

細野透明電子活性プロジェクト中間評価報告書

総括責任者： 細野秀雄（東京工業大学応用セラミックス研究所 教授）

研究体制： 電子伝導性制御グループ 研究員 太田裕道 他 4 名
欠陥電子活性グループ 研究員 林 克郎 他 4 名
機能設計グループ 研究員 神谷利夫 他 3 名

評価委員： 一ノ瀬昇 早稲田大学理工学部 教授
森永健次 九州大学大学院総合理工学研究院 教授
横尾俊信 京都大学化学研究所 教授

1. 研究の進捗状況と今後の見込み

1.1. 研究構想と具体化状況

このプロジェクトは次のような基本構想に基づいて計画された。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、バンド構想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、光学的透明性を生かした新しい光・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き出すための手法の開拓を行おうとすることにある。すなわち、透明酸化物という古くから知られている物質に state-of-the art な手法を適用することで、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。

具体的な主要研究課題として、（１）透明酸化物半導体の研究～新しいフロンティアとデバイス、（２）ナノポーラス結晶（ $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の欠陥エンジニアリングによる光・電子・化学機能発現、（３）真空・深紫外レーザー用シリカガラスの研究～レーザーパルスとの相互作用の解明と応用展開、（４）フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光法と透明硬質材料のマイクロ・ナノ加工などが挙げられている。これらは相互の連携のもとに系統的に新しい科学技術の展開を目指したもので、魅力ある課題といえる。

この構想の具体化のために、以下の３つの研究グループが設置されている。

- （１） 電子伝導性制御グループ
- （２） 欠陥電子活性グループ
- （３） 機能設計グループ

これら３つのグループ分けも適切で、それらは更にいくつかのチームに分かれて研究が実行されている。研究場所は神奈サイエンスパーク（KSP）を拠点として活発な研究を行っている。

このプロジェクトで手がける課題は、物質・材料、プロセス、デバイスなどいろいろな面で極めて多彩であり、もう少し焦点を絞ったほうがよいようにも思われる。しかし、独創的な科学技術の展開を目的とする科学技術振興事業団の事業の趣旨から言えば、これらのことは制御されるべきではなくて、酸化物という古くて新しい物質をめぐって様々な観点から自由に研究を展開し、予想を超える発展がなされることを期待したいものである。日本発信の研究開発として世界の注目を集めるような成果が出ることを願っている。

1.2. 未踏の課題への挑戦状況

未踏の課題は数多あるというより遂行している全てのテーマが極めてチャレンジングな未踏の課題であるといえる。

1.2.1. 透明酸化物半導体 (TOS)

超低抵抗・超平坦 ITO、深紫外透過 γ -Ga₂O₃、アモルファスで高い移動度を示す 2CdO・GeO₂ や InGaO₃(ZnO)₁、p 型アモルファス TOS (ZnRh₂O₄)、反応型固相エピタキシャル法の開発と InGaO₃(ZnO)₅ 自然超格子薄膜の作製、独自の設計指針に基づく各種 p 型 TOS (CuMO₂ (M = Al, Ga, In), SrCu₂O₂, LaCuOS, ZnRh₂O₄) の開発、p/n 両極性を示す CuInO₂ の発見およびそれらを用いたホモ接合 TOS ダイオードの実現、p-SrCuO₂/n-ZnO ヘテロ接合を用いた近紫外 LED の実現など数多くの未踏課題に取り組み、刮目すべき成果をあげている。

1.2.2. 透明ナノポーラス化合物 (アニオン包接酸化物 12CaO・7Al₂O₃)

この研究テーマはセレンディピティの典型であり、オリジナリティが非常に高く、発展性に富み、得られた成果は極めてインパクトが高い。

1.2.3. 透明紫外材料 (シリカガラスなど)

シリカガラスは広い波長域の光に対して透明でしかも大型のものが得られ、加工し易いことから光学材料として頗る有用である。特に、次世代リソグラフィの波長である 157 nm (F₂ レーザー) に対して透明なシリカガラスを得ることは工業的にも重要である。シリカガラスの吸収端を決定している要因を明らかにし、その解決法を見いだした。次いで、F₂ レーザーを照射した場合にシリカガラス中で起こりうる反応を明らかにしている。また、現在重要となっている水素ローディングしたシリカガラスについても調べている。得られた結果を踏まえて、DUV 光を伝送するシリカガラス製ファイバーを開発した。

1.2.4. フェムト～ピコ秒レーザー干渉を用いた透明材料微細加工

フェムト秒パルスレーザーはエネルギー密度が数 TW/cm² と超弩級に大きいことに加え、コヒーレント長は ~ 30 μm と短いものの可干渉性に極めて優れているため、これを利用す

