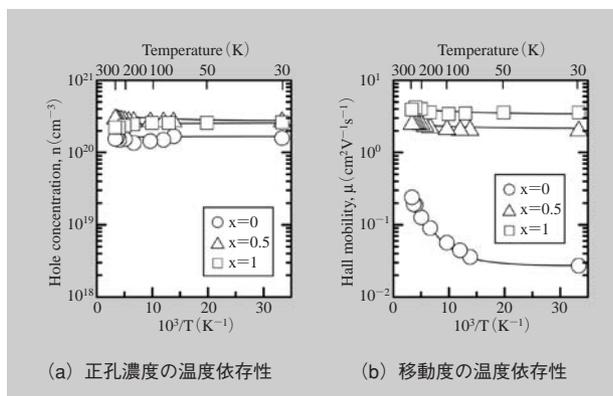


図8 MgドープLaCuO ( $S_{1-x}Se_x$ ) のキャリア輸送特性

ZnSe:N の場合、アクセプター準位が深い (100 meV 以上) ため、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を越える正孔濃度は実現できておらず、電極界面がショットキー接合になりやすい。これに対し、LaCuOSe:Mg は初めての透明 p 型縮退半導体であり、容易にオーミックコンタクトをとることが可能であり、高効率な正孔注入層としての応用が期待できる。さらに、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度の不純物を置換ドーピングしたにも拘わらず、正孔移動度は非ドーブ試料と比較して 50 % 減にとどまった ( $4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。特有の層状構造のため、キャリア生成層と移動層が空間分離している変調ドーピングが実現しているためと考えられる<sup>7)</sup>。

### 5.3 室温安定な励起子と二次元的な電子構造

フォトルミネッセンス (PL) スペクトルの温度依存性<sup>31)</sup> を図 9 に示す。束縛励起子が温度の上昇に伴って自由励起子へ熱励起される様子が示されている。こうした傾向はすべての LnCuOCh 薄膜において観察される。さらに PL 強度の温度依存性から、励起子の束縛エネルギーは、約 50 meV と非常に大きな値であることがわかった。カルコゲン置換およびランタノイド置換によって、室温での発光波長は 386 ~ 429 nm の範囲で連続的に変化させることが可能である。

また、LaCuOS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $x = 0 \sim 1$ ) エピタキシャル薄膜の 10 K における光吸収スペクトルには、シャープな励起子吸収を伴う階段状の構造が観察された (図 10)<sup>7)</sup>。この階段状の吸収スペクトルは、二次元的な電子構造に由来するものであると考えられる。すなわち、層状オキシ

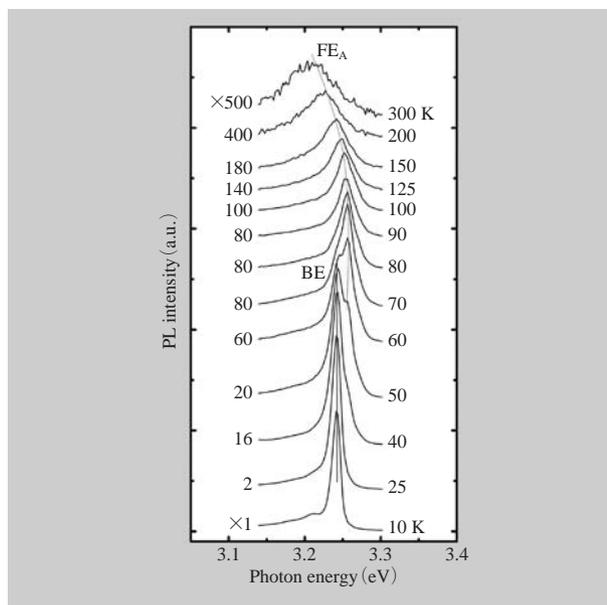


図9 LaCuOS の励起子 PL スペクトルの温度依存性

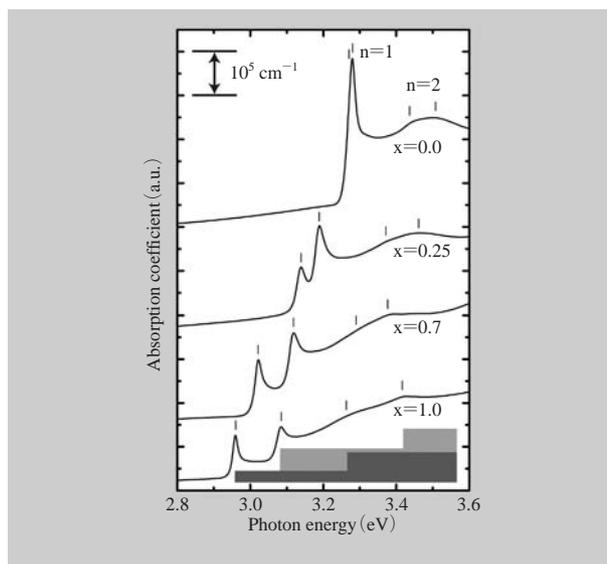


図10 LaCuO ( $S_{1-x}Se_x$ ) に見られる、二次元的な吸収スペクトル

カルコゲナイド内では、“自然の多重量子井戸構造” が形成されている実験的証拠である。このような階段状の光吸収スペクトルは、人工超格子では広く知られているが、自然の層状化合物で観察されたのは初めてである。

また、励起子吸収ピークは、2本に分裂し、その分裂幅は Se 濃度の増加に伴って増加している。後に述べる

ように、この分裂は、カルコゲンイオン p 軌道のスピン軌道 (SO) 相互作用によるものである。

#### 5.4 光学非線形性および励起子間相互作用<sup>32, 33)</sup>

LnCuOChでは正孔が  $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$  層内に閉じ込められており、光励起によって生成される励起子も層内へ拘束されるものと考えられる<sup>7)</sup>。こうした二次元性励起子は、室温でも安定に存在し、その吸収エネルギーに共鳴する巨大な光非線形効果が生じることが知られている。すなわち、LaCuOCh (Ch = S, Se) は、室温でも巨大な光非線形性を有することが示唆され、励起子物性と非線形効果を利用した紫外光デバイスへの応用が期待される。そこで、波長可変なモード同期チタンサファイヤ・レーザーの第2高調波を光源とする縮退四光波混合 (DFWM) を利用して、フェムト秒領域での光学非線形性および励起子間相互作用の測定を行った。これは励起子が生成する過渡格子により回折されてきたパルス光強度をモニターする手法である。この強度から3次の光非線形性の指標である  $\chi^{(3)}$  の絶対値を得ることができる。また、微小なエネルギー分裂構造がある場合は、それぞれの準位同士の過渡的な干渉効果として、いわゆる「量子ビート」が観測され、その分裂幅を正確に求めることができる。

図 11 に室温の LaCuOCh 吸収スペクトルおよび  $\chi^{(3)}$  値

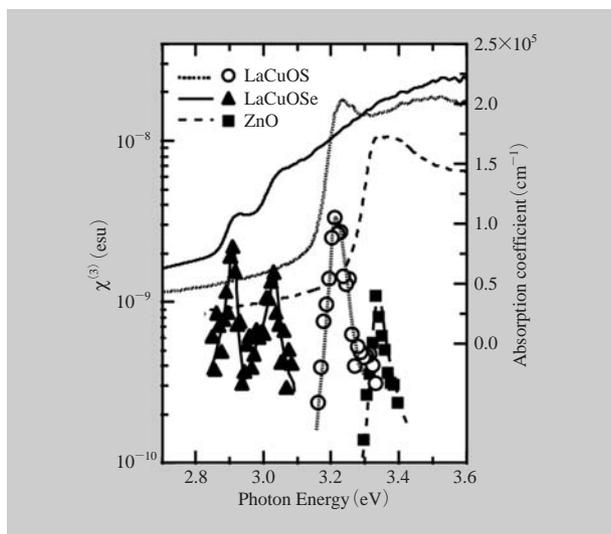


図 11 LaCuOS (点線)、LaCuOSe (実線) および ZnO (破線) の吸収スペクトルと  $\chi^{(3)}$  値の励起波長依存性

の励起波長依存性を示す<sup>32)</sup>。比較のために ZnO のスペクトルも示してある。LaCuOS の  $\chi^{(3)}$  スペクトルは励起子吸収の位置 (3.23 eV) に共鳴的な構造を持っており、共鳴位置での  $\chi^{(3)}$  値は  $4 \times 10^{-9}$  esu と見積られた。一方 LaCuOSe では、Se の SO 相互作用により分裂した2つの励起子吸収ピーク (2.9 eV, 3.1 eV) が観測された。 $\chi^{(3)}$  スペクトルはこれらの励起子へ共鳴しており、共鳴状態では、 $\chi^{(3)}$  値は  $\sim 2 \times 10^{-9}$  esu で、LaCuOS とほぼ同程度の値が得られている。これら  $\chi^{(3)}$  の値は室温下での励起子由来のものとしては、半導体 CdS の微粒子 (準1次元系) において得られている値 ( $10^{-9} \sim 10^{-6}$  esu) に迫る大きい値である。また、この値は、室温安定励起子を有する ZnO の  $\chi^{(3)}$  の値 ( $1 \times 10^{-9}$  esu) より若干大きい。誘電率はほぼ同じ ( $\sim 8$ ) で、励起子束縛エネルギーはむしろ ZnO より小さいにもかかわらず相対的に大きな光非線形性を示しているのは、 $(\text{Cu}_2\text{Ch}_2)^{2-}$  層内への励起子閉じ込めによる状態密度の集中が生じていることを示唆している。LaCuOCh における DFWM 信号の応答時間は

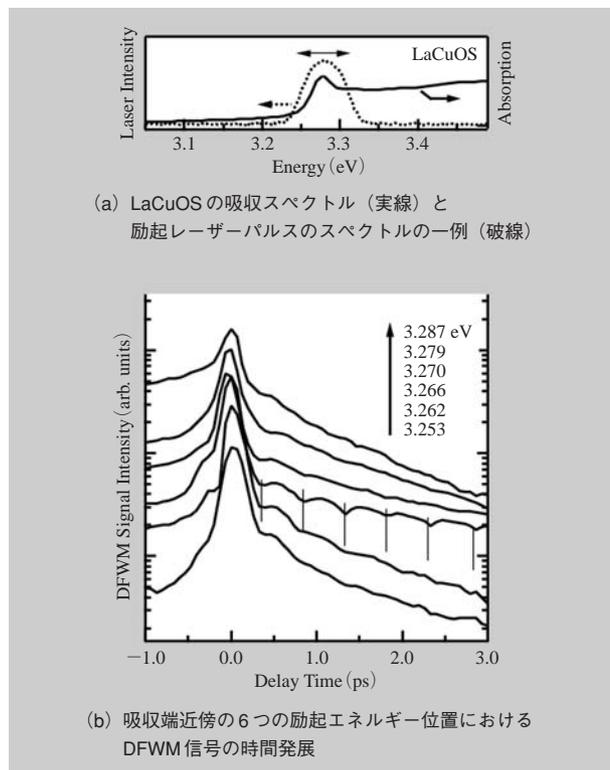


図 12 LaCuOS の吸収端近傍の光学応答

250～300 fsであり、生成する過渡回折格子の位相緩和時間は、凡そ1～1.2 psと非常に高速である。

次に、LaCuOSに対し励起パルスエネルギーを図12(a)のように励起子吸収の近傍3.253～3.287 eVの間で掃引するDFWM測定を4 Kで行った(図12(b))<sup>33)</sup>。これら信号の減衰部分には弱い振動構造が重なっており、これは励起子吸収ピークと一致する励起エネルギー位置3.266 eVにおいて最も明瞭に観測されている。この量子ビート構造は、微小なエネルギー間隔( $\Delta E$ )で隔てられた励起子それぞれの分極位相間の干渉によるものであり、振動周期480 fsから得られる $\Delta E$ の値は9 meVである。この値は、第一原理バンド計算から求めたSO分裂エネルギーに一致し、LaCuOSの励起子吸収ピークが近接する二つの励起子状態から成ることが確認された。以上の結果から、LaCuOCh系のVBMがChのSO相互作用によって分離していること、それぞれの準位で励起子が安定に形成され、LaCuOSのようにエネルギー分裂が小さい場合、それぞれの励起子間で相互作用があることが明らかになった。

## 6

### 透明酸化物半導体の光・電子デバイスへの展開

#### 6.1 透明酸化物近紫外発光ダイオード<sup>23)</sup>

n型TOSであるZnOとp型TOSであるSrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を組み合わせて、初めての透明酸化物紫外発光ダイオードを実現した。ZnOはバンドギャップ3.3 eVの直接遷移型半導体であり、励起子の束縛エネルギーが59 meVと室温のエネルギー(26 meV)よりも大きいことから、室温励起子に由来する紫外(380 nm)発光材料として知られるn型TOSである。こうして作製したデバイスで、順方向電流注入によって、図13に見られるように、382 nmにシャープな発光ピークが観測された。紫外発光強度が約3 Vで急峻な立ち上がりを示したことから、発光がZnO層側での電子-ホールの再結合に起因する発光であることが確認できた。

#### 6.2 透明酸化物PNホモ接合ダイオード<sup>34)</sup>

これまで、多くのn型、p型のTOSが報告されてきた

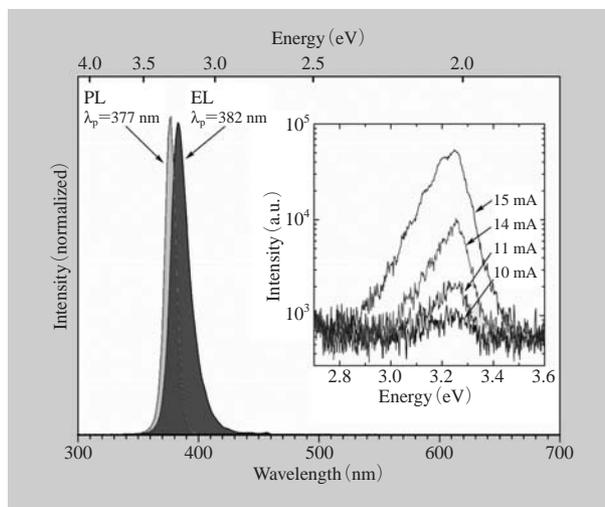


図13 p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / n-ZnO ヘテロ接合紫外発光ダイオードの発光スペクトル  
中心波長382 nmの鋭い紫外発光が観測される。

が、同一の物質でn型、p型の両極性を示すTOSは知られていなかった。我々は、p型TOSであるCuAlO<sub>2</sub>と同じ結晶構造を持ち、分散の大きい伝導帯を形成すると期待されるInを含むCuInO<sub>2</sub>において、置換ドーピングにより、n型およびp型伝導を実現した<sup>5)</sup>。さらに、それらを接合することで、立ち上がり電圧約1.8 Vの良好な整流特性を示すPNホモ接合ダイオードを初めて実現した。

#### 6.3 透明紫外線センサー<sup>24)</sup>

オゾン層の破壊が進む中、人体にとって有害な紫外線(UV-B)を検知する紫外センサーの重要性が高まっている。最近ではGaNを用いた携帯型紫外線センサーが市販されている。透明酸化物半導体は可視光領域において透明で、化合物半導体と比較して毒性が少なく、熱的・化学的にも安定であるため、紫外線センサー材料として適した材料と考えられる。YSZ基板上にn-ZnO / p-NiO:Li / ITO(電極)を、PLD法によりエピタキシャル成長させ、ヘテロ接合ダイオードを作成した。このダイオードを用いた透明紫外線センサーを開発した。図14にUV応答性能を示す。-6 Vのバイアスを印加することにより、波長360 nmの紫外線で0.3 AW<sup>-1</sup>の応答性能が得られた。これは既に商品化されているGaN製UV検出器(～0.1 AW<sup>-1</sup>)と同等の性能である。

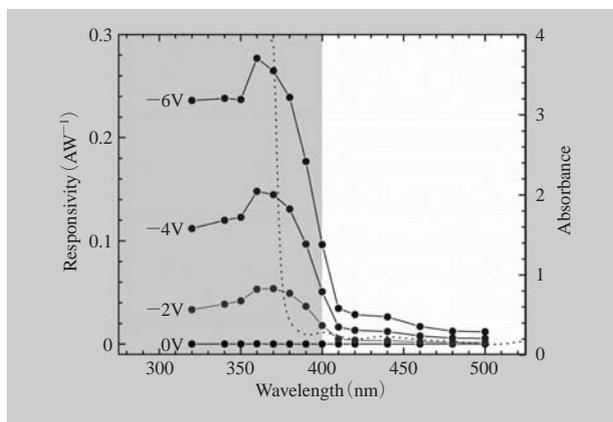


図14 p-NiO / n-ZnO ヘテロ接合紫外線検出器の光応答スペクトル  
デバイスに逆バイアスを印加することにより、紫外線検出が可能になる。

#### 6.4 透明電界効果型トランジスタ<sup>9)</sup>

TOSにおける可視光透明性と伝導キャリアの極性・濃度の制御性から実現される光・電子機能を利用した新しいデバイスとして、透明電界効果型トランジスタ（透明FET）が期待されている。透明FETは、能動型平面ディスプレイの駆動素子として、期待されている。さらに、透明FETでは、チャンネル層材料のバンドギャップが大きく熱励起キャリア密度が低いことから、Si MOS FETで問題となっているオフ状態リーク電流を劇的に低減できる可能性もある。これまでに、n型TOSとしてよく知られているSnO<sub>2</sub>やZnO等をチャンネル層に用いた透明FETは報告されている<sup>35, 36)</sup>。しかしながら、これらTOSでは酸素欠損により高濃度の伝導キャリアが容易に導入されるため、カウンタドーピングなしではチャンネル層の残留キャリア濃度を10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>以下にすることが極めて困難である。そのため、作製された透明FETはゲート電圧非印加時にもソースドレイン間に電流が流れる“ノーマリーオン”特性を示す。また、電界効果移動度 ( $\mu_{\text{eff}}$ ) は、チャンネル層に伝導キャリアの主散乱原因となる結晶粒界を含む多結晶を用いているため、 $\sim 5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と低い。

R-SPE法により、残留キャリア濃度が10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>以下のInGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>5</sub>単結晶薄膜を作製することに成功した。この薄膜をn型チャンネル層に用いることで、“ノーマリー

