

J I E R - 0 2 2

研究調査報告書

光源用新素材研究調査委員会報告書

平成3年8月

社団法人 照明学会

光源用新素材研究調査委員会

目 次

1. 序	1
2. 有機材料	
2. 1 機能性高分子材料	5
2. 2 有機二次非線型光学材料	10
2. 3 スーパーエンジニアリングプラスチック	14
3. 金属材料	
3. 1 アモルファス金属材料	18
3. 2 アモルファスシリコン材料とその最近の応用	24
4. 無機材料	
4. 1 光ディスク用材料開発の現状	34
4. 2 ニューガラス	42
4. 3 電気光学結晶	49
4. 4 光ファイバー材料	54
4. 5 透光性YAGセラミックスの合成と特性	59
5. 半導体デバイス	
5. 1 可視光半導体レーザ	64
5. 2 CCD撮像素子	69

1. 序

光源の開発において材料が重要であることは、今更言うまでもないことである。昭和63年3月に終了した“セラミック材料研究調査委員会”では、光源開発におけるセラミック材料に焦点を合わせて調査結果をまとめたが、今回は、セラミック材料に限らず、広く新素材を取り上げ、高効率光源及び光源システムの開発に必要な各種新素材の開発動向を中心に調査を行った。

本調査では、次の3分野、すなわち(1)ポリマー、(2)アモルファス材料、(3)光デバイスに関連して、専門家から最近の研究開発動向を伺うというヒアリング形式でスタートした。しかし、ヒアリングが終わってみると、目次にもあるように結局、有機材料、金属材料、無機材料、半導体デバイスというような分け方になってしまった。

有機材料では機能性高分子材料、有機非線型光学材料、スーパーエンブラが話題となり、金属材料ではアモルファス金属材料、アモルファスシリコン材料が取り上げられた。また、無機材料は話題も多く、光デバイス用材料、ニューガラス、電気光学結晶、光ファイバ材料、透光性YAGなどが取り上げられている。さらに、半導体デバイスとしては可視半導体レーザ、CCD撮像素子が話題となった。

本調査は、上述のように各々の分野の見識者のヒアリングを中心に行い、担当者がそれらの資料をもとにまとめたものである。したがって、全体として統一されておらず、読みにくい点も多いと思うが、光源及び光源システム開発における新素材の位置づけが多少なりとも理解して頂ければ幸いである。

ヒアリングに御協力頂いた専門家諸氏、原稿を整理して頂いた担当者諸氏に厚くお礼申し上げます。

平成3年3月

委員長 一ノ瀬 昇

2. 調査経過

2.1. 委員会構成

本調査委員会は、昭和63年8月5日の第一回会合をもって活動を開始した。当初の委員の一覧表を表1に示す。途中一部委員の交代もあったが、ほぼ同一メンバーで3年間の調査を終了することができた。

2.2. 調査活動

上記の基本方針に従い、14回の会合をもったが、調査活動としてのヒアリングは第1回と第14回を除く合計12回実施した。その内容は以下の通りである。

- 1) 昭和63年8月5日(金) 於照明学会第一会議室
主題：研究会の今後の進め方
- 2) 昭和63年9月17日(土) 於照明学会第一会議室
主題：機能性高分子材料（繊維高研 加藤政雄氏）
- 3) 昭和63年11月22日(火) 於照明学会第一会議室
主題：アモルファス金属材料（日立金属 山内清隆氏）
- 4) 平成元年1月26日(木) 於早稲田大学理工学部
主題：光ディスク用材料開発の現状（東芝総研 真下正夫氏）
- 5) 平成元年3月20日(月) 於ニューガラスフォーラム
主題：ニューガラス（旭ガラス 鈴木由郎氏）
- 6) 平成元年5月26日(金) 於早稲田大学理工学部
主題：有機非線型光学材料（東京農工大 宮田清蔵氏）
- 7) 平成元年7月12日(水) 於照明学会第一会議室
主題：結晶の電気光学的特性（防衛大 永田邦裕氏）
- 8) 平成元年9月27日(水) 於早稲田大学理工学部
主題：スーパーエンジニアリングプラスティックス（鉄道総研 大石不二夫氏）
- 9) 平成元年12月1日(金) 於早稲田大学理工学部
主題：アモルファスシリコン材料とその最近の応用（三洋電機 桑野幸徳氏）
- 10) 平成2年2月26日(月) 於日本ビルディングセンター
主題：光ファイバ材料（NTT光エレクトロニクス研究所 高橋志郎氏）
- 11) 平成2年5月7日(月) 於早稲田大学理工学部
主題：透光性YAGセラミックスの合成と特性（無機材研 羽田肇氏）
- 12) 平成2年7月11日(水) 於照明学会第一会議室
主題：可視光半導体レーザー（東芝総研 波多腰玄一氏）
- 13) 平成2年11月7日(水) 於早稲田大学理工学部
主題：CCD撮像素子（松下電工 栗山俊寛氏）
- 14) 平成3年2月6日(水) 於照明学会第一会議室
主題：調査報告書のまとめ方

各々の項目については次章以下に詳説があるが、ヒアリングの内容をまとめてみると、次のように分類できる。

- a)有機材料
- b)金属材料
- c)無機材料
- d)半導体材料

以上の調査・討論結果を各委員が分担してまとめ、平成3年3月末に報告書として刊行することとした。

表1 光源用新素材研究調査委員会委員名簿

1988.9.19.発

No		委員名	勤務先 (部署・役職名)	住所	電話番号
1	委員長	一ノ瀬昇	早稲田大学 理工学部 材料工学科 教授	〒160新宿区大久保3-4-1 FAX*200-2567, 207-0996	03-203-4141 x73-3353
2	幹事	成田一夫	㈱東芝 総研 技術管理グループ担当課長	〒210 川崎市幸区小向東芝町1	044-511-2111 x2741
3	"	永田邦裕	防衛大学校 電気工学教室 助教授	〒239 横須賀市走水1-10-20	0468-41-3810 x2271
4	委員	高橋久光	松下電工㈱ 総研 セラミック研究室 副主幹	〒571 門真市大字門真1048	06-908-1131 x2681
5	"	五十嵐昇	東芝セラミックス㈱ 副主査	〒283 東金市小沼田1573-8	04755-4-1381
6	"	大森隆雄	東芝硝子㈱ 課長	〒421-03 櫛原郡吉田町川尻3583-5	05483-2-1212 x321
7	"	渡部勲二	三菱電機㈱ 商品研究所 光応用	〒247 鎌倉市大船2-14-40	0467-44-6111
8	"	杉浦稔	岩崎電気㈱ 商品開発課	〒361 行田市巻里山町1-1	0485-54-1107
9	"	松野博光	㈱日立製作所 中研	〒185 国分寺市東恋ヶ窪1-280	0423-23-1111 x3405
10	"	明星稔	松下電子工業㈱ 蛍光ランプ 技師	〒569 高槻市幸町1-1	0726-82-5521 x2564
11	"	鈴木由郎	旭硝子㈱ 開発本部 企画室 主幹技師	〒100 千代田区丸の内2-1-2	03-218-5630
12	"	真下正夫	㈱東芝 総研 電子部品研究所主任研究員	〒210 川崎市幸区小向東芝町1	044-511-2111
13	"	宮田清蔵	東京農工大学 工学部 材料システム工学科 教授	〒184 小金井市中町2-24-16	0423-81-4221 x248
14	"	六石不二夫	(財)鉄道総合技術研究所 主幹研究員	〒185 国分寺市光町2-8-38	0425-73-7354
15	"	増田千利	金属材料技術研究所 計測解析研究部2研究室長	〒153 目黒区中目黒2-3-12	03-719-2271
16	"	本間睦朗	㈱日建設計	〒112 文京区後楽1-4-27	03-813-3361

2. 有機材料

2.1. 機能性高分子材料

1938年にDu Pont社によって開発されたナイロンをはじめとして、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどの合成高分子は、繊維、フィルムあるいはプラスチック成形体をつくることを目的にその生産規模を拡大して来た。1945年には、イオン交換樹脂が開発され、高分子材料の機能性発現と、その応用にはじめて目が向けられた。その後、要求される機能に対し、その機能を発現するために系統的、組織的な研究が行なわれ、その成果として1960年頃には耐熱性高分子の登場をみるに至った。1973年の第一次石油危機以来、高分子材料の機能性を追求するための研究に更に拍車がかかり、次々と新しい高分子材料が登場して来た。

機能性高分子の全体像を図1にまとめて示したが、この報告書では、昭和63年9月に行なわれた光源用新素材研究調査委員会において行なわれた、工業技術院繊維高分子材料研究所 第3部長(当時)の加藤政雄博士による講演の内容をもとに、当学会に關係の深いエレクトロニクスおよびオプトエレクトロニクス関連の高分子材料を中心に調査結果をまとめることにする。

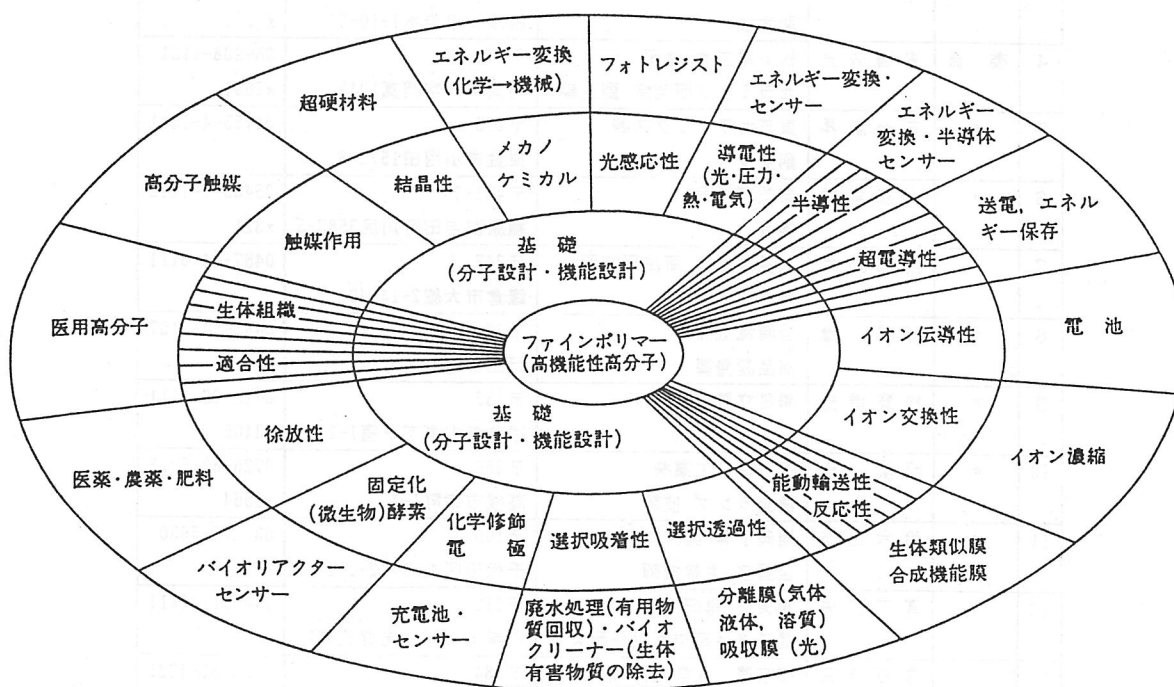


図 1. 高性能・高機能性高分子の応用展開

2.1.1. 導電性高分子材料

有機系の導電体として、従来、電荷移動錯体が知られていたが、ポリアセチレンのような π 共役系高分子のドーピングによる高導電化の可能性が見い出されて以来、導電性高分子の研究が多分野にわたりきわめて活発化しており、すでに多くの成果がえられている。

これまでの研究で、高導電化の鍵が分子の高配向・結晶化にあることは疑う余地がなく、分子量の増大以上に分子間での π 電子の重なりを主とした構造規制が重要であることが明示されている。ポリP-フェニレンビニレン系の材料の中には銅をしのぐような導電率をもつポリマーも出現して来ている。導電性高分子の実用化には高導電化のほかに、良好な賦形性、安定性などが必要となるが、最近、前者を指向した合成法の研究もさかに行われるようになり、安定性の向上をめざす研究や固有導電体開発への挑戦も始まっている。

応用面では、導電率に応じて、静電気防止材、抵抗発熱体、電磁波シャヘイ材、コネクターへの応用のほか2次電池の電極材料への応用が最も期待されている。エネルギー密度、パワー密度とも鉛電池を上回り、軽量、形状の自由度などの利点があげられている。この電気化学的なドーピングの可逆性はポリピロールやポリチオフェンの劇的な色変化と結びつき、表示デバイスやマイクロ波、赤外線を可逆的にしゃ断できるスイッチなどへの応用も可能である。

そのほか、太陽電池、センサなどへの多くの応用も試みられている。もちろん、従来の金属やカーボンの導電材料の代替やマイクロ配線材料としての可能性も検討されているが、最もエキサイティングな提案は光、電界などでスイッチングやメモリ機能を有する導電性高分子で構成される分子電子デバイスである。この発想は合成技術、3次元分子配向制御技術の進展待ちであり、将来への期待は大きい。

2.1.2. 有機超電導材料

1964年にLittleやGinzburgらにより、BCS理論(電子相互作用により格子系の力を借りて電子間に引力が働くことにより生ずる超電導機構で、30K以下の低温でのみ発見)の範疇に入らない高温超電導理論(格子系の力を借りずに、電子-励起子相互作用を通して電子間に引力が働くことにより生ずる高温超電導機構)に基づく超電導体モデルが発売された。

このモデルによる構造は導電性の主鎖に大きな分極率をもつ側鎖あるいは配位子を有する高分子とされている。以来、導電性高分子の研究と並行して常温超電導体の研究が活発に展開され、多くの現象が明らかにされてきた。そのなかで、高分子では、無機系の(SN) $_x$ とグラファイト層間化合物に超電導現象が見い出されたが、有機系ではまだ見い出されたものはない。しかし、低分子では、有機電荷移動錯体のなかいくつかの超電導体が見い出され大きな話題をよんでいる。特に、ごく最近合成されたBEDT-TTFのヨウ素錯体で $T_c=8.0K$ という値がえられていることは注目すべきことである。