れば光吸収の小さな透明酸化物の内部にもマイクロ回折格子を形成できるのではないかと
いう予測の下に、新しいレーザー加工法の開拓に取り組んでいる。

1.2.5. 紫外レーザー発振器

真空紫外領域でのフロンティア的な研究をするには深紫外・真空紫外領域で動作する信
頼性の高い固体レーザーが必要となるが、それらを自ら開発しようという野心的なテーマ
である。

1.3. 研究者の参集状況

非常に優れたプロジェクトリーダーの下、研究員・技術員が適材適所に配置され、非常
に効率的に研究が進められる体制ができていると判断される。

また、外部との連携体制もよく考えられたものとなっていると判断できる。徒に構成メ
ンバーを増やすのではなく、必要に応じて外部の適任者に共同研究者になってもらうとい
う効率的な方法をとっている。

1.4. 施設・設備の参集状況

試料作製装置、構造・物性評価装置、各種レーザー発生装置、各種分光装置など実験設
備は充実しており、かなり効率的に研究を進展することができる状況にあると判断される。

しかしながら、当該プロジェクトは主題を達成するだけでなく、興味深い結果が得ら
れればいつでもそれを取り上げる体制をもとるセレンディピティ重視型でもあるので、い
つ何時新たな装置が必要になるかもしれないので事業団はいつでも支援できる体制を準備
するべきであろう。

1.5. 今後の見込み

当該プロジェクトにおいては研究意欲が非常に高く、これまで得られた成果も、これか
ら得られるであろう成果も質・量共に並はずれている。このように、プロジェクトの研究
体制には特に課題は見当たらない。

2. 研究成果の現状と今後の見込み

2.1. 研究成果の意義と今後の見込み

2.1.1. 透明酸化物半導体 (TOS)

透明伝導体膜として最も重要な ITO の低抵抗化を追求し、超平坦な YSZ 基板の利用、基
板温度の高温化 (900 ℃) LPD 法によるエピタキシャル成長技術により 7.7×10^{-5} cm と
いう超低抵抗の膜を作製した。この結果は今後の研究展開にとって重要な意味を持つ。当
該テーマの最終目的は "All transparent oxide device" の構築およびそれに必要な物質の創
製・基盤技術の開発であるのでその最初の第一歩をクリアした。ただし、ホ - ル移動度の

増加が低抵抗化の原因であるとしているが、何故ホ - ル移動度が増加したのかについては説明されていないので、当該技術の川下化のためには明らかにしておく必要がある。

次いで、ITO よりも吸収端がブルーシフトした紫外透明領域の広い TOS の作製、結晶に匹敵する移動度を有し、pn ホ - ル符号異常を示さないアモルファス TOS の作製および p 型のアモルファス TOS の作製にも成功した。アモルファス TOS による pn 接合は界面不整合の問題が低減されるため、今後のデバイス化に有利である。

また、当該グループは、"反応型固相エピタキシャル法"という新規な薄膜成長法を考案した。この方法は蒸気圧の高い構成成分を含む複合酸化物単結晶薄膜の作製に威力を発揮し、超格子構造を有する層状化合物、2 種類のアニオンを含むオキシサルファイド単結晶薄膜の作製に成功している。この方法に導入より作成可能な化合物の種類も飛躍的に増えるに違いない。また、極めて良質な膜ができるということであるので、量子構造を組み込んだ TOS デバイス作製に道を拓く可能性が高い。

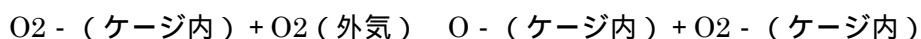
各種 p 型 TOS の発見、さらには p/n 両性 TOS の発見に関する成果も見事である。実際に p/n (ホモおよびヘテロ) 接合を作製し、ダイオード特性、TOS では世界初となる紫外発光を確認した。TOSLED に関しては、キャリアー閉じ込め、光閉じ込めなどの工夫をする必要がある。

正・逆両光電子分光装置を使つてのバンドギャップラインナップ図の作製も極めて重要である。TOS の展開のためには不可欠の成果である。

2.1.2. 透明ナノポーラス化合物 (アニオン包接酸化物 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶 (以後 C12A7) が高温酸素中で熱処理することにより $1020 \sim 1021 \text{ cm}^{-3}$ という高濃度の酸素ラジカル O^- 、 O_2^- を包接するアニオン包接酸化物となることを発見した。カチオン、中性分子を包接するホストは多くあるが、アニオンを包接するホストは稀である。その上、Pt あるいはメタンを直接酸化するほどの極めて酸化力の強い O^- 酸素ラジカルを多量に包接するのである。ただし、無水条件下で作製した状態図には C12A7 という組成は出現せず、一致溶解を示す C12A7 組成は湿気を含む空気中でないといけないことになり、空気中の水を何らかの形で (OH^- ? として) 含む結晶と考えられるので、今後単結晶の育成をするにはこの点を明らかにしておく必要がある。