オフ（閾値電圧  $V_{\text{th}} \sim 3 \text{ V}$ ）特性”， $\mu_{\text{eff}} \sim 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，電流ON/OFF比 $\sim 10^6$ の実用システムへ応用可能な特性を有する高性能透明FETを実現した。

図15(a)に透明FETのデバイス構造を示す。各電極およびゲート絶縁膜にはITOおよびアモルファスHfO<sub>x</sub>（厚さ $\sim 80 \text{ nm}$ ）をそれぞれ使用し、可視光領域 ( $T_{\text{trans.}} \sim 100\%$ ) で完全に透明である（図15(b)）。図15(c)に、透明FETの典型的な出力特性を示す。ドレイン電流  $I_{\text{ds}}$  はソース-ドレイン電圧  $V_{\text{ds}}$  の増大とともに急激に増加することから、チャンネルがn型であることが確認できる。また、 $V_{\text{ds}} = 8 \text{ V}$ 程度以上で電流が飽和する明確なピンチオフ特性を示し、このデバイスが従来のFET理論に従う、良好な動作をしていることがわかる。このデバイスの電界効果移動度（線形領域・飽和領域）は $\sim 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、従来の透明FETと比較して大きく改善された。また、利得特性（図15(d)）から、10<sup>-9</sup> Aオーダーの低いオフ電流、1 mA以上の飽和電流（ON電流）、 $\sim 10^6$ の高い電流オン/オフ比が得られた。このような高性能な透明FETは、チャンネル層として欠陥濃度の低い高品質単結晶薄膜を、ゲート絶縁膜として高誘電率のHfO<sub>x</sub>を用いた事に起因していると考えられる。以上の結果、適切な材料選択と高品質単結晶薄膜作成技術を組み合わせる

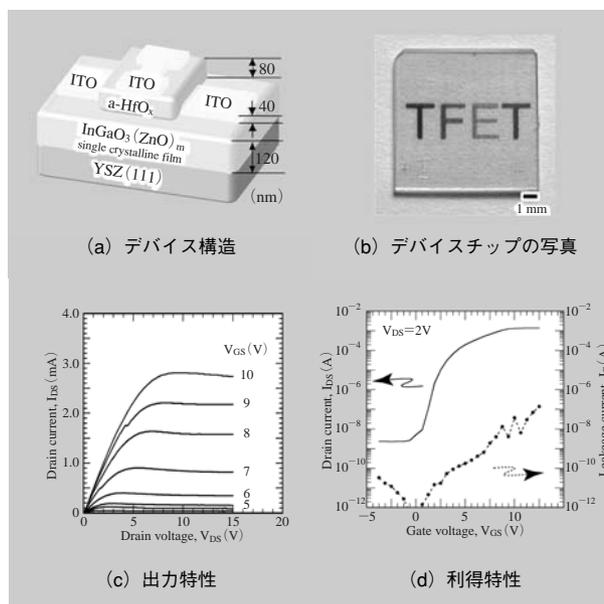


図15 透明電界効果トランジスタ

ことにより、多結晶シリコントランジスタに匹敵する性能を持つ透明電界効果トランジスタを実現できた。

### 参考文献

- 1) 細野秀雄, 神谷利夫 “セラミックス” **38**, 825 (2003).
- 2) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997).
- 3) K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, *J. Appl. Phys.* **89**, 1790 (2001).
- 4) A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 220 (1998).
- 5) H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1583 (2001).
- 6) H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1048 (2003).
- 7) K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **69**, 155305 (2004).
- 8) A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2635 (1999).
- 9) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science* **300**, 1269 (2003).
- 10) L. Teske, and H. Mller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 113 (1970).
- 11) H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1207 (2002).
- 12) H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 823 (2003).
- 13) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3561 (1997).
- 14) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4166 (2001).
- 15) H. Hosono, M. Yasukawa, and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 334 (1996).
- 16) K. Shimakawa, S. Narushima, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Philos. Mag. Lett.* **79**, 755 (1999).
- 17) S. Narushima, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **66**, 035203 (2002).
- 18) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, S. Narushima, and H. Hosono, *Phil. Mag.* **81**, 501 (2001).
- 19) S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Simizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **15**, 1409 (2003).
- 20) H. Mizoguchi, M. Orita, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4732 (2002).
- 21) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2740 (2000).
- 22) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 3547 (2002).
- 23) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 475 (2000).
- 24) H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1029 (2003).
- 25) H. Ohta, T. Kambayashi, M. Hirano, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **15**, 1258 (2003).
- 26) H. Ohta, T. Kambayashi, K. Nomura, M. Hirano, K. Ishikawa, H. Takezoe, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **16**, 312 (2004).
- 27) H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, and H. Hosono, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 139 (2003).
- 28) H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 598 (2002).
- 29) H. Hiramatsu, K. Ueda, K. Takafuji, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Mater. Res.* **19**, 2137 (2004).
- 30) H. Hiramatsu, H. Ohta, T. Suzuki, C. Honjo, Y. Ikuhara, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Cryst. Growth Des.* **4**, 301 (2004).
- 31) H. Hiramatsu, K. Ueda, K. Takafuji, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **94**, 5805 (2003).
- 32) H. Kamioka, H. Hiramatsu, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 879 (2004).
- 33) H. Kamioka, H. Hiramatsu, K. Ueda, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Opt. Lett.* **29**, 1659 (2004).
- 34) H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, *Solid State Commun.* **121**, 15 (2002).
- 35) M. W. J. Prins, S. E. Zinnemers, J. F. M. Cillessen, and J. B. Giesbers, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 458 (1997).
- 36) P.F. Garcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, and G. Nunes, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1117 (2003).

### ■ Transparent Oxide Semiconductor and Their Device Applications

■ ① Toshio Kamiya ② Hiromichi Ohta ③ Hidenori Hiramatsu ④ Hayato Kamioka ⑤ Kenji Nomura

■ ① Associate Professor, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology. Group Leader, TEAM(ERATO/JST) ② Associate Professor, Graduate School of Engineering, Nagoya University. Group Leader, TEAM(ERATO/JST) ③ ④ ⑤ Ph.D. Researcher, TEAM (ERATO/JST)



Recent progress in transparent oxide semiconductor (TOS) is reviewed in conjunction with our material design concept. First we discuss typical electronic structure of oxides, and point out what is needed to design new TOSs and p-type TOSs. Then the new TOSs that we have found are introduced. New techniques to grow high-quality epitaxial films of TOSs are also given, which include a novel technique so called Reactive Solid-Phase Epitaxy. We have also proposed that we may find new functions in TOSs with natural nanostructures embedded in their crystal structures. We show the case of layered oxychalcogenides as an example. Finally, device applications of the TOSs are summarized.



①カミヤ トシオ

所属：東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授，細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) グループリーダー

連絡先：〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 東京工業大学応用セラミックス研究所 Mailbox R3-4  
Tel. 045-924-5357 Fax. 045-924-5350  
E-mail: tkamiya@msl.titech.ac.jp

経歴：1991年3月東京工業大学大学院理工学研究科無機材料工学専攻修士課程中退。1991年4月東京工業大学工学部助手。1996年11月同大学院総合理工学研究科電子化学専攻助手。1997年4月同応用セラミックス研究所附属構造デザイン研究センター助手。2000年4月～02年2月英国ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所マイクロエレクトロニクス研究センター客員研究員。2002年1月東京工業大学応用セラミックス研究所セラミックス機能部門講師。2003年12月同助教授。現在に至る。



②オオタ ヒロミチ

所属：名古屋大学大学院 工学研究科 助教授，細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) グループリーダー

連絡先：〒464-8603 名古屋市千種区不老町 名古屋大学工学研究科 物質制御工学専攻  
Tel. 052-789-3202 Fax. 052-789-3201

E-mail: h-ohta@apchem.nagoya-u.ac.jp

経歴：1996年3月名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻・博士前期課程修了。1996年4月～97年12月 三洋電機。

1998年1月～2003年9月 HOYA。1999年11月～細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) (～2003年9月 HOYAより出向)。2001年9月東京工業大学大学院総合理工学研究科 物質科学創造専攻修了 (工学博士)。2003年10月名古屋大学大学院工学研究科 助教授。現在に至る。



③ヒラマツ ヒデノリ

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員

連絡先：〒213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP C棟 1232

Tel. 044-850-9764 Fax. 044-819-2205

E-mail: h-hiramatsu@net.ksp.or.jp

経歴：1996年3月名古屋大学工学部応用化学および物質化学科卒業。1998年3月名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程修了。1998年4月～2000年9月 松下電器産業。2004年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻博士課程修了。2000年10月より現職。

2004年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻博士課程修了。2000年10月より現職。



④カミオカ ハヤト

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員

連絡先：③と同じ

Tel. 044-850-9799 Fax. ③と同じ

E-mail: h-kamioka@net.ksp.or.jp

経歴：1996年 京大物理学部卒業。東京大学理学系研究科修士課程を経て，2001年 同大学博士課程終了。同年より現職。主として超高速分光法を用いた固体の光物性の研究に従事。物理学会，応用物理学会会員。

用いた固体の光物性の研究に従事。物理学会，応用物理学会会員。



⑤ノムラ ケンジ

所属：日本学術振興会 特別研究員

連絡先：①と同じ

Tel.Fax. ①と同じ

E-mail: nomura@lucid.msl.titech.ac.jp

経歴：2001年3月 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻修士課程修了 2004年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻博士課程修了その間 2001年4月～2003年4月 細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 非常勤研究員

2003年4月 日本学術振興会 特別研究員，現在に至る

専門分野：材料工学 (酸化物半導体を用いた電子デバイス)

# 透明ナノポーラス結晶： $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

林 克郎， 松石 聡， 宮川 仁， Peter V. Sushko， 神谷利夫

## 1 はじめに

磁性体，誘電体，イオン伝導体，そして高温超伝導体や強相関化合物といった機能セラミックス材料の性能の発現には，材料を構成する遷移金属や希土類の陽イオンの役割が重要視されている。典型金属元素の酸化物は，資源として豊富であり，環境調和性の点で優れているが，機能材料としては見込みが無いように思われがちである。しかし今後は，ナノ構造という新たな視点と，陰イオンの制御という新しい方向性によって，典型金属元素の酸化物が機能材料として見直されるかもしれない。本プロジェクトで取り上げた  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) は，クラーク数上位の典型元素 (Ca : 5 位，Al : 3 位，O : 1 位) のみからなる金属酸化物である。C12A7 の結晶格子は，図1に示すように直径約 0.4 nm の空隙を持つ籠状構造 (ケージ) から構成される。この結晶格子が正電荷を帯びることから，ケージ内部に様々な陰イオンを自在に取り込む (=包接) ことができる。この特徴をうまく利用すると，単なるカルシウム，アルミニウムの酸化物でありながら，冷陰極電子放出源，光で瞬時に透明電子回路を作る，強力な活性酸素を高密度に発生させるといった，多彩な機能を発揮させることができる。

一般に，ゼオライトのような多くの自然ナノポーラス結晶は陽イオンを包接した形態で生成するが，C12A7 の場合は，陰イオンを包接するのが特徴である。化学量論組成では2個の酸化物イオン (フリー酸素) が1/6のケージ内サイトをランダムに占有しており，高速酸化物イオ

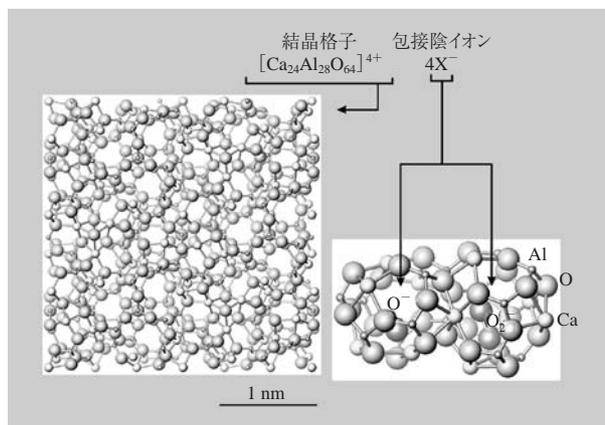


図1 C12A7の結晶構造と，ケージ中への陰イオン ( $\text{O}^-$  と  $\text{O}_2^-$ ) の包接  
結晶格子は，1ケージあたり  $+1/3$  の電荷を持つため，一部分のケージに陰イオンを包接することで，結晶の電気的中性が保たれる。

ン伝導性の起源と考えられている<sup>1)</sup>。また，C12A7は高温安定相であり，単純な固相反応でケージ構造を持つ結晶が得られる。これは，実用上，ゼオライトなどにはない大きな強みである。これまで，当プロジェクトでは，C12A7の透光性セラミックス<sup>2)</sup>，パルスレーザー蒸着法による薄膜<sup>3)</sup>を得ている。また山梨大学と共同で帯融 (FZ) 法により単結晶を育成している<sup>4)</sup>。

## 2 活性酸素 $\text{O}^-$ ， $\text{O}_2^-$ の包接と効率生成

活性酸素は，短寿命であるが，反応性に富んだ状態にある酸素関連化学種の総称である。この中でも， $\text{O}^-$  は際立って強い酸化力を持つ<sup>5)</sup>。 $\text{O}^-$  を酸化反応に利用できれば，工業的な波及効果は大きいですが，経済的に成り立つ

生成手法や反応プロセスが実現されていない。また、超酸化ラジカル ( $O_2^-$ ) も、生体中を含めた様々な酸化反応に関わる重要な化学種である。条件を適切に選べば、このような活性酸素陰イオン、 $O^-$ と $O_2^-$ がC12A7結晶のケージ中に容易にかつ大量に生成できることが、当プロジェクトによって見出された。従来、空气中で焼成されたC12A7中に $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の $O_2^-$ が生成することは知られていた<sup>6)</sup>。当プロジェクトでは、C12A7セラミックスの焼結・徐冷を乾燥酸素中で行うだけで、ケージ中に $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $O_2^-$ :  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $O^-$ :  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 常温気相に換算して数10気圧の極めて高い濃度)の活性酸素を包接できることを見出した<sup>7)</sup>。このような高濃度の $O^-$ を生成した状態は、我々の知る限り、この材料のみでしか実現されていない。

ケージ中に生成される活性酸素の量は雰囲気中に強く依存し、酸素分圧を高めるほど、また水蒸気分圧を低くするほど大きくなる<sup>7-12)</sup>。例えば、熱処理を行う雰囲気中の酸素分圧を100気圧以上に高めると、 $O_2^-$ と $O^-$ の総量は、1価の陰イオンのほぼ包接量上限 ( $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) 近くにまで達する<sup>8)</sup>。更に、活性酸素の生成を熱力学的に取り扱うことで、図2に示すように酸素雰囲気中の活性酸素の平衡濃度を算出することができる。これによれば、温度が下がるほど、また高温域では、酸素分圧の1/2乗に比例して平衡濃度が増大する。いくつかの実験結果から、ケージの内部は金属酸化物の表面に類似した状態にあることが分かってきた。このような状態では、

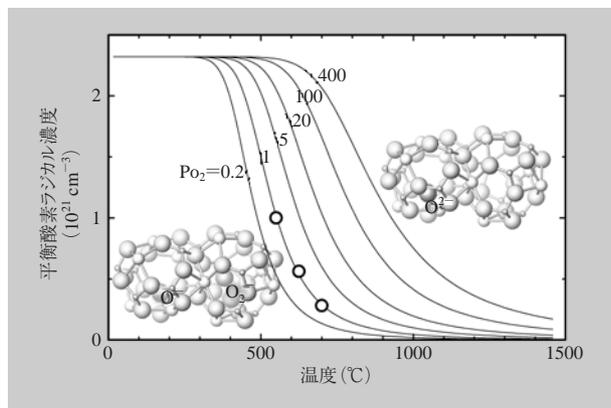


図2 酸素分圧、温度と平衡酸素ラジカル濃度との関係  
丸点は、実測平衡濃度を表す。

酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) が不安定であり、これが活性酸素生成の駆動力になっているようである<sup>10)</sup>。

特にC12A7中の $O_2^-$ について、その包接状態(サイト、配向、運動状態)の詳細を、C12A7単結晶の電子スピン共鳴によって明らかにした<sup>11)</sup>。図3のようにケージの中心には結晶 $\langle 100 \rangle$ に平行な2回回転対称軸 ( $C_2$ )があり、ケージの6個の $Ca^{2+}$ イオンのうち2個はこの軸上にある。 $O_2^-$ はこれらのうちの一方に吸着しており、このとき $O_2^-$ のO-O結合軸はその中点で $C_2$ 軸と直交している。温度の上昇に伴い、熱的擾乱によって、O-O結合軸は $C_2$ 軸を中心に回転運動するようになる。C12A7中の $O_2^-$ の包接状態はアルカリハライドのアニオン欠陥(Fセンター)に捕捉された $O_2^-$ の状態と非常に良く似ている。

また、東京大学との共同研究により、結晶内部に生成させた $O^-$ を真空中で電場によって引出し、高密度の $O^-$ イオン電流(ビーム)を得ることに成功した<sup>12-14)</sup>。活性酸素を包接させたC12A7セラミックスの片面に電極を形成して、対向引出し電極と共に真空チャンバー中に配置した。C12A7を最大で800℃まで加熱しながら $1 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の電場を印加すると、セラミックスから真空中にほぼ純粋な $O^-$ の放出が認められ、電流値は $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上を達成した。これは $O^-$ ビームとしては実用レベルの高密度の値である。従来、固体から直接 $O^-$ を生成させるために、酸化物イオン伝導体である、イットリウム安定化ジルコニアが検討されていた<sup>15)</sup>。しかし、 $O^-$ 放出の際に、表面で $O^{2-}$ が $O^-$ に解離する過程が必要であることなどから、イオン電流はnAオーダーに留まっていた。C12A7では、内部に存在する $O^-$ を