これらの物質はいずれも基本的にはBCS理論の範疇に入るもので、これらの延長上に高温超電導体の見い出される可能性は少なからう。しかしながら、これら電荷移動錯体

は分子設計により有機合成化学と物性物理の研究者の密接な協力のもとにえられたものとして、今後の超電導材料探索の方向を示唆するものである。

2.1.3. 光導電材料

光電導は物質の導電率が光照射により増大する現象で、光導電体は電子写真用感光体材料として事務用複写機のほか、コンピュータ端末機器としてのレーザープリンタに、またスライドフィルムおよび印刷版の作製など多様に活用されている。有機光導電体は無機系に比べて感度、耐久性に劣るが、有機材料が有する一般的な特徴を利用できることと廃棄処理が安易であることから発展性が大きい。

従来の感光体の代表例は増感ポリ-N-カルバゾールであるが、さらに新しい高性能光導電性高分子系の開発を求めて、合成、光化学、電気物性面などから研究がすすめられている。しかしながら、実用化されている材料は主に色素、顔料系低分子光導電体をポリエステル、ポリカーボネートなどの高分子バイнда中に分散した複合系である。

そのほか、光導電性高分子材料の新しい応用として、新しい方式の電子写真、光メモリ、太陽電池などの感光体、光デバイスなどの研究も行われている。

2.1.4. 表示材料

表示機能を有する機能性フィルムとして高分子液晶やエレクトロクロミック(EC)高分子への関心が高まっている。高分子液晶では、液晶の配向が電場により変化し、これに伴って光学的性質が大きく変わることを表示素子として利用しているが、応答速度をいかに早くするかが課題となっている。主鎖に長いメチレン基(スペーサ)を介して液晶残基が結合している側鎖をもつメタクリル酸エステルポリマが合成され、電気光学効果が調べられた。側鎖の液晶構造の配向は主鎖に邪魔されないため、配向速度は200msと低分子よりやや遅い程度と興味深いもので、応用面を含めて今後の高分子液晶材料の開発方向を示している。

EC高分子の課題も、応答速度と素子の寿命である。高分子化したピオロゲンで電極を被覆すると酸化還元反応が低分子の場合よりスムーズになり、繰り返しによる表示品質の改善されることが示された。側鎖にテトラチアフルオバレン環、ピラゾリン環、フタロシアニン環などを有する高分子も提案された。ピラゾリン高分子では50msと速い応答速度がえられた。また、導電性高分子のポリピロール(PPy)やポリチオーフェン(PTh)の電気化学ドーピングによるエレクトロクロミズムもきわめて有用な知見といえよう。

2.1.5. 圧電・焦電材料

PVDFの分極フィルムの大きな圧電・焦電性が報告されて以来、PVDF-3フッ化エチレン共重合体などの極性高分子や強誘電性セラミック粉末と高分子との複合体などのさらに性能の高い材料の開発が進められている。高分子材料の圧電・焦電率はセラミックスのそれと比較しておおよそ1桁小さいが、誘電率が小さいので電界応答は逆に1桁大きくな

り、用途を選べばセラミックスよりすぐれた特性がえられる。

加工性のよさや大変形に対する強靱さとその力学特性の生体との類似性から、高分子圧電・焦電材料は生体情報のトランスデューサとしてすぐれており、心音計、脈拍計、血圧計など対外での計測、カテーテルに圧電膜を組み込んでの体内の拍動などの計測ができる。また、高分子圧電材料は各種音響材料に使用されていることはもちろん、超音波の送受波子として重要な応用分野である。高分子焦電材料としては、赤外線センサ、焦電ビジコンはすでに実用化されている。

2.1.6. 高分子磁性材料

普通の高分子は反磁性である。反磁性以外の磁性をもたらすには不対電子を導入しなければならない。これには有機ラジカルを用いること、金属イオンを導入することなどが考えられる。

30年あまりも前に、ポリシッフ塩基の鉄キレートが常温で強磁性を示すという報告がなされてはいたものの、物性的な検討が行われていなかったためにほとんど関心もたれていなかったが、最近、その正当性が再確認され大きな課題となっている。また、1986年にソ連の研究者が安定なニトロキシラジカルをもつピペリジン誘導体の残基を1,4位に結合したジアセチレンを合成し、その結晶の加熱下の光照射によりえられた黒色の高分子が常温で強磁性を示すことを報告した。この強磁性体は完全な有機物であるだけに、きわめて興味のもたれることである。導電性高分子の場合と同様に、この研究成果が起爆剤となって、今後は高分子磁性体の研究に拍車がかかるものと思われる。

高分子磁性体は純粋な磁性体にはない形の制御可能な機能素子へと発展する可能性がある。半導体と並んで半磁性体の分野が開拓されることも期待される。導電性高分子材料とともに、いつか電子・情報分野に大きな波及効果を及ぼすときがくるであろう。

2.1.7. レジスト材料

超LSIの微細加工にはレジストをとよばれる高分子を主体とした感光性、感放射線性材料が不可欠である。紫外光によるステップ露光法と反応性イオンエッチング法(RIE)の発展により、ナフトキノンジアジド系ポジ形ホトレジスト使用で $0.6\mu\text{m}$ の微細加工が可能になってきた。したがって、最小寸法 $0.7\sim 1\mu\text{m}$ の4Mビットの超LSIの加工も紫外光露光システムが採用できそうである。微細化がさらに進んだ場合に対処して本格的なサブミクロン加工に適用しうる遠紫外光や、光より短波長の電子線、X線に対して高感度に反応する超高解像レジストとそれらを用いる超微細加工の研究が一方において精力的に進められている。

遠紫外光専用のレジストの例では、ポジ形では増感したポリメチルイソプロピルケトン、ネガ形ではポリ-p-ビニルフェノールとビスアジドの混合物などがある。電子線、X線、遠紫外光共用のレジストでは、ポジ形では各種のフッ素化PMMAのポリマ、PMMAとメタクリル酸の共重合体、オレフィン-SO₂共重合体とフェノール樹脂の混合物などが、またネガ形ではクロロメチル化したスチレンまたは α -メチルスチレンのリビング重

合体、エチルアクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体、ポリジクロロプロピルアクリレートなどが代表的な例である。

最近では高耐ドライエッチング性のシリコン含ポリマのレジストがポジ形、ネガ形ともに開発されている。電子線レジストは現在マスクの製造に一部使用されている。現状では遠紫外光ならびにX線の出力が不足で量産化には適さない。これらの線源で大いに期待されているのは前者ではエキシマレーザ、後者ではシンクロトロン放射光(SOR)で、今後の発展が大いに注目される。将来の分子電子デバイスの構築のための極微細加工をめざしたLB膜レジストの研究も進められている。

2.1.8. 記録材料

光により可逆的に構造変化するホトクロミック(PC)化合物を高分子化し、その光構造変化に基づく光-力学エネルギー変換、溶液粘性制御、物質分離・触媒機能の光制御(いずれも主としてスピロピラン、アゾベンゼンの応用)などの研究とその応用、可逆的な色調変化に基づく書き換え可能な高密度光メモリ材料(現状ではPC化合物分散形高分子フィルムの研究が多い)などの研究がさかんである。最近、スピロピランの長鎖アルキル誘導体のLB膜がメモリ材料として期待できそうな結果がえられ注目されている。コンピュータの高性能化に伴って外部メモリ材料の高密度化が重要課題となっているなかで、とくに繰り返し安定性、記録安定性が高く、応答速度の速いPCメモリ材料の開発に大きな期待がよせられている。

5K以下の極低温下に凍結状態にあるホスト(主としてPMMAなどの高分子)-ゲスト(低濃度のフタロシアニン、キニザリンなどの水素移動形PC化合物)混合系媒体に、 $1\mu\text{m}$ 程度に絞った可変レーザ光の多重照射を行い、誘起されるゲストの励起状態を固定化(媒体の吸収スペクトルの鋭い谷(ホール)となって現れる)し、これにより $10^{11}\sim 10^{12}$ ビット/cm²という超高密度メモリを実現しようとするホトケミカルホールバーニング(PHB)の研究が進められている。

この励起状態の安定した固定化がむずかしいが、最近、PC化合物を高分子化したものやゾルゲル法を応用し石英ガラス中にPC化合物を分散したもので性能が改良されることが示された。現在は材料系探索など基礎的レベルにあるが、ホストとゲストの単なる混合系ばかりでなく、凍結状態にあるホストの構造がより積極的にゲストの光化学反応に影響をおよぼす系の探索が必要である。このような材料面の研究とメモリの読み出し方法の研究が進展することにより、液体窒素レベルの使用温度で実用可能な超高密度メモリが実現するかもしれない。

2.1.9. 光伝送材料

光伝送に関連する高分子材料としては、プラスチック光ファイバ(POF)が代表的なものである。コア材料には非晶・透明性のPMMAとポリエチレン(PSt)が選ばれている。クラッド材料はコア材料より屈折率の小さい材料が必要で、前者にはフッ素樹脂系、後者にはPMMAの組み合わせが一般に採用されている。

POFは石英光ファイバと競合するのではなく、短距離伝送媒体として大口径、高開口数、可撓性といった特徴を生かし、個有の領域で使われていくと考えられる。PMMAはPStに比しレイリーの散乱が少なく低損失ファイバに適している。POFの一連の製造プロセスの工夫により、これまでにPMMAファイバの損失が50dB/km(570nm)、重水素化PMMAファイバの損失が20dB/kmときわめて低い値が達成されている。

重水素比率の高いモノマの使用あるいは分子中へのフッ素の導入などにより、POFとして極限的な損失が5~6dB/kmとなる可能性がある。将来、重水素化PMMAよりも赤外吸収がさらに長波長側にシフトし、ガラス転位温度が高く、非吸湿性にすぐれたコア材料の開発が期待される。1つのアプローチとしてフッ素化PStの研究が進められている。

2.1.10. プラスチックレンズ

レンズ用としてもっとも普遍的な材料は、いうまでもなく無機ガラスであるが、光透過率の高い高分子材料が、レンズなどの光学材料として用いられている。プラスチック材料の特徴としては、無機ガラスに比べて、①耐衝撃性が高い、②成形加工が容易、③軽い、④染色が容易などで、さらに⑤低コストでファッション性に富むことである。代表的な光学用プラスチックの特性を表1に示した。プラスチックの欠点の1つは、無機ガラスに比べて耐摩耗性が小さいことであるが、この改善のため、シリコン系の表面処理液を塗布し、熱あるいは紫外線を照射して、硬化させる方法がとられている。

表. 1. 光学用プラスチックの特性

特 性	無機ガラス	PMMA	PC	PS	CR-39®	AS樹脂	PVC
光透過率 [%]	90~91	92~93	87~89	88~90	89~91	90	88
屈折率 n_0	1.42~1.92	1.49	1.59	1.59	1.50	157	1.55
屈折率の温度依存性 [$10^{-4} K^{-1}$]	0.02	1.1	1.2	1.1		1.3	—
アッベ数	21~83	57~58	31	31	58	35	—
アイゾット衝撃強度 [($kg \cdot cm$) cm^{-1}]		2.2~2.8	80~100	1.4~2.8	—	2.5~3.0	3.0
ロックウェル硬度		M 80~100	M 70	M 65~90	M 100	M 70~90	M 80
熱変形温度 [°C] ($18.5 kg \cdot cm$) cm^{-1})	500~720	100	138~142	70~100	140	80~95	75~80
吸水率 (飽和)		2.0	0.4	0.1		0.2~0.3	0.05
線膨張係数 [$10^{-4} K^{-1}$]		0.7	0.7	0.8	1.17	0.7	0.5~1.8
密度 [$g cm^{-3}$]	2.4~5.2	1.19	1.20	1.06	1.32	1.07	1.40

文 献

- 1) 加藤 : 電子材料 1986年12月号 P22~27
- 2) 高分子学会編 : 高分子新素材便覧

2. 2 有機二次非線型光学材料

1. はじめに

最近松下電器及びDuPont社から相次いで半導体レーザーの青色化SHG素子が発表された。前者はLiNbO₃(LN)単結晶の屈折率を制御して作製したチェレンコフタイプによる位相整合、後者はKTPに周期構造を付与したもので、両者とも100nmで1-2%の変換効率を得ている。DuPont社では新しい水熱合成法により、素子の大幅なコストダウンが可能であるとしており、いよいよブルーレーザーの時代が始まったかの感激がある。

一方有機材料は理論的に2次の非線形光学定数が高いことが示されて以来精力的に研究が行なわれるようになった。事実研究室段階ではLNよりはるかに大きな定数が観察されているが、実際にKTPのように変換効率の大きな素子としての発表はまだない。分子の有している特性を極限にまで引き出して実用にも耐える材料にするためには分子の配列制御、光透過性及び、材料としての安定性の向上などを行なうことが必要である。

本稿ではこれらの問題について、主として筆者らが行なっている2次材料の結果について述べる。

2. 分子における非線形性

材料が2次の非線形性を発現するためには分子も2次の非線形性を示さなければならない。分子1個の2次の非線形性の尺度を β とすると2準位モデルにより、基底状態と励起状態のエネルギー差 ΔE 、ダイポールモーメントの差 $\Delta\mu$ 、及び振動子強度 μ_{00} によって次式のように記述される。

$$\beta \propto \frac{\mu_{00}^2 \cdot \Delta\mu_{00}}{\Delta E^2}$$

2準位モデルを使って計算機により各種の分子に対して β が求められている。一般的には共役系の両端にドナー(D)及びアクセプター(A)性の原子団を導入すると β 値が大きくなることが知られており、この原理に基づいて多くの分子が設計されている。従来はジアゾベンゼン系、スチルベン系、アゾメチン系などの直線状分子の探索が多くなされてきた。しかし筆者らは後に述べるような理由からラムダ(Λ)型分子に注目している。それらの分子の β をMOPAC, AM1法で計算した値を表1に示す。

