細野透明電子活性プロジェクトの研究成果

目次

1.　透明酸化物半導体とデバイスへの展開・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　2

1-1　P 型透明酸化物半導体

1-2　深紫外透明酸化物半導体

1-3　反応性固相エピタキシャル成長法

1-4　層状オキシカルコゲナイド L n CuOCh

1-5　層状化合物の光学特性

1-6　透明酸化物半導体ｐｎ接合素子（紫外発光ダイオード、紫外光センサ）

1-7　透明電界効果型薄膜トランジスタ

2.　透明ナノポーラス結晶：12CaO・7 Al_2O_3（C12A 7）・・・・・・・・・・・・・・　17

2-1　活性酸素 O^-,O_2^-の包接

2-2　水素化物イオン H^-の包接と紫外線誘起電子伝導性

2-3　イオン注入による H^-の包接

2-4　エレクトライドの合成

3.　深真空紫外透明材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　24

3-1　シリカガラスの化学欠陥

3-2　シリカガラスの物理欠陥

3-3　シリカガラスに含有される分子

3-4　深紫外光ファイバー

4.　超短レーザーパルスによる透明材料の加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　32

4-1　フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光法

4-2　表面回折格子の形成

4-3　埋め込み回折格子の形成

4-4　光学デバイスへの応用（LiF-DFB レーザー）

1.　透明酸化物半導体とデバイスへの展開

1-1　Ｐ型透明酸化物半導体

研究成果の概要

ｐ型伝導透明酸化物半導体（TOS）として、$CuAlO_3$,$SrCu_2O_2$などの Cu^+を含む化合物に加え、$ZnRh_2O_4$がｐ型伝導 TOS であることを見出した。同化合物のバンドギャップは、～２ｅＶで、導電率は０．７Ｓ／ｃｍであった。

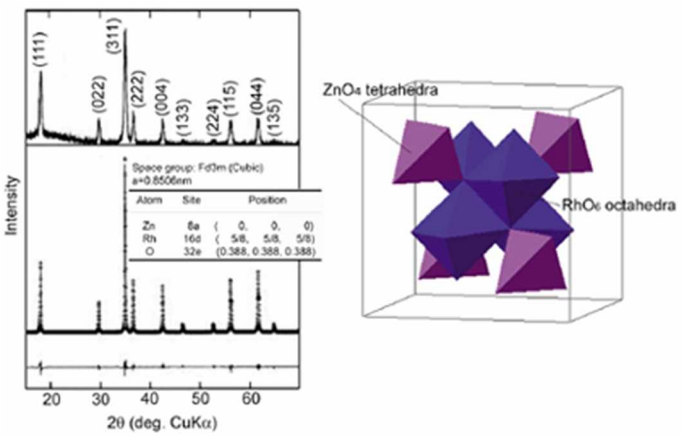

図１　ＺｎＲｈ$_2$Ｏ$_4$のＸ線回折パターンと結晶構造

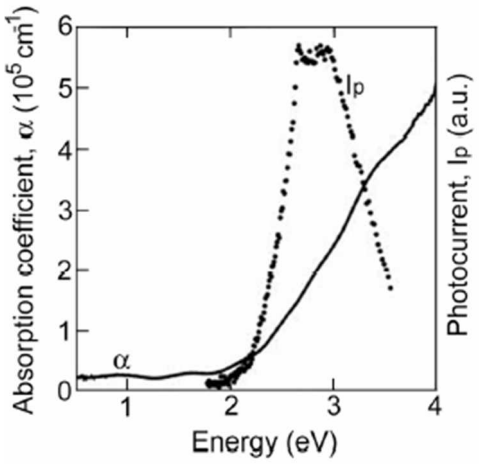

図２　ＺｎＲｈ$_2$Ｏ$_4$の光吸収スペクトルと光伝導スペクトル

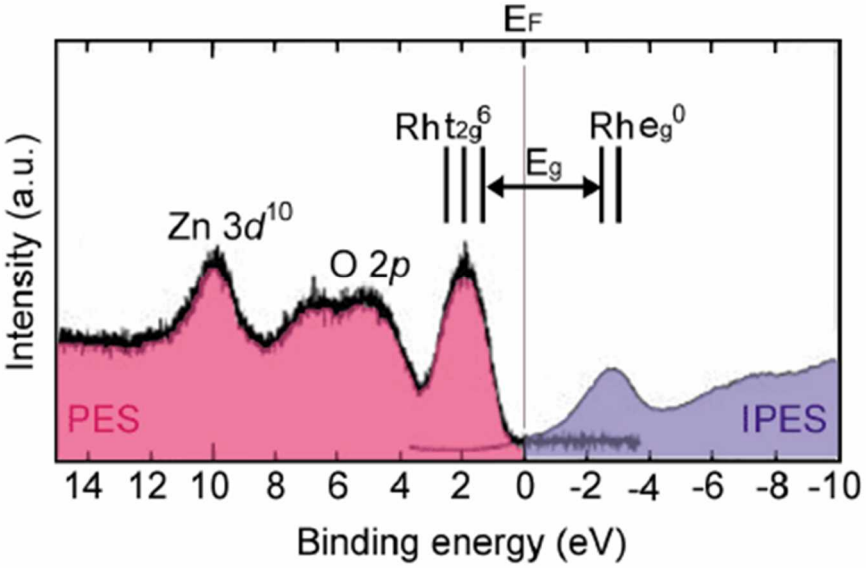

図３　ＺｎＲｈ$_2$Ｏ$_4$の光電子スペクトルとバンド構造

成果展開可能なシーズ、用途等

1）透明酸化物エレクトロニクス、光触媒

出願特許

なし

報告書など

1）Mizoguchi, H.; Hirano, M.; Fujitsu, S. Takeuchi, T.; Ueda, K.; Hosono, H. $ZnRh_2O_4$: A p-type semiconducting oxide with valence band composed of a low spin state of Rh^{3+} in a $4d^6$ configuration. Appl. Phys. Lett. 80, 1207-1209 (2002).

研究者名：溝口 拓

1-2　深紫外透明酸化物半導体

研究成果の概要

波長３００ｎｍ以下の紫外光領域に対して透明で、電気伝導を示すGa_2O_3薄膜を開発した。基板温度８００ｏＣで、ＰＬＤ法により、Ｓｎの固溶を促進させ、電気抵抗～１Ｓ／ｃｍのGa_2O_3膜を育成した。この膜の光吸収端は～４．９ｅＶで、波長２５０ｎｍの深紫外線を～６０％透過する。さらに、Ai_2O_3基板を用いることにより、成長温度を４００ｏＣに低下できた。

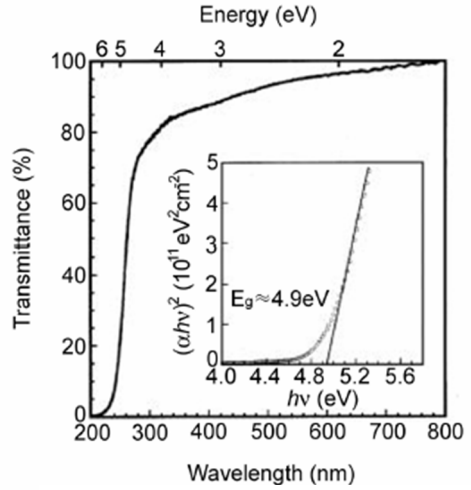

図１　Ga_2O_3の光吸収スペクトル

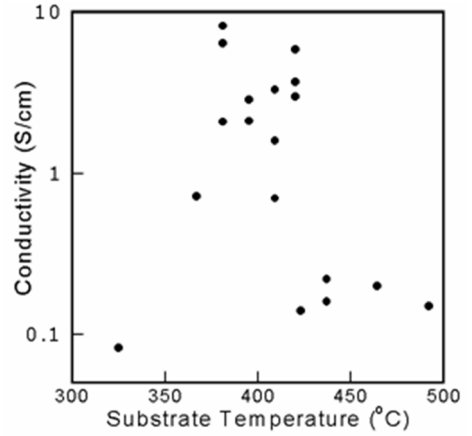

図２　Al_2O_3基板上に育成したGa_2O_3の伝導度の温度依存性

成果展開可能なシーズ、用途等

1）紫外線透過透明電極など

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、折田政寛、太田裕道「紫外透明導電膜とその製造方法」特願2000-209139

報告書など

1）Orita, M.; Ohta, H.; Hirano, M.; Hosono, H. Deep-ultraviolet transparent conductive β-Ga_2O_3 thin films. Appl. Phys. Lett. 77, 4166-4168 (2000).

2）Orita, M.; Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Hirano, M.; Hosono, H. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β-Ga_2O_3 thin film at low deposition temperatures. Thin Solid Films 411, 134-139 (2002).

研究者名：折田 政寛、太田 裕道

1-3　反応性固相エピタキシャル成長法

研究成果の概要

複合酸化物のエピタキシャル薄膜を成長させる手法として「反応性固相エピタキシャル法（Ｒ－ＳＰＥ法）」を開発した。まず、基板上にテンプレイト層を形成し、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。この２層膜を高温でアニールするだけで、テンプレイ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、最終的に単結晶膜が得られる。ＩｎＧａＯ$_3$（ＺｎＯ）ｍを例にあげると、まず、ＹＳＺ基板上にテンプレイト層として、６００ｏＣで２ｎｍ厚のＺｎＯエピタキシャル膜を形成し、次に室温で、ＩｎＧａＯ$_3$（ＺｎＯ）$_5$膜を１５０ｎｍ堆積させ、大気中で、１４００ｏＣで加熱すると、ＩｎＧａＯ$_3$（ＺｎＯ）$_5$の単結晶薄膜が得られる。Ｒ－ＳＰＥ法は、層状複合化合物に適した育成法であり、ＬｎＣｕＯＣｈなどのエピタキシャル膜を得ることができる。