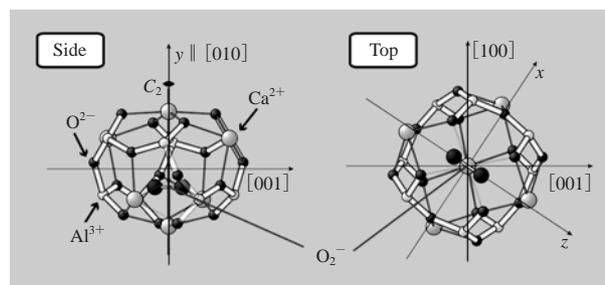
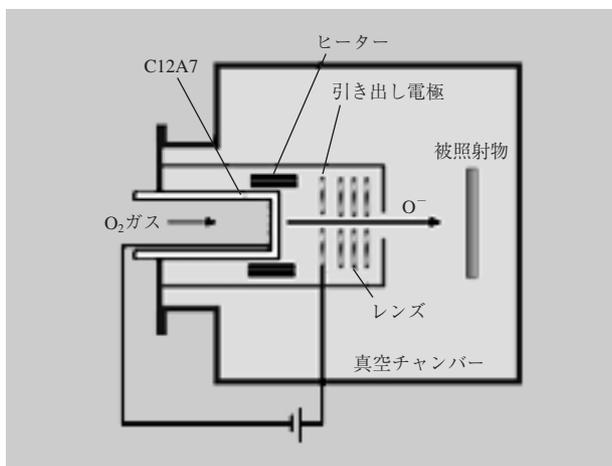


図3 C12A7のケージ中の $O_2^-$ の包接状態  
右図は左図を上から見たもの。



**図4 C12A7を用いた連続O<sup>-</sup>照射システムの概念図**  
C12A7管の背面側に多孔質金属電極を形成して、その界面で酸素ガスをO<sup>-</sup>にイオン化する。

直接電場で引き出すことで、飛躍的にO<sup>-</sup>の放出効率を高めることができた。

O<sup>-</sup>の高い反応性と、電場によって真空中に純粋な高密度のO<sup>-</sup>イオン電流として取り出せることを利用して、酸化触媒、滅菌、酸化膜形成プロセスなど様々な応用に展開できると期待される。この目的のため、幾つかのグループ間の協力により、図4に示す連続的にO<sup>-</sup>ビームを生成できるシステムの開発を進めている。現在基本的な動作が確認できたことから、いくつかの適用例で実証中である。

### 3

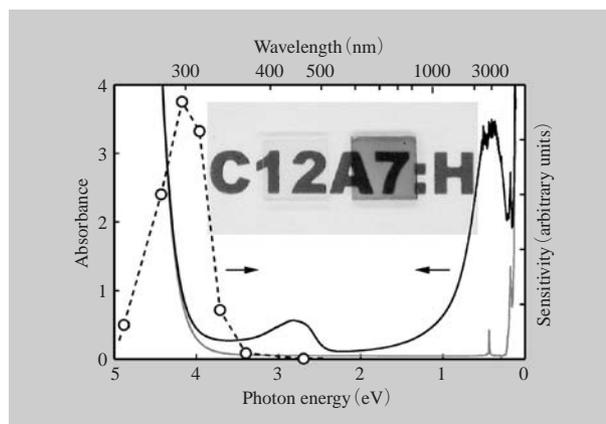
### 水素化物イオンH<sup>-</sup>の包接と紫外線誘起電子伝導性

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaOといった典型軽金属酸化物は、良好な絶縁体で、決して電子伝導性を得られないというのがこれまでの常識であった。C12A7もその範疇に含まれるが、本プロジェクトでは、H<sup>-</sup>イオンをケージ中に導入することで、典型軽金属酸化物における最初の電子伝導体を実現することに成功した<sup>16)</sup>。

H<sup>-</sup>は、O<sup>-</sup>とは対照的に、最も強力な還元力をもつ陰イオンである。しかし、H<sup>-</sup>を含む無機固体やそのH<sup>-</sup>による物性への影響は、最近になって着目され始めてきたばかりである。C12A7の場合、高温水素熱処理によって、ケージ中へ10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>程度のH<sup>-</sup>を取り込ませることができ

きる。H<sup>-</sup>が導入されたC12A7 (C12A7:H<sup>-</sup>) 単結晶は、作製直後は無色透明で、10<sup>-10</sup> S・cm<sup>-1</sup>以下の絶縁体である。そこに、波長300 nm前後の紫外線を照射すると、0.4 eVと2.8 eVを中心とした光吸収帯が生じることで緑色に着色し、同時に、室温で0.3 S・cm<sup>-1</sup>程度の電子伝導性が生じる(図5)。電子伝導状態は室温では安定で、一年後でも全く劣化しない。さらに着色と電子伝導性は、300~400℃の加熱によって消失するため、C12A7:H<sup>-</sup>を可逆的に無色透明の絶縁体に戻すことができる。

C12A7の量子化学計算によれば、結晶中のイオンが作る静電ポテンシャルにより、ケージ内のイオンの準位がバンドギャップ内に位置する<sup>17)</sup>。このため、比較的不安定なH<sup>-</sup>などの陰イオンが安定化されると考えられる。更に、構造緩和も考慮した埋め込みクラスターの密度汎関数による理論計算<sup>18)</sup>により、C12A7中の電子伝導状態について検討を行った。C12A7:H<sup>-</sup>に紫外線を照射すると、H<sup>-</sup>から光励起によって電子が放出され、これが空のケージに捕獲される。図6は、C12A7のエネルギー準位図である。結晶格子が作る基礎バンドギャップ内にケージに捕獲された電子の準位があることが特徴である。この状態は、F<sup>+</sup>状中心とも呼ぶべきものである。電子濃度が十分低い場合は、電子とケージの引力により、電子を包接しているケージが縮むことで、電子が局在化する。ところが、温度が十分高くなると、電子は格子振動と共に隣のケージにホッピングすることが可能にな



**図5 H<sup>-</sup>を包接したC12A7単結晶の紫外線照射前と照射後の光吸収スペクトル**  
丸点は、感光感度の光子エネルギー依存性を示す。

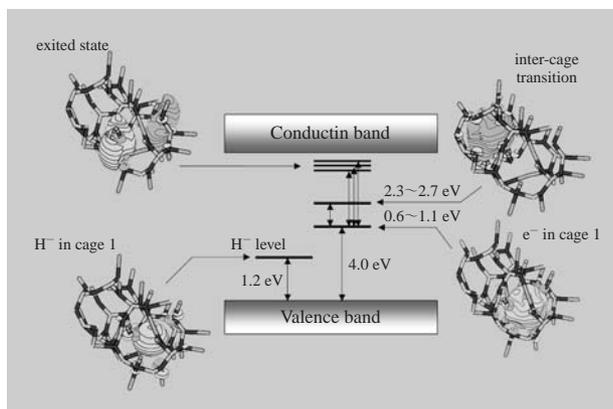


図6 埋め込みクラスター密度汎関数法による第一原理計算によって得られたC12A7のエネルギー準位図

る。この場合は、エネルギーの高い中間状態を經過して、隣のケージに飛び移る。このように、電子の移動と格子の歪み（格子振動）が結合して電子がホッピング伝導する、いわゆるポーラロン伝導をしていると考えられる。この際、エネルギーの高い中間状態を經過するため、電気伝導率は0.1 eV程度の活性化エネルギーを示す。光を照射した場合にも、包接電子は隣のケージに移ることができるが、この場合は格子緩和が追いつかず、隣のケージに移った状態は0.4 eV程高い状態になる。0.4 eV付近の吸収ピークは、この電子のケージ間遷移によるものである。同時に出現する2.8 eVの吸収ピークは、電子が同じケージにとどまったまま、高いエネルギー状態に遷移するケージ内遷移に起因する。これは、ケージを単一量子ドットと見立てたときの、s軌道からp軌道への遷

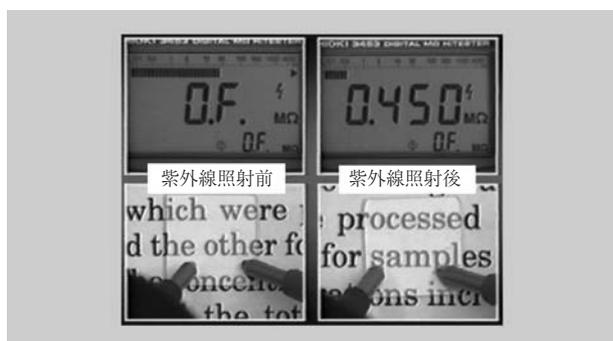


図7 H<sup>-</sup>を包接したC12A7薄膜（厚み：200 nm）が紫外線照射によって絶縁体から導体に変化する様子  
薄膜は外観上、照射前後で無色透明のままである。

移に対応している。

今回得られた特性を利用すれば、例えば、紫外線照射によって、直接透明電子回路をパターンングするといった応用が可能となる。また電子線照射によっても感光させることができるので<sup>19)</sup>、微細なパターンングによって、新たな機能性が得られるかもしれない。このような機能を持つ薄膜は、パルスレーザー蒸着法によって製膜したC12A7を、高温水素処理することで実現されている<sup>3)</sup>（図7）。また、後述のように、イオンの注入によって更に高い伝導度を持つ薄膜C12A7:H<sup>-</sup>を得ることもできる。

## 4 室温、大気中で安定な エレクトライドの実現と冷電子発生

紫外線照射後のC12A7:H<sup>-</sup>の室温での電気伝導度は最高10 S・cm<sup>-1</sup>程度であり、ケージ中の電子の濃度は～10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>と見積もられている。もし、すべてのフリー酸素イオンを電子で置換えることができれば、最高2.3×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>という濃度の電子がC12A7に導入されると期待される（[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>→[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub>）。C12A7単結晶を金属カルシウム片と共にガラス管に封入し、700℃で加熱することで、ケージから効率的にフリー酸素イオンを引き抜き、代わりに電子を包接することができる<sup>20)</sup>。図8に示すように、カルシウム処理を行うと、紫外線照射後のC12A7:H<sup>-</sup>とまったく同様の光吸収バンドが現れ、無色透明のC12A7単結晶が緑色から黒色へと変化していく。また、この吸収バンドの成長と同時に電気伝導度も上昇し、最も処理の進んだ試料fでは室温で約100 S・cm<sup>-1</sup>という高い電気伝導度が得られた（図9）。電気伝導度、光吸収、電子スピン共鳴などの結果を総合すると、試料fの包接電子濃度は～2×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>となり、すべてのフリー酸素イオンが抜かれた場合に予想されるものに一致した。

全てのフリー酸素イオンが電子で置換されたC12A7（C12A7:e<sup>-</sup>）では、電子がフリー酸素イオンの代わりに陰イオンの役割を担っていると見なすことができる（図10）。電子が陰イオンとして振舞う物質はエレクトライド（electride、電子化物）とよばれ、これまで、クラウンエーテルなどの有機分子によりアルカリ金属陽イオンと電子を空間に分離することで得られてきた<sup>21)</sup>。電子は

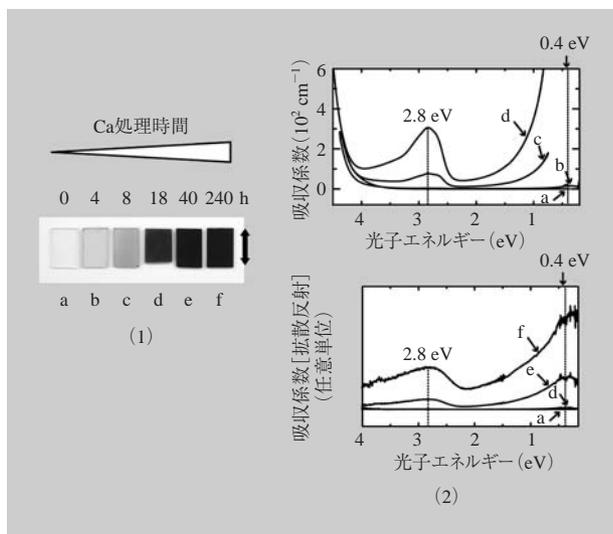


図8 カルシウム金属蒸気処理によるC12A7単結晶の色の変化と光吸収スペクトル

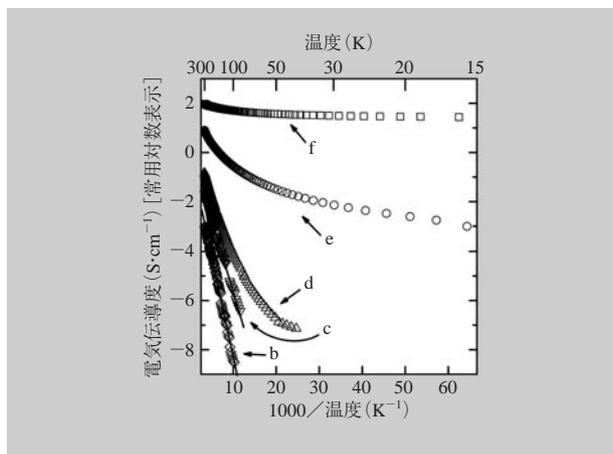


図9 カルシウム金属蒸気処理したC12A7の電気伝導度の温度依存性  
図中のアルファベットは、図8の試料に対応している。

負の電荷をもつという点では1価の陰イオンと同じであるが、質量が小さく量子力学的に振舞うので、エレクトライドには興味深い物性が期待される。しかし、これまで実現したエレクトライドは不安定で、 $-40^\circ\text{C}$ 程度で分解し、かつ低温でも空気に曝すと壊れてしまうことから、物性研究は十分に進展していなかった。そこで、最近是有機分子の代わりに強固な骨格をもつゼオライトを用いたエレクトライドの合成が検討され始めたところであった。C12A7を用いることで室温・空气中で安定な、

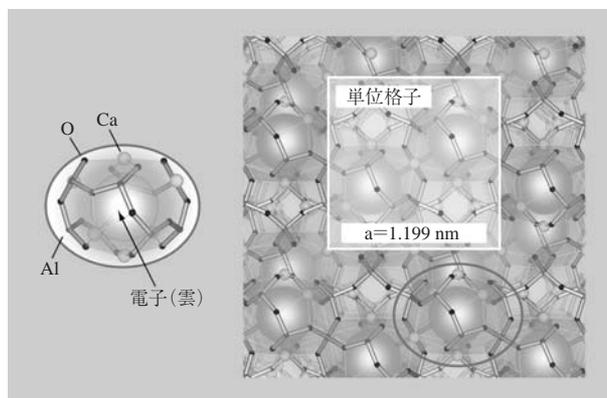


図10 C12A7 エレクトライドの結晶構造のイメージ図

しかも大型の単結晶の得られるエレクトライドが得られたことは、大きなブレイクスルーである。

C12A7: $e^-$ のケージ内の電子は緩く束縛された状態にある。そのため、一般的な金属や半導体と比べ、電子は高いエネルギーを持っていて、その濃度も $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と非常に高濃度である。このような特異な電子構造は、電子放出源として有望である。そこで、C12A7: $e^-$ 単結晶を用いて、真空中で電子放出の検討を行った<sup>22)</sup>。

表面を鏡面研磨した単結晶の背面に白金電極を形成し、単結晶表面から0.05 mmの位置に収集電極を配した二極管構造を作製した。図11は、その電流-電圧特性である。印加電界の増大に伴い、熱電子放出型から、Fowler-Nordheimトンネル機構による電界電子放出に変化しており、一般的な電子放出理論に従っている<sup>23)</sup>。電極間距離が大きく、放出面が鏡面であることで電界集中が起こらないため、実験上の動作電圧は高くなるものの、2000 V印加時には $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放出電流密度が観測されている。次いで、C12A7: $e^-$ を電子放出源として、収集電極にZnO:Zn蛍光体を用いた電界放射型発光デバイスを作製した。図11中の写真は、実際に緑色に発光している様子である。蛍光灯下でも明瞭な発光が観測された。

電流-電圧特性から得られた見かけ上の仕事関数は、約0.6 eVと、非常に小さな値であった。紫外光電子分光測定から求めたC12A7: $e^-$ の仕事関数は $\sim 3.7 \text{ eV}$ であり、電子放出特性から得られた値と大きく異なった。この原因として、表面バンドベンディング、表面構造緩和や表面分極などが挙げられる。特にC12A7では、結晶格子が

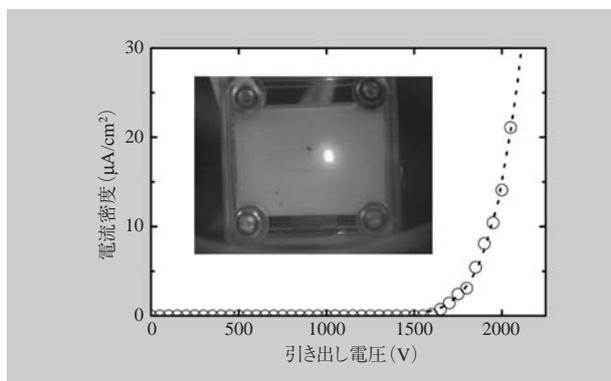


図11 C12A7エレクトライドからの電子放出特性  
内挿図は、ZnO:Znを蛍光体に用いた電界放射型発光デバイスが動作している様子。

「柔らかい」ために容易に変形する。すなわちC12A7表面の電子構造の解明は、今後の研究に必要とされる大きな課題である。

## 5 イオン注入による H<sup>-</sup>イオン、電子の包接

イオン注入法<sup>24)</sup>を用いると、ビームの電流密度と時間を制御することで容易に注入量を制御できる。また、非平衡プロセスである為、局所濃度を高めやすい。このような特徴を利用すると、C12A7薄膜へのプロトンイオン注入によって、水素中熱処理では得られない高濃度のH<sup>-</sup>イオンを導入したり<sup>25)</sup>、あるいは、アルゴンイオン注入によって、結晶構造を壊すことなくケージ中のフリー酸素イオンを弾き出し、代わりにH<sup>-</sup>イオン又は電子をケージにドーピングすることが可能となる<sup>26)</sup>。

パルスレーザー蒸着法によって成膜したC12A7薄膜を600℃に加熱しながら、 $10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のプロトンを注入した。イオン注入した薄膜に紫外線を照射すると、0.4 eVと2.8 eVにピークを持つ光吸収帯が誘起され、同時に、電子伝導が生じる。すなわち、プロトン注入によっても、C12A7中へのH<sup>-</sup>イオンの生成が可能である。紫外光照射により誘起される電気伝導度と光吸収帯強度は、プロトン注入量が多いほど、注入温度が高いほど大きくなる。従ってH<sup>-</sup>イオンの形成には熱活性化プロセスが絡んでいると考えられる。図12に示すように、プロトンの注入量によって、広い範囲で電気伝導性を制