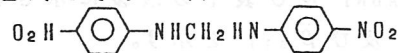
3. 非中心対称性分子集合体の制御

2次の非線形光学効果は材料の凝集構造が非中心対称構造でなければ発現しない。すなわち分子設計と共に対する集合状態も制御しなければならない。 β を大きくするためには先に述べたように π 電子系にA及びD基を導入することが効果的である。しかし通常双極子モーメントが大きくなり、その結果 μ を打ち消し合うような中心対称性分子集合体を取りやすくなる。非中心対称構造を与える分子設計としてはいくつか提案されている。例えば中心対称性結晶構造では立体障害が起こるよう分子中に適当な分子団を導入する方法、不斉炭素であるキラリティーの導入などが考えられている。一方親水性・疎水性を分子中に同時に含む分子は水面上で単分子膜を形成する。この単分子膜を基板上に累積する時に、非中心対称構造を付与するLB膜法がある。また高分子の側鎖に β の大きな分子を導入するか、または高分子中に低分子を混合し、その後電界で分子配向して非中心対称構造を付与する方法、更にはホスト分子とゲスト分子を混合するだけで非中心対称構造が発現する方法などがある。それらを表2に示す。

ここでは表1中の Λ 型分子、ホストゲスト法に関して述べる。

3-1. ラムダ型分子

パラニトロアニリン (p-NA) ($\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$) は大きな β 値を有するが中心対称性結晶となるので $\chi^{(2)}$ は 0 となり 2 次の非線形光学効果は発現しない。2 個の PNA を CH_2 で結合した物質パラニトロメタンジアミン (p-NMDA) は構造式を示すと次のようになる。



この物質は一見すると対称性の分子構造を示しているために、結晶構造も中心対称構造を有すると思われる、今まで研究対象となっていなかった。であるが筆者らは 2 つの CN 間の分子内回転を半径的分子軌道プログラム MOPAC, AM1 法で解析したところ図 1 のような Λ 型コンフォメーションがエネルギー的に最も安定であることを明らかにした。またこのような Λ 型分子は結晶中で Λ が重なり合った構造の非中心対称構造結晶を形成し易いことを見出した。

メタンジアミン系分子の合成は極めて容易である。例えば p-NA とホルムアルデヒドを常温においてメタノール中で 2 : 1 の割合で混合するだけで目的とする物質を得ることが出来る。

このようにして得られたメタンジアミン誘導体 8 種のうち 7 種が SHG 活性であった。その結果を表 3 に示す。これは極めて高い確率で非中心対称構造を構築できたと考えられる。6 番の物質は SHG 活性と不活性の 2 種の結晶構造が得られた。この物質の溶液から溶媒を早く蒸発させて結晶を析出させると SHG 活性となる。一方ゆっくり蒸発させると不活性結晶が生成する。8 の結晶では水素結合が形成されている。従ってこの効果により中心対称構造が形成されたと考えられる。また出発物質よりメタンジアミン系物質の方が融点が 100 °C 以上も上昇し、しかもその吸収波長は短い方に移動している。これらの結果は材料的に良い方向となっていると言えよう。図 2 に表 3 (1) の p-NMDA, (5) の MNPMDA, (7) の ECPMDA の結晶構造を示す。それぞれのメタンジアミン分子のコンフォメーションは隣接分子との相互作用のため若干のずれはあるものの、MO 計算で予測した構造に非常に近い Λ 型である。ラムダ型分子を含む結晶の大きな利点は位相整合が可能なオフダイアゴナル d テンソルが大きいことである。p-NMDA では $d_{31} = 19.0$, MNPMDA $d_{21} = 11.5$, ECPMDA $d_{31} = 20.7$ pm/V であった。ECPMDA は吸収端が 330nm と短く、半導体レーザーの SHG 光によるブルーレーザーに有利である。

3-2. ホスト-ゲスト系。

高分子をホスト、 β の大きな分子をゲストとし、これに外部電界を与え、ゲストを配向させることにより非中心対称性を付与するホストゲスト系は米国を中心として精力的に研究されている。また高分子に側鎖として β の大きな分子を導入して電界にてその側鎖を配向制御する方法も盛んである。前者の最近のトピックスは慶応大学佐々木らによるチェレンコフ放射型の SHG 素子である。これらの系においての大きな問題点は電界除去後に起こる SHG 活性の低下である。これはガラス転移点温度以下における緩和現象による配向分子のランダム化である。

これを防ぐ方法として ① 分子間架橋、② ガラス転移温度近傍におけるエージングなどが行なわれている。ここでは新しい方法として高分子と Λ 型分子の混合による安定化について述べる。従来のゲスト分子は、スチルベン、ジアゾベンゼン、アゾメチン系などの直線状分子であった。

この系の d_{ijk} は次式のように表わされる。

$$d_{ijk} = N f_i^{2\omega} f_j^{\omega} f_k^{\omega} \langle \beta_{ijk} \rangle \quad (1)$$

ここで N は単位体積中のゲスト分子数、 f は角周波数 2ω 及び ω における局所場因子である。 $\langle \beta_{ijk} \rangle$ は電界によって発現するゲスト分子の配向度と関連しており次式のように示される。

$$\langle \beta_{ijk} \rangle = \int d\phi \int \sin\theta d\theta \int d\psi b_{ij} a_{j\alpha} a_{k\beta} \beta_{ijk} G(\theta) \quad (2)$$

ここで分子座標と実験座標とのローテーションマトリックスである $a_{j\alpha}$ はオイラー角、 ϕ , θ 及び ψ で示される。 b_{ij} は $a_{j\alpha}$ の逆マトリックスである。 $G(\theta)$ は分布関数である。従来の直線状分子では β_{xxx} しかないが Λ 型分子では β_{xyy} も存在し、これが電場方向成分の見かけの超分子分極率 β_{333} に寄与する。従って、

$$\beta_{333} = L_3(p) \beta_{xxx} + 1.5 \{L_1(p) - L_3(p)\} \beta_{xyy} \quad (3)$$

ここで $L_1(p)$ と $L_3(p)$ は 1 次及び 3 次のランジュバン関数であり、 p は次式のようになる。

$$p = \frac{\epsilon (n^2 + 2) * \mu}{n^2 + 2 \epsilon} \times \frac{E_p}{KT} \quad (4)$$

ここで ϵ は誘電率、 μ は双極子モーメント、 n は屈折率である。

図3に表1に示される Λ 型分子の DABNP 及び表1の最後に示される直線状分子の ANST をポリマー中に混合して電界を加えた時の β_{333} 及び β_{311} を示す。

DABNP の β_{333} は 4MV/cm で飽和するが、ANST ではまだ飽和していない。実際に電界がかけられるのは 5MV/cm 位までである。電界を切ると分子の緩和によって ANST の場合 β_{333} は減少するが、DABNP では飽和しているため、たとえ分子が緩和しても β_{333} は低下しない。従って緩和に対して極めて強い複合系とすることが出来る。

表1 Λ 型分子の2次の超分子分極率

SAMPLE	β Components ($\times 10^{-30}$ esu)
	$\begin{matrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} \\ \beta_{xxx} & \beta_{xyy} \end{matrix}$
	-0.28 -7.85 (ADA)
	-2.85 -20.30 (DDCV)
	-0.66 7.40 (DNCBz)
	0.37 11.86 (OANN)
	0.03 11.87 (MANN)
	-0.02 11.35 (p-NMDA)
	-0.40 -47.36 (DABNP)
	-46.27 1.91 (ANST)

表2 非中心対称構造の設計法

分子設計	物質例
1. 立体障害置換基の導入	MNA ⁵⁾
2. 双極子モーメントの制御	POM ⁶⁾ , MNBA ⁷⁾
3. キラリティーの導入	MAP ⁸⁾ , MBA-NP ⁹⁾ , NPP ¹⁰⁾
4. 水素結合の導入	NPP, UREA ^{11,12)} , DAN ⁹⁾
5. 有機塩	Merocyanine : CH ₃ SO ₄ ¹³⁾
6. Λ 形分子	Methanediamine derivatives ¹⁴⁾
・LB膜法	
1. 単分子膜	Azobenzene, merocyanine ¹⁵⁾
2. 交互累積膜 (ヘテロY型)	ODAB : Arachidic acid ¹⁶⁾
3. X (orZ) 型累積膜	DPNA (Z-type) ¹⁷⁾
4. 面内配向累積膜	DCANP ¹⁸⁾
・ホスト-ゲスト法	
1. 電解・磁界による配向制御	
無定形高分子 : 色素系	PMMA (PS) : DANS ¹⁹⁾
液晶性高分子 : 色素系	Thermotropic LC : DANS ²⁰⁾
強誘電性高分子 : 色素系	P (VDF/TrFE) : Azo dyes ²¹⁾
側鎖修飾型高分子	Functionalized PS ²²⁾
2. 自発的非中心対称構造	
極性高分子 : 色素系	PCL : p-NA ²³⁾
共融点混合物	
包接化合物系	β -cyclodextrin : p-NA ²⁴⁾

表3 アニリン及びメタンジアミン誘導体のSHG強度(粉末法)

	Aniline derivative	T _m (°C)	Cut off λ (nm)*	SIIG (\times urea)	Methanediamine derivative	T _m (°C)	Cut off λ (nm)*	SIIG (\times urea)
1		147	470	0		240	460	80
2		131	480	60~150		260	450	6.3
3		106	490	0		242	470	6
4		140	490	0		254	480	2.5
5		118	510	0		241	480	3
6		114	330	0		215	330	{ 30 0
7		90	330	8		195	330	25
8		71	500	0		195	490	0

* Measured in 10⁻³ mol/l EtOH solution.

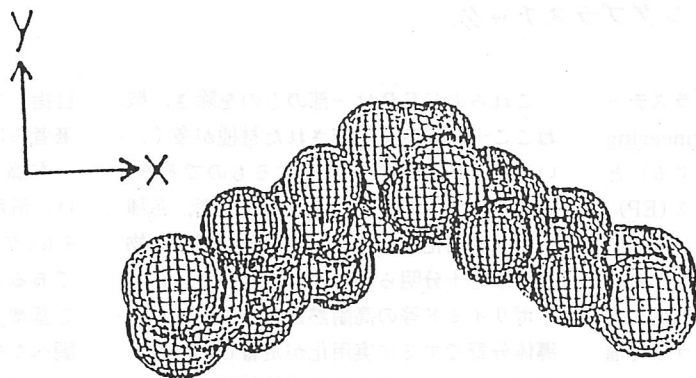


図1 p-NMDA分子の最も安定なコンフォメーション

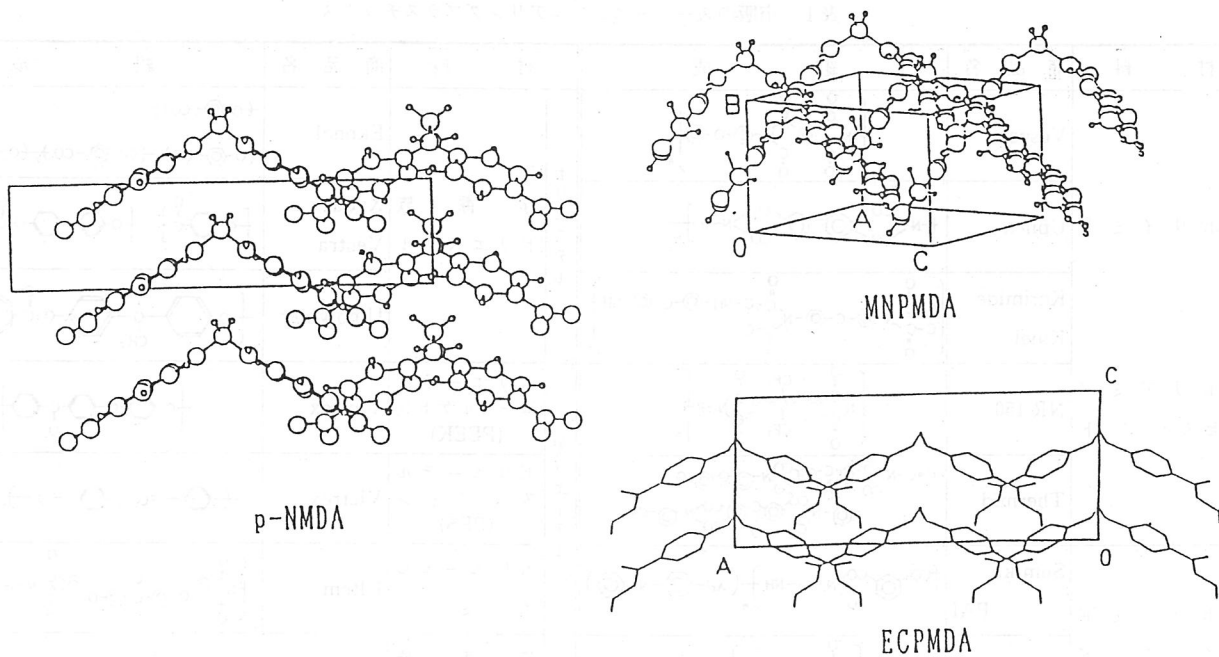


図2 SHG活性な Λ 型分子の結晶構造

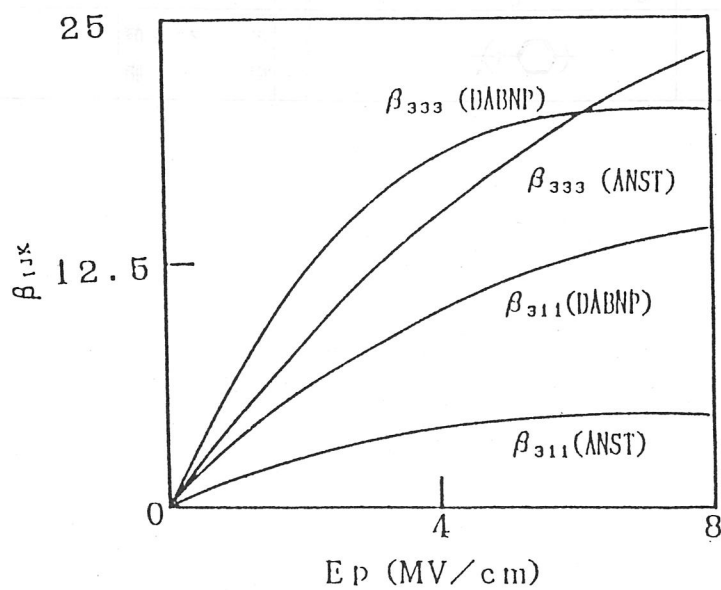


図3 DABNPとANST分子の β_{333} と β_{311} の分極処理電圧依存性

2. 3 スーパーエンジニアリングプラスチック

“スーパーエンジニアリングプラスチック” (High Performance Engineering Plastics, ここでは S.E.P と略記する) とは、エンジニアリングプラスチック (EP) の中で、とくに耐熱性や強度特性が抜群であるといわれているグループに属する材種を指している。この学術的定義は確定していないが、筆者は、表 1 に示すような材種が S.E.P. に該当すると考えている。