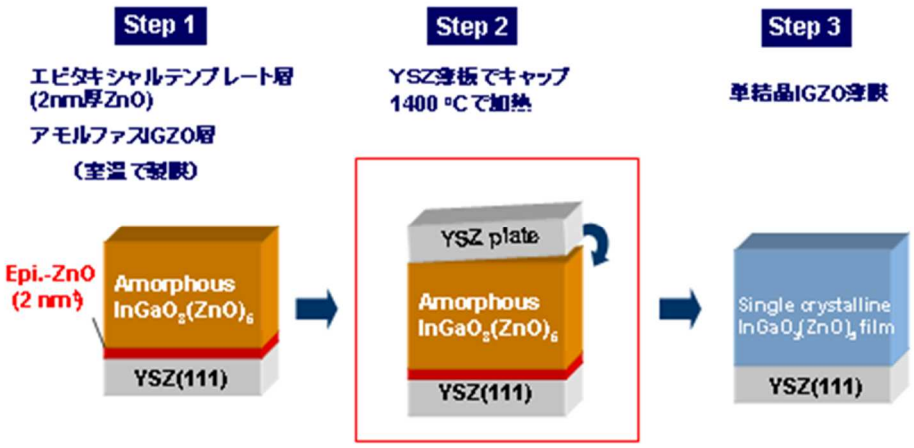

図１　反応性固相エピタキシャル成長法のプロセス手順

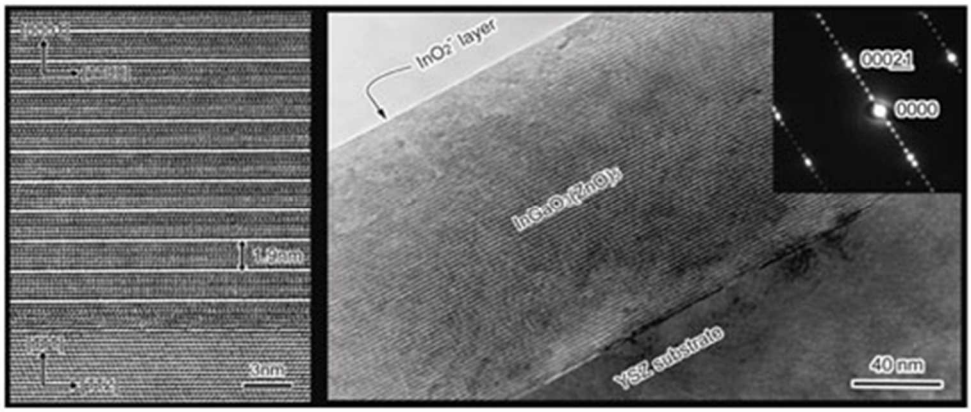

図２　反応性固相エピタキシャル法で育成したＩｎＧａＯ$_3$（ＺｎＯ）$_5$のＴＥＭ像

成果展開可能なシーズ、用途等

1）複合酸化物、特に層状化合物のエピタキシャル薄膜成長

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、折田政寛、太田裕道、植田和茂、神谷利夫「自然超格子ホモロガス単結晶薄膜とその製造方法」特願 2001-340066

報告書など

1）Ohta, H.; Nomura, K.; Orita, M.; Hirano, M.; Ueda, K.; Suzuki, T.; Ikuhara, Y.; Hosono, H. Single-crystalline films of the homologous series $InGaO_3(ZnO)m$ grown by reactive solid-phase epitaxy. Adv. Fun. Mater. 13 No2, 139-143 (2003).

研究者名：太田 裕道、野村 研二、平松 秀典、折田 政寛

1-4　層状オキシカルコゲナイドＬｎCuOCh

研究成果の概要

反応性固相エピタキシャル法により、ＹＳＺ（１００）ないしＭｇＯ（００１）単結晶基板上に層状化合物ＬｎＣｕＯＣｈ膜（Ｌｎ＝Ｌａ，Ｃｅ，Ｎｄ，Ｐｒ，Ｃｈ＝Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅ）をエピタキシャル成長させた。テンプレイト層には、島状で、配向成長した極薄Ｃｕ膜を用いた。得られた膜は、いずれもｐ型電気伝導を示す半導体で、Ln^{3+}イオンをMg^{2+}で置換することにより、ホールキャリヤ濃度が増加する。特に、ＬａＣｕＯＳｅでは、ホール移動度が～８ｃｍ^2／（Ｖ・秒）というワイドバンドギャップ半導体としては、非常に大きな値を示し、さらに、Mg^{2+}をドープにより、キャリヤー濃度が温度に依存しない縮退伝導状態が得られた。これは、ドーピングがＬａＯ層で、ホール伝導がＣｕＳｅ層で起こる「変調ドーピング」の効果であると考えられる。

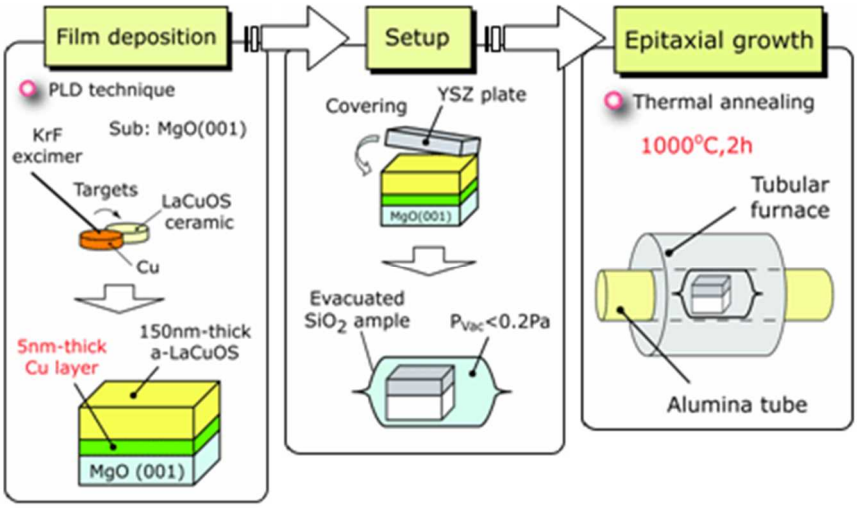

図１－１　反応性固相エピタキシャル法によるＬａＣｕＯＳ膜育成のプロセス

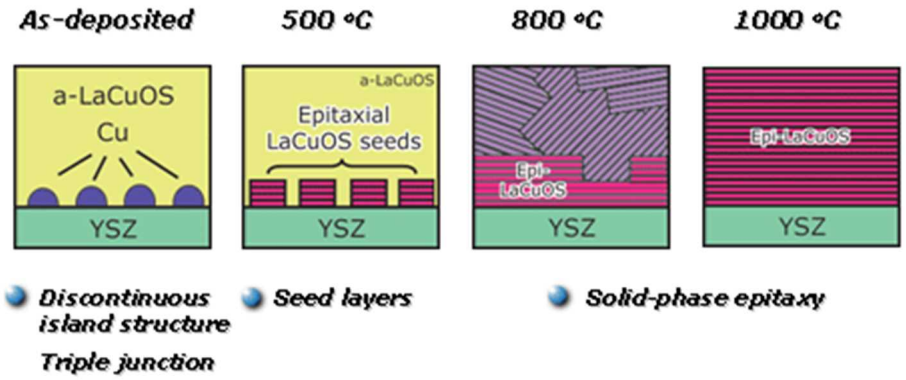

図１－２　反応性固相エピタキシャル成長によるＬａＣｕＯＳ膜の成長

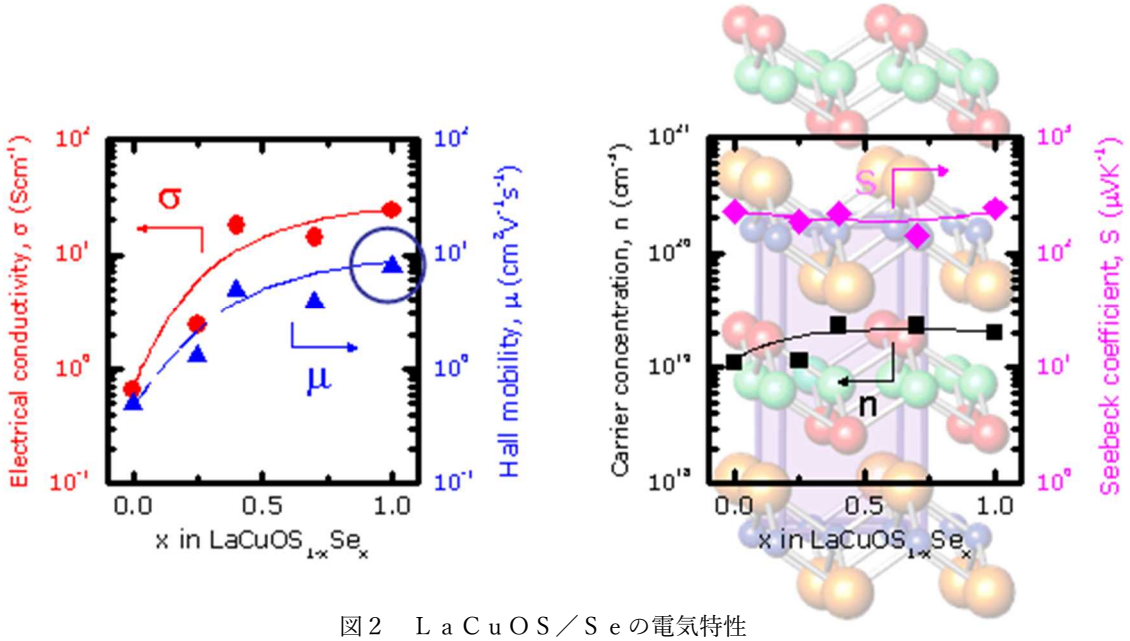

図２　ＬａＣｕＯＳ／Ｓｅの電気特性

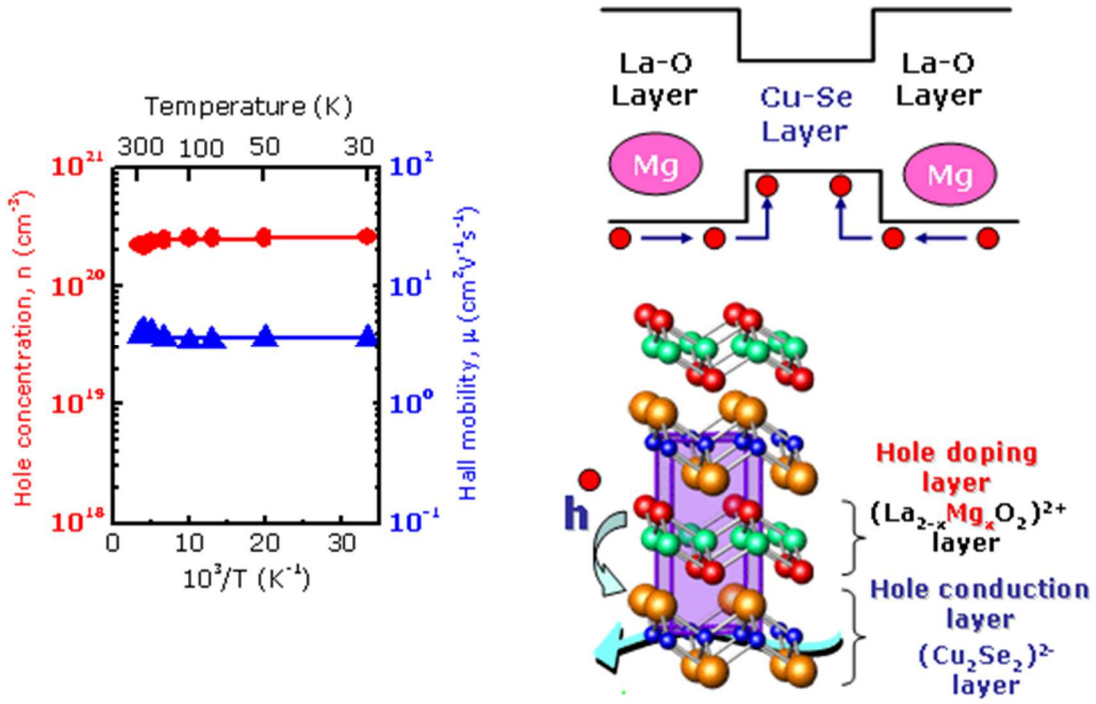

図３　ＬａＣｕＯＳｅ：Ｍｇのホール濃度・移動度の温度依存性（左）変調ドーピングの模式図（右）

成果展開可能なシーズ、用途等

1）酸化物ｐｎ接合デバイス、ｐ型オーミック電極層

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、折田政寛、太田裕道、植田和茂、平松秀典「LnCuO(S,Se,Te)単結晶薄膜とその製造方法、及び該単結晶薄膜を用いた光デバイス又は電子デバイス」特願 2002-197744

報告書など

1）Hiramatsu, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Orita, M.; Hirano, M.; Hosono, H. Heteroepitaxial growth of a wide-gap p-type semiconductor, LaCuOS. Appl. Phys. Lett. 81, 598-600 (2002).