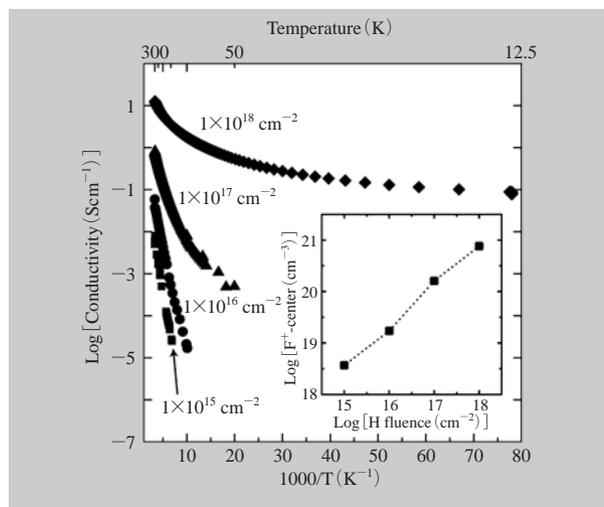


図12 600℃でプロトンを注入したC12A7薄膜における、紫外光照射後の電気伝導度の温度依存性  
内挿図は、生成した電子濃度とプロトン注入量の関係。

御できる。例えば、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ の注入によって、室温で $\sim 10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の伝導度を得ることができる。

アルゴンのように、大きな質量を持った元素を結晶中に高濃度で打ち込んだ場合、多くの結晶では、強いダメージを受け、その結果、結晶構造が破壊されアモルファス化する。しかし、C12A7では、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ もの高い照射量でも、結晶構造を保持し続けることが判明した。また、注入量 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以上のアルゴンイオンを600℃で注入した場合には、 $\sim 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電子伝導性が発現する。注入量が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以下の場合には、注入後は絶縁体であったが、プロトン照射の際と同様に、紫外線照射により電気伝導度の増加が認められた(図13)。この結果は、ケージ中に、あらかじめ存在していたOH<sup>-</sup>イオンが、アルゴンイオン照射によって、H<sup>-</sup>イオンに変化した事を示している。図14に、アルゴン照射によるH<sup>-</sup>イオンと電子の形成機構を示した。イオン注入による照射効果により、注入層内の原子の弾き出しやボンドの切断が生じる。その結果、比較的結合の弱い、ケージ内のフリー酸素が酸素分子として放出され、電気的中性を保つために、電子がC12A7中に残留する。注入量が低い場合は、生成する電子の数が薄膜中に存在するOH<sup>-</sup>の数より少ないため、生成された電子は、OH<sup>-</sup>が分解して形成されたプロトンに全て捕獲され、その結果H<sup>-</sup>イオンと

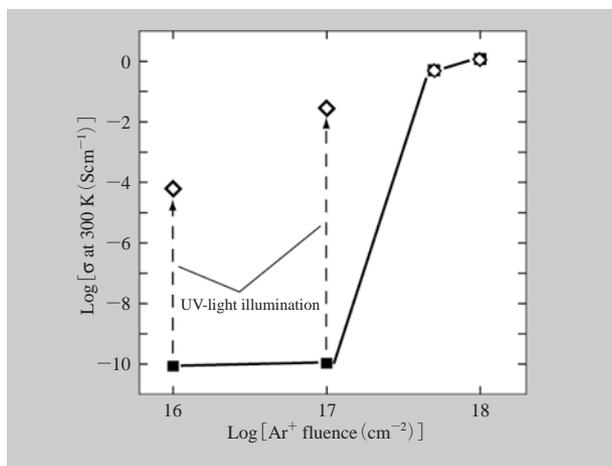


図13 アルゴンイオン注入したC12A7薄膜の電気伝導度の注入量依存性  
■は、注入直後の電気伝導度。◇は、紫外線照射後の電気伝導度を示す。

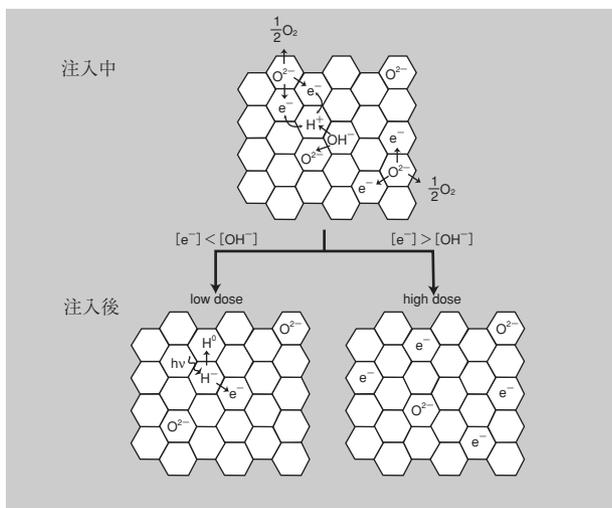


図14 アルゴンイオン注入によるケージ中へのH⁻イオンと電子の生成モデル  
六角格子はC12A7中のケージを表している。

なる。一方、注入量が増加し、電子の数がプロトンの濃度を超えると、電子はケージに直接捕獲される。また、ケージ中のH⁻イオンは、長時間の注入中では、薄膜中から水素として抜けてしまい、もはやケージ内には存在しなくなる。このように、高質量のイオンを注入しても結晶構造が壊れないために、あたかもフリー酸素イオンをH⁻イオン・電子で置き換えるという新規プロセスが実現できた。さらに、イオン注入プロセスは、これまでケ

ージ中への導入が困難であった、重金属イオンを導入するための有効な手法になると考えられる。

## 6 おわりに

C12A7結晶の非常にユニークな機能の多くが、科学的な興味の対象であるだけでなく、我々の日常生活に直接的に役立つポテンシャルを持っている。実用化のためにも、裾野の広い研究が望まれる。また、C12A7を起点として、多くの材料で活性陰イオンによる新しい機能が開拓されていくことを期待したい。

### 参考文献

- 1) M. Lacerda, J.T.S. Irvine, F.P. Glasser, A.R. West, *Nature* **332**, 525 (1988).
- 2) K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Mater. Res.* **17**, 1244 (2002).
- 3) Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films* **445**, 309 (2003).
- 4) S. Watauchi, I. Tanaka, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Cryst. Growth* **237**, 496 (2002).
- 5) 日本化学会編, 活性酸素種の化学, 学会出版センター (1990).
- 6) H. Hosono, Y. Abe, *Inorg. Chem.* **26**, 1192 (1987).
- 7) K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 736 (2002).
- 8) K. Hayashi, S. Matsuishi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Chem. Mater.* **15**, 1851 (2003).
- 9) S. Yang, J.N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono, *Chem. Mater.* **16**, 104 (2003).
- 10) K. Hayashi, S. Matsuishi, M. Hirano, H. Hosono, *J. Phys. Chem.* **108**, 8920 (2004).
- 11) S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, submitted.
- 12) K. Hayashi, M. Hirano, Q. Li, M. Nishioka, M. Sadakata, Y. Torimoto, S. Matsuishi, H. Hosono, *Electrochim. Solid State Lett.* **5**, J13 (2002).
- 13) Q. Li, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, M. Hirano, Y. Torimoto, H. Hosono, M. Sadakata; *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4259 (2002).
- 14) Q. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata; *Surf. Sci.* **527**, 100 (2003).
- 15) Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, M. Sadakata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L238 (1997).
- 16) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **419**, 462 (2002).
- 17) T. Kamiya, H. Ohta, H. Hiramatsu, K. Hayashi, K. Nomura, S. Matsuishi, K. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Microelectr. Eng.* **73-74**, 620 (2004).
- 18) P.V. Sushko, A.L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126401 (2003).
- 19) K. Hayashi, Y. Toda, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, T.



Yamamoto, H. Hosono, submitted.

- 20) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **301**, 626 (2003).
- 21) J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **36**, 3817 (1997).
- 22) Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano H. Hosono, *Adv. Mater.* **16**, 685 (2004).
- 23) 石川順三, 荷電粒子ビーム工学, コロナ社 (2001).
- 24) J.S. Williams, J.M Poate, Ion Implantation and Beam Process, Academic (1984).
- 25) M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, Y. Toda, T. Kamiya, H. Hosono, *Adv. Mater.* **15**, 1100 (2003).
- 26) M. Miyakawa, Y. Toda, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, N. Matsunami, H. Hosono, submitted.

### ■ Transparent nanoporous crystal: C12A7

■ ① Katsuro Hayashi ② Satoru Matsuishi ③ Masashi Miyakawa ④ Peter V.Sushko ⑤ Toshio Kamiya

■ ①③ TEAM(ERATO/JST) ② Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology ④ Department of Physics and Astronomy, University College London, ⑤ Associate Professor, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology. Group Leader, TEAM(ERATO/JST)

■  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) is typically a transparent insulator as has been practically used as a constituent of alumina cement. Our approach to invest the C12A7 with electro-active functionalities is incorporation of chemically unstable, in other words, 'active' negative species by utilizing a positively charged cage-structure inherent to this material. Anionic active oxygen radicals,  $\text{O}^-$  and  $\text{O}_2^-$ , are efficiently formed inside the cages under high oxygen activity. The  $\text{O}^-$  ion, the strongest oxidant among anionic radicals, can be extracted into vacuum by the electric field application with a thermal assistance, generating high-density  $\text{O}^-$  beam with  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  level. In contrast, reduction by hydrogen atmosphere forms  $\text{H}^-$  ions in the cages. Resultant C12A7 exhibits a ultraviolet light-induced electronic insulator-conductor conversion. Furthermore, severer reducing condition allows us to complete substitution of electrons for anions in the cages. Such a C12A7 is regarded as 'electride', a compound in which electrons serve as anions. Together with its excellent stability and electronic conductivity, the C12A7 electride is applicable for a cold-cathode electron field emitter. We also demonstrate that ion implantations of  $\text{H}^+$  and  $\text{Ar}^+$  in C12A7 thin films are effective for the  $\text{H}^-$  and the electron doping.



①ハヤシ カツロウ

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員  
 連絡先：〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 KSP C-1232  
 Tel. 044-850-9784 Fax. 044-819-2205  
 E-mail : k-hayashi@net.ksp.or.jp  
 経歴：2000年3月東京大学工学系研究科博士課程修了。2000年4月より現職。



②マツイシ サトル

所属：東京工業大学応用セラミックス研究所博士課程  
 連絡先：〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田4259  
 Tel. 045-924-5628 Fax. 045-924-5350  
 E-mail : satoru@lucid.msl.titech.ac.jp  
 経歴：2002年3月東京工業大学総合理工学研究科修士課程修了。2002年4月より東京工業大学総合理工学研究科博士課程在学中。2002年4月～04年3月細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 非常勤研究員



③ミヤカワ マサシ

所属：①と同じ  
 連絡先：①と同じ  
 Tel. 044-850-9785 Fax. ①と同じ  
 E-mail : m-miyakawa@ksp.or.jp  
 経歴：2002年3月東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻博士課程修了。同年4月より現職。



④ピーターV. スシコ

所属：ロンドン大学物理宇宙学科 研究員  
 連絡先：Department of Physics and Astronomy, University College London, London WC1E 6BT, UK  
 Tel. +44-20-7679-3032 Fax. +44-20-7679-1360  
 E-mail : p.sushko@ucl.ac.uk  
 経歴：1994年セント・ペテルブルグ大学物理学科卒業, 1996年同学修士課程修了, 2000年英国立協会博士課程修了 (ロンドン大学物理宇宙学科)。2000年より現職, 博士。細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 委託研究員



⑤カミヤ トシオ

所属：東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授, 細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) グループリーダー  
 連絡先, 経歴：本特集「透明酸化物半導体とデバイスへの展開」を参照

# 深紫外透明材料と紫外 オプトロニクスへの展開

梶原 浩一， 大登 正敬， Linards Skuja

## 1 はじめに

紫外光は、その大気の透過特性によって、いくつかの波長域に区分されている。オゾン層で吸収されるため地表に届かない波長域 ( $\leq 300$  nm) は、深紫外 (Deep-UV, DUV) とよばれる。また、酸素によって強く吸収されるため大気中を透過しない波長域 ( $\leq 200$  nm) は、真空紫外 (Vacuum-UV, VUV) とよばれる。DUV-VUV 域の透明材料として使われるのは、バンドギャップの大きい軽金属元素の酸化物やフッ化物である。CaF<sub>2</sub> は立方晶であるため光学的に等方で、化学的にも安定なため、KrF ( $\lambda = 248$  nm,  $h\nu = 5.0$  eV), ArF (193 nm, 6.4 eV), F<sub>2</sub> (157 nm, 7.9 eV) レーザーといった、エキシマレーザーを用いた半導体リソグラフィの光学系に欠かすことができない。固体材料中で最大のバンドギャップをもつ LiF ( $E_g \sim 12$  eV) は、耐湿性には劣るものの、VUV 光源の窓材として重要である。

シリカガラスは、DUV-VUV 域で使用できる、ほぼ唯一の実用アモルファス透明材料である。アモルファスであるため、結晶に比べて大きいサイズのものが得やすく、自由な形状にも加工しやすい。また、半導体素子用のシリコンを原料とした気相合成法が確立されているので、高純度の製品が容易に手に入る。そのうえ、物理的、化学的に安定で、熱膨張率も小さい。これらの利点のため、シリカガラスは、紫外透明材料として、最も多く使われている。

一方、エキシマレーザーリソグラフィの登場は、

紫外透明材料としてのシリカガラスに、新たな課題をもたらした。シリコン上に幅  $\sim 100$  nm という極細の回路を正確に刻むため、シリカガラスには、十分な透明性と均一性、さらに、光照射によって変質しない厳しい耐久性が求められる。これらの性質を左右するのは、ガラスに含まれる、わずか ppm オーダーの微量成分や局所構造の乱れ(欠陥)である(図1)<sup>1,2)</sup>。光ファイバーの実用化と共に、シリカガラスの水分や重金属原子に関する高純度化は著しく進展したが、赤外域に吸収をもたない塩素などの不純物や酸素欠陥には、十分な関心が払われてこなかった。シリカガラスを紫外域で使用するためには、シリカガラス中の欠陥と、その DUV-VUV レーザー光との相互作用を理解することが、極めて重要である。また、光の波長こそ異なるが、DUV-VUV レーザー照射によるシリカガラスの構造変化は、アモルファスシリコンの光構造変化と共通した現象と考えられ、学術的にも興味深い。

酸化物の欠陥を制御することによる物質の機能化は、我々の掲げるテーマのひとつである。当プロジェクト発足当時、シリカガラスは、DUV-VUV 透明材料として十分成熟しているとはいえなかった。たとえば、ほとんどのシリカガラスは、透明性が不十分のため、F<sub>2</sub> レーザー用光学材料として使うことができなかった。また、多くの光ファイバーは、コアに Ge や P などがドーピングされているため紫外光を透過させることができず、一方、これらのドーパントを除いても、紡糸時に形成される欠陥やその前駆体が、透明化を妨げていた。同時に、これらの原因の系統的な理解も不足していた。

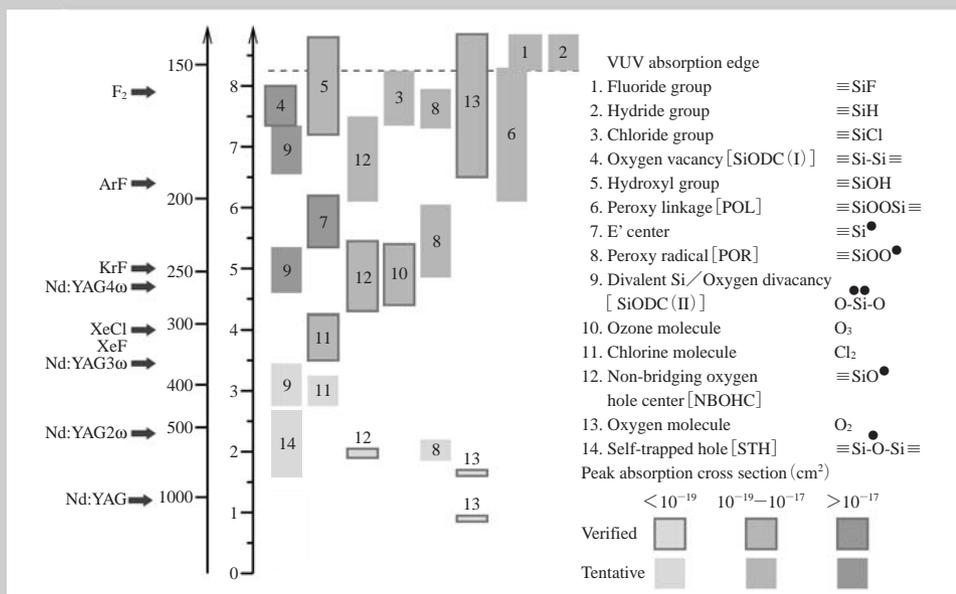
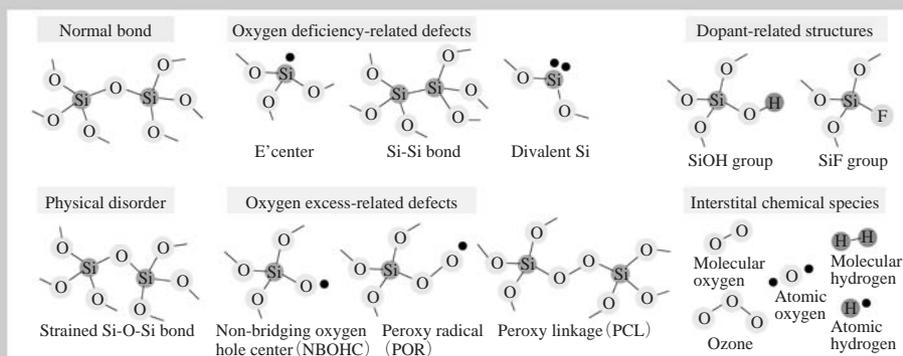