これらの S.E.P. は一部のものを除き、概ねここ十年以内に上市された材種が多く、いわゆる“新素材”に該当するものである。そのため高性能の魅力を有する反面、各種用途へ実用化するに際して必要な種類の物性が未だ十分明らかにされてはいない。

ポリイミド等の高耐熱性ポリマーが、半導体分野ですでに実用化が定着した例もあるが、これらの S.E.P. を耐熱用途のみならず力学的用途等へも大規模に適用するとを

目指して、実用強度特性と耐久性について、筆者らは研究を進めてきている。

本稿では、S.E.P. のうち 5 種類を取りあげ、汎用 EP の中で最強級であるナイロン 6.6 (ガラス繊維 40%) と汎用 EP の代表級であるポリアセタール (ガラス繊維 25%) を基準として、強度特性と耐久性について調べた結果を提示する。なお、S.E.P. のうち、ポリエーテルイミド (“ウルテム[®]”) と特殊ポリアミド (“レニー[®]”) について現在

表 1 市販のスーパーエンジニアリングプラスチック

材 料	商 品 名	組 成	材 料	商 品 名	組 成	
ポ リ イ ミ ド	Vespel	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$	ポ リ エ ス テ ル	Ekonol	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-CO)}_n$ $\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-CO)}_x\text{-(CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO)}_y\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-O)}_z$	
	Upilex	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array} \text{---} \text{N-R} \right]_n$		芳香族 ポリエステル	Xydar Vectra	$\left[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_x \left[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-C}_6\text{H}_4\text{-O} \right]_y$
	Kerimide Kinel	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{NH} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array} \right]_n$		U-polymer	$\left[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	
	NR-150	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N-R} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$		ポリエーテル エーテルケトン (PEEK)	Victrex	$\left[\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-C}_6\text{H}_4\text{-O} \right]_n$
	Thermid	$\text{C}=\text{C-N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}=\text{C}$		ポリエーテル スルフォン (PES)	Victrex	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-SO-C}_6\text{H}_4\text{-O)}_n$
ポ リ ア ミ ド	Sumika PAI	$\left[\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-N-Ar-NH} \right]_n \left(\text{Ar: } \text{C}_6\text{H}_4\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-N} \right)$	ポリエーテル イミド	Ultem	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	
	Torlon	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CONH-R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	芳香族 ポリアミド	Nomex	$\left[\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-NHCO-C}_6\text{H}_4\text{-CO} \right]_n$	
ビスマレイミド トリアジン樹脂	BT resin	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array} + \text{N}=\text{CO-R-CO}=\text{N}$	ポリアミド	Nylon 4.6	$\text{H-(HN-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO)}_n\text{-OH}$	
ポリフェニレン サルファイド (PPS)	Susteer Fortron Ryton	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S} \right)_n$	ポリパラバン 酸 樹 脂		$\left(\text{R-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{N} \right)_n$ $\left(\text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right)_n$	

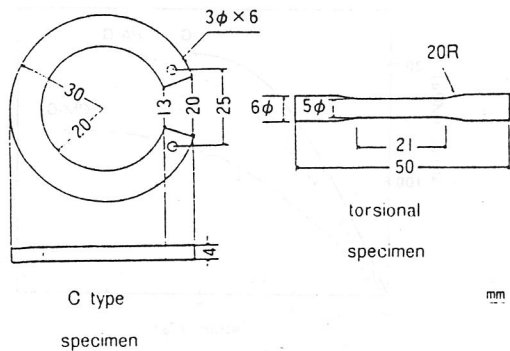


図1 試験片の形状

進めており、次の機会に発表できる予定である。

1. 供試材料

表2に示すように、液晶プラスチック2種(共に全芳香族ポリエステル)・ポリフェニレンサルファイド(PPS)・ポリエーテルサルフォン(PES)・ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の5材種と、比較の基準として、ポリアミド(PA)とポリアセタール(POM)を取り上げ、それぞれ、ガラス繊維(-G)・カーボン繊維(-C)等の強化材を添加して射出成形法により図1に示す試験片を射出成形法により作成した。

2. 実験方法

2.1 熱特性 耐熱性の傾向を調べるため、熱重量分析と示差熱分析を行い、熱分解開始温度を測定した。測定は、セイコー電子工業製SSC-560型熱分析装置を用い、室温より800°Cまで5°C/minで昇温した。

2.2 走査電子顕微鏡観察 液晶プラスチック2種の破面を、明石製作所製WS-300型を用いて観察した。

2.3 ねじり強度特性 先に考案、試作した多用途ねじり試験装置MO-U¹⁾を活用し小形丸棒状試験片(射出成形品)をねじり速度4.8°/sで一方向にねじり、せん断応力-ねじり角度線図を求めた。

2.4 耐候性 サンシャインウェザーメータースガWEL-SUN-DC型を用いて1000時間照射し、ねじり強度特性の変化を調べた。一方ダンベル状試験片を用いた屋外暴露(鉄研屋上、市街地環境)を行い曲げ強度特性の変化を調べた。

2.5 耐冷熱サイクル性 冷熱衝撃試験

表2 試料として選んだ材料

材 料	略 号	組 成
芳香族ポリエステル (Polyester)	AE AE-G (GF30%)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_r \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_r \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_r$
	V V-G (GF30%) V-C (CF30%)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_r \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO} \right]_r$
	ポリフェニレンサルファイド (Poly phenylene sulfide)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \right)_n$
ポリエーテルサルホン (Poly ether sulfone)	PES PES-G (GF30%) PES-C (CF30%)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_n$
	ポリエーテルエーテルケトン (Polyether ether ketone)	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]_n$
	ポリアミド (Polyamide)	$\left[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH} \right]_n$ nylon 6.6
ポリアセタールコポリマー (Polyacetal copolymer)	POM-G (GF25%)	$\left[\text{CH}_2-\text{O} \right]_{n_1} \left[\text{CH}_2-\text{O} \right]_{n_2} \left[\text{X} \right]_{n_3} \left[\text{CH}_2-\text{O} \right]_{n_4}$ X: -C-C- copolymer

注) GF: ガラス繊維 CF: 炭素繊維 GI: ガラス繊維+無機物

機(田葉井製作所製TSR-63)を用いて、-40°Cと+170°C(各2h毎)の条件を付加しねじり強度特性の変化を調べた。

2.6 耐疲労性 一定角度のねじり変形を繰り返し与え、破断回数を求めた。装置は前記のMO-Uを用い、室温空气中で変形速度800c.p.mで行った。

2.7 耐環境応力性 環境媒質と応力との相互作用による亀裂に対する耐久性を調べるため、著者らが考案試作したC型劣化追跡装置²⁾を用いて標準環境剤である70%アセトン水溶液を媒質として室温で初期外力16.7N/mmを与え、30分後の応力保持率をS,S,Cインデックスとして比べる。

以上のほか、ねじり試験機MO-Uを用いて、応力緩和特性とクリープ特性等も調べた。

3. 結果および考察

3.1 熱特性 測定結果を表3に示す。熱重量測定から求めた熱分解開始温度 $t-2$ は、SEP群はいずれも500°C前後と高く、汎用EPより卓越している。

3.2 ねじり強度特性 ねじりによるせん断強度特性の一例を図2に示す。V-Gはせん断強度が汎用エンブラの最高級であるPA-Gに及ばないが、可とう性もより小さい。一方、引張強度特性を測った結果(図3)では、両者の破断強さはほぼ同等

表3 熱特性測定結果

	$t-2$ (C)*
V-G	486
AE-G	494
PPS-G	452
PES-G	501
PEEK	528
PEEK-G	508
PEEK-C	546
PA-G	372
POM-G	337

* starting temperature of decomposition
Seiko densi kougyou SSC-560
T.G. DTA rate of temp. rising: 5
C/min in nitrogen gas.

で、伸びがわずかに小さく、POM-Gと比べると、破断強さが50%上まわり、伸びは約1/2である。またPEEK-G、PES-G、はV-Gとほぼ同等であるがAE-GのみPOM-Gと比べてせん断強さが1/2以下で可とう性も低い。これはAEとほぼ同じであることから、繊維による補強効果がねじりに対しては有効に働いていないことを示している。PPS-Gは強度がPA-Gと同等である。

3.3 耐候性 促進耐候性試験の結果ではV-Gは図4に示す通り、PA-G、POM-Gの変化に比べV-G、AE-Gの変化は少なく安定している。屋外暴露による結果

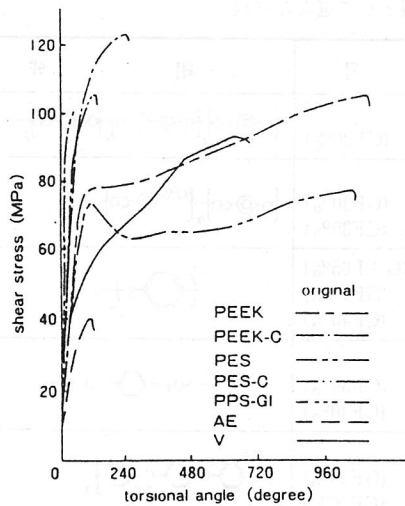


図2-1 ねじれ特性

ねじり速度4.8°/s, Multi Purpose torsional tester MO-U¹¹使用

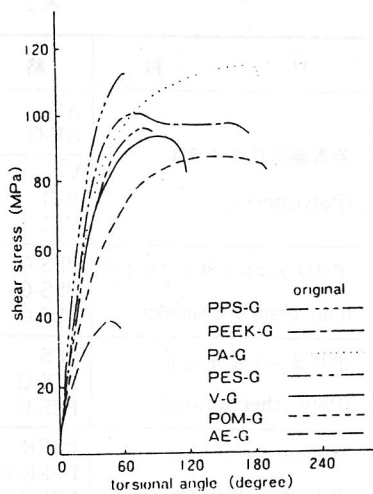


図2-2

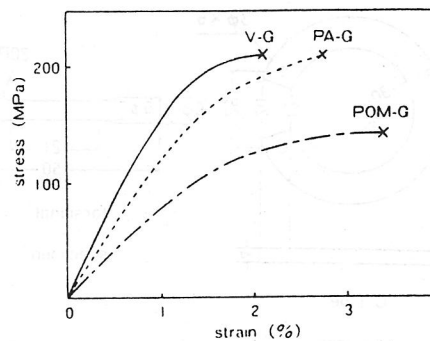


図3 引張強度特性

インストロンタイプ TENSIRON
UTM 10 ストレンゲージ使用, クロス
ヘッドスピード: 5 mm/min

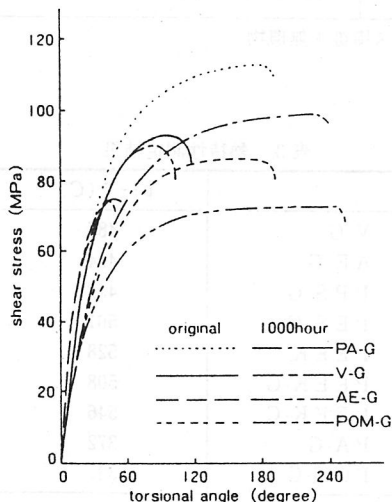


図4 促進劣化特性(ねじれ特性)

ねじり速度4.8°/s, サンシャインウェ
ザーメーター (Suga WEL-SUN-PC)

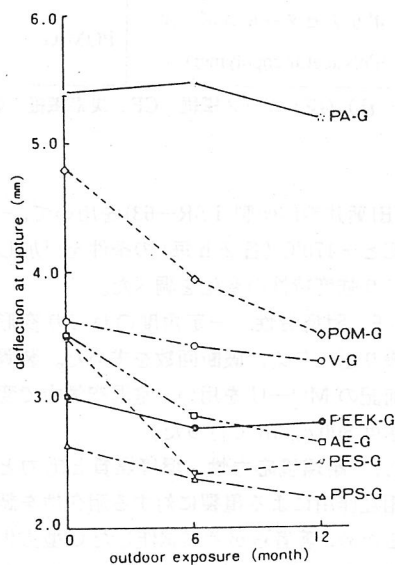


図5-1 屋外暴露による劣化特性

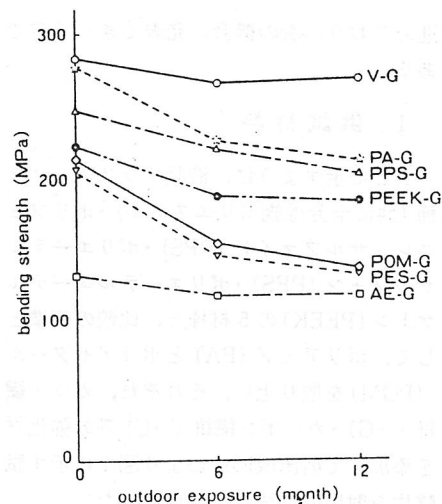


図5-2

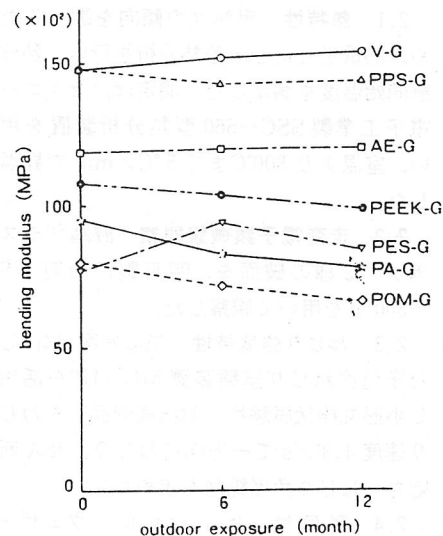


図5-3

(図5)ではPOM-G, PES-Gの脆化が目立ち、V-GやPA-Gはほぼ安定している。

3.4 耐冷熱サイクル性 200サイクルまでの結果を図6に示す。PES, PES-C, PEEK-Gが変化しているほかはいずれもねじり挙動に変化が少なく、温度伸縮の繰返しによる樹脂-繊維間のはく離は目立たない。