2）Hiramatsu, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Degenerate p-type conductivity in wide-gap LaCuOS1-xSex(x=0 - 1) epitaxial films. Appl. Phys. Lett. 82, 1048-1050 (2003).

3）Hiramatsu, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Wide gap p-type degenerate semiconductor: Mg-doped LaCuOSe. Thin Solid Films 445, 304-308 (2003).

4）Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Suzuki, T.; Honjo, C.; Ikuhara, Y.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Mechanism for heteroepitaxial growth of transparent P-type semiconductor: LaCuOS by reactive solid-phase epitaxy. Cry. Growth Des. 4, 301-307 (2004).

研究者名：平松 秀典、折田 政寛、太田 裕道、植田 和茂

1-5　層状化合物の光学特性

研究成果の概要

Ln=CuOCh は、禁制バンド幅の狭いＣｕＣｈ半導体層と禁制バンド幅の広いＬｎＯ絶縁体層が積層した結晶構造で、自然の多重量子井戸構造とみなすことができる。こうした２次元電子状態に起因した(1)ステップ上に増加するバンド間吸収スペクトル構造(2)室温で安定なエキシトン(3)大きな３次光学非線形性を見出した。また、価電子帯トップは、Ｃｈイオンのスピン・軌道相互作用により分裂しており、分裂幅が、Ｓ，Ｓｅ，Ｔｅの順に増加する。分裂幅が最も小さいＬａＣｕＯＳでは、小さく分裂した２種類のエキシトンが干渉することを見出した。

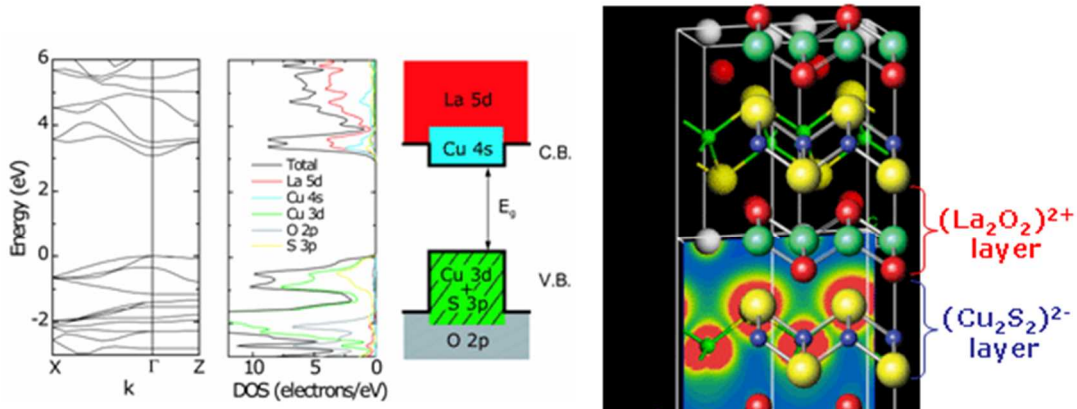

図１　ＬａＣｕＯＳの電子構造
（左）状態密度　（右）電子密度

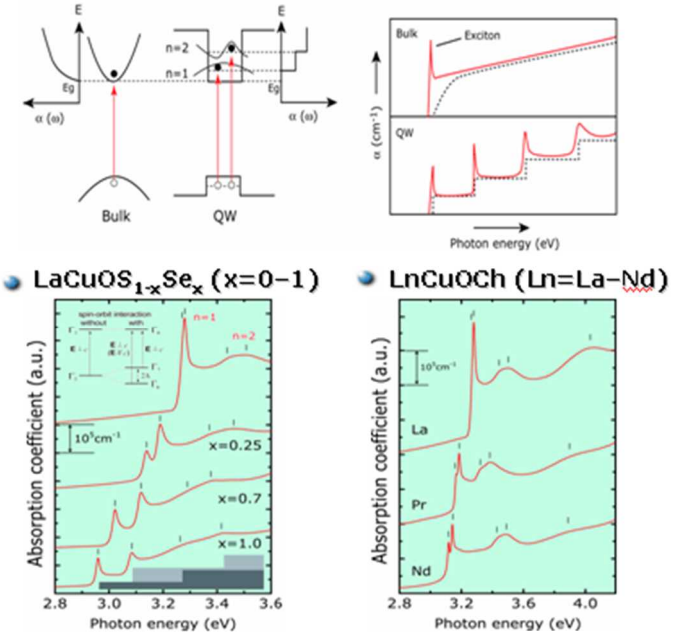

図２　ＭＱＷのバンド端吸収スペクトルの概念図　（上）
１０ＫでのＬｎＣｕＯＣｈの吸収スペクトル(下)

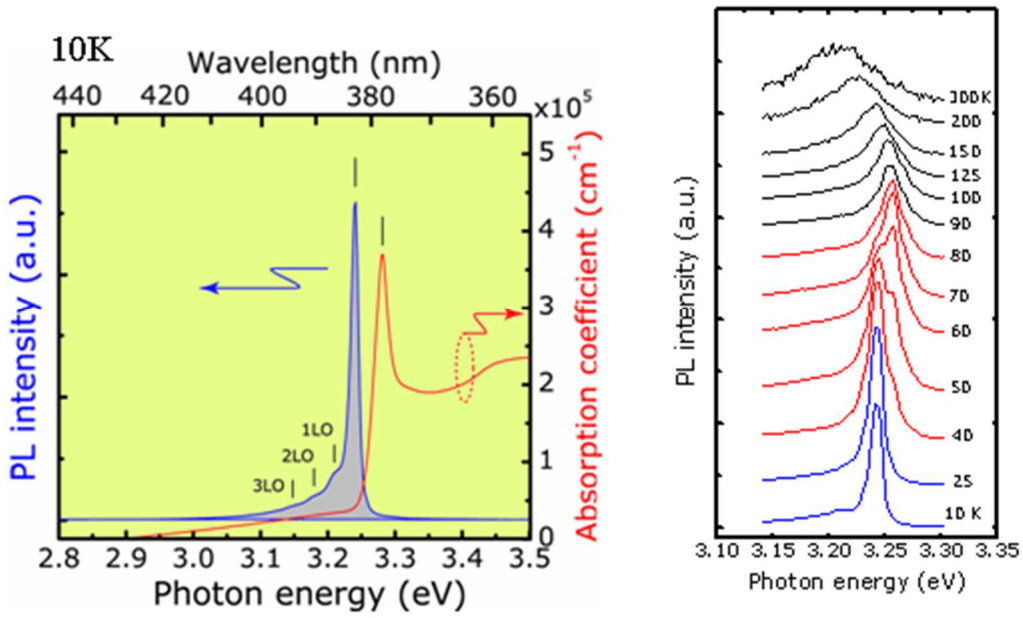

図３　ＬａＣｕＯＳの励起子の発光（左）と吸収スペクトル（右）

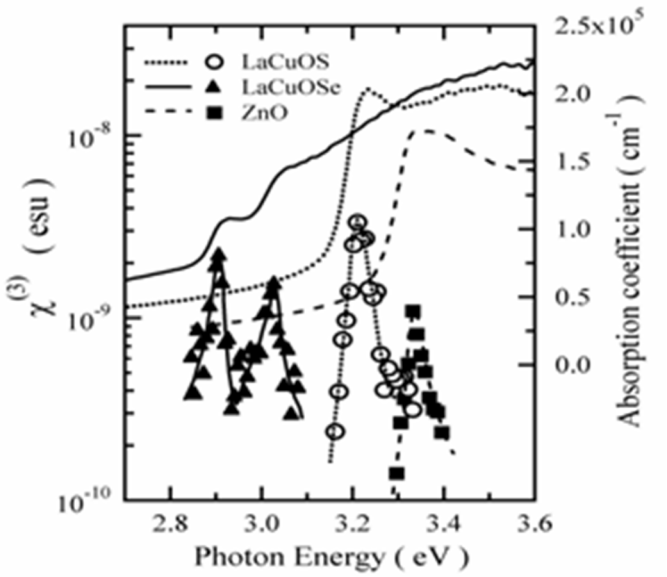

図４　ＬａＣｕＯＣｈの室温のおける
三次光学非線形スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

1）発光素子材料、光スウィッチ素子材料

出願特許

なし

報告書など

1) Hiramatsu, H.; Ueda, K.; Takafuji, K.; Ohta, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Intrinsic excitonic photoluminescence and band-gap engineering of wide-gap p-type oxychalcogenide epitaxial films of Ln=CuOCh (Ln=La, Pr, and Nd; Ch=S or Se) semiconductor alloys. J. Appl. Phys. 94, 5805-5808 (2003).

2) Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Suzuki, T.; Honjo, C.; Ikuhara, Y.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Mechanism for heteroepitaxial growth of transparent P-type semiconductor: LaCuOS by reactive solid-phase epitaxy. Cry. Growth Des. 4, 301-307 (2004).

3) Ueda, K.; Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors Ln=CuOCh (Ln = lanthanide, Ch = chalcogen). Phys. Rev. B 69, 1553051-1553054 (2004).

4) Kamioka, H.; Hiramatsu, H.; Ohta, H.; Hirano, M.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hosono, H. Third-order optical nonlinearity originating from room-temperature exciton in layered compounds LaCuOS and LaCuOSe. Appl. Phys. Lett. 84, 879-881 (2004).

5) Kamioka, H.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hosono, H. Quantum beat between two excitonic levels split by spin-orbit interactions in the oxychalcogenide LaCuOS. Opt. Lett. 29, 1659-1661 (2004).