図1 シリカガラスの主要な構造欠陥とその光吸収<sup>2)</sup>

## 2

### シリカガラスの化学的欠陥, 物理的欠陥, 含有分子と材料特性

#### 2.1 シリカガラスの化学的欠陥と含有分子との反応

理想的なシリカガラスは、化学式SiO<sub>2</sub>で表され、SiO<sub>4</sub>四面体が頂点の酸素を介して立体的に連なった構造をもち、Si-Oという一種類の結合のみからなるが、実際には、図1に示すような原子配列の乱れやSiとO以外の不純物を、わずか(〜10<sup>15</sup>–10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)に含む。また、シリカガラスはすきまの多い構造であるため、そこに小さな

分子(格子間分子)を取り込みやすい。これらは、シリカガラスの組成や結合の規則性を乱しているため、ここでは「化学的欠陥」とよぶ。

非架橋酸素ホール中心(NBOHC, ≡SiO•, •は不対電子を示す)は、シリカガラス中の主要な化学的欠陥のひとつである。NBOHCが、これまで知られていた4.8 eV吸収帯に加え、6.8 eVにも吸収帯をもつことを、実験<sup>3)</sup>と計算<sup>4)</sup>の両面から明らかにした。

シリカガラスのSi/O元素比は、合成条件によってわずかながら変化する。シリカガラスを酸素不足下で作製すると、Si-O-Si結合の一部から酸素原子が外れ、Si-Si結

合が生じる。Si-Si結合は7.6 eVを中心とした強い吸収をもち、VUV域の透明性を低下させる<sup>5)</sup>。一方、酸素過剰で合成したシリカガラスは、格子間のすきまに酸素分子(O<sub>2</sub>)を含む。O<sub>2</sub>は、単に熱処理するだけでも大気から取り込まれ、その速度から拡散係数と飽和溶解度を求めることができる<sup>6)</sup>。大気中のO<sub>2</sub>はVUV光を強く吸収し、原子状酸素(O<sup>0</sup>)に解離する。格子間O<sub>2</sub>もこの吸収をもつことから、O<sub>2</sub>を含むシリカガラスにF<sub>2</sub>レーザーを照射してその変化を調べたところ、O<sup>0</sup>が未解離のO<sub>2</sub>と反応し、格子間オゾン分子(O<sub>3</sub>)<sup>7)</sup>となることを証明した<sup>8)</sup>。またO<sub>3</sub>もF<sub>2</sub>レーザー光を吸収するため、照射を続けるとO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の両方が消滅した。このとき、生じたO<sup>0</sup>がSi-O-O-Si結合(パーオキシ結合)を形成し、~7.1 eVに弱い吸収を与えることを示した<sup>9)</sup>。このガラスを熱処理すると格子間O<sub>2</sub>の濃度が元に戻ることを利用し、O<sup>0</sup>の拡散係数を求めた<sup>10)</sup>。また、O<sup>0</sup>を介して、NBOHCとパーオキシラジカル(POR, ≡ SiOO•)が互いに変換すること、PORは~5 eVに吸収帯をもつことを実証した<sup>11)</sup>。これ以外にも、シリカガラスを高密度励起すると、Si-O-Si結合がSi-Si結合とO<sup>0</sup>に分解することが知られている<sup>12)</sup>(低密度励起の場合は、片方のSi-O結合のみが切断され、E'中心(≡ Si•)とNBOHCができる)。シリカガラス中の原子状酸素は、直接検出する方法がないためこれまで見過ごされてきたが、DUV-VUVレーザー光による欠陥反応で重要な役割を果たしている可能性がある。

水素は、シリカガラス中でもっともありふれた不純物である。シラン化合物を酸水素炎で加水分解して合成されたシリカガラスは、Wetシリカともよばれ、~10<sup>18</sup>–10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>のSiOH基を含む。これに対し、SiOH基をほとんど含まないシリカガラスはDryシリカともよばれる。ただし、DryシリカはSiH基を含むことがある。SiH基は<8 eVに吸収をもたないとされる。一方、SiOH基は、>7.4 eVに吸収をもち、VUV透明性を低下させる。WetシリカにF<sub>2</sub>レーザーを照射し、欠陥形成の様子を調べたところ、SiOH基が孤立状態から水素結合状態へと変化すること<sup>13, 14)</sup>、また、O-H結合が量子効率~0.1–0.2という高い効率で切断され、NBOHCと原子状水素(H<sup>0</sup>)が生じること<sup>15)</sup>が見出された(図2)。逆に、こうして形成したH<sup>0</sup>の拡散や反応を、リアルタイムで調べ

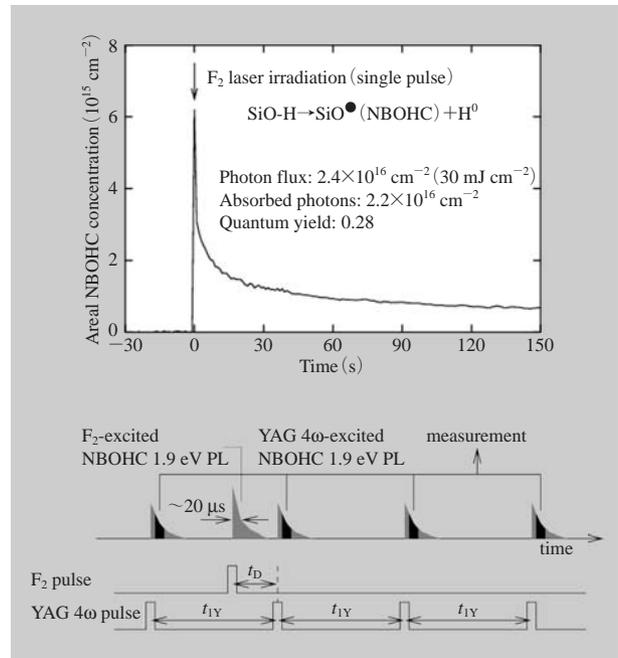


図2 Si-O-H結合切断によるNBOHC形成プロセスのF<sub>2</sub>レーザーポンププローブ法<sup>11, 12)</sup>によるその場測定

ることもできる<sup>16)</sup>。

格子間H<sub>2</sub>は、NBOHCやE'中心と反応してそれらをSiOH基とSiH基へと変化させる(終端作用、図3)ため、NBOHCとE'中心による~4–7 eVの吸収を抑えるのに効果がある。一方、H<sub>2</sub>を含むガラスにDUVレーザー光を照射すると、一部のSi-O-SiからOが引き抜かれ、Si-Si結合が生じる(光還元作用)ため、>7 eVの吸収は増大する<sup>17)</sup>(図4)。感光性ガラスにH<sub>2</sub>を含浸すると、

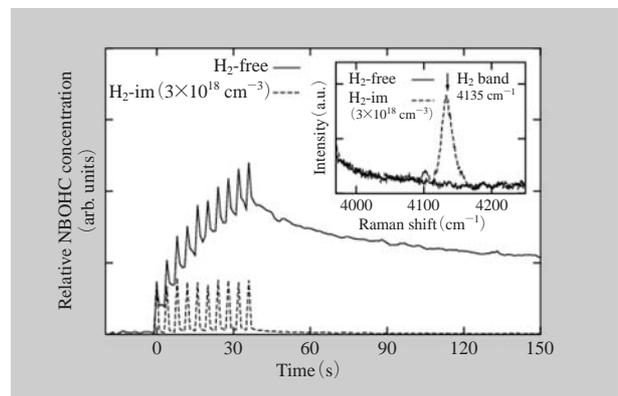


図3 水素含浸によるNBOHCの除去効果のその場測定

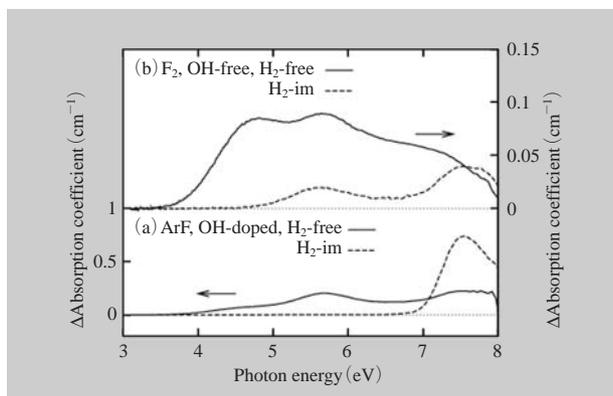


図4 H<sub>2</sub>によるNBOHC, E'中心の除去とSi-Si結合形成の促進

屈折率変化型 Bragg グレーティングの書込みが増感される。この原因が、H<sub>2</sub>がPなどのドーパントの配位数変化を促進するためであることを示した<sup>18)</sup>。

フッ素ドープシリカに含まれるSiF基は、Si-F結合がSi-O結合よりも安定なため、解離しにくく、シリカガラスのバンドギャップ中にも吸収をもたない。フッ素ドープシリカは、優れた紫外透明性と耐照射性を示す、重要な紫外透明材料である<sup>19~22)</sup>。

## 2.2 シリカガラスの物理的欠陥

α-石英は、シリカガラスと同じ、SiO<sub>4</sub>四面体からなる結晶であるが、SiO<sub>4</sub>四面体が規則配列しているため、Si-O-Si結合角がすべて等しい(144°)。一方、シリカガラスではSiO<sub>4</sub>四面体がランダム配列しており、Si-O-Si結合角も~140 - 150°を中心とした分布をもっている。このようなトポロジーや結合角の乱れは、組成や結合の規則性を乱さないで、化学的欠陥とは明らかに区別される。そこで、これらをここでは「物理的欠陥」とよぶ。物理的欠陥は、アモルファスと結晶とを本質的に区別している乱れであると考えることができる。

α-石英のバンドギャップはシリカガラスより大きい。これは、物理的欠陥がシリカガラスの紫外透明性に影響することを示唆している。しかし、バルクシリカガラスの紫外吸収端は、バンドギャップ吸収(吸収係数10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>)ではなく、吸収係数が数cm<sup>-1</sup>程度の、吸収端の裾によって決められる。この吸収は化学的欠陥の吸収に隠れていることが多いが、シリカガラスの製造技術

が進歩したため、近年は化学的欠陥をほとんど含まない試料を得ることができる。そこで、Si-O-Si結合角分布を変化させたガラスを作製し、吸収端の変化を調べた。高温で熱処理してSi-O-Si結合角の分布が広がったガラスでは、吸収端が長波長シフトし(図5)、同時に三員環(図6)、四員環<sup>23)</sup>という、α-石英には存在しない小さい環構造が増加した。結合角の分布が広がると、平均角から外れた歪Si-O-Si結合が増える。なかでも、三員環に含まれるSi-O-Si結合は、結合角~130°の典型的な歪結合である。すなわち、シリカガラスの紫外透明性は、物理的欠陥によって低下することが示された<sup>24)</sup>。F<sub>2</sub>レーザー光は歪Si-O-Si結合による吸収を直接励起するため、

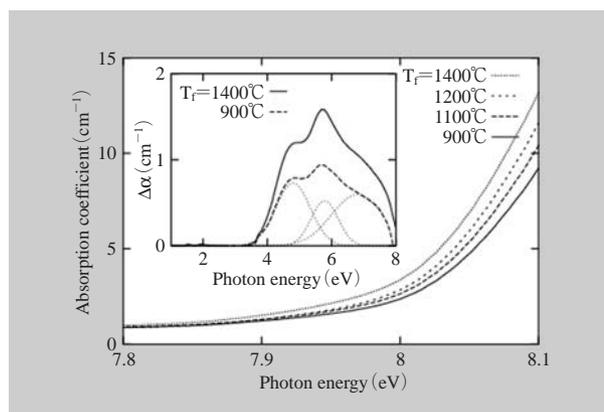


図5 シリカガラスの真空紫外透明性とF<sub>2</sub>レーザー耐光性における熱処理温度の効果

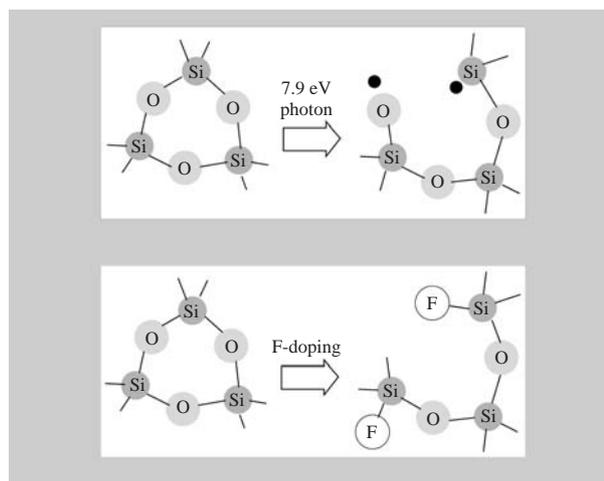


図6 歪Si-O-Si結合の光解離とフッ素ドープによる除去

ArF, KrF レーザー光に比べて高い効率で Si-O-Si 結合を切断したり (図5, 6), この準位を経た二段階光吸収がみられたりする<sup>25)</sup>。

歪 Si-O-Si 結合は, 低温で熱処理することで減らすことができる (物理的アニール)。しかし, 所要時間は温度が下がるにつれて指数関数的に長くなる。一方, SiF 基や SiOH 基などをドーピングすると, シリカガラスの網目が切断され, ガラスの粘度が下がるため, 効率的に歪を除去できる (図6)<sup>26)</sup>。これは, 物理的アニールに対し, 化学的アニールと位置づけることができる。

### 3

### エキシマレーザーリソグラフィとシリカガラス

エキシマレーザーリソグラフィ用シリカガラスの製造には, 前節で述べたような欠陥反応を考慮したうえで, 最適な条件を選ぶことが必要である<sup>27)</sup>。

まず, KrF, ArF レーザー用シリカガラスに適した条件について述べる。歪 Si-O-Si 結合は, 結合を切って歪を開放し,  $\sim 4-7$  eV に吸収をもつ安定な欠陥対 (NBOHC と  $E'$  中心) に変化しやすいため, 極力減らす必要がある。これには, SiF 基や SiOH 基のドーピングによる化学的アニールが有効である。このどちらも,  $< 7$  eV の光を吸収しないためドーパントとして使用できる。ただし, SiOH 基の O-H 結合は二光子吸収によって解離する可能性があるため, SiOH 濃度をあまり高くしない方がよいという指摘もある<sup>27)</sup>。一方, レーザー照射によって生じた NBOHC と  $E'$  中心を除くには, ガラスへの  $H_2$  含浸が有効である。しかし, ごく最近,  $H_2$  がマイクロクラックの形成を促すことが明らかにされた<sup>28)</sup>。 $H_2$  がガラス網目と反応して O-H 結合が形成され, 応力腐食が起こったと推測される。この結果は,  $H_2$  には適した濃度があることを示している。

$F_2$  レーザー用シリカガラスに適した条件は, KrF, ArF レーザー用のものと同じではない。 $> 7.4$  eV に吸収帯をもつ SiOH 基は,  $F_2$  レーザー用ガラスには添加できない。一方, SiOH 基を含まない Dry シリカにしばしば含まれる Si-Si 結合も, 7.6 eV を中心とした吸収をもち,  $F_2$  レーザー光の透過率を低下させる。そのため, KrF, ArF レーザー用ガラスで有効な  $H_2$  含浸は, Si-Si 結合の形

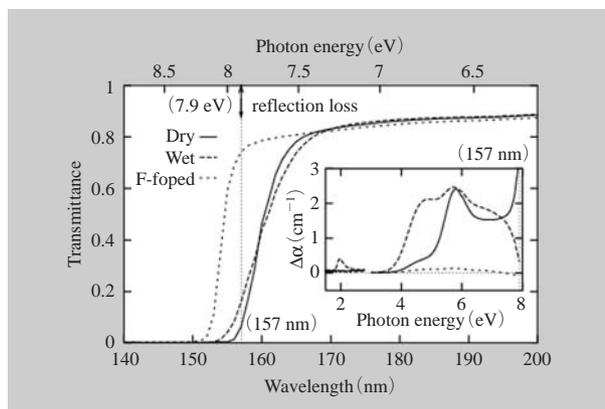


図7 シリカガラスの吸収端付近の透過スペクトル (挿入図)  $F_2$  レーザー照射による吸収変化

成を促すため,  $F_2$  レーザー用ガラスには適さない。しかし, 適切な条件でフッ素ドーピングを行なうと, SiOH 基と Si-Si 結合の両方の増加を抑えつつ, 歪 Si-O-Si 結合も減らせるので (図6),  $F_2$  レーザー光に対する透明性と耐光性を大きく改善できる (図7)<sup>20, 21)</sup>。このフッ素ドーピングシリカは, 「モディファイドシリカ」ともよばれ,  $F_2$  レーザリソグラフィ用フォトマスク基板として実用可能な特性を有している。

### 4

### 深紫外光透過シリカ光ファイバー

#### 4.1 はじめに

近年, 各分野で DUV 光の利用が広がりつつあり, 高性能な DUV ファイバーの要求が高まっている。こうした要求に応えるため, フッ素ドーピングシリカガラス (モディファイドシリカ)<sup>21, 24)</sup> を用いて, DUV 光伝播用ファイバーの開発を行った。

半導体製造の分野では, 集積回路の微細化に伴い, KrF, ArF レーザーを光源としたリソグラフィ装置が実用化しており, 最近では液浸の ArF リソや  $F_2$  リソの開発も進んでいる。また, レーザー加工の分野でも, Nd-YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) や 4 倍波 (266 nm) を用いたアブレーション加工が盛んになってきている。さらに, 医療・バイオ分野でも DUV 光の利用は広まりつつあり, 角膜手術や深紫外光近接場顕微鏡 (DUV-

SNOM)の開発などが行われている。

このような研究・技術開発を遂行する際に、性能の良いDUVファイバーがあれば、DUV光をフレキシブルに取り扱うことが可能となり、開発が促進されるとともに、これらDUV装置の普及に貢献するものと考えられる。しかし、従来市販されていたファイバーは、DUV光の照射中に透過率が劣化するという問題があったため、長時間DUV光を伝播させることは困難であった。そのため、DUVファイバーの応用は、限られた分野に留まらざるを得なかった。

開発したフッ素ドープシリカファイバーは、従来のhigh-OHシリカの紫外用ファイバーとは異なり、DUV域から可視・近赤外域にわたり良好な透過率をもち、実用に耐えうる照射耐久性をもっている<sup>29)</sup>。また、このファイバーは良好なエッチング特性を有するため、容易に先端を針状に尖らすことができ、DUV用のファイバースコープへの応用が期待される。