3.5 耐疲労性 図7に示すように、一定角度の繰返しねじりに対しては可とう性にすぐれているPA-Gが有利となり、Vについても繊維強化品は不利な結果である。またねじりによる応力緩和を図8に示す。

3.6 耐環境応力性 表4に示すように、室温空气中の応力緩和はAE-Gが著しく、別途測ったねじりの応力緩和の傾向と一致している。標準環境剤による環境応力き裂にたいしては、繊維強化の7種とも安定している。なおクリープ特性をねじりで調べた結果、V-GはPA-Gと比べて概してクリープを生じやすい。

4. 結 言

以上の結果から、SEPの諸物性の傾向があきらかとなり、SEPは耐熱性には優れるが、ねじりによるせん断特性や耐久性には必ずしも卓越しているとは限らないことが

判明した。また、液晶プラスチックは図6に示したように繊維の配向が強すぎると、ねじりや曲げに対して不利となることも明らかとなった。

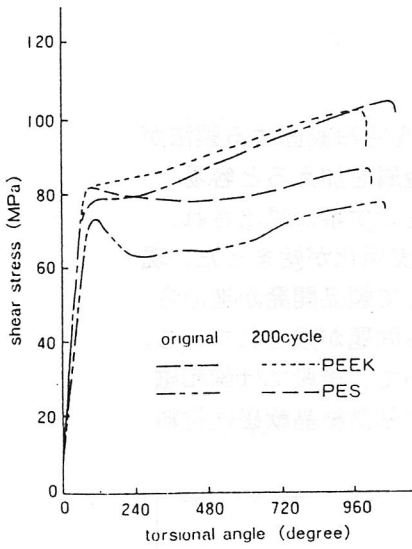


図 6-1 耐冷熱サイクル特性

Tabai-TSR Cyclic thermal shock Tester使用 $-40^{\circ}\text{C} \sim +170^{\circ}\text{C}$ 200サイクルまで

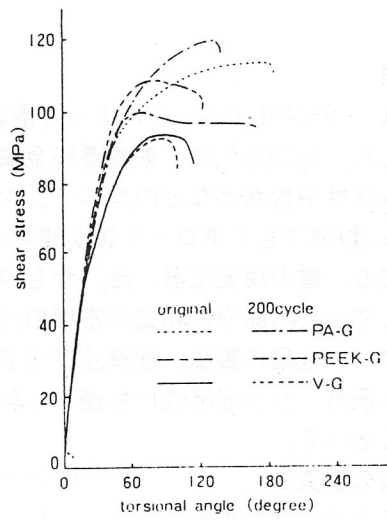


図 6-2

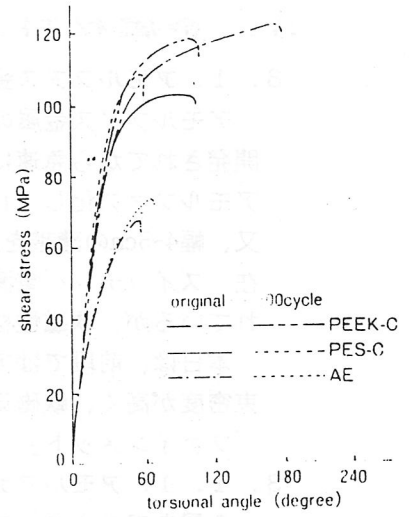


図 6-3

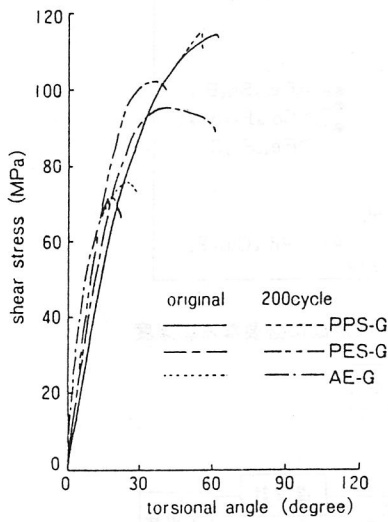


図 6-4

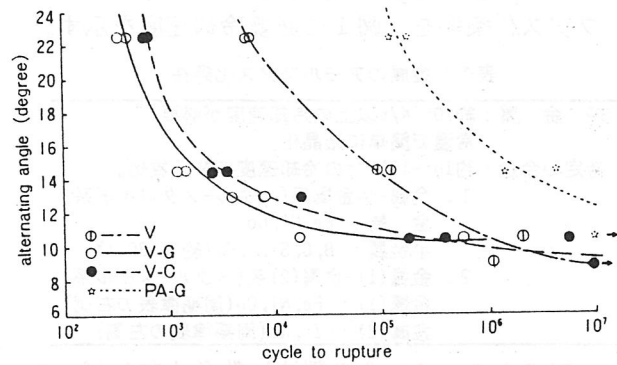


図 7 くり返しねじり特性

ねじり速度：800サイクル/min. Multi Purpose torsional tester MO-UTM使用

表 4 耐環境応力性 (Solvent-Stress-Cracking Indexes)

symbol	S.S.C. index (%)	
	ambient	acetone*
V-G	92	93
AE-G	84	84
PPS-G	98	98
PES-G	97	95
PEEK-G	99	98
PA-G	92	95
POM-G	90	91

* 70%アセトン水溶液

C-type Apparatus for measuring various properties of plastics²⁾使用

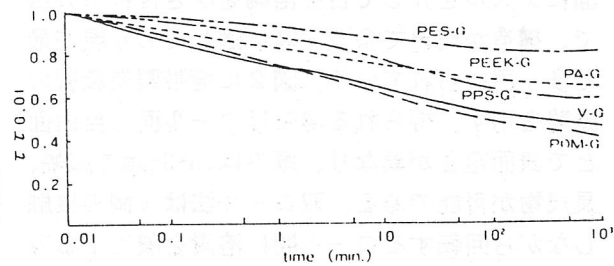


図 8 ねじりによる応力緩和

本報のうち主な部分は、文献³⁾に発表されたものである。なお、試料を提供いただいた住友化学工業(株)、ポリプラスチック(株)、東ソーサスティール(株)の各社に感謝いたします。

- 2) Fujio Ohishi; J. Appl. Polym. Sci. 15, 381, (1971)
- 3) 大石不二夫, 吉川高雄他: 高分子論文集 45, 363 (1988)

参考文献

- 1) 大石不二夫, 松下宏: 日ゴム協誌 44, 937 (1971)

3. 金属材料

3. 1. アモルファス金属材料

アモルファス金属の研究は、1960年にDewezらによって溶融合金を急冷凝固する製法が開発されてから急速に進展した。1970年代に、鉄族遷移金属に半金属を加えると容易にアモルファス化し、しかも軟磁性や耐食性などのユニークな特性を示す事が見出され、又、幅4-5cmの薄帯を連続的に製造できる単ロール法が開発され、実用化が始まった。現在、スイッチング電源用巻磁心、電力用変圧器、センサを中心として製品開発が進められているが、軟磁性材料としては価格面や飽和磁束密度の点でなお問題が残されている。

本日は、前段ではアモルファス金属の製法、性質及び用途について、後段では飽和磁束密度が高く、軟磁気特性に優れ、かつ経済性にも優れた新しいFe基微結晶軟磁性材料「ファインメット」について述べる。

3. 1. 1. アモルファス金属の製造法

金属をアモルファス化するためには気相或いは液相から急速に凝固し、結晶核の生成及び成長を阻止する必要がある。表1に金属のアモルファス化条件を、図1に必要冷却速度を示す。

表1 金属のアモルファス化条件

純金属	約 10^3 K/s以上の冷却速度が必要。 常温で簡単に結晶化。
特定の合金	約 10^3 ~ 10^6 K/sの冷却速度で非晶質化。
1. 金属-半金属系(メタル-メタロイド系)	金属: Fe, Ni, Co 半金属: B, C, Si, P, Ge(約15-30at%)
2. 金属(1)-金属(2)系(メタル-メタル系)	金属(1): Fe, Ni, Co(周期律表の右側) 金属(2): Zr, Nb(周期律表の左側)

アモルファス合金の製法は数多く有るが、ここでは薄帯の製法について述べる。

単ロール法は高速で回転する冷却ロールの表面にノズルを介して合金溶湯を吹き付ける方法で、構造が簡単で多量生産に適しており現在最も多く用いられている。図2に薄帯製造装置の概略を示す。得られる薄帯はロール面と自由面とで表面粗さが異なり、厚みは15~35 μ mで広幅、長尺物が可能である。双ロール法は2個の接触しながら回転するロール間に溶湯を噴出する方式であり、単ロール法よりも厚手のものが得られ易く、面粗度及び板厚精度も良好であるが、広幅、長尺のものが得られにくく装置の構造も複雑で多量生産には不向きである。

3. 1. 2. アモルファス金属の性質

3. 1. 2. 1. 一般的特徴

アモルファス金属の原子配列はランダム構造

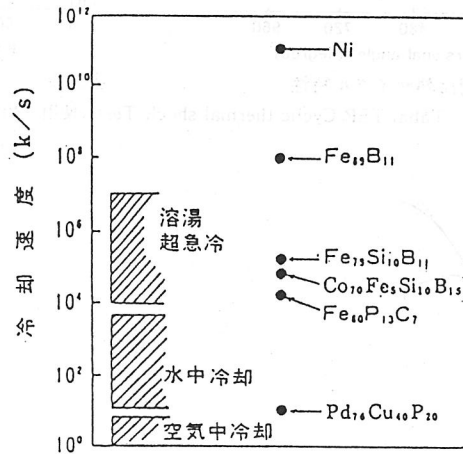


図1 金属のアモルファス形成に必要な冷却速度

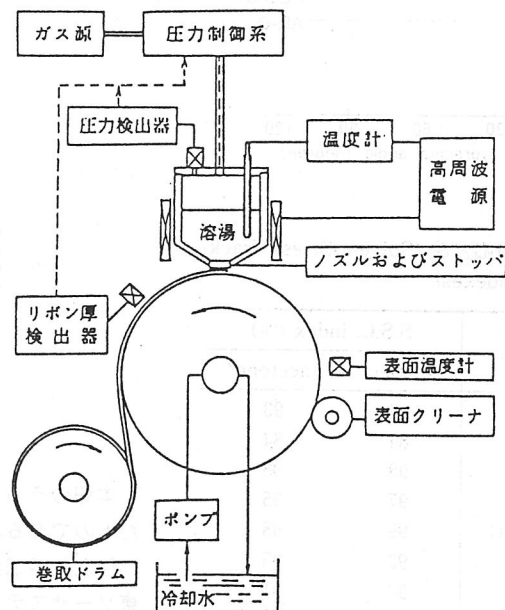


図2 広幅、長尺アモルファスリボン製造装置概要

表2 アモルファス金属の特性

一般的性質（構造的特殊性）	
1. 低弾性・高強靱性	4. 耐熱放射線損傷
2. 高電気抵抗	5. 低音波減衰率
3. 化学的活性	
特殊的性質（構造、組成的特殊性）	
1. 高耐食性	(不動態化)
2. 軟磁性	(1) 低保持力・高透磁率 (2) 高周波特性 (3) 高磁歪
3. 超伝導性	(1) 低臨界電流 ($10^5 \sim 10^6 \text{ A/m}^2$) (2) 遷移温度幅小 (0.01K) (3) 磁束流抵抗出現 (4) 放射線効果、磁歪効果小
4. 低温度係数	(1) 電気抵抗率(フォノン散乱効果) (2) 弾性率(エリンバ効果・ ΔE 効果) (3) 熱膨張率(インバ効果・自発体積磁歪)
5. 表面活性	(1) 触媒能 (2) ガス吸収・吸着能 (3) 化学的選択性

であり、結晶異方性、結晶粒界や欠陥のない等方、等質固体である。また、急冷効果により組成のゆらぎも少なく、特殊な元素の広範な組合せが可能である。アモルファス金属はこれらの構造的・組成的な特殊性により結晶質金属と異なる特徴を多く持っている。表2にアモルファス金属の特性を示す。

3. 1. 2. 2. 磁氣的性質

結晶の対称性に由来する結晶磁気異方性がなく、結晶欠陥もないため磁壁移動が容易で高透磁率が得られ易い。磁歪が零に近い組成を選ぶことにより高透磁率、低損失が実現できる。又、電気抵抗が大きく、かつ板厚が薄いために渦電流損失が小さく、高い周波数においても優れた磁気特性を示す。更に、相変態がないため、磁氣的性質が組成とともに連続的に変化する特徴がある。

一方、結晶化温度よりかなり低い温度においても徐々に磁気特性が変化していく傾向がある。熱処理を工夫することにより経時変化を無視し得る程度に小さく出来るが、厳しい温度環境下で使用する場合は安定性を十分吟味し設計することが重要である。