研究者名：平松 秀典、折田 政寛、太田 裕道、植田 和茂、上岡 隼人

1-6　透明酸化物半導体ｐｎ接合素子（紫外発光ダイオード、紫外光センサ）

研究成果の概要

透明酸化物半導体（ＴＯＳ）のｐｎ接合を作成し、各種光電子デバイスを作成しＴＯＳの実用デバイスとしての可能性を実証した。(1) ｐ型ＳｒＣｕ$_2$Ｏ$_2$／ｎ型ＺｎＯヘテロｐｎ接合を用いて、紫外発光ダイオードを作成した。これは、酸化物を用いたはじめての電流注入型発光素子である。(2) ｐ型ＮｉＯ：Ｌｉ／ｎ型ＺｎＯヘテロｐｎ接合を用いて紫外光センサを作成した。(3)また、両性電気伝導を示すＣｕＩｎＯ$_3$を用いてホモｐｎ接合を実現した。

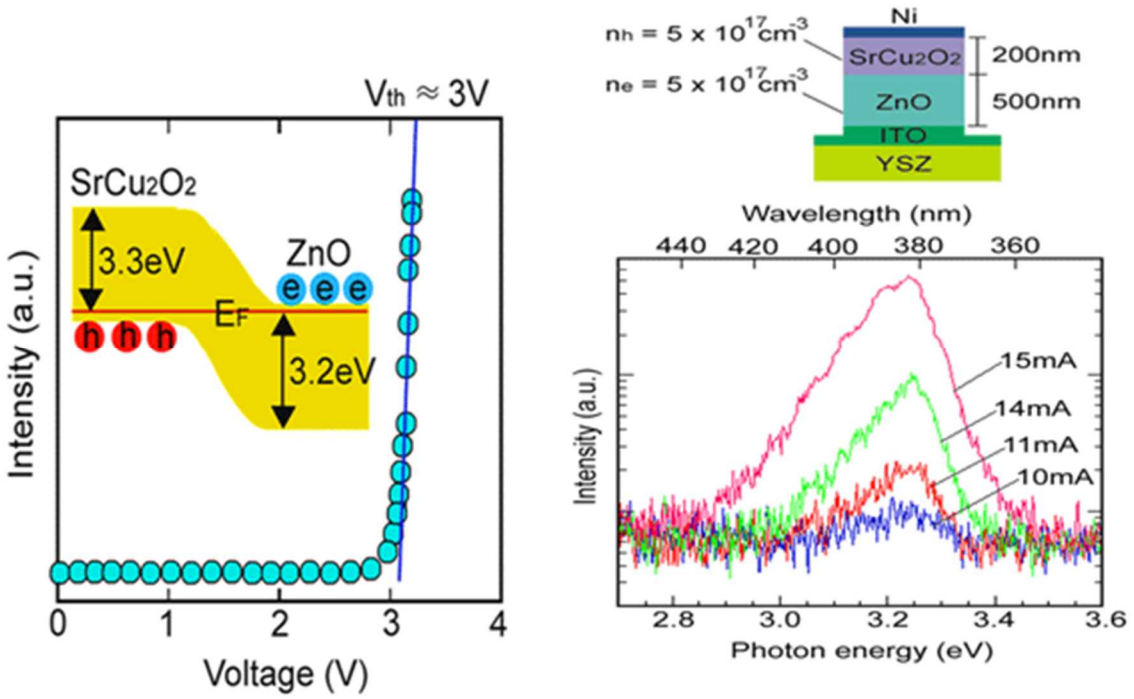

図１　ＳｒＣｕ$_2$Ｏ$_2$／ＺｎＯ　ヘテロｐｎ接合による紫外発光ダイオード

成果展開可能なシーズ、用途等

1）透明酸化物半導体ｐｎ素子（発光ダイオード、光センサー）

出願特許

1）細野秀雄、太田裕道、折田政寛、河村賢一、猿倉信彦、平野正浩「発光ダイオードおよび半導体レーザー」特願 2000-24843

2）細野秀雄、植田和茂、太田裕道、平野正浩「透明酸化物ｐ-ｎ接合ダイオード」特願 2001-054382

3）丸田秀昭、細野秀雄、太田裕道、平野正浩「NiO/ZnO 発光素子」特願 2002-070165

4）細野秀雄、平野正浩、神谷利夫、太田裕道「酸化物半導体ＰＮ接合デバイス」特願 2002-278214

報告書など

1）Ohta, H.; Kawamura, K.; Orita, M.; Hirano, M.; Sarukura, N.; Hosono, H. Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO. Appl. Phys. Lett. 77, 475-477 (2000).

2）Yanagi, H.; Ueda, K.; Ohta, H.; Orita, M.; Hirano, M.; Hosono, H. Fabrication of oxide transparent p-n homojunction using bipolar $CuInO_2$ semiconducting oxide with delafossite structure. Solid State Commun. 121, 15-18 (2002).

3）Ohta, H.; Mizoguchi, H.; Hirano, M.; Narushima, S.; Kamiya, T.; Hosono, H. Fabrication and characterization of heteroepitaxial p-n junction diode composed of wide-gap oxide semiconductors, p-$ZnRh_2O_4$/n-ZnO. Appl. Phys. Lett.82, 823-825 (2003).

4）Ohta, H.; Hirano, M.; Nakahara, K.; Tanabe, T.; Kamiya, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO. Appl. Phys. Lett. 83, 1029-1031(2003).

研究者名：太田 裕道、折田 政寛、柳 博

1-7　透明電界効果型薄膜トランジスタ

研究成果の概要

ＹＳＺ基板上に育成した$InGaO_3(Zn)_5$単結晶エピタキシャル薄膜を活性層、HfO_2をゲート絶縁膜とした透明電界効果型薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を作成した。得られたＴＦＴは、ポリシリコン膜を活性層としたＴＦＴに匹敵するトランジスタ特性（例えば、電子移動度～８０ｃｍ^2／（Ｖ・秒））を示した。

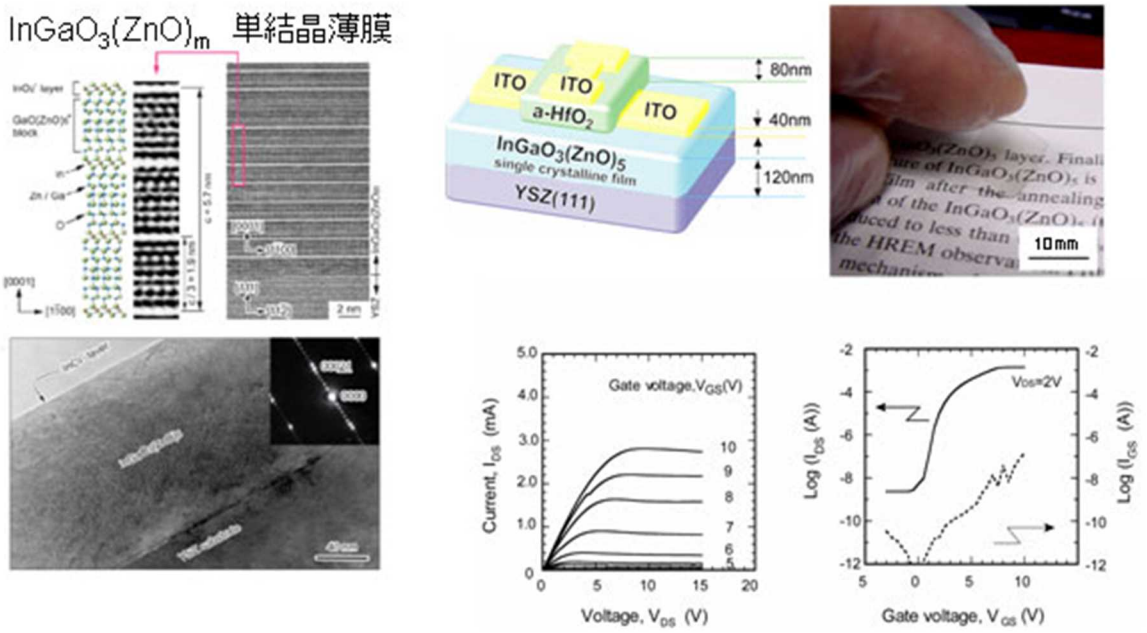

図１　$InGaO_3(ZnO)_5$を活性層とした透明酸化物薄膜トランジスタ

成果展開可能なシーズ、用途等

1）透明酸化物半導体トランジスタ、透明電子回路、平面デスプレイ

出願特許

1）細野秀雄、太田裕道、折田政寛、植田和茂、神谷利夫、平野正浩「ホモロガス薄膜を活性層として用いる透明薄膜電界効果型トランジスタ」特願 2002-266012

報告書など

1）Nomura, K.; Ohta, H.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor. Science 300, 1269-1272 (2003).

2) Nomura, K.; Ohta, H.; Ueda, K.; Hirano, M.; Hosono, H. Electron transport in $InGaO_3$ (ZnO)m (m = integer) studied using single-crystalline thin films and transparent MISFETs. Thin Solid Films 445, 322-326 (2003).

研究者名：野村 研二、太田 裕道、神谷 利夫、折田 政寛

2.　透明ナノポーラス結晶：12CaO・７Al_2O_3（C12A７）

2-1　活性酸素 O^-,O_2^-の包接

研究成果の概要

１２ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$（Ｃ１２Ａ７）は、正に帯電した結晶格子中に単位格子当たり１２個のケージを含み、そのうちの２個にＯ$^{2-}$イオン（自由酸素イオン）を包接する特異な構造を有している。Ｃ１２Ａ７を乾燥酸素雰囲気で焼成し、自由酸素イオンをＯ$^-$とＯ$_2^-$に変換できることを見出した。また、酸素ラジカルイオンを含むＣ１２Ａ７に外部電場を印加し、Ｏ$^-$ビームを引き出すことに成功した。さらに、電子スピン共鳴測定から、Ｏ$_2^-$イオンのケージ中の配置および温度誘起による回転状態を明確にした。Ｏ$^-$イオンは、強い酸化力を持つので、Ｏ$^-$イオンを大量に含むＣ１２Ａ７は、酸化触媒への展開が期待される。