酸素ラジカル発生メカニズムとして



なる反応を提唱している。しかしながら、この式では生成する O^- と O_2^- は等量であるはずであるが、実験では雰囲気中の酸素分圧が高くなるほど、また水蒸気分圧が高いほど前者の割合が高くなる、また 17O_2 雰囲気中で処理しても 17O^- が ESR で検出されないなどの理由から、メカニズムはもっと複雑であるのではないと思われる。また、 O^- が O_2^- (ケージ内) のみからしか生じないとすれば、外部に取り出せる量には限りがあるということになり、これは恐らく実験事実と符合しないのではない。

乾燥酸素雰囲気中で熱処理することにより 99.6%の理論密度の高密度透光性 C12A7 焼結体の作製にも成功した。これはある種の光学材料となり得るし、ジルコニアに替わる酸素イオン伝導体として重要な材料となりうる。

単結晶の作製にも挑戦している。水蒸気雰囲気中では透明な単結晶が得られているが、酸素中で得られていないのは上述の理由によるものと思われる。本質的に不可能なのである。

O⁻ イオンの電場放出実験は誠に興味深い素晴らしい成果である。これまで用いられていたジルコニアに比べて 1000 倍以上の $\sim \mu \text{ Acm}^{-2}$ 台の高い効率を示すので、イオン源として十分なレベルである。これの応用は枚挙に暇がないであろう。

ヒドリドイオン (H⁻) を包接する C12A7 焼結体および単結晶が光誘起伝導性を示すという発見は典型金属酸化物が電子伝導性を示す初めての例であり、大発見といえる成果である。約 320 °C 以上の加熱によりまた絶縁体に戻るという可逆的变化を示すのも面白い現象である。換言すれば、紫外線照射により着色して電子伝導性を示し、温度を上げるとまた無色透明の絶縁体になる全く新規な透明伝導体酸化物 (TCO) が開発されたといえる。さらに、イオン化エネルギーが低いと、紫外照射をしなくとも電子伝導性を示す可能性がある Na⁻ イオンを包接させることを試みた。その結果、ドーブ後光照射をしなくとも、H⁻ イオンとほぼ同様の結果を得た。今後ド - ピング量の増大をはかり、遷移元素、希土類元素を加えて電気的性質、磁氣的性質、光学的性質を調べるとのことであるが、何が出てくるのか興味が尽きないというところである。

2.1.3. 透明紫外材料 (シリカガラスなど)

シリカガラスの吸収端を決めているのは Si-O-Si 結合角の小さな歪みの多い 3 員環構造 (D2) および 4 員環構造 (D1) であることを明らかにし、F ドープによりそれら小規模な環構造の Si-O-Si 結合を切断して Si-F 結合を導入することにより吸収端を 157 nm → 153 nm へとブルーシフトさせることに成功した。これにより F2 レーザリソグラフィー用シリカガラスフォトリソマスクが実用化された。工業的にも重要な意味を持つ。今後"できるだけ disorder でないガラスを作る"という paradox に取り組んで紫外透明度を向上させることになるのか？

F2 レーザー光とシリカガラスの相互作用についてもいくつかの重要な結果を得ている。F2 レーザーが Si-OH 基の水素を直接励起可能なことを利用して選択的に NBOHC (Si-O[•]) を生成させ、それが 6.8 eV に吸収を持つことを実験的かつ理論的に確認した。また、欠陥を余り含まず SiOH を多量に含有する高純度合成シリカガラスに F2 レーザーを照射し、 $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ にある SiO-H 結合の赤外振動が $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ レッドシフトし、同時に SiOH 基の VUV 吸収帯がブルーシフトすることを見いだした。これは F2 レーザー照射により水素結合状態の SiOH 基が生成したことを意味し、300 °C まで安定なうえ、緩和の活性化エネルギーも 1.7 eV と大きい。具体的な描像は明らかではないが、興味深い現象である。また、シ

リカガラス網目中に存在する酸素分子が、F2 レーザー照射により酸素ラジカルに解離し、それらがさらに酸素分子としてオゾンを生成したり、ネットワーク中に取り込まれて peroxy linkage (POL)を生成することを明らかにした。

水素ローディング技術はフォトリフラクティブ効果の増大と長寿命化のために重要である。水素ローディングしたシリカガラスと F2 レーザーとの相互作用を調べ、NBOHC や E' センターは減少するが、酸素不足欠陥が高効率で生成することを見だし、ArF レーザーには適しているが、F2 レーザーには不向きであるという結論を導いた。