#### 4.2 フッ素ドープシリカファイバーの構造と透過特性、照射耐性

開発したファイバーの模式図を図8の挿入図に示す。フッ素を～200 ppm含むシリカガラスをコアに、フッ素を～1 wt.%含むシリカガラスをクラッドとしたプリフォームロッドを線引きしてファイバーを作製した。線引き後、加圧タンク中でファイバーにH<sub>2</sub>を含浸させ、ファイバーの照射耐性を高めている。ファイバー径は1250～200 μm、開口数 (NA) は0.12～0.18の範囲で作製可能である。

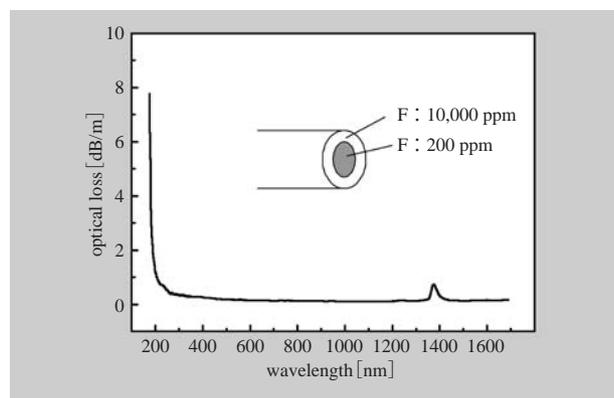


図8 ファイバー構造と損失スペクトル

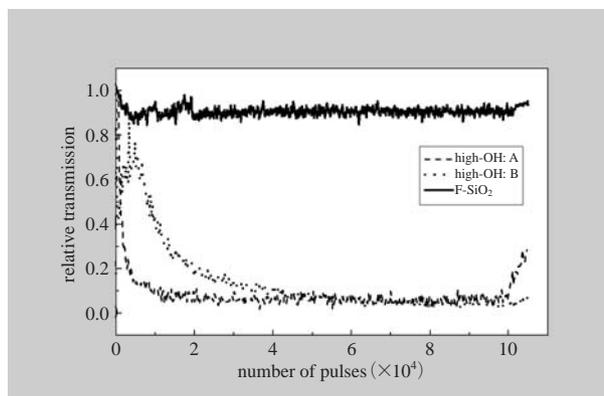


図9 ArFレーザー照射中の透過率変化

図8に深紫外光ファイバーの深紫外域の透過率と紫外-可視-近赤外域の損失スペクトルを示す。近赤外域にOHによる光吸収が若干みられるものの、紫外-可視-近赤外域で、目立つ光吸収はなく、全体として良好な透過特性を持つことがわかる。また、ArFレーザー波長(193 nm)で、1 mあたり60～65%の透過率を示す。

開発したフッ素ドープファイバーの、ArFレーザー光透過率の経時変化を図9に示す。初期透過率を1に規格化して表示している。比較のために市販の2種類の紫外光用ファイバー (high-OHシリカファイバー)でも同様の実験を行った。照射条件は、パルスエネルギー20 mJ/cm<sup>2</sup>、繰返し周波数50 Hz、10<sup>5</sup>ショットである。フッ素ドープ光ファイバーでは、照射初期に10%程度透過率が低下するものの、それ以降目立った透過率の低下はみられない(実線)。透過率の低下は照射中のみに起こる一時的なもので、照射停止後数分で、透過率はほぼ照射前のレベルに回復する。一方、市販のhigh-OHシリカ光ファイバーの透過率は、どちらも、照射直後から急激に低下しはじめる(破線・点線)。

それぞれのファイバーでのレーザー照射前後の透過スペクトルを図10に示す。フッ素ドープファイバー(実線)では目立った欠陥生成はみられないが、市販のファイバーでは220 nm付近に欠陥(E'中心)による吸収がみられる(破線・点線)。同様の実験をNd-YAGレーザーの3倍波・4倍波でも行い、これらのレーザーに対してもフッ素ドープシリカファイバーが良好な照射耐性を示すことを確認した。

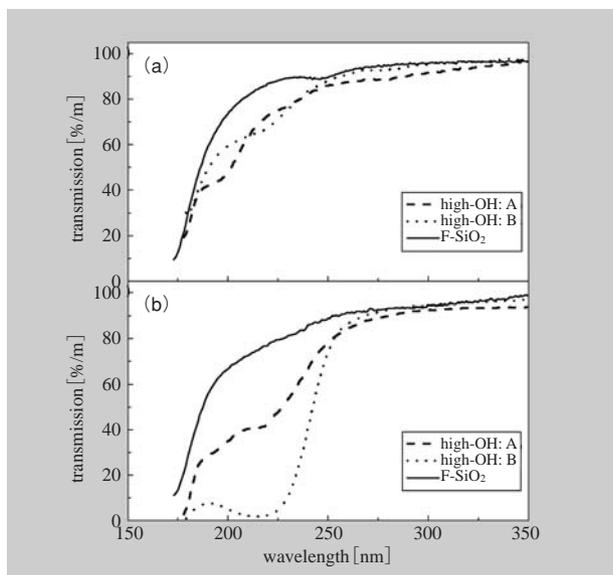


図10 ArFレーザー照射前後のファイバー透過スペクトル  
(a) 照射前 (b) 照射後

### 4.3 フッ素ドープシリカファイバーの透過率改善

フッ素ドープシリカファイバーは、フッ素を含有するため紡糸時の加熱により酸素欠陥（ODC）が生じやすいという問題がある。特に163 nm付近に吸収をもつODC(I) (Si-Si結合)は、ファイバーの短波長側の透過率を制限するため、可能な限り低減することが望ましい。ファイバーを水素雰囲気下で高温アニールしてODC(I)を除き、DUV透明性を向上させることを試みた。

図11挿入図に短く切った(L=1 cm)ファイバーの

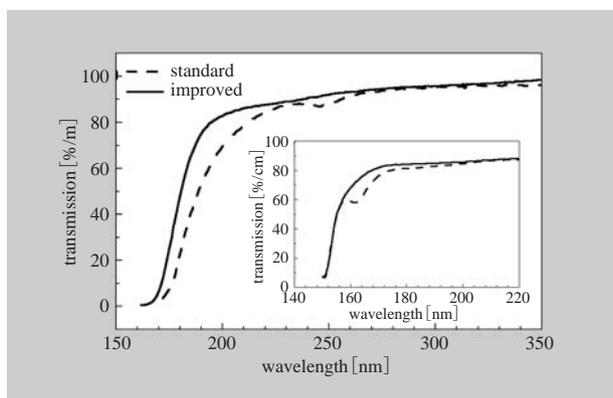


図11 フッ素ドープファイバーの水素アニール効果

透過率を示す。As drawnのファイバー（破線）にはODC(I)による吸収がみられる。水素雰囲気下で高温アニールすると、実線に示すようにODC(I)が減少することが認められた。水素アニールにより透過率が改善されたファイバーのスペクトルを図11（実線）に示す。アニール前のファイバーでは、ODC(I)により短波長側の透過率が制限され、193 nmでの透過率が65%程度にとどまっていたが（破線）、水素アニールによってODC(I)が減少し、193 nmでの透過率が約80%まで改善された（実線）。高温水素アニールによりファイバー中の欠陥を低減することができた。

### 4.4 エッチングによるファイバー端の先鋭化

フッ素ドープシリカファイバーはエッチングにより、先端を容易に先鋭化することができる。図12にエッチングしたファイバーのSEM写真を示す。ファイバーの先端を約30%のフッ酸水溶液に浸してエッチングすることにより、良好に先鋭化されたファイバー端を得ることができる。この特性を利用し、フッ素ドープファイバーは現在DUV-SNOMのプロブとしての応用が試みられている。

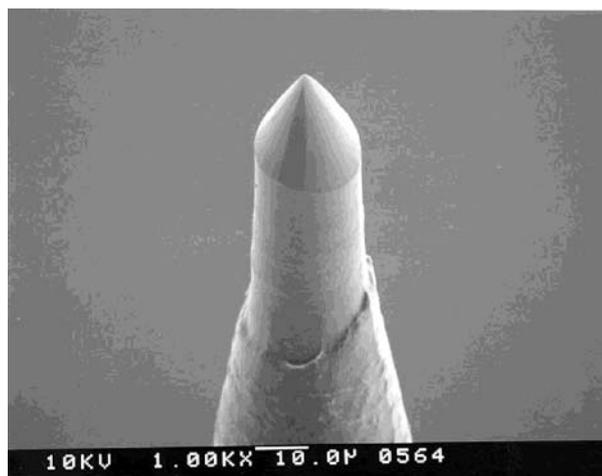


図12 先鋭化したファイバー端のSEM写真

### 4.5 まとめ

フッ素ドープシリカガラス（モディファイドシリカ）



を用い、DUV光伝播用ファイバーを開発した。このファイバーには〔1〕DUV域で良好な透過率を持つ、〔2〕DUV光の照射に対して優れた耐性を有する、〔3〕エッチング性に優れ容易に先端を先鋭化できる、という特長がある。このファイバーは既に実用化され、販売も開始している。開発したDUVファイバーは、紫外光照射用バンドルファイバ、加工用紫外レーザーガイド、DUV-SNOMファイバプローブとして、既に実用的なテストが行われている。さらに、DUVファイバーの実現により、DUV領域の光を用いた新しい用途が出現する事を期待したい。

#### 参考文献

- 1) Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology, NATO Science Series, edited by G. Pacchioni, L. Skuja, and D.L. Griscom (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2000).
- 2) L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Proc.SPIE* **4347**, 155 (2001).
- 3) H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, *Solid State Commun.* **122**, 117 (2002).
- 4) T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186404 (2003).
- 5) H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai, and K. Arai, *Phys. Rev.* **B 44**, 12043 (1991).
- 6) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, and H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids* in press.
- 7) K. Awazu and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* **68**, 3584 (1990).
- 8) L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 302 (2000).
- 9) L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, and H. Hosono, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* **B 191**, 127 (2002).
- 10) L. Skuja, M. Hirano, K. Kajihara, and H. Hosono, *Phys. Chem. Glasses* **43C**, 145 (2002).
- 11) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 015504 (2004).
- 12) T.E. Tsai and D.L. Griscom, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2517 (1991).
- 13) M. Mizuguchi, L. Skuja, H. Hosono, and T. Ogawa, *Opt. Lett.* **24**, 863 (1999).
- 14) K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, T. Ichimura, and H. Hosono, *J. Chem. Phys.* **115**, 9473 (2001).
- 15) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1757 (2001).
- 16) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 135507 (2002).
- 17) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, S. Kikugawa, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3916 (2002).
- 18) H. Hosono, K. Kajihara, M. Hirano, and M. Oto, *J. Appl. Phys.* **91**, 4121 (2002).
- 19) K. Awazu, H. Kawazoe, and K. Muta, *J. Appl. Phys.* **69**, 4183 (1991).
- 20) M. Kyoto, Y. Ohoga, S. Ishikawa, and Y. Ishiguro, *J. Mater. Sci.* **28**, 2738 (1993).
- 21) H. Hosono, M. Mizuguchi, H. Kawazoe, and T. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2755 (1999).
- 22) M. Mizuguchi, L. Skuja, H. Hosono, and T. Ogawa, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 17**, 3280 (1999).
- 23) F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53 (1982).
- 24) H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara, and M. Hirano, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 175501 (2001).
- 25) K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3164 (2002).
- 26) H. Hosono and Y. Ikuta, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **166-167**, 691 (2000).
- 27) L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, and K. Kajihara, *Proc. SPIE* **5112**, 2 (2003).
- 28) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Opt.* **43**, 2332 (2004).
- 29) M. Oto, S. Kikugawa, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **13**, 978 (2001).

#### ■ Deep-ultraviolet transparent materials

■① Koichi Kajihara ② Masanori Oto ③ Linards Skuja  
■① Researcher, TEAM(ERATO/JST) ② Showa Electric Wire & Cable Co., Ltd, R&D Section of Optical Fiber ③ Leading researcher, Institute of Solid-State Physics, University of Latvia

■ Studies on SiO<sub>2</sub> glass made in Hosono project with the purpose of developing deep-ultraviolet and vacuum-ultraviolet transparent materials are reviewed. To clarify the origin of optical absorption in DUV-VUV spectral region and the mechanisms of laser-induced formation of color centers, structural defects in SiO<sub>2</sub> glass and their interactions with DUV-VUV laser light were intensively studied. Heavily-strained Si-O-Si bonds arising from the structural disorder of SiO<sub>2</sub> glass are an important origin of the optical absorption near the fundamental absorption edge. Mobile and reactive interstitial species including hydrogen atoms and molecules as well as oxygen atoms and molecules, play a significant role on the laser-induced defect formation and annihilation processes. Fluorine-doped SiO<sub>2</sub> glasses are found to exhibit a good transparency and toughness to DUV-VUV laser light

because the color centers absorbing DUV-VUV light and their precursors are largely eliminated. A use of the F-doped silica glass and the post H<sub>2</sub>-loading allow to fabricate DUV optical fibers with low transmission loss and good radiation toughness to ArF laser pulses.



②オオト マサノリ

所属：昭和電線電纜(株) 通信システムユニット  
技術開発部 ファイバーG

連絡先：〒222-1133 相模原市南橋本4-1-1

Tel. 042-773-5162 Fax. 042-773-3967

E-mail : k980203@snt1.swcc.co.jp

経歴：1998年北海道大学工学研究科量子物理工学専攻博士課程修了，工学博士。同年昭和電線電纜(株)に入社。特殊光ファイバーの研究開発に従事。細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 共同研究員



①カジハラ コウイチ

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員

連絡先：〒213-0012 川崎市高津区坂戸3-2-1  
KSP C-1232

Tel. 044-850-9759 Fax. 044-819-2205

E-mail : k-kajihara@ksp.or.jp

経歴：1994年京都大学工学部卒業，1997年同学大学院工学研究科博士後期課程退学，同年同学大

学院エネルギー科学研究科助手，2000年より現職。

専門分野：無機材料科学，シリカガラスの物性



③リナード スクーヤ

所属：ラトビア大学固体物理学研究所 主席研究員

連絡先：Kengaraga iela 8, LV1063, Latvia

経歴：1974年ラトビア大学卒業，1980年同学大学院博士課程修了，同学半導体物理学研究所研究員，同学固体物理学研究所研究員を経て現職。

専門分野：光および磁気分光，固体中の点欠陥，シリカ系材料の光素子への応用。細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 客員研究員

光通信時代を支える

# FTTH施工技術

◇定価：5,250円 (本体5,000円+税)

◇体裁：B5判 約260頁

◇著者：菊地 拓男、西澤 紘一

◇監修：NPO高度情報通信推進協議会

お問合せは…

**オプトロニクス社**

<URL><http://www.optronics.co.jp/books/> <E-mail>[booksale@optronics.co.jp](mailto:booksale@optronics.co.jp)

〒162-0814 東京都新宿区新小川町5-5 SANKENビルTEL 03-5225-6614 FAX 03-5229-7253

# 干渉フェムト秒パルスレーザーによる透明物質のナノ加工

河村賢一， 上岡隼人， 三浦泰祐

## 1 はじめに

近年、チタンサファイア・レーザーの登場によって、高出力の近赤外フェムト秒レーザーが、容易に取り扱えるようになり、その特徴を活かした用途が盛んに模索されている。なかでもフェムト秒レーザーを使った材料加工は、従来からのYAGレーザーや炭酸ガスレーザーを光源としたレーザー加工とは異なったユニークな加工ができることから、非常に多くの注目を集めている。フェムト秒レーザーパルスは数百フェムト秒と極めて短い時間の中にエネルギーを集中させることができる。さらにそのパルスを集光すると、そのパワー密度は数百 $\text{TW}/\text{cm}^2$ にも達し、超高密度なエネルギーを与える。このようなパルス光を用いると、今まで光加工が困難だった材料、例えばガラスや単結晶類といった透明材料も容易に加工できるだけでなく、材料と光の相互作用によって新しい機能を持った材料の創製も期待することができる。また、フェムト秒レーザー加工の一つの特徴に、被加工材料への熱的効果が非常に小さいことが挙げられる。微少な領域へ極短時間に高エネルギーが付与され、熱的緩和が起きる前に構造変化が終了するためである。したがって、金属材料でも加工部周辺に熱グレや変質が生じにくく、超微細な加工を施すことが可能となる。さらに、もう一つの大きな特徴として透明材料内部の3次元加工がある。チタンサファイア・フェムト秒レーザーの発振波長は800 nm付近と比較的長波長であるため、ほとんどの透明材料では光は直接吸収されず、レーザー

光を試料の内部に集光することができる。高密度エネルギーを有する集光部分のみで、アブレーションや材料改質を発生させ、さらに集光部を走査することで、3次元の加工を施す事ができる。

一方で、加工分野で見過ごされてきたフェムト秒パルスの特徴に、可干渉性がある。モードロック・チタンサファイアレーザーから得られるフェムト秒パルスは、フーリエ変換限界状態にあり、非常に高い可干渉性を持ち、そのコヒーレンス長はパルス幅と一致する。この特徴は、従来から過渡的回折格子の形成を利用した過渡分光測定には広く活用されてきたが、材料加工に応用した研究例はこれまでになかった。本プロジェクトでは、フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光装置を開発し、1発の干渉パルス光の照射により、様々な透明材料の表面および内部に微小なグレーティングを書き込むことに成功した。さらにその回折格子を利用した光学デバイスの作製も試みてきた。一方で、さらなる微細加工、高効率な加工、物質との相互作用を調べる事を目的に高強度紫外フェムト秒レーザーの開発も行った。

## 2 フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光法<sup>1)</sup>

図1に本プロジェクトで作製したフェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光装置の概略図を示す<sup>1)</sup>。光源に再生増幅モードロック・チタンサファイアレーザー（中心波長：800 nm，パルス時間幅：～100 fs，パルスエネルギー：最大約3 mJ/pulse，繰り返し周波数：10 Hz）を用いた。フェムト秒パルスを1発だけ取り出し、ビーム