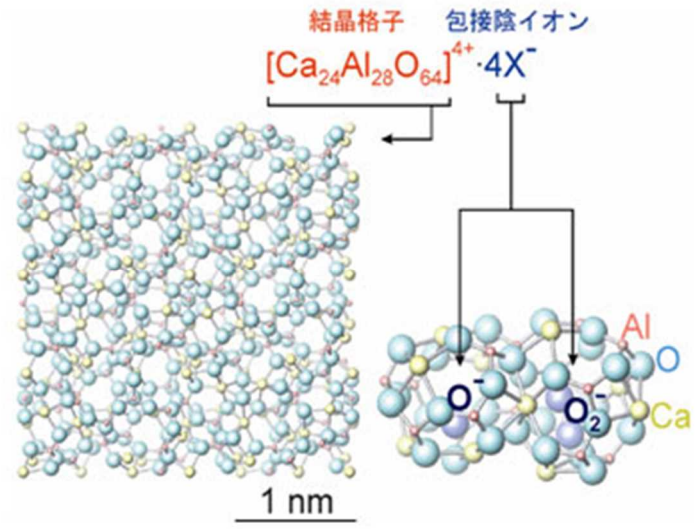

図１　１２ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$の結晶構造

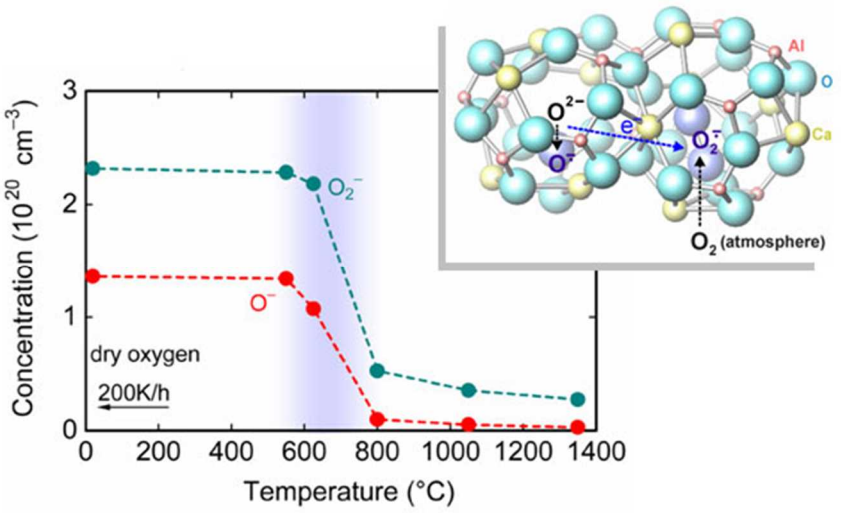

図２　酸素ラジカルイオン（Ｏ$_2^-$，Ｏ$^-$）の包接

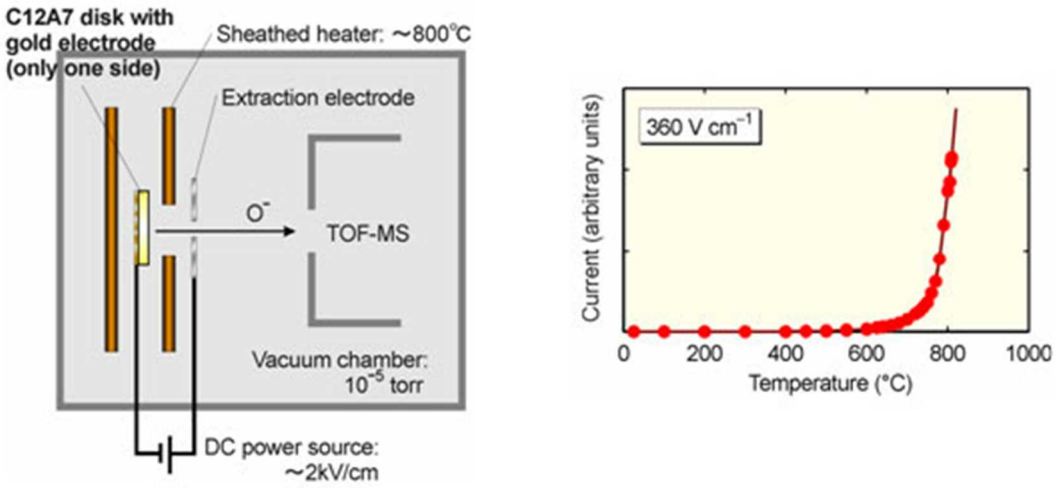

図３　O⁻ビームの発生

成果展開可能なシーズ、用途等

1）酸化触媒、O⁻ビーム生成

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、林克郎「活性酸素種を包接する 12ＣａＯ・7Ａｌ2O3 化合物およびその製造方」特願 2001-49524

2）細野秀雄、林克郎、平野正浩、定方正毅「負電荷酸素原子の製造法」特願 2001-377293

報告書など

1）Hayashi, K.; Hirano, M.; Matsuishi, S.; Hosono, H. Microporous crystal $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ encaging abundant O- radicals. J. Am. Chem. Soc. 124, 738-739 (2002).

2）Hayashi, K.; Hirano, M.; Matsuishi, S.; Hosono, H. Microporous crystal $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ encaging abundant O- radicals. J. Am. Chem. Soc. 124, 738-739 (2002).

3）Hayashi, K.; Matsuishi, S.; Ueda, N.; Hirano, M.; Hosono, H. Maximum incorporation of oxygen radicals in $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ with a nanoporous structure. Chem. Mater. 15, 1851-1854 (2003).

4）Yang, S.; Kondo, J.; Hayashi, K.; Hirano, M.; Domen, K.; Hosono, H. Formation and desorption of oxygen species in nanoporous crystal $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$. Chem. Mater. 16, 104-110 (2004).

研究者名：林 克郎、松石 聡、楊 樹武

2-2　水素化物イオン H-の包接と紫外線誘起電子伝導性

研究成果の概要

Ｃ１２Ａ７を水素ガス雰囲気で焼成することにより、Ｃ１２Ａ７中に、H⁻イオンを包接することができた。H⁻イオンを包接したＣ１２Ａ７は、無色透明な電気絶縁体であるが、紫外線を照射すると、緑色に茶色し、同時に、室温で～１Ｓ／ｃｍの値を有する電気伝導体となる。この変化は、室温では半永久的に持続する。これは、軽金属イオンから構成される酸化物が電気伝導性を示した最初の例である。紫外線照射により、H⁻イオンの電子が放出され、その電子が、空のケージ間をホッピングし、電気伝導性が生じる。紫外線以外にも、Ｘ線、電子線照射によっても、電気伝導性を誘起することができる。

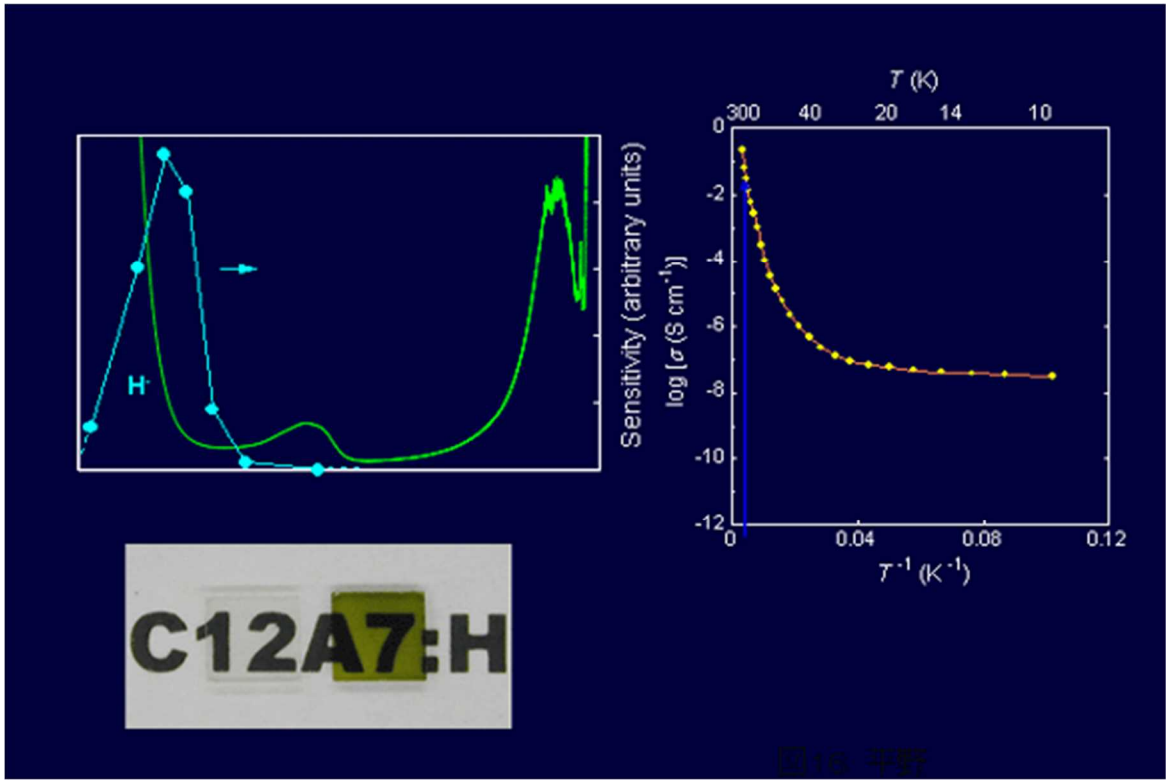

図１　Ｃ１２Ａ７：Ｈ－の紫外線誘起による着色（左）と電気伝導度の変化

成果展開可能なシーズ、用途等

1）光・電子線誘起パターン化電気配線、還元触媒、H⁻ビーム生成

出願特許

1）細野秀雄、林克郎、平野正浩「水素含有電気伝導性無機化合物」特願 2002-117314

報告書など

1）Hayashi, K.; Matsuishi, S.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. Nature 419, 462-465 (2002).

研究者名：林 克郎、宮川 仁

2-3　イオン注入による H^- の包接

研究成果の概要

６００℃以上に加熱したＣ１２Ａ７にH^+イオンまたはＡｒ$^+$イオンをイオン打ち込みするプロセス（ホットイオンプランテーション）でも、Ｃ１２Ａ７中にH^-を包接させることができる。Ｃ１２Ａ７は、結晶格子が正に帯電しているために、プラスイオンは存在できず、打ち込まれたH^+は、H^-に変化する。また、Ａｒ$^+$イオン打ち込みの場合は、あらかじめ存在していたOH^-基が、分断されてH^+が形成され、さらにH^-に変化するものと考えられる。得られたＣ１２Ａ７：H^-は、光誘起絶縁体―半導体転移を起こす。イオン打ち込み法は、濃度の制御性が良い、局所的なドーピンが可能であるなどの特徴があり、時に薄膜プロセスに適している。

成果展開可能なシーズ、用途等

1）透明電極・配線

出願特許

なし

報告書など

1）Miyakawa, H.; Toda, Y.; Hayashi, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Fabrication of highly conductive $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ thin films encaging hydride ions by proton implantation. Adv. Mater. 15, 1100-1103 (2003).

研究者名：宮川 仁、林 克郎

2-4　エレクトライドの合成

研究成果の概要

Ｃ１２Ａ７の自由酸素を電子で置換することに成功した。自由酸素をすべて電子で置換したＣ１２Ａ７：ｅは、電子がアニオンの役割を果たしており、エレクトライドとみなすことができる。これは、室温で、化学的に安定なはじめてのエレクトライドである。Ｃ１２Ａ７エレクトライドは、Ｃａ金属蒸気中で長時間アニールする、あるいは、Ａｒ$^{+}$イオンを高濃度イオン打ち込みすることにより、作成することができる。エレクトライドはその特異な構造から、還元試薬、冷電子放出源など新規な用途が期待される。