図3に(Fe, Co, Ni)-Si-Bアモルファス磁性合金の組成と飽和磁束密度 B_s 、零磁歪線などとの関係を示す。磁束密度はFeの多い組成 (Fe基アモルファス) で大きく、また磁歪はCo或いはNiの多い組成 (Co基アモルファス) で小さく出来る。

(1) 高飽和磁束密度材料 (Fe基アモルファス)

基本成分はFe, Si, Bであるが、耐食性向上、コア損失の低減を目的とし、Cr, Ni, Nbなどを添加したものがある。表3に方向性けい素鋼板と比較した磁気特性を示す。

(2) 高透磁率材料 (Co基アモルファス)

Co基高透磁率アモルファスはCo, Fe, Si, Bを主成分とし、これにMn, Nb, Mo, Crなどの元素を添加して得られる。表3に代表的な高透磁率合金の磁気特性を示す。高透磁率を得るためには、磁歪定数がほぼ完全に零となるように組成を厳密にコントロールし、薄帯の製造時及び熱処理時に発生しやすい誘導磁気異方性を極力小さくする必要がある。

(3) 低損失、高角型材料 (Co基アモルファス)

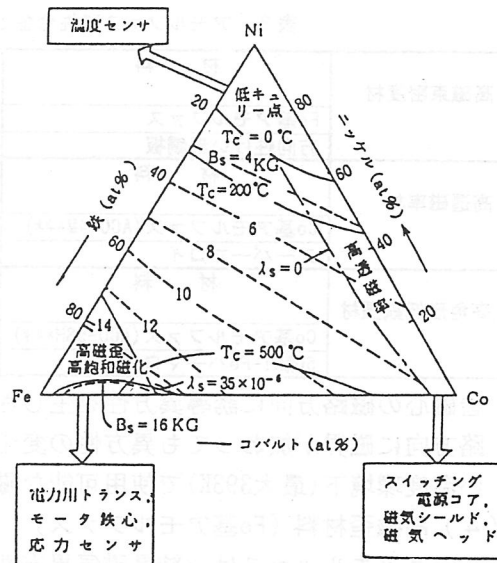


図3 (Fe, Co, Ni)-Si-B系アモルファス磁性合金の組成と応用分野

表3 アモルファス磁性合金と従来合金との比較

高磁束密度材	材 料	Bs (T)	Hc (A/m)	鉄損* (W/kg)	角形比 (Br/Bm)	* 50Hz, 1.4T ** 100kHz, 0.2T
	Fe基アモルファス		1.56	1.6	0.2	
	方向性けい素鋼板	2.00	8.0	0.7	0.7	
高透磁率材	材 料	Bs (T)	Hc (A/m)	磁歪 ($\times 10^{-6}$)	透磁率 (3kHz)	*** 日立金属製
	Co基アモルファス(AC0-4M***)	0.55	0.24	-0	15×10^4	
	スーパーマロイ	0.77	0.80	-0	7×10^4	
高角形低鉄損材	材 料	Bs (T)	Hc (A/m)	鉄損** (W/m ³)	角形比 (Br/Bm)	
	Co基アモルファス(AC0-5SH***)	0.60	0.55	450	0.85	
	50%Ni-Feパーマロイ	1.50	8.0	3,500	0.97	

巻磁心の磁路方向に誘導異方性を生じさせる熱処理を行うことにより、高温環境下で磁路方向に磁界が加わっても異方性の変化を小さくすることができる。その結果、きびしい温度環境下(最大393K)で使用可能な磁心を得ることが出来る。

(4) 高磁歪材料 (Fe基アモルファス)

Fe基アモルファスは、結晶磁気異方性がないため透磁率が大きく、なおかつ磁歪が大きいため、弱磁界でも大きな磁歪を発生することが可能である。

3. 1. 2. 3. 機械的性質

アモルファス金属は力学的に等方体であり、転位の移動も困難で、高い強さと硬さを有し、しかも靱性が高い。一方、難加工性であるが、非歪硬化性のために歪取り焼きなまし処理なしに50~90%の冷間加工が可能である。しかし、これらの優れた機械的性質も雰囲気や温度によって失われる欠点があるので、使用温度は常温近傍に限られる。

3. 1. 3. アモルファス金属の用途

表4はアモルファス金属の主特性と関連する応用例を示したものである。

3. 1. 3. 1. 電源への応用

スイッチング電源が用いられている機器は、年々小型・軽量化が進められており、電

表4 アモルファス金属の特特別応用例

区 分	材 料 の 性 質	応 用 分 野	
	特 性	用 途	製 品
磁氣的性質	高磁束密度、低損失 高透磁率 高磁歪 低磁束密度 低磁歪 垂直磁気異方性	高磁束密度材料(Fe, Ni) 高透磁率材料(Co基) 高磁歪材料(Fe基) 低磁束密度材料(Ni基) メモリ材料	電力用トランスコア、磁気ヘッド、オーディオヘッド、カートリッジ、高周波トランス、スイッチング電源、磁気フィルタ、磁気シールド、磁気クラッチ、磁歪遅延線データタブレット、インダクタンス、各種センサ(感温・感圧・霜・ノック・方位)、バブルメモリ、光メモリ、光熱気記録、ハイトゲージ
機械的性質	高硬度 高靱性 高強度 高延性	高硬度材料 耐摩耗材料 高強靱材料	タービン材料、ろう付箔 タイヤ用スチール ばね材、替刃材
化学的性質	高耐食性(化学的安定性) 高ガス吸蔵性(高化学活性) 触媒作用	高耐食材料 水素貯蔵材料 触媒	高耐食材(Fe, Cr, P, C)、水素貯蔵材料 電極材料(燃料電池用・電気化学用など) 還元反応触媒、有機合成触媒
電氣的性質	高電気抵抗 低温度係数、低渦流損失 超電導性	高抵抗材料 超電導材料	センサ 超電導材(Mo, Nb-Ti)
耐放射線性	耐放射線損傷	原子炉用部材	
熱的性質	恒熱膨張性 恒弾性	インバ・エリンパ材	

源に対しても小型・軽量・高効率・低雑音化の要求が強い。スイッチング電源を小型化するために最も有効な方法はスイッチング周波数を高周波化することであり、従来50kHz以下であったものが現在では70~200kHzのもの実用化している。アモルファス磁性材料は、高周波においても磁心損失が小さいという特徴を有しており、スイッチング電源用磁性部品として広く利用され始めている。以下その代表例について述べる。

(1) 可飽和磁心

スイッチング電源の出力電圧を一定に制御する方式の一つである磁気制御型（マグアンプ方式）は、スイッチング素子に可飽和磁心を用いるため丈夫であり、制御方式も簡単である。アモルファスは、約400kHzまで使用可能である、小電流で動作可能である、ノイズの発生に対しても有利である等の理由により本方式が急速に普及し始めている。アモルファスはエネルギー的には準安定物質であるので、比較的高い温度で使用される場合には特に経時安定性に留意する必要があるが、組成及び熱処理方法を工夫することにより十分安定な可飽和磁心を得ることが可能である。

(2) その他のスイッチング電源用磁心

Fe基アモルファスを平滑チョークコイル用磁心に用いた場合、従来材のMoパーマロイダストコアと比べて磁心サイズを約1/2にできる。又、Co基アモルファスをコモンモードチョーク用磁心に用いた場合も、磁心の小型化が可能である。

3. 1. 3. 2. 家電用磁性部品

家電用としては、オーディオ用にカートリッジ、MCカートリッジ用昇圧トランス或いは磁気ヘッドなどが商品化され、VTR或いはコンピュータ用磁気ヘッドも研究中である。又、照明用を初め各種の高周波トランスの開発が各方面で進められている。

3. 1. 4. 新軟磁性材料「ファインメット」の磁気特性とその応用

軟磁性材料に望まれる特性は、比透磁率 μ が大きく、磁心損失が小さくかつ飽和磁束密度Bsが大きい事であるが、表5に示すように従来材料には一長一短が有り、アモルファスと云えども十分ではない。

報告者等は、Bsを高く保つ意味からFe-Si-B系合金を基本組成とし、これにFeに固溶し難いCuと、結晶化温度を上昇させる効果の有るNb, Mo, W等の元素を複合添加し、超急冷法により一旦アモルファス化した後、結晶化温度以上で熱処理することにより、ほぼ全面的に結晶であるにも関わらず著しく優れた軟磁気特性と高いBsを併せ持つ新材料「ファインメット」を創製した。

3. 1. 4. 1. 添加元素の検討

図4にファインメットの一例である $Fe_{7.45-x}Cu_xNb_3Si_{1.35}B_9$ の磁気特性を示す。Cu添加

表5 代表的軟磁性材料の特性比較

軟磁性材料	アモルファス		ケイ素鋼	パーマロイ	フェライト	
	Fe基	Co基				
飽和磁束密度(T)	1.41	0.55	2.0	0.80	0.51	*周波数
比透磁率 *	6,000	70,000	2,000	40,000	2,500	1kHz
磁心損失(kW/m ³) **	500	300	非常に大	900	800	**Bm=0.2T
磁歪定数(x10 ⁻⁶)	+20	-0	+6	-0	-0	f=100k
用途	柱上トランス スイッチング 電源コア	スイッチング 電源コア 各種センサ 磁気ヘッド	柱上トランス 電源トランス 用鉄心 モータ用鉄心	磁気ヘッド 磁気シールド 各種センサ	スイッチング 電源コア 磁気ヘッド 家電用磁気コア	Hz

量を増すにつれて透磁率は著しく大きく、磁心損失及び保磁率は小さくなるが、Cu添加量が約1%でほぼ飽和する。

一方、飽和磁束密度はわずかに低下する。

本合金の軟磁気特性が最高になる熱処理温度は、結晶化温度（約500℃）より高い約550℃であった。透過電子顕微鏡の観察結果、Cu無添加品は数10~100nmの不均一な結晶粒から成るのに対し、Cu1%添加品は~10nmの均一で微細な結晶粒から成ることが判った。また、X線回折の結果、Cu1%添加品はほぼ α -Fe単相（ α -FeにSi, Bが固溶）であるのに対し、Cu無添加品はFe-B系化合物のピークが多数見られた。以上の結果より、ファインメットが優れた軟磁気特性を持つのは、極めて微細で均一な結晶組織の α -Fe相が存在することに起因すると考えられる。

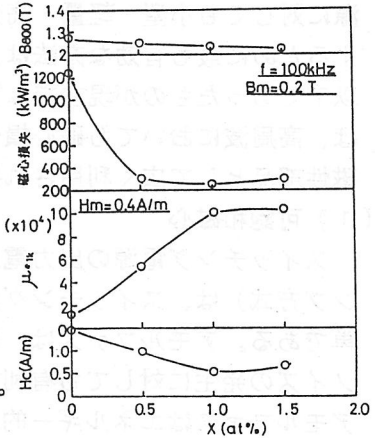


図4 $Fe_{7.25-x}Cu_xNb_3Si_{1.5}B_2$ 合金の磁気特性

3. 1. 4. 2. 磁気特性

(1) 直流磁気特性

図5にファインメットの直流磁化曲線を示す。(a)のFT-1Hはトロイダル磁心の磁路方向に磁界を印加し熱処理した場合で、角形比が90%以上の高角形の磁化曲線になる。(b)のFT-1Mは無磁場中で熱処理した場合で、角形比が50%程度の中角形の磁化曲線になる。(c)のFT-1Lは磁路と直角に磁界を印加し熱処理した場合で、角形比が10%以下の低角形の磁化曲線になる。この様に、熱処理により3種類の磁化曲線が得られることからファインメットは広い用途に利用し易いことが判る。

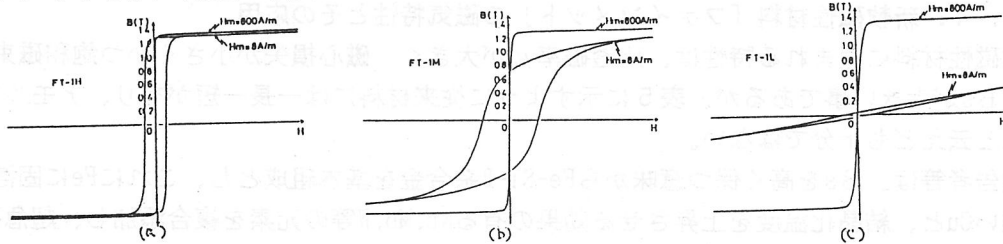


図5 「ファインメット」の直流磁化曲線

(2) 比透磁率

図6にファインメットの比透磁率の周波数依存性を示す。FT-1Hの比透磁率は低い。FT-1Mは低周波で特に高い。FT-1Lは100kHz以上ではFT-1M以上の値を示す。

FT-1Mの比透磁率の周波数依存性を、従来の材料と比較すると、全領域で、Mn-ZnフェライトやFe基アモルファスと比べて著しく大きく、Co基アモルファスと同程度の値である。このことから、コモンモードチョークや各種センサ部材、カレントトランス等への応用が期待できる。

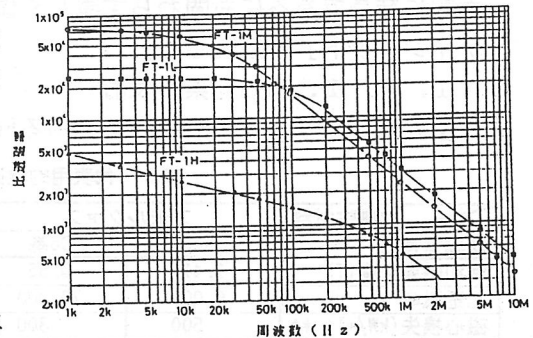


図6 「ファインメット」の比透磁率の周波数依存性

(3) 磁心損失

図7にFT-1Mの磁心損失の周波数依存性を示す。80%NiパーマロイやMn-Znフェライト、Fe基アモルファスよりはるかに低く、Co基アモルファスに匹敵し値である。このことから、高周波トランスや加飽和リアクトル、平滑チョーク等への応用が期待できる。