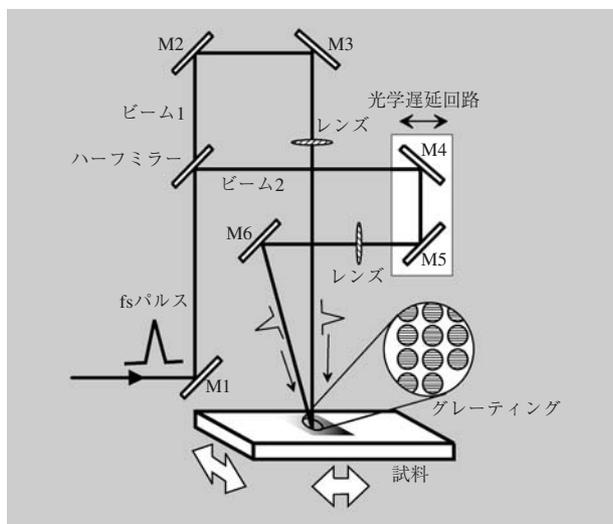


図1 フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光装置

スプリッターで2つのビームに分割し、それぞれを異なった光路を伝播させた後、凸レンズで集光した。その集光点をサンプルの表面または内部の同一点で会合させて干渉を生じさせた。ビームスポット内部に発生した干渉パターンは、1回の照射で試料の表面または内部に転写される。形成されるグレーティングの大きさは、書き込み条件によって異なるが、直径数十～数百 $\mu\text{m}$ で変化させることができる。大面積のグレーティング構造が必要な場合は、試料を電動ステージでレーザーの繰り返し周波数と同期させて動かすと、試料全面に回折格子を書くことができる。または任意の形にグレーティングを並べたり、光学顕微鏡で照射部位を観察しながら、既存の光導波路の上に、微小なグレーティングを書き込むことも可能である。

しかしフェムト秒レーザーパルスの干渉には、連続発振レーザーを用いた場合にはない困難な問題が生じる。時間幅 100 fs のパルスを空間的な広がりには換算すると約 30  $\mu\text{m}$  にすぎない。つまり2つのフェムト秒パルス光を時間的、空間的に会合させて干渉させるには、2つに分けたビームの光路差を 30  $\mu\text{m}$  以内に調整する必要がある。一般に、このような調整には非線形光学結晶を用いた和周波法などが用いられるが、結晶のダメージや位相整合等の制限が多くあり、本目的のためには、あまり実用的でない。そこで我々は2つのビームを時間的、空間

的に簡単に一致させる方法として「空気からの第3次高調波発生 (THG) とプラズマを利用した検出方法」を開発した<sup>1)</sup>。2つの高強度フェムト秒パルスを大気中で衝突させたとき、第3次高調波とプラズマの強度が著しく強くなることを発見した。この現象を利用することで、ビームの衝突角度 ( $\theta$ ) を  $0^\circ$  付近から  $180^\circ$  近くまで、変化させても、時間一致を達成することができる。

### 3 表面レリーフ型グレーティング：石英ガラスへの書き込み<sup>2,3)</sup>

まず透明試料の表面にグレーティングを作製した結果を示す。2つのフェムト秒レーザーパルスを試料表面で会合させると、表面レリーフ型のグレーティングを作製することができる。図2に純粋な石英ガラス表面に書込んだグレーティングの光学顕微鏡写真を示す。直径約 60  $\mu\text{m}$  のビームスポット内部に、グレーティング構造が書き込まれていることが分かる。各ビームスポットは1発のパルス照射で形成されるため、レーザーパワーの揺らぎや、定盤の振動といった外部環境の変化に影響されることなく、精度の高いグレーティングを書くことができる。グレーティング断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図3に示した。グレーティングは約 1  $\mu\text{m}$  程度の深さを持つ溝から構成されている。グレーティングの溝間隔、すなわちフリンジ間隔  $d$  は、パルスの会合角度  $\theta$  により変化させることができ、 $d = 2.6 \mu\text{m}$  ( $\theta = 20^\circ$ ) ~  $d = 430 \text{ nm}$  ( $\theta = 160^\circ$ ) の書き込みに成功している。フェムト秒レーザーで作られるグレーティングの構造は、光強度および材料の性質によって、レーザーアプレ

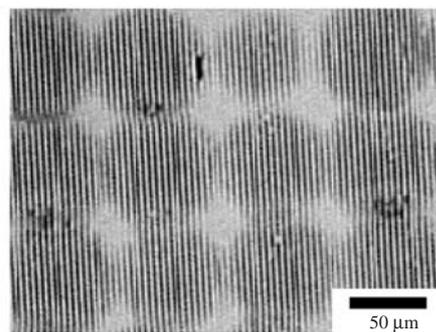


図2 石英ガラス表面に書込んだグレーティングアレイ

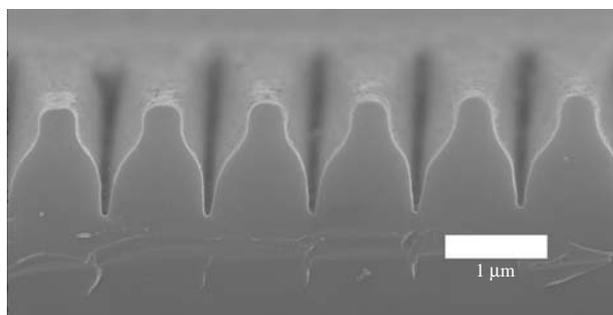


図3 表面グレーティングの断面SEM像

ーションや光誘起構造変化、またはその両方で書きこまれる。石英ガラスの場合は、フェムト秒レーザーを照射するとガラスを構成する網目構造が変形し、体積の収縮が誘起されることが知られている。従って石英ガラスではアブレーションと体積収縮の両方で溝が形成される。実際に、レーザーの強度をアブレーション閾値より小さく設定すると、溝の深さは数nmと非常に浅くなるが、体積収縮だけでグレーティングを形成することができる<sup>3)</sup>。

#### 4 埋め込み型体積型ホログラムの作製<sup>4)</sup>

次に、透明材料の内部にグレーティングを書き込んだ例を示す。透明試料の内部で2つのパルスを会合させ、そのときに時間幅を約500 fs程度にチャープさせたパルスを用いると、図4に示す埋め込み型の体積型ホログラムを作ることができる<sup>4)</sup>。図4は、合成石英ガラス（厚さ5 mm）の内部に2層のグレーティングアレイを書き込んだものである。それぞれの層は、表面から約2 mmと3 mmの深さに形成されている。100 fsのパルスを用いた場合には、表面から奥深くにグレーティングを記録するのは非常に困難である。通常100 fs程度の高強度パルスを用いて透明試料の内部を加工しようとする時、入射表面付近のエネルギー密度が非常に大きく、表面にダメージが生じてしまう。そこで、そのダメージを回避するために、一般には開口係数（NA）の大きな対物レンズを使って急峻に集光し、表面でのエネルギー密度を低減する方法が用いられる。しかし、こうした手法では、対物レンズの作動距離を長くする事ができないので、表面から数mmといった深い領域を加工することはできない。一方、

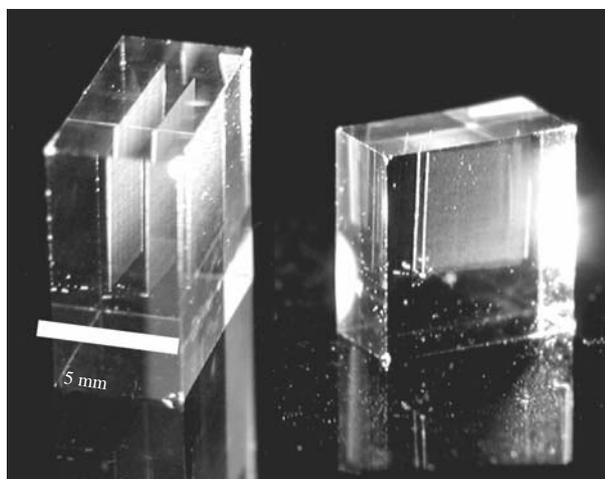


図4 石英ガラス内部に書き込んだ2層のグレーティングアレイ

我々がおこなったパルスをチャープさせる方法は、焦点距離100 mmの凸レンズでも、表面をダメージさせることなく内部を加工することができる。

パルスをチャープさせる効果として次のことが考えられる。高強度パルス照射すると直ちに多光子励起によって $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超える高濃度のフリーキャリアが生成する。この結果、照射パルス前半部分で生成したフリーキャリアによって、パルス後半のエネルギーが吸収され、表面ダメージを起こすと考えられる。つまり高NAレンズを使った場合でも、入射表面で高濃度のキャリアが生成してしまい、そのため光は全て表面付近で吸収されて内部にまで到達することができない。パルスを適当にチャープさせ、パルス時間幅を広げた場合は、尖塔エネルギーが減少し、照射直後には、赤外光を吸収する高濃度キャリアが生じることはない。しかし、パルス時間幅が長いので、時間と共にキャリア濃度が蓄積し、閾値を超える濃度（ $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ）に到達したのち非可逆的な加工が生じる。つまり表面層にダメージが生じるのに必要な多量のキャリア生成には時間が必要となり、その前に光は内部（集光点）に到達し、その結果、集光点のキャリア濃度が表面部分より早く加工閾値に達する。一度十分な濃度のキャリアが生成すると、エネルギーは、線形プロセスで吸収され、加工が進行すると考えられる。

図5は表面から約30 μmの深さにグレーティングを書き込んだ試料の断面のSEM像である。パルスが交差し

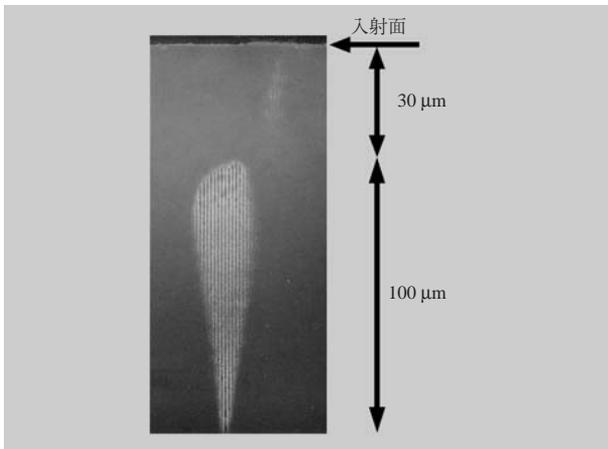


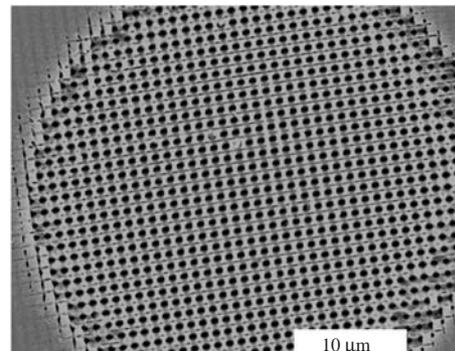
図5 石英ガラス内部に作製したグレーティングの断面SEM像 (HFエッチング処理後)

た部分に、明瞭なグレーティング構造が形成されていることが分かる。但し、単に試料を切断した状態では、このようなグレーティング構造を観察することはできない。図5の写真は断面をHF溶液でエッチング処理をしたあとに観察したものである。つまりフェムト秒レーザーの干渉光でシリカガラスの内部に作製したグレーティングは、クラックなどで構成されたものではない。前にも述べたように、石英ガラスの場合フェムト秒レーザー照射で構造の変化が誘起され、同時にその部分が酸に溶けやすい性質を持つ。従って変化部分が選択的にエッチングされ、その結果グレーティング構造として観察される。以上のことから、図5で観察されたグレーティングは、光誘起構造変化に伴う屈折率変調型の体積型ホログラムとなっていることがわかる。このような体積型グレーティングはシリカガラスだけでなく、サファイアなど他の透明材料でも作製することができる。

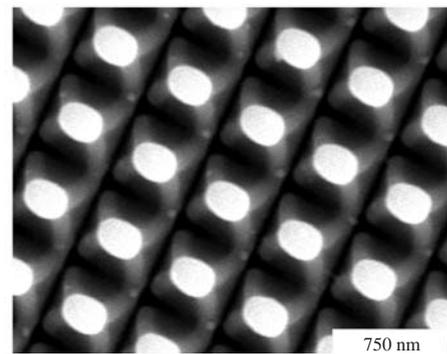
### 5

#### 2重露光法による 2次元の周期ナノ構造の形成<sup>5)</sup>

最初の1パルスで1つのグレーティングを作製したあと、試料を90度回転させ直交したグレーティングを重ねて書き込む「2重露光法」により、2次元周期ナノ構造を作製することができる。書き込み条件を変化させると図6に示すユニークな構造を、干渉パルスを2回照射するだけで作ることができる。 $\theta = 90^\circ$ の場合は約400×



(a)



(b)

図6 2重露光法で石英ガラス表面に作製した2次元周期構造のSEM像

400×高さ300 nmのメサ型の周期構造が、 $\theta = 45^\circ$ の場合は直径~200 nmのホールが規則的に配列した構造が形成される。パルス強度を適当に調整すると、最小径~20 nmと光の回折限界を大きく越えた超微細ホールを形成することもできる。作製されたナノスケール2次元周期構造は、それ自身2次元フォトニック結晶、または周期量子ドット構造とみなすことができ、こうした量子素子作製のための有力な手法になるものと期待される。

### 6

#### 紫外フェムト秒レーザーと ホログラム記録<sup>6~8)</sup>

##### 6.1 紫外フェムト秒パルスレーザー光による ホログラムの形成<sup>6)</sup>

干渉露光により作製される回折格子のフリンジ周期間隔は、使用するレーザー光の波長および書き込み時の2パルス間相対角度により制御され、チタンサファイヤ・レーザーの赤外光 (~800 nm) を用いると、その下限は



400 nm 程度である。したがって、可視及び紫外領域で、1次回折素子として使用可能な短周期のフリッジ間隔を有する回折格子を作成するためには、発振波長が紫外光領域にある短パルスレーザーを用いることが必要となる。このような紫外フェムト秒光パルスの発生法としては、近赤外域の極超短パルス光源から出力されるフェムト秒レーザーパルスを、非線形光学結晶を用いて波長変換する方法が一般的である。我々は、再生増幅されたチタンサファイヤ・レーザーの基本波（波長870 nm、パルス幅～100 fs、繰り返し周波数1 kHz）の3次高調波である紫外パルス光（中心波長は290 nm）を用いて、回折格子の記録を行った。

干渉露光法においては、前述のように2つに分離したフェムト秒レーザーパルスを空間的、時間的に一致させる必要があるが、近赤外の光源を用いる場合には、空気からの三次高調波の発生を利用した。しかし、紫外領域のパルス光源を用いる場合には、発生する高調波の波長が空気中光伝播の禁制領域に入る等の問題が生じ、この手法は使えない。そこで、加工対象となる透明媒質それ自体の3次の光非線形性（光カー効果）、および透過光強度の微小な過渡変調を利用して、2つのパルス光の空間および時間的一致を得る方法を開発した<sup>6)</sup>。すなわち、強度を加工の閾値以下に落とした2つのパルス光をそれぞれ励起および検索光とする、いわゆるポンプ・プローブ測定系で時間一致を達成し（図7）、その後、同じ配置でパルス光強度を上げて干渉による回折格子を形成させた。

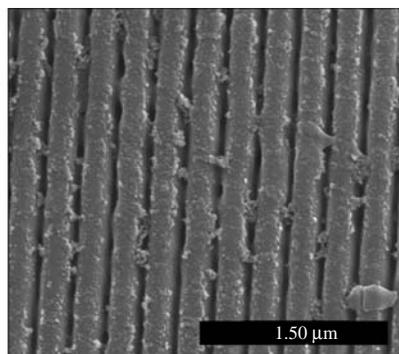


図8 シリカガラス表面に形成された微小回折格子の電子顕微鏡像  
干渉縞の周期は290 nm。

シリカガラスの試料表面上に、閾値を越えたエネルギーを投入して形成させた微小回折格子の電子顕微鏡写真を図8に示す。試料表面に明瞭な周期構造が刻まれており、その格子間隔290 nmはパルス光間の相対角(60°)と波長から求められる値と一致している。加工に必要なパルス光の最低エネルギーは2パルス合計で30 μJ程度であった。同様にしてシリコン基板上的酸化膜やサファイア基板等にも微小回折格子を形成させることに成功した

今回用いた紫外パルス光は、非線形結晶を通過する過程での断面形状の乱れにより干渉性が若干悪くなっているが、パターン良好的な場所を切り出し、適切なパワー密度を選択することによって、この系で理論的には150 nmまでの加工が可能である。また、この干渉露光の方法では試料の位置を書き込み毎に平行移動させることで容易に帯状の回折格子を形成することが出来る。電動ステージにより試料を高速に移動させ、繰り返しの速いパルス光源を用いることでこのプロセスに要する時間は短縮できる。例えば、1 kHzの光源を用いれば、微小回折格子列を10 mmの長さまで渡って形成するのに僅か1秒しか要しない。図9は、YSZ基板上にエピタキシャル成長させたZnO薄膜表面にこの方法で連続書きこみを行った結果を示している。適当な移動スピードを選ぶことで、隙間の無い回折格子列が形成されていることが分かる。紫外パルス光を用いることで、様々な透明媒質の表面上に紫外～可視光の波長に対応する微小回折格子および格子列が形成可能となり、干渉露光法の適用範囲は更に広がられたことになる。

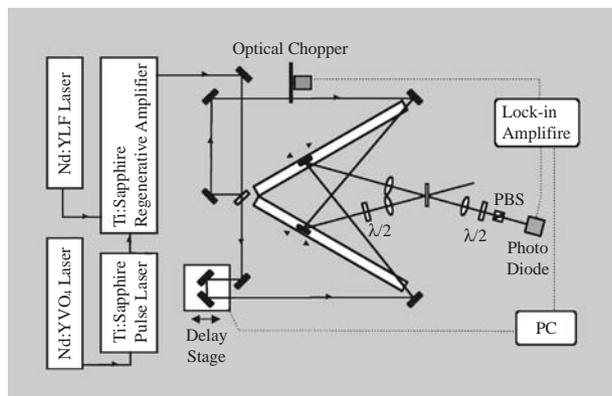


図7 深紫外フェムト秒レーザー干渉露光システム概念図  
微小回折格子書き込み用の光学系が、2つのパルスの時間・空間的一致を見るための光カー効果および過渡的透過光強度変化の測定系を兼ねている。