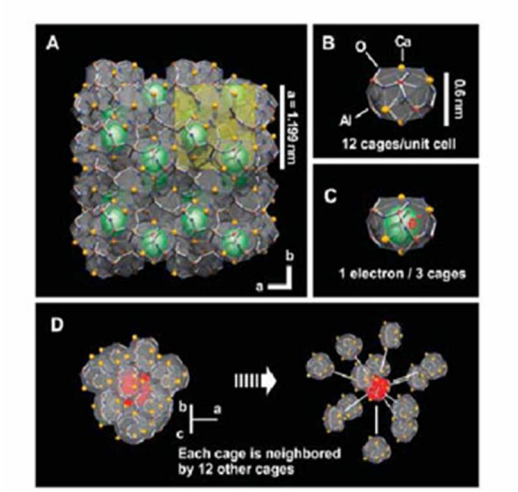

図１　Ｃ１２Ａ７エレクトライド
Ａ．構造：ケージに電子が包接されている。
Ｂ，Ｃ．ケージの拡大図
Ｄ．電子包接ケージの周辺構造

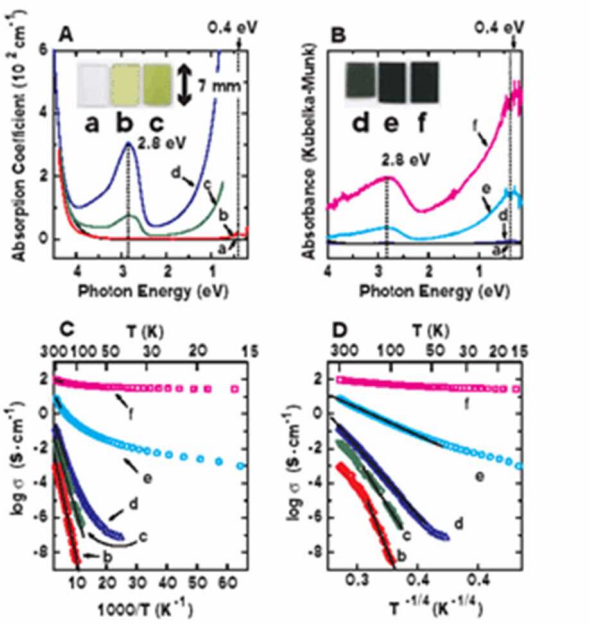

図２　エレクトライド形成プロセスでの光・電気特性の変化
Ａ，Ｂ．Ｏ２－の電子への置換が進むにつれ光吸収が大きくなる
Ｃ，Ｄ．電気伝導度は大きくなり、温度変化が小さくなる

成果展開可能なシーズ、用途等

1）冷電子発生源、還元触媒

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、林克郎、宮川仁、田中巧「電気伝導性 12CaO・7Al2O3 及び同型化合物とその製造方法」特願 2003-18605

2）細野秀雄、林克郎、平野正浩、金聖雄、伊藤節郎、鳴島暁、宮川仁「導電性マイエナイト型化合物の製造方法」特願 2004-37203

3）細野秀雄、平野正浩、林克郎、金聖雄「電気電導性アルミナ・カルシア化合物の製造方法」特願 2004-136942

報告書など

1）Matsuishi, S.; Toda, Y.; Miyakawa, M.; Hayashi, K.; Kamiya, K.; Hirano, M.; Tanaka, I.; Hosono, H. High-density electron anions in a nano-porous single crystal: $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^{-})$. Science 301, 626-629 (2003).

2）Sushko V. Peter; Shluger L. Alexander; Hayashi, K.; Hirano, M.; Hosono, H. Electron localization and a confined electron gas in nanoporous inorganic electrides. Phys. Rev. Lett. 91, 126401-1-4. (2003)

3）Toda, Y.; Matsuishi, S; Hayashi, K.; Ueda, K; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages in $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^{-})$. Adv. Mater. 16 685 (2004).

研究者名：松石 聡、宮川 仁、林 克郎、戸田 喜丈

3.　深真空紫外透明材料

3-1　シリカガラスの化学欠陥

研究成果の概要

シリカガラスには、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉから構成されるネットワークが切断した結果生じるＳｉ・（E‘センター）、Ｓｉ－Ｏ・（ＮＢＯＨＣ）、酸素が抜けたＳｉ－Ｓｉ（ＯＤＣセンター）などの点欠陥あるいは、Ｓｉ－ＯＨ、Ｓｉ－Ｈ、Ｓｉ－Ｆなどの不純物欠陥が含まれている。紫外エキシマーレーザー照射によるこれらの欠陥生成、転換、消滅を詳細に研究し、レーザー耐久性に優れたシリカガラス作成の指針を得た。

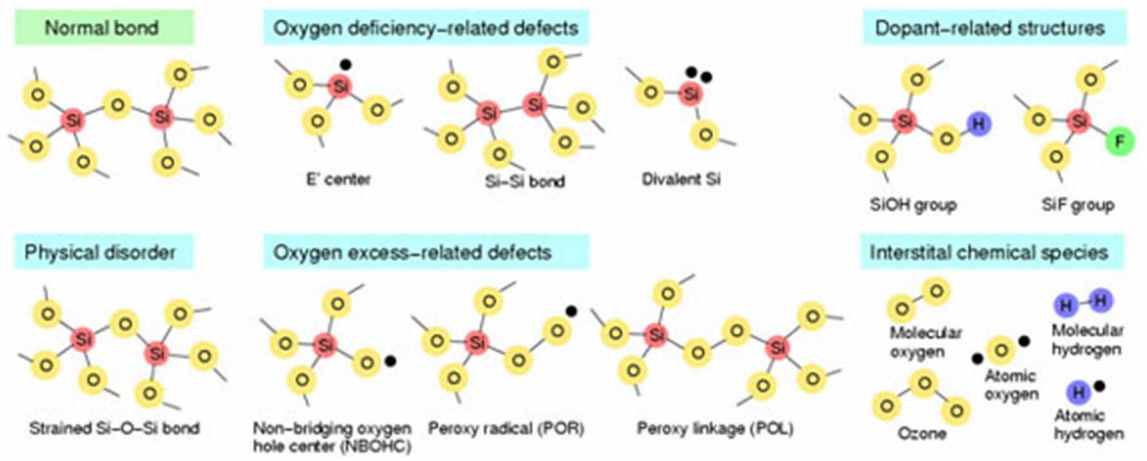

図１　シリカガラス中の欠陥の種類

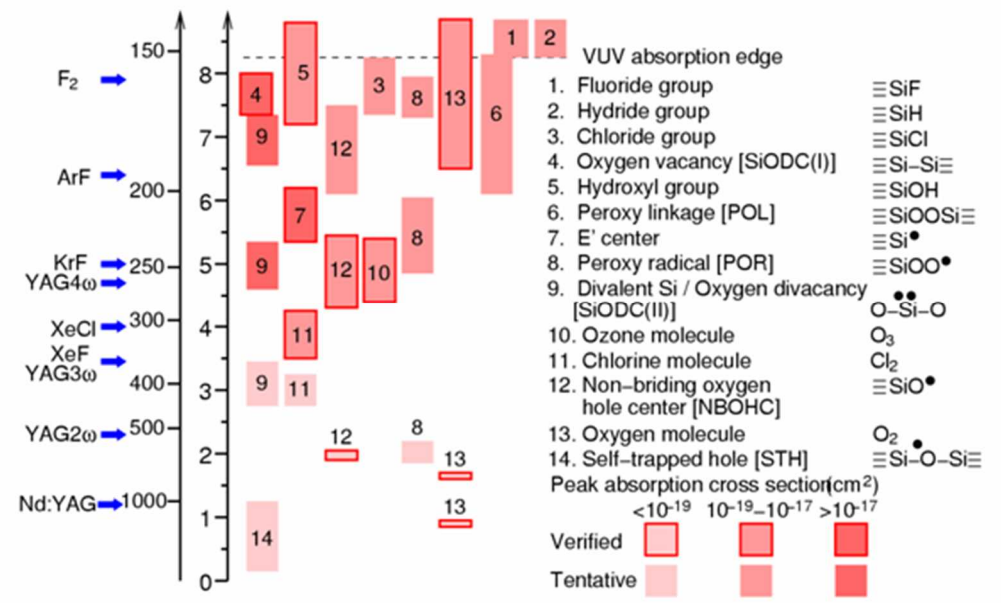

図２　シリカガラス中の欠陥による光吸収

成果展開可能なシーズ、用途等

1）紫外透明材料

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、梶原浩一、生田順亮、菊川信也「合成石英ガラス」特願 2002-089667

報告書など

1）Kajihara, K.; Skuja, L.; Hirano, M.; Hosono, H. Formation and decay of nonbridging oxygen hole centers in SiO_2 glasses induced by F_2 laser irradiation: In situ observation using a pump and probe technique. Appl. Phys. Lett. 79, 1757-1759 (2001).

2）Kajihara, K.; Skuja, L.; Hirano, M.; Hosono, H. Diffusion and reactions of hydrogen in F_2-laser-irradiated SiO_2 glass. Phys. Rev. Lett. 89, 135507 (2002).

3）Suzuki, T; Skuja, L.; Kajihara, K.; Hirano, M.; Kamiya,. T; Hosono, H. Electronic structure of oxygen dangling bond in glassy SiO_2: The role of hyperconjugation. Phys. Rev. Lett. 90, 186404 (2003).

4）Ikuta, Y.; Kajihara, K.; Hirano, M.; Hosono, H.; Correlation between oxygen-deficient center formation and volume compaction in synthetic SiO_2 glass upon ArF excimer laser and F_2 laser irradiation. Appl. Opt.43,2332-2336(2004).

研究者名：梶原 浩一、生田 順亮、Ｌ．Ｓｋｕｊａ

3-2　シリカガラスの物理欠陥

シリカガラスの物理欠陥

研究成果の概要

石英結晶は、Ｓｉ－Ｏの６員環から構成される規則構造をとるが、シリカガラスでは、６員環以外に、３，４，５員環がネットワーク中に含まれ、不規則構造となっている。これらの少数員環は、ひずみを伴っており、基礎吸収端を長波長側にシフトさせていることを、実験的に示した。また、フッ素イオンドープにより、少数員環を減少させることができ、F_2レーザーに対する透明性の向上の原因であることを明らかにした。

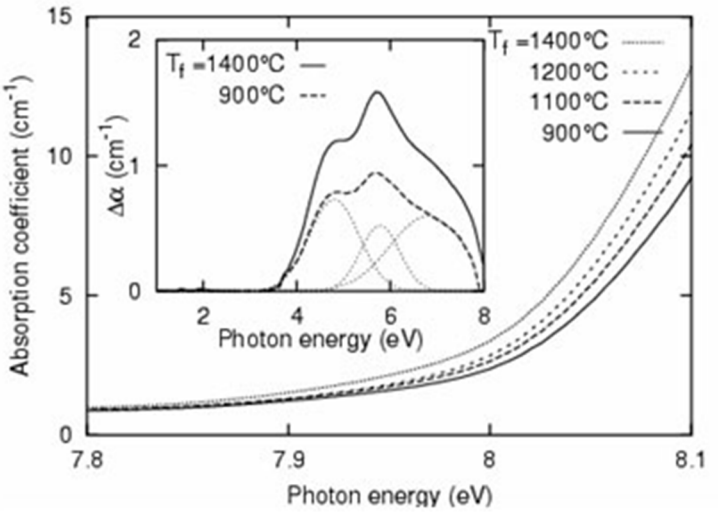

図１　物理欠陥（少数員環）により基礎吸収端の変化

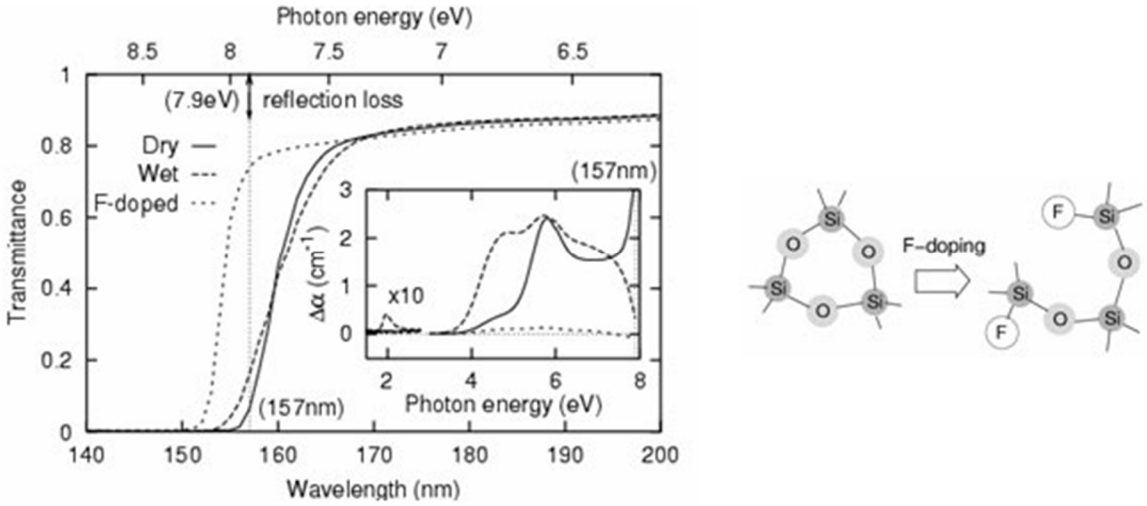

図２　フッ素添加による少数員環の切断（右）と吸収端の短波長化（左）

成果展開可能なシーズ、用途等

1）紫外透明材料

出願特許

なし

報告書など

1）Hosono, H.; Ikuta, Y.; Kinoshita, T.; Kajihara, K.; Hirano, M. Physical disorder and optical properties in the vacuum ultraviolet region of amorphous SiO_2. Phys. Rev. Lett. 87, 175501 (2001).