(4) 磁歪

結晶化前の飽和磁歪定数 λ_s が $+20 \times 10^{-6}$ であるのに対し、結晶化したファインメットはFe-Si-Bを基本成分とするにも関わらず、 λ_s は $+2.3 \times 10^{-6}$ 程度の小さな値となる。このため、機械加工や含浸、コーティング等による特性劣化がFe基アモルファスに比べて小さいという利点もある。

(5) その他の特性

角形比、磁心損失及び保磁力の温度変化は殆ど無い。又、キュリー温度が約570°Cと高いため B_{s0} は120°Cで約5%低下するだけである。又、アモルファスが準安定相であるのに対し、ファインメットは結晶質であり安定相であるため経時変化も小さい。

3. 1. 4. 3. コモンモードフィルタへの応用例

FT-1M及び1Lを用い、外径20mmφ、内径10mmφ、高さ6.5mmの磁心を作製し、プラスチックケースに納め、12ターンの巻線を施しコモンモードチョークとしての特性評価を行った。Mn-Znフェライトと比較して、①コモンモード減衰特性が広い周波数領域で優れている。②パルス減衰特性の測定結果、FT-1Lの立上り電圧は約3倍であった。③雑音端子電圧の測定結果、ノイズレベルも大きく低減できる事が判った。

以上の様に、ファインメットをコモンモードチョークとして用いれば、強いノイズに対して飽和しづらく、かつノイズ減衰能の大きなチョークコイルを得ることができる。

3. 1. 4. 4. まとめ—従来材料との特性比較—

以上の結果をまとめ、表6にファインメットの磁気特性をアモルファス金属と対比して示す。ファインメットの軟磁気特性はCo基アモルファスに匹敵する。Fe基アモルファスと比較すると、 B_s の値は近く、磁歪は1桁以上小さく更にキュリー温度が高いため温度上昇に伴う磁束密度の低下も小さい事が判る。又、Fe基合金であるのでコスト面でもFe基アモルファスと同様有利である。従って、ファインメットは軟磁性部材として多くの応用が期待でき、今後の研究開発により幅広く利用されることを望みたい。

表6 「ファインメット」と従来材料との特性比較

合金	B_s (T)	B_r/B_s (%)	H_c (A/m)	比透磁率 (1kHz)	磁心損失 *(kW/m ³)	λ_s ($\times 10^{-6}$)	キュリー温度 (K)
ファインメット	合金A	1.24	54	0.53	100,000	280	843
	合金B	1.18	58	1.1	75,000	-0	833
	FT-1H	1.35	90	0.8	5,000	950	843
	FT-1M	1.35	60	1.3	70,000	350	
	FT-1L	1.35	7	1.6	22,000	310	
アモルファス	Fe基	1.41	16	6.9	6,000	+20	631
	Co基	0.53	50	0.32	70,000	-0	453

[文献]

- 1) Y. Yoshizawa, et al : J. Appl. Phys., 64[10], 6044 ('88)
- 2) 山内清隆ほか : 日本応用磁気学会誌, 14[5], 684 ('90)

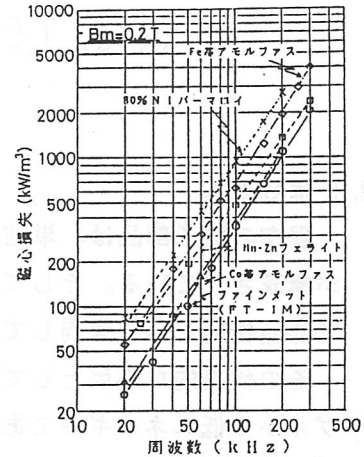


図7 「ファインメット」と従来材の磁心損失の比較

3. 2. アモルファスシリコン材料とその最近の応用

3. 2. 1. はじめに

現在の電子部品は、単結晶とりわけSiを中心とした電子部品によりその電子回路が構成されている。そして、いよいよ新しい素材としてアモルファス材料が新たに電子部品材料として登場してきた。

その代表的な応用としてのアモルファスシリコン太陽電池は、製造プロセスがシンプルかつ低エネルギーであるなどの優れた特徴により、その開発が急速に進み、1988年には我国の全太陽電池生産量の75%を占めている。

以下では、アモルファスシリコンという新素材の最近の動向とその応用について紹介する。

3. 2. 2. アモルファスシリコンの特徴

………アモルファスシリコンとは………

アモルファス (Amorphous) とは「はっきりした形を持たない」という意味で、「非晶質」「無定形」と訳され、一般には結晶と対比して使われている。図1にアモルファスと結晶の違いを概念的に示す。結晶では、構成元素が規則正しく配列しているが、アモルファスでは、原子の配位数等の短距離秩序は有するものの長距離秩序は存在しない。アモルファス物質には、表1に示すように①絶縁体、②半導体、③金属などがありそれぞれ最近注目される特徴が報告されている¹⁾。

アモルファス半導体として1950年代～1970年まではAs、Te、S、Se等を中心にしたいわゆるカルコゲナイド系が中心に研究されていた¹⁾。このカルコゲナイド半導体は多くの局在順位を持ち、価電子制御が困難なため、p-n接合が作れない。これは4配位のテトラヘドラル系、たとえばスパッタリング法で形成されたアモルファスSiでも図2(b)に示すように同じであった。

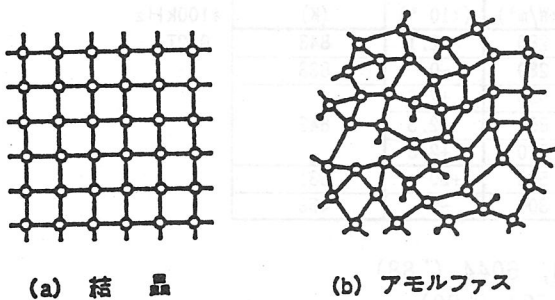


図1 結晶状態とアモルファス状態

表1. アモルファス物質の機能による分類

種 類	顕著な効果	応 用
絶縁体 ガラス 誘電体	誘電性	各種ガラス製品
半導体 カルコゲナイド系 テトラヘドラル系 酸化物	スイッチ効果 メモリ効果 光伝導 p-nジャンクション フォトクロミズム	スイッチ素子 メモリ素子 ピジコン、電子写真 太陽電池 FET フォトクロミックガラス
金属 磁性体 超伝導体	高透磁率 バブル磁区 高強度・耐摩耗性 耐蝕性 超伝導性	磁気ヘッド、磁芯材料 磁気バブルメモリ 電力伝送

すなわち、図2(c)で示されるように局在順位の少ない膜となり、このことから、 $a-Si$ においても価電子制御が可能であることがわかった。図3にSpearrらによる $a-Si:H$ 膜の価電子制御のデータを示す。このように、 n 型不純物ガスとしてフォスフィン(PH_3)、 p 型不純物としてジボラン(B_2H_6)を添加することにより価電子制御ができることが示された。それ以降、アモルファス半導体は注目をあび、現在では多くの機関で研究されている。

3.2.2.2. $a-Si$ の形成法

$a-Si$ の形成法はシラン(SiH_4)系ガスを熱、光、電界などで分解するCVD(Chemical Vapor Deposition)法と、固体 Si を蒸着やスパッタにより形成するPVD(Physical Vapor Deposition)法に大別される。現在最もよく用いられているのは前者の方法であり、優れた光学的、電気的性質を有する $a-Si$ 膜が形成されている。さらに膜質を改善するため、最近ではプラズマダメージの懸念のない紫外光を用いて原料ガスを分解する光CVD法も開発されている。

3.2.2.3. $a-Si$ の物性

単結晶 Si ($c-Si$)と $a-Si:H$ の物性定数の違いを示すと、 $a-Si:H$ は $c-Si$ に比べキャリアの移動度や寿命は小さいが光吸収係数が約1桁大きく、光学バンドギャップが約1.7eVと太陽光スペクトルに近いので太陽電池などの光電変換材料に適していることがわかる。

$a-Si$ は長距離秩序を持たないため、その組成を任意に変えることができ、様々な $a-Si$ アロイを作製することが可能である。その研究は太陽電池分野で最も盛んであり、ワイドバンドギャップ材料として、 $a-SiC$ 、 $a-SiN$ 、 $a-SiO$ などが、また、ナローバンドギャップ材料としては、 $a-SiGe$ 、 $a-SiSn$ などの研究が進められている。また、最近では、構造自由度の大きい格子不整合の問題が少ないアモルファス超格子材料への応用が注目されている。

3.2.3. アモルファス太陽電池の開発

3.2.3.1. 変換効率の向上

太陽電池の技術開発は代替エネルギーとしての電力用太陽電池として行なわれており、その大きなテーマとして低コスト化と高効率化が挙げられる。

$a-Si$ 太陽電池は一般に図4(a)に示すように、ガラス基板上に透明電極(TCO)、 p 形、 i 形、 n 形アモルファス半導体層、金属電極の順に積層した構造で、ガラス側から入射した光は、TCO、 p 層を透過し、 i 層中で吸収され、そのエネルギーによって i 層内で生成されたキャリア(電子、ホール)によって電力が生じる。

p 層には B を n 層には P をドーピングするため、従来の一つの反応室で $p-i-n$ 各層を形成する方法では、残留不純物の相互混入のため膜質が悪く、高い変換効果が得られなかった。また、再現性、生産性にも問題があり、連続分離形成プラズマ反応方式が開発された。この方式により $p-i-n$ 各層をそれぞれ専用の反応室で形成するため

残留不純物が減少し、高効率な太陽電池を再現性よく形成することが可能となった。また、連続分離形成方式は量産性に富むという特徴を持っているため、現在では a-Si 太陽電池の量産機はほとんどすべて基本的にはこの分離形成方式を採用している。

さらに、a-Si 太陽電池の高効率化を実現するには、出来るだけ多くの入射光を i 層に吸収させ、より多くのキャリアを発生させること、また発生したキャリアが途中で消滅することなく有効に発電に寄与することが重要である。

現在のところ、a-SiC、a-SiGe の高品質化、各段を接続する n-p 逆接合での電圧低下や光吸収による損失などの問題は残っているものの、これらが解決されれば 22~24% の効果が理論的に見積もられている。

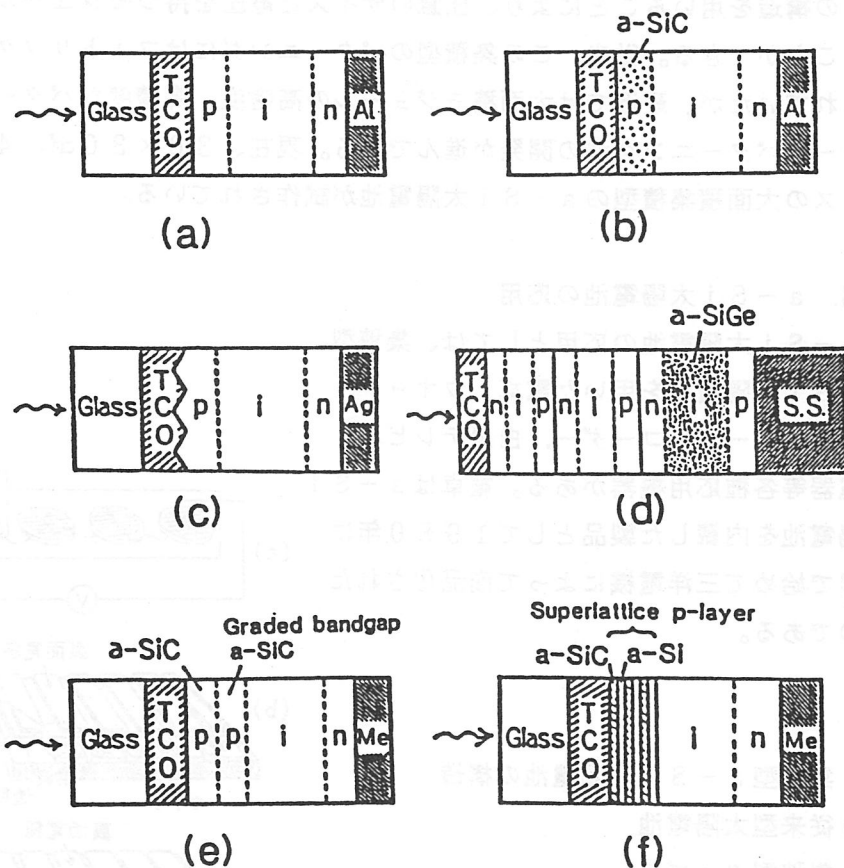


図4 各種太陽電池の構造

3.2.3.2. 高信頼性化

a-Si 太陽電池のもう一つの課題にステブラー・ロンスキー効果と呼ばれる光劣化現象があり、a-Si 太陽電池に光を照射すると、初期段階において交換効率の 10% 程度低下が見られ、その後、飽和傾向になる。この光劣化については、a-Si 中の Si 原子の未結合手に起因する欠陥が光照射によって増加するためと考えられている。

また、光劣化の少ない構造として、以前よりタンデム太陽電池が知られているが、最近では、 p/n 逆接合部や裏面電極との界面にブロッキング層を挿入したり n 層に SiN_x 膜を用いて不純物の拡散を抑え、さらに安定性を向上させた構造が報告されている。今後の対策によってさらに信頼性の向上が計られるものと思われる。

3.2.3.3. 大面積化

太陽電池を応用していく際に、その応用に適した電圧を自由にとり出す必要がある。

単結晶太陽電池では高い電圧を得るために図5 (a) に示すように、リード線で直列接続していた。 $a-Si$ の製法がガス反応であるという特長に注目し、図5 (b), (c) に示すように、一枚の基板上に多数の太陽電池をパターン上で多段接続し高い電圧を取り出せるように工夫した集積型 $a-Si$ 太陽電池が開発された。