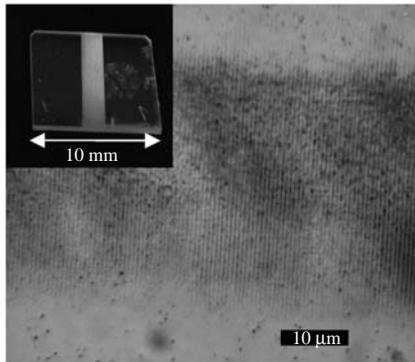


図9 連続書き込み法によってYSZ基板上のZnOエピタキシャル膜表面に形成された微小回折格子列(周期は560 nm)の光学顕微鏡写真挿入図はおよそ20列の回折格子列を書き込んだ試料の全体像。

### 6.2 高出力紫外パルス光源の開発<sup>7,8)</sup>

前記のように、再生増幅した近赤外域のフェムト秒光パルスに非線形光学結晶を用いることで、材料加工可能な強度をもつ紫外フェムト秒光パルスが得られる。我々は既設のシステムでは得られない、より高強度の光を得るために、波長変換で得られた微弱な紫外フェムト秒光パルスを、固体レーザー媒質である $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$  ( $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$ ) 結晶を用いて直接増幅することを試みた。この結晶は紫外領域に広い利得帯域を持ち、高出力なQスイッチNd:YAGレーザーの第4次高調波(266 nm)で励起することができるため、深紫外域での増幅媒質として有用である。深紫外域における $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$ 結晶の発光準位寿命はおよそ25 nsと短く結晶自体の発振による再生増幅は行えないが、マルチパス増幅を行うことは可能である<sup>7)</sup>。我々は図10に示すようなフェムト秒チタンサファイヤ再生増幅器からの出力パルス光の第3次高調波(波長290 nm, パルスエネルギー80 μJ)を種光パルスとする、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$ 結晶を用いたマルチパス増幅系を構築した<sup>8)</sup>。増幅された深紫外フェムト秒パルスによって結晶を損傷しないように、マルチパス増幅の前段にプリズム対を用いたパルスストレッチャーを配置し、増幅後にプリズム対または回折格子対を用いてパルス光の再圧縮を行うチャープパルス増幅法を採用している。パルスストレッチャーでパルス幅を2.6 psまで上げられた種光パ

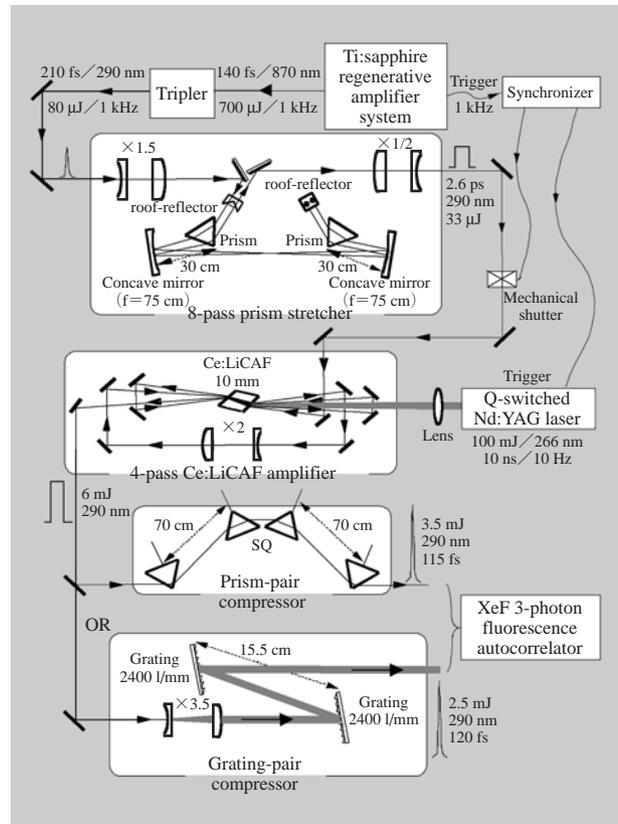


図10  $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$ 結晶を用いたチャープパルス増幅システム  
mJ級深紫外フェムト秒光パルスが得られている。

ルスは、パルスエネルギー100 mJ、パルス幅10 nsを持つNd:YAGレーザーの第4次高調波で励起された $\text{Ce}^{3+}:\text{LiCAF}$ 結晶を4回通過することで、そのパルスエネルギーを33 μJから6 mJまで増幅される。増幅されたパルスはパルス圧縮器によって再びパルス幅を縮められ、最終的にプリズム対経由で3.5 mJ、回折格子対経由で2.5 mJの出力が得られた。

増幅後の深紫外パルス光の時間幅は、図11(a)で示すXeFガスの3光子蛍光過程を利用した自己相関測定器により求められる。出力された高強度深紫外パルス光を二つに分け、両パルス光を対向させる形でXeガスを充填したセル内に集光すると、両パルス光が時間的、空間的に一致した点で蛍光が発生する。蛍光強度は深紫外パルス光強度の3乗に比例するため、蛍光の光軸方向に沿った空間強度分布はパルス光の自己相関波形となる。拡大光学系と高感度カメラを用いてこの蛍光強度分布を観測

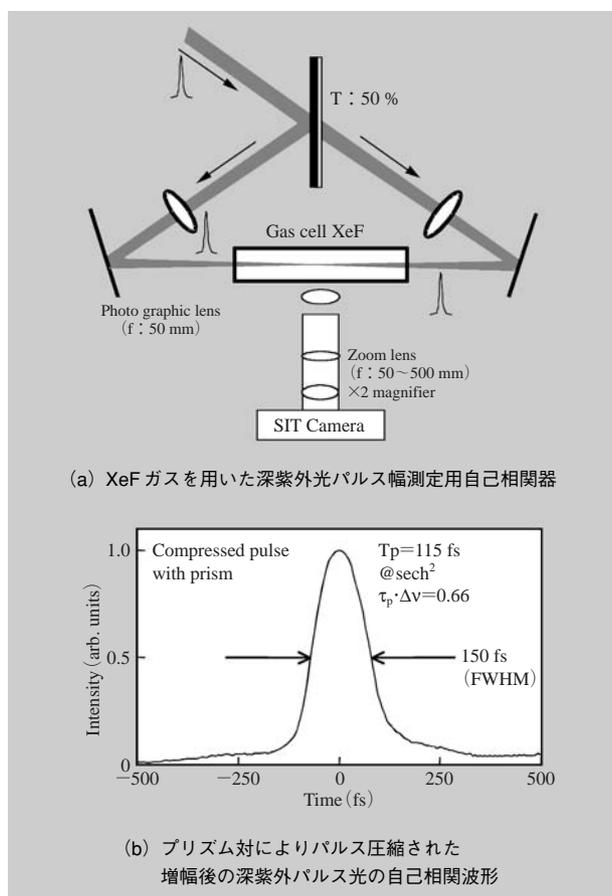


図 11 深紫外フェムト秒パルスレーザーのパルス中の測定

した。

図 11(b)にパルス幅の測定結果を示す。回折格子対を用いたパルス圧縮器ではパルス幅 120 fs、プリズム対を用いた場合はパルス幅 115 fs が得られることが確認された。これは深紫外領域で尖頭値 30 GW の高強度超短パルス光が得られたことを示している。こうした高出力紫外光フェムト秒レーザーを用いれば、ビーム径を拡大し、かつ 2 つのビームの交叉角を大きくすることができるので、フリッジ間隔がせまく、大口径で均一な回折格子を記録できると期待される。将来、大型  $Ce^{3+} : LiCAF$  結晶を用いて深紫外域でテラワット (1000 GW) に達するフェムト秒光パルスを得ることも可能になるであろう。これらのレーザーを透明材料の加工及びその物性研究のツールとして適用してゆくことは、残された今後の課題である。

## 7 LiF 単結晶へのグレーティング書き込みと分布帰還型カラーセンターレーザーの作製<sup>9,10)</sup>

LiF 単結晶中にグレーティングをアレイ状に書き込み、分布帰還型 (Distributed-FeedBack) カラーセンターレーザーの作製を試みた (図 12)<sup>9)</sup>。LiF を含めたアルカリハライド結晶には、多種類のカラーセンターが存在することが知られており、その光学的特徴を使ったデバイスへの応用が期待されている。その中でも、LiF 結晶中に存在するカラーセンターには、室温で安定かつ可視域での発光、さらにレーザー活性を持つものが存在している。そのため、LiF 結晶をベースにした室温カラーセンターレーザーの研究が、数多く試みられている。これまでに、 $F_2$  中心 (蛍光波長  $\lambda = 0.65 \sim 0.74 \mu m$ )、 $F_3^+$  中心 (蛍光波長  $\lambda = 0.51 \sim 0.57 \mu m$ ) 等を発光センターとしたレーザーの発振が報告されている。また、外部鏡による共振器だけでなく、低温で結晶内に超音波や紫外線レーザーの干渉光を照射したときに生じる過渡的グレーティングを用いた、DFB 共振器によるレーザー発振も実現している。しかし、この場合グレーティングは過渡的に存在するだけで、グレーティングの消失と共に、レーザー発振は停止する。このような過渡グレーティングが用いられた理由として、LiF 結晶の光学バンドギャップは 14 eV と極端に大きく、光などで結晶の表面や内部に精度の高い永久的なグレーティングを作製する事が困難であった点が挙げられる。このような材料に対しても、フェムト秒

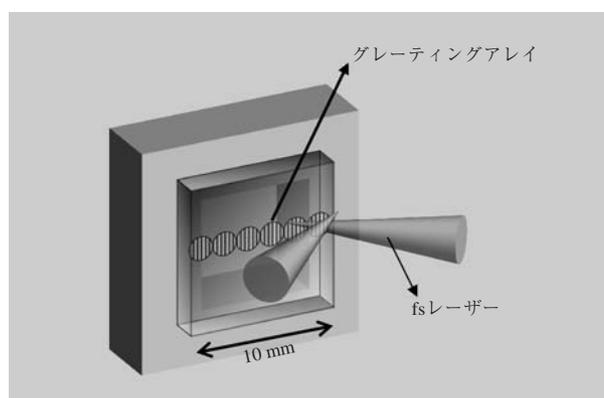


図 12 LiF カラーセンター DFB レーザーの構成図

レーザーを用いると永久的なグレーティングを形成でき、さらに色中心も光で誘起できることも見いだした<sup>10)</sup>。そこでフェムト秒レーザーパルス干渉露光法を使い、LiF結晶内部～100 μmの深さにグレーティングをアレイ状に書き込み、DFBレーザー共振器を作製した。書き込まれたグレーティングは室温でも安定で、強い光を照射しても消失することはない。カラーセンターとして、室温安定でかつ可視光域でレーザー発振可能(～700 nm)なF<sub>2</sub>中心を選択した。F<sub>2</sub>中心の発振可能波長域に合わせ、格子間隔 $d$ を510 nm(発振波長710 nm)に設定し、グレーティングを約10 mmの長さに連続的に並べた(図12)。450 nmのレーザー光をDFB共振器に照射したときに得られた発光を、CCD分光器で観測した結果を図13に示した。707 nm付近に非常に鋭い発光が見られ、その半値幅は分光器の分解能1 nm以下であった。グレーティングを記録していない領域を励起した場合は、ブロードな蛍光のみが観測された。また、設計波長710 nmと観測された発振波長がほぼ一致していることから、作製したグレーティングがDFBミラーとして機能していることがわかる。変換効率は、最大約10%が得られた。DFBレーザー発振の様子を撮った写真を図14に示す。スクリーン上に明るいビームスポットをはっきりと見る事ができる。

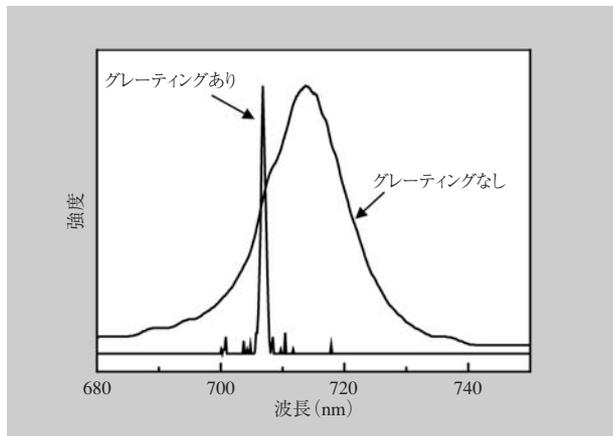


図13 グレーティング書き込み部分の発光スペクトル

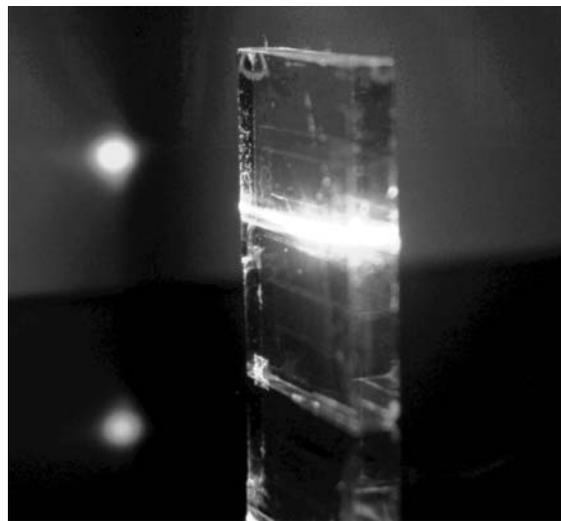


図14 LiF-DFB カラーセンターレーザーの発振時の写真

## 8 おわりに

本プロジェクトで開発したフェムト秒レーザーパルスの干渉を使った透明材料への周期構造形成手法は、フェムト秒レーザー光のもつ高エネルギー密度性、超短時間性、および高可干渉性を最大限活用した新しい材料加工技術である。この方法の最大の特徴は、感光性の有無に関わらず、ほとんど全ての材料に回折格子を記録できることである。これまでにSiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, CaF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub>, MgO, 各種ガラス, また各種金属, 半導体材料やプラスチック材料といった、感光性を持たない材料にも、ホログラフィックにグレーティングを書き込むことができた。

本手法のもう一つの際立った特徴は、非線形効果および体積収縮などの材料特性を利用して、光の回折限界を超えたナノスケール構造を作製できる点である<sup>5)</sup>。また、回折格子として表面レリーフ、および材料中に埋め込まれた屈折率変調型回折格子を形成することができる。さらに、光の干渉を利用しているので、自己整合的に多次元周期構造を作成することが出来る。こういった特徴を上手く利用することにより、LiF結晶のように、今まで加工が困難であった光学材料の表面や内部に加工を施すことができ、それを利用して室温で発振するDFBレー



ザーを作成する事ができた。さらに、本手法により、フォトニック結晶など今までにないユニークなデバイスが創製される可能性がある。そういった新しいデバイスは光通信分野だけでなく、さらに多くの光エレクトロニクス分野へ応用できる大きな可能性を秘めている。

**謝辞** LiFカラーセンターDFBレーザーの結果は金沢大黒堀利夫教授との共同研究の成果です。ここに記して感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) K. Kawamura, N. Ito, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1711 (2002).
- 2) K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys.* **B71**, 119 (2000), *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L767 (2000).
- 3) K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1038 (2001).
- 4) K. Kawamura, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1137 (2001).
- 5) K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano, N. Ito and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1228 (2001).
- 6) H. Kamioka; T. Miura, K. Kawamura, M. Hirano, H. Hosono, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 321 (2002).
- 7) Z. Liu, T. Kozeki, Y. Suzuki, N. Sarukura, K. Shimamura, T. Fukuda, M. Hirano, and H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2308 (2001).
- 8) Z. Liu, T. Kozeki, Y. Suzuki, N. Sarukura, K. Shimamura, T. Fukuda, M. Hirano, and H. Hosono, *Opt. Lett.* **26**, 301 (2001).
- 9) K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 331 (2004).
- 10) T. Kurobori, K. Kawamura, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, L399 (2003).

### ■ Nano-Processing of Transparent Materials By Interference Femtosecond Laser Pulses

■① Ken-ichi Kawamura ② Hayato Kamioka ③ Taisuke Miura

■①② Researcher,TEAM(ERATO/JST)

③ Researcher,TEAM (ERATO/JST) , Solid-State Optical Science Research Unit RIKEN,Researcher

■ Processing of transparent materials using infrared and ultraviolet femtosecond (fs) laser pulses is discussed. Micro-grating structures can be holographically encoded in transparent materials by interference infrared fs laser pulses

on the surface and inside the transparent materials. Nano-sized structures can be encoded probably due to the optical non-linear effect with a aid of laser induced material structural changes. The fringe spacing of the gratings is reduced down to 290nm using ultraviolet laser instead of IR laser. Further, two-dimensional periodic nano-structures by a double exposure technique and the fabrication of a distributed feedback laser in a LiF single crystal are demonstrated.



①カワムラ ケンイチ

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員

連絡先：〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 KSPビルC棟1232

Tel. 044-850-9799 Fax. 044-819-2205

E-mail : kawamura@lucid.msl.titech.ac.jp

経歴：1998年 東京工業大学 総合理工学研究科材料科学専攻 博士課程修了, 1998~2000年日本学術振興会 特別研究員, 2001年より細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員, 現在に至る。

専門分野：材料工学 (フェムト秒レーザー光学)



②カミオカ ハヤト

所属：細野透明電子活性プロジェクト (JST/ERATO) 研究員

連絡先, 経歴：本特集「透明酸化物半導体とデバイスへの展開」を参照



③ミウラ タイスケ

所属：(独)理化学研究所 固体光学デバイス研究ユニット 基礎科学特別研究員

連絡先：〒351-0198 埼玉県和光市広沢2番1号  
Tel. 048-467-4746 Fax. 048-462-4369

E-mail : taisuke@riken.jp

経歴：1974年東京生まれ。2001年、慶應義塾大学大学院理工学研究科電気工学専攻修了。工学博士。2001年よりERATO細野プロジェクトにて、深紫外レーザー用の新レーザー媒質探索に関する研究に従事。2003年より理化学研究所固体光学デバイス研究ユニットにて、EUV発生用高繰り返し高出力超短パルスレーザー光源の開発に従事し、現在に至る。