フッ素ドープシリカガラスをコアとしてそれよりもフッ素ドープ量の多いガラスをクラッドとして光ファイバーを作製し、ArF レーザー(197 nm)を 60% (1m 長) 透過することを確認した。劣化も無いとのことである。また、酸エッチングに優れ容易に先端を尖らすことが可能とのことであるので紫外近接場分光などはじめとするこれまで不可能であった深紫外分光法に道を拓く画期的な発明と思われる。今後さらなる透明化、短波長化を期待したい。

2.1.4. フェムト～ピコ秒レーザー干渉を用いた透明材料微細加工

フェムト秒パルスレーザーの光可干渉性を最大限に引き出すには二つのビームを空間的・時間的に厳密に重ね合わせることが必要である。これを特殊な方法、装置を使わず、空気の実験装置を利用することで達成するという実に巧妙な方法を発見した。これが引き金となって記念すべき"2 ビームフェムト秒パルスレーザー干渉露光計"の完成を見るに至った。

この装置を用いて 1 パルスの照射で金属、透明酸化物、各種ガラス、プラスチックなどほとんどあらゆるものの表面に直径 100 μm 程度の回折格子を形成することに成功した。強誘電体結晶薄膜に誘電体ドメイン反転構造の形成、シリカガラス導波路内にマイクロ回折格子を形成し、光のスイッチングを確認した。また、干渉位置を材料内部に設定することにより、埋め込み型の体積ホログラム回折格子を作製することに成功した。(ダイヤモンド内部にも書き込みに成功した)ただし、通常の方法では表面から 1 μm までしか書き込むことはできなかったが、フェムト秒パルスを chirped pulse とすることにより、表面に損傷を与えることなく 2~3 mm の深さに書き込むことに成功した。さらに、一度露光した後試料を 90° 回転させて再度露光することにより(2重露光法) ナノサイズの周期構造の形成に成功した。しかもビームの衝突角度を変化させることにより、メサ構造になったり、穴あけ構造になるという極めてユニークな加工方法を見いだしたといえる。

上記の加工はチタンサファイアレーザーの基本波(870 nm)を用いて行ったものであるが、得られる周期構造の間隔の下限は~400 nm 程度である。さらに縮小させることを意図して3倍波の290 nmの深紫外光を用いて同様の実験装置の組み立てを行い、シリカガラス、サファイア基板等に周期構造を書き込むことに成功した。波長が短いためアブレーション、光化学反応による欠陥構造の生成などが起こりやすく、実験的には長波長の場合に比べて

多くの困難を伴うであろうが何とか解決されるであろうと楽観している。

上記加工法を実際のデバイス作製へ応用することによりまた新しい道が拓かれるであろう。

2.1.5. 紫外レーザー発振器

Ce³⁺:LiCAF 結晶を用いたチャープパルス増幅型 mJ 級深紫外フェムト秒レーザーを開発している。非線形光学結晶により発生した高調波を使用していないので質の良いビームが保証されるものと思われる。基本動作の確認はできており、290 nm という深紫外光を発振するテラワット級フェムト秒レーザーの完成も近いと期待している。

一方、ナノ秒深・真空紫外レーザーとしては Li₂B₄O₇ 結晶を非線形光学結晶に用いた和周波発生により実現しようとしている。現在までのところ、100 μJ、パルス幅 5 ns、波長 184.7 nm が得られているとのことである。今後高出力化を目指すと共に、実際にこれまで不可能であった分光学研究に応用すれば、またしても予想を超える新規な実験事実が得られるに違いない。

深紫外ファイバーレーザーの開発も意欲的なテーマである。P 添加シリカガラスに Ce³⁺ をドープしたバルクガラスで Ce³⁺ の d-f 遷移による発光を確認している。今後ファイバー化に向けての一層の努力が求められる。

2.2. 成果の公表状況と展望

我々評価委員が本評価を行った時点で、得られた成果は原著論文として 63 件を数え、その他にも多数の学会発表がなされている。学会発表の中で特筆すべきは、招待口演が 33 件あり、その中の 22 件が海外からの招待であったことである。このように、これまで得られた成果はもとより、これから得られる見込みの成果も含めて、本プロジェクトが生み出している成果の質と量は、共に並はずれており、新しい科学技術の創製というに値する成果が一つ二つではなく目白押しである。今の調子でいけば成果は間違いなく増え続けるであろう。このプロジェクトは、他のプロジェクトのように機械的に 5 年で打ち切るのではなく、2～3 年置きに中間評価をして、先が見えたかと判断されるまで継続させるという例外措置を強く提言する。

以 上