研究者名：梶原 浩一、生田 順亮、Ｌ．Ｓｋｕｊａ

3-3　シリカガラスに含有される分子

研究成果の概要

シリカガラス中には、オゾン（O_3）、酸素分子（O_2）、水素分子（H_2），水素原子（H^o）、水（H_2O）などの中性分子をネットワーク隙間に含ませることができる。また、これらの中性種の拡散、各種欠陥との反応、紫外レーザーによる解離反応を明らかにした。特に、酸素分子に関して、発光による微量分析法を開発し、酸素分子の拡散を定量的に調べた。

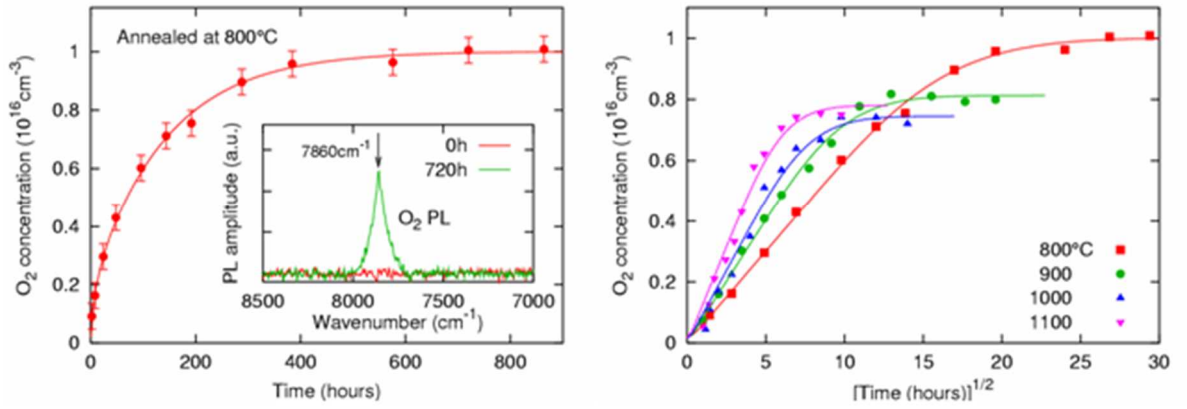

図１　シリカガラス中への酸素分子の取り込みと酸素分子による発光スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

1）シリコン結晶上の酸化膜形成、触媒担体

出願特許

なし

報告書など

1）Skuja, L.; Hirano, M.; Hosono, H. Oxygen-related intrinsic defects in glassy SiO_2: Interstitial ozone molecules. Phys. Rev. Lett. 84, 302-305 (2000).

2）Hosono, H.; Kajihara, K.; Hirano, M.; Oto, M. Photochemistry in phosphorus-doped silica glass by ArF excimer laser irradiation: Crucial effect of H_2 loading. J. Appl. Phys. 91, 4121-4124 (2002).

3）Ikuta, Y.; Kajihara, K.; Hirano, M.; Kikugawa, S.; Hosono, H. Effects of H_2-impregnation on excimer-laser-induced oxygen-deficient center formation in synthetic SiO_2 glass. Appl. Phys. Lett. 80, 3916-3918 (2002).

4) Kajihara, K.; Miura, T.; Kamioka, H.; Hirano, M.; Skuja, L.; Hosono, H. Spontaneous oxygen loading into SiO_2 glass by thermal anneal. J. Non-Cryst. Solids 349 205-208 (2004).

研究者名：梶原 浩一、Ｌ．Ｓｋｕｊａ、生田 順亮

3-4　深紫外光ファイバー

研究成果の概要

フッ素ドープシリカ（モデイファイトシリカ）をコアとした石英光ファイバーを開発した。得られた光ファイバーは、深紫外域で透明であり、レーザー耐光性に優れ、ＡｒＦレーザー光を伝播することができる。また、化学エッチングにより、容易に先端を鋭く尖らせることができ、紫外光近接場用のヘッドとして使用できる可能性を有している。

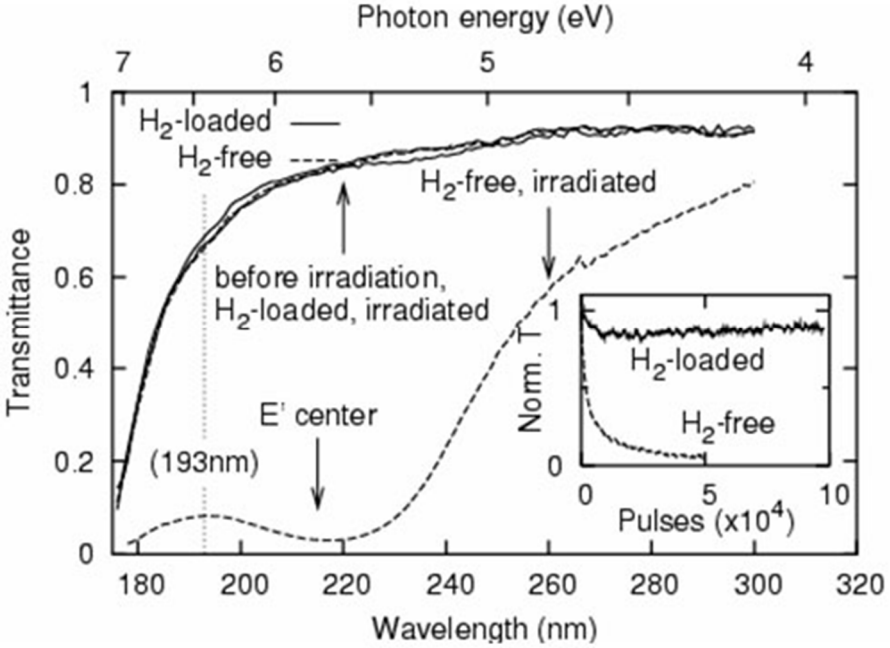

図１　深紫外光ファイバーの透過特性：水素添加でレーザー耐光性を向上できる

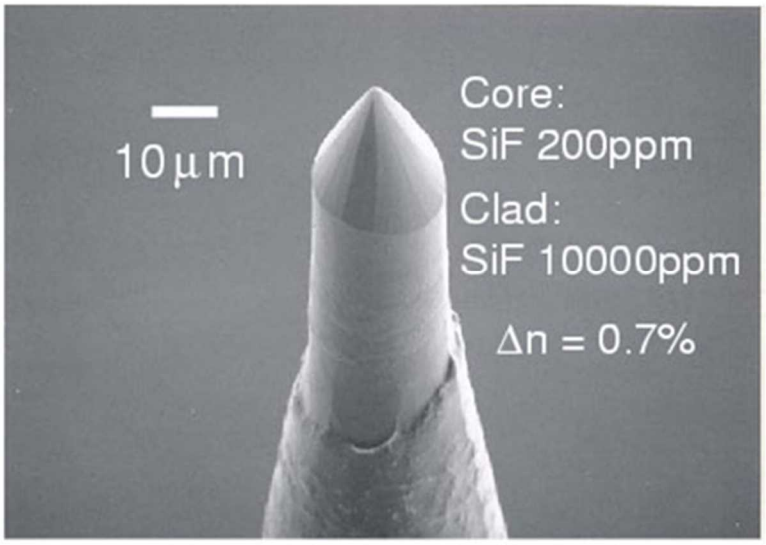

図２　フッ素ドープ光ファイバーの化学処理による先端部の鋭利化

成果展開可能なシーズ、用途等

1）紫外光導波路

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、大登正敬、森下裕一、野呂冶人、菊川信也「紫外光伝送用光ファイバー及びその製造方法」特願 2001-007111

2）細野秀雄、平野正浩、大登正敬、栃谷元、大根田進、菊川信也「光ファイバープローブ及びその製造方法」特願 2001-248684

報告書など

1）Oto, M.; Kikugawa, S.; Sarukura, N.; Hirano, M.; Hosono, H. Optical fiber for deep ultraviolet light. IEEE Photonics Tech. Lett. 13, 978-980 (2001).

研究者名：大登 正敬、梶原 浩一、Ｌ．Ｓｋｕｊａ、生田 順亮

4.　超短レーザーパルスによる透明材料の加工

4-1　フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光法

研究成果の概要

再生増幅Ｔｉ：サファイヤフェムト秒レーザーを光源とした２ビームレーザーホログラム露光装置を開発した。２本に分割したレーザービームの時間一致をモニターするために、空気からの３倍高調波、光カーシャッタ方などを用いた。本記録法は(1)レーザー光のピークパワーが大きいため、透明絶縁体、半導体、金属、有機高分子などほとんどすべての材料に回折格子を記録できる。(2)１発のパルスで記録できる。(3)表面回折格子および埋め込み型回折格子を記録できる。(4)熱の影響を受けない清浄な記録ができるなどの特徴がある。

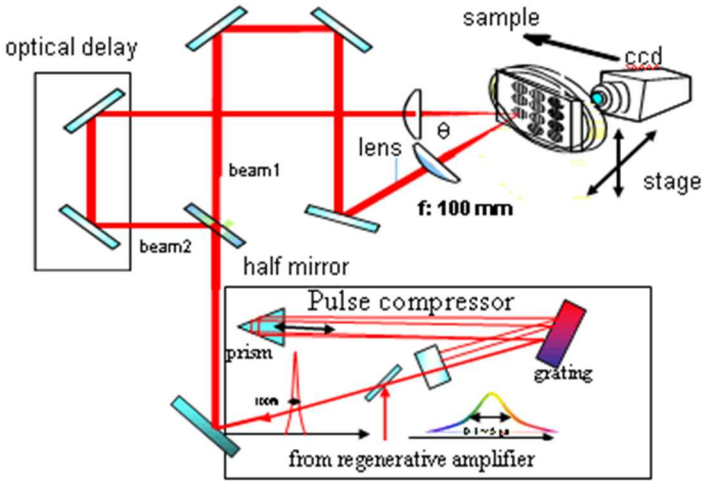

図１　フェムト秒レーザーシングルパルス干渉露光システム構成図

成果展開可能なシーズ、用途等

1）微小光学素子、偽造防止

出願特許

1）細野秀雄、河村賢一、猿倉信彦、平野正浩「ホログラムの製造方法および装置」特願2000-312715

報告書など

1）Kawamura, K.; Sarukura, N.; Hirano, M.; Hosono, H. New adjustment technique for time coincidence of femtosecond laser pulses using third harmonic generation in air and its application to holograph encoding system. Rev. Sci. Inst. 73, 1711-1714 (2002).

研究者名：河村 賢一

4-2　表面回折格子の形成

研究成果の概要

２つに分割したフェムト秒レーザーパルスを材料の表面で、時間的及び空間的に一致させることにより、材料表面に回折格子を記録することができた。材料表面のアブレーションにより表面レリーフ型回折格子が記録される。試料の移動とパルス間隔を同期させ、材料表面を覆う格子を形成することができる。また、酸処理などにより、格子の溝深さを深くすることができ、この結果、回折効率が向上する。

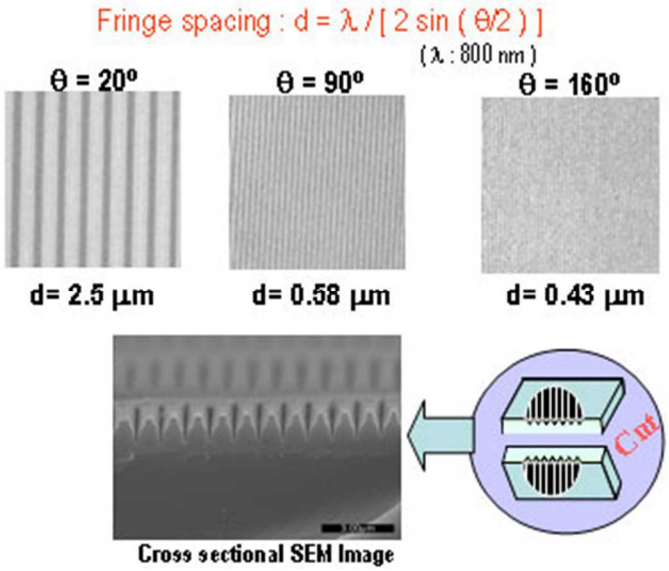

図１　表面回折格子
上：光学顕微鏡像：２ビームの交差角度によりフリンジ間隔が変化する
下：断面ＳＥＭ像

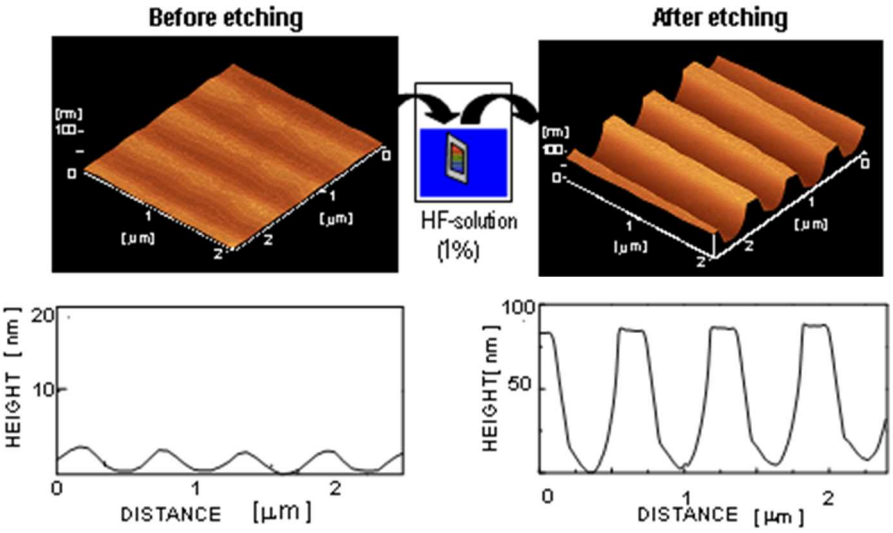

図２　化学エッチングによる表面回折格子溝の深化

成果展開可能なシーズ、用途等

1）微小光学素子、偽造防止

出願特許

1）細野秀雄、河村賢一、平野正浩「フェムト秒レーザー照射による周期微細構造の作成方法」特願 2001-248433

報告書など

1）Kawamura, K.; Ogawa, T.; Sarukura, N.; Hirano, M.; Hosono, H. Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holography method using infrared femtosecond laser pulses. Appl. Phys. B 71 (Rapid Communication), 119 (2000)

2）Kawamura, K; Sarukura, N.; Hirano, M.; Hosono, H. Holographic encoding of permanent gratings embedded in diamond by two beam interference of a single femto second near-infrared laser pulse. Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letters) 39, L767-L769 (2000).

3）Kawamura, K.; Sarukura, N.; Hirano, M.; Hosono, H. Holographic encoding of fine-pitched micro-grating structures in amorphous SiO_2 thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse. Appl. Phys. Lett. 78, 1038-1040 (2001).

4）Kawamura, K.; Sarukura, N.; Hirano, M.; Ito, N.; Hosono, H. Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses. Appl. Phys. Lett. 79, 1228-1230 (2001).

5）Kamioka, H.; Miura, T.; Kawamura, K.; Hirano, M.; Hosono, H. Fine-pitched microgratings encoded by interference of UV femtosecond laser pulses. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2, 321-323 (2002).

研究者名：河村 賢一、上岡 隼人

4-3　埋め込み回折格子の形成

研究成果の概要

２つに分割したフェムト秒レーザーパルスを透明材料の内部で、時間的及び空間的に一致させることにより、材料内部に埋め込み型回折格子を記録することができた。チャーピング法により、レーザーパルスを～１００フェムト秒から１ピコ秒程度に伸張することにより、材料のより奥深い位置に、回折格子を記録できる。また、焦点位置を変えることにより、多層記録回折格子を形成することができた。

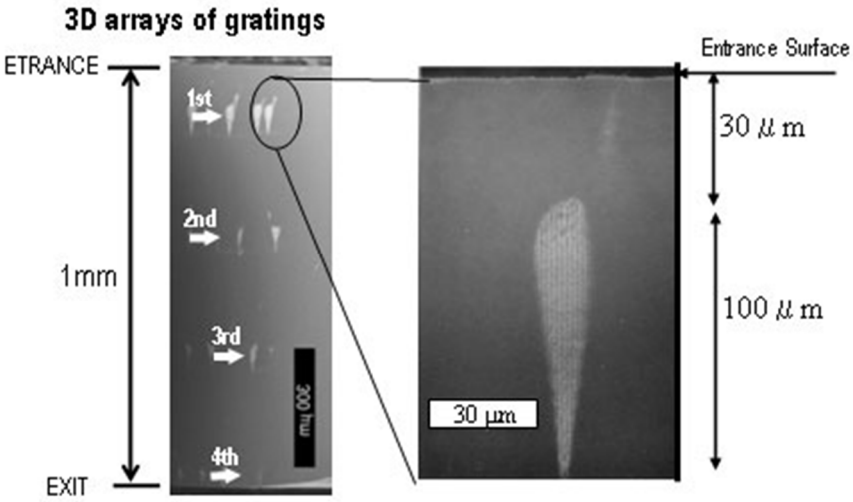

図１　チャープトフェムト秒パルスによる多層に記録された埋め込み回折格子

成果展開可能なシーズ、用途等

1）微小光学素子、偽造防止

出願特許

1）細野秀雄、平野正浩、上岡隼人、河村賢一、三浦泰祐「ピコ秒レーザーによるホログラムの製造方法」特願 2002-036010

報告書など

1）Kawamura, K., Hirano, M.; Kamiya, T.; Hosono, H. Holographic writing of volume-type microgratings in silica glass by a single chirped laser pulse. Appl. Phys. Lett. 81, 1137-1139 (2002).

研究者名：河村 賢一、上岡 隼人、三浦 泰祐

4-4　光学デバイスへの応用（LiF-DFB レーザー）

研究成果の概要

記録された回折格子の直径は～５０μｍで、光導波路デバイスとの整合性が良く、導波路の光結合・分離素子として使用する琴ができる。また、ＬｉＦ中に回折格子を１０個程度１列に並べて作成した。フェムト秒レーザー照射されたところでは、カラーセンターが形成され、同時に光屈折率が大きくなる。すなわち、回折格子が記録された領域は、分布帰還型レーザー共振器を構成している。この共振器に、室温で可視レーザー光を照射することにより、ＤＦＢモードでのレーザー発振を確認した。

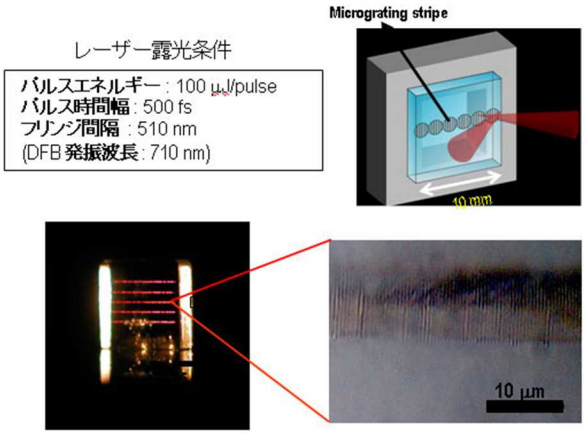

図１　ＬｉＦ中に形成されたＤＦＢレーザー構造

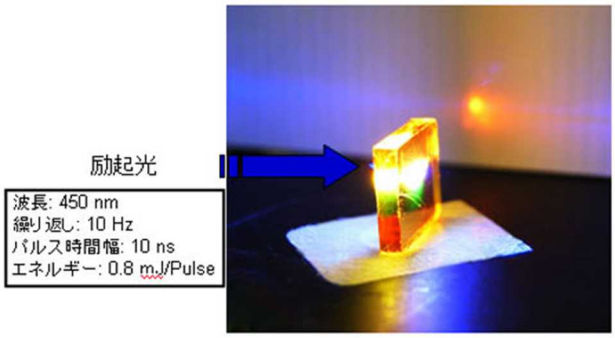

図２　ＬｉＦ中に形成されたＤＦＢレーザーの発振

成果展開可能なシーズ、用途等

1）微小光学素子、ＤＦＢレーザー、光導波路

出願特許

なし

報告書など

1）Kawamura, K.; Takamizu, D.; Kurobori, T.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystals. Appl. Phys. Lett.19, 311-313 (2004).

2）Kurobiri, T.; Kitao, T.; Kawamura, K.; Hirano, M.; Hosono, H. Laser-active colour centres with functional periodic structures in LiF fabricated by two interfering femtosecond laser pulses. Radiation Measurements 38 (2004).

研究者名：河村 賢一