この構造を用いることにより、任意のサイズと電圧を持つモジュールを一挙に形成することができる。従来、この集積型のパターニングにはフォトリソグラフィ法が用いられていたが、最近では大面積モジュールの高密度、高精度なパターニングに有効なレーザーパターニング法の開発が進んでいる。現在、 $30 \times 30 \text{ cm}^2$ 、 $40 \times 120 \text{ cm}^2$ クラスの大面積集積型の $a-Si$ 太陽電池が試作されている。

3.2.3.4. $a-Si$ 太陽電池の応用

$a-Si$ 太陽電池の応用としては、集積型 $a-Si$ 太陽電池を用いた電卓、ウォッチ、ラジオ、テープレコーダー、白黒テレビ、充電器等各種応用機器がある。電卓は $a-Si$ 太陽電池を内蔵した製品として1980年に世界で始めて三洋電機によって商品化されたものである。

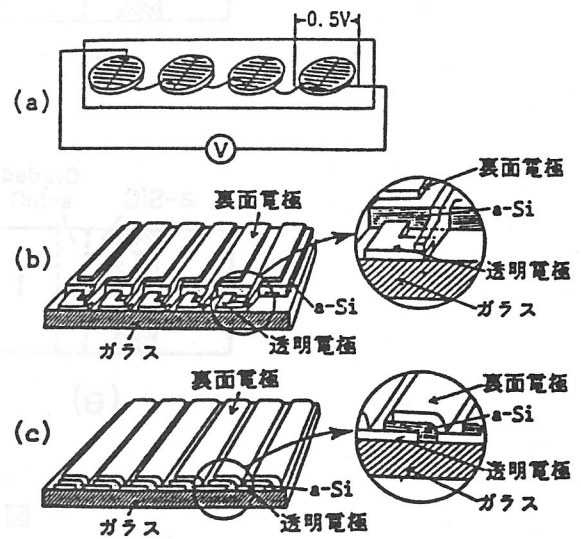


図5 集積型 $a-Si$ 太陽電池の構造

- (a) 従来型太陽電池
- (b) 集積型タイプ I
- (c) 集積型タイプ II

〈独立電源用 $a-Si$ 太陽電池〉

1W以下の出力を用いるエレクトロニクス製品への応用に続いて最近 1W~数10Wの出力を用いる独立電源用への応用が進んでいる。 $a-Si$ 太陽電池を電源としたカラーTVシステムが開発され、また、新しい応用範囲としては、自動車への応用に注目したバッテリーの補充電源や、最近ではサンルーフに太陽電池を一体化したものが開発されている。その他、細かな穴をパターニングすることで、ある程度の

光を透過しながら発電もできる a-Si 太陽電池（シースルーアモルトン）、
ウィンドベンチレータや郵便ポストの夜間表示用のソーラガイドポストなど a-Si
の特徴を生かした応用も進んでいる。

〈電力用太陽光発電システムへの応用〉

最終目標である電力用システムへの実用化実験も急ピッチの進展を見せており、
1981年に最初の a-Si 実用化光発電システムが建設された後1983年に
NEDO (New Energy Development Organization :新エネルギー開発機構) 計画に
基づき(財)電力中央研究所において、200V 運転試験が開始され、1984年に
は四国電力 西条太陽光発電所において、500V 系統連系試験が開始されている。
いずれも順調に発電しており、a-Si 太陽電池が系統連系運転に対し十分な能力を
持っていることを示している。また、1986年には米国アラバマ電力で65kWの
プラントが運転を開始しており、今後の a-Si 太陽電池に掛ける期待は大きい。

3.2.4. アモルファス光センサの開発

a-Si は、原料ガスを分解することで膜が得られるため大面積化が容易である、
単結晶 Si に比べ光吸収係数が大きく薄膜化できるなど、結晶系では見られない優れ
た特徴を有する。このため、エネルギー分野以外での可視光領域のセンシング材料、
大面積光センサへの応用が進展している。

3.2.4.1. カラーセンサ

1982年に、世界で初めて a-Si を用いて実用化した光センサは、図6に
示すように、

- ①可視光全域に感度を持つ可視光センサ
- ②特定色の識別を行う単色カラーセンサ
- ③全ての色識別が可能な集積型カラーセンサ

の3タイプからなる。これらは、ガラス基板上に透明電極と裏面電極で pin 型
a-Si をサンドイッチした構造のホットダイオードであり、基板側からの光入射に対
しキャリアを発生する光起電力効果を応用している。

集積型カラーセンサは、3色の色フィルタと各色に対応した a-Si ホットダイオー
ドが、同一基板上に集積されており、入射光中の3原色成分の出力比を判定すること
により、中間色も含めた色識別を行うものである。VTRカメラにおける光源の色温
度を検出するオートホワイトバランス用センサに a-Si 集積型カラーセンサが採用
されている。

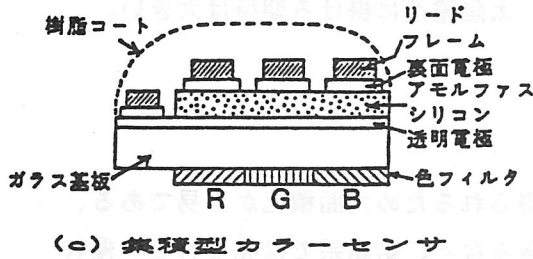
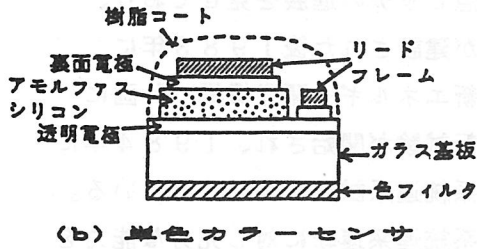
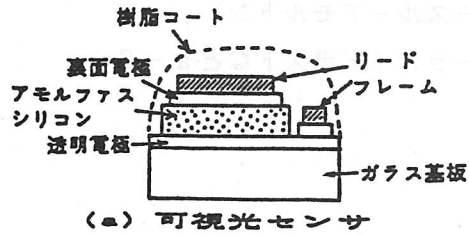
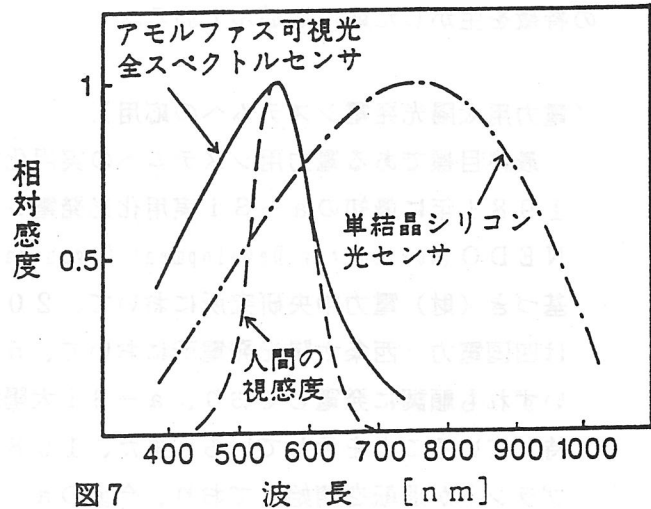


図6 アモルファス光センサの構造



カラーセンサの基本的特性である分光感度を図7に示す。同図には結晶Si光センサ並びに人間の視感度特性を合わせて示すが、a-Si光センサは、可視光領域に高い感度を有し、結晶Si光センサよりも青、緑の短波長領域にて高感度となり人間の視感度に近い感度スペクトルとなる。

3.2.4.2. 紫外線センサ

従来のp層では、短波長光が吸収されて活性層のi層に到達しないため、p層に移動度や光学特性の改善が期待できるアモルファス超格子構造膜を始めて光CVD法を用いて形成することで、短波長領域においても高い感度を有するa-Si紫外線センサが開発された。

本センサは、基板に紫外線吸収の少ない石英を用い、p層はa-SiC/a-Si超格子構造膜とすることで、従来のa-Si光センサに比べ感度が約3倍、単結晶Si紫外線センサに比べても4割程度大きいものが得られる。

3.2.4.3. イメージセンサ

a-Siの大面积化が容易という特徴を活かして、原稿幅サイズの1次元イメージセンサ(密着型ラインセンサ)が開発されている。これは従来の縮小光学系を用いるCCDやMOSなどのIC型センサに代わるもので、ファクシミリなどの画像入力装置の小型化や、装置設計、組立ての簡略化が可能となる。

TVカメラ等の2次元イメージセンサとして、従来の固体撮像素子を信号電荷読み

出し部として用い、光電変換部に a-Si を積層したものがある。開口率が大幅に向上し高感度なものが得られるため、高精細テレビに適合した 200 万画素 CCD の開発にも採用されている。

3.2.5. 感光体ドラムの開発

感光体ドラムは複写機や光プリンタの主要部品であり、一般的には円筒状の導電性基板上に光導電性を有する薄膜を形成したものである。この材料として Se 系、OPC (有機感光体)、ZnO 系、CdS 系、a-Si 系などがあり、この中で a-Si 感光体は高い光感度を有し、かつ耐久性に優れるという特徴がある。

a-Si 感光体の特徴としては、

- ①優れた光導電特性………光吸収率、光キャリアの生成効率、移動度が大きい。
- ②高い耐久性………高硬度であるため耐刷性に優れ、高い耐熱性を有し、化学的にも安定性が高い。
- ③環境安全性………Se 系、CdS 系のような毒性がなく、無公害である。

図 8 に各種感光体の分光感度特性を示す。a-Si 感光体は広い波長範囲にわたり優れた感度を有する¹⁾。

長寿命であることから、インテリジェント複写機やレーザー、LED プリンターに応用され、発売されている。特に高速複写機に適した感光体である。

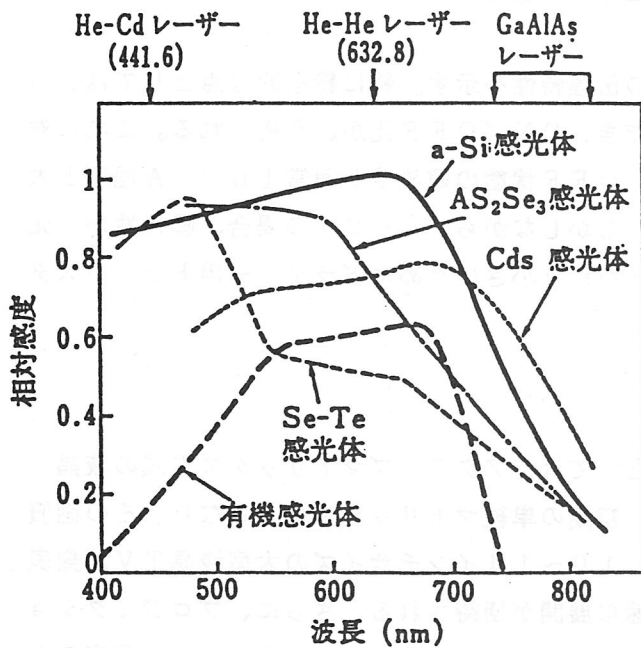


図 8 各種感光ドラムの分光感度

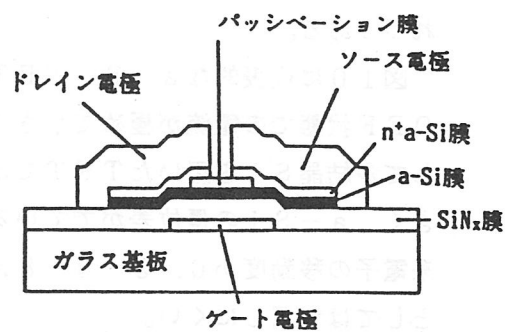
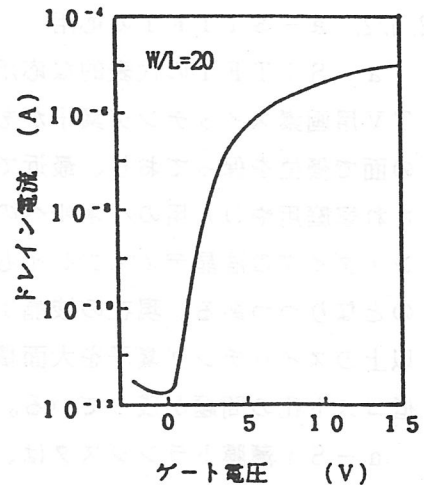


図 9 薄膜トランジスタの素子構造

図 10 a-Si TFT の電圧-電流特性



3.2.6. 薄膜トランジスタの開発

近年、 $a-Si$ 膜は、光関連分野以外でもその物性上の特徴及びプラズマCVD法という形成法の利点をいかして、これまでの $c-Si$ では、実現不可能であった分野への応用を開拓している。その代表が、液晶テレビの $a-Si$ TFT (Thin film transistor) スイッチング素子への応用である。

これは、 $a-Si$ のプラズマ反応による大面積化の容易さといったメリットをいかしたものであるが、同時に同反応法によってTFTの基本構成材料となるゲート絶縁膜やパッシベーション膜用の窒化シリコン膜や酸化シリコン膜等を反応ガスを切り換えるのみで形成できるという長所も利用している。

3.2.6.1. 薄膜トランジスタ

$a-Si$ TFTの典型的な素子構造を図9に示す。TFTの構造については、数種あるが、各薄膜の反応条件を考慮して逆スタガー型構造が広く使用されている。その技術的な理由としては、①ゲート絶縁膜と $a-Si$ とを連続して形成できるため、これら界面が清浄な状態を保つことができる②高い再現性が必要であり、かつスイッチングの立ち上がり特性を良好なものとするためのコンタクト用不純物ドーパ層導入が、工程上比較的容易にできる、などがあげられる。

$a-Si$ TFTは、通常 n チャネル動作によって使用される。このために、コンタクト部には、 n 型の $a-Si$ 膜を形成し、電子の走行を利用する構造が採用されている。

当初、TFTに関する研究は、素子特性の安定性にあつたが、その後の研究によって、ゲート材料の高品質化や多層構造による膜応力の制御などの方法によって解決されつつある。

図10に代表的な $a-Si$ TFTの伝達特性を示す。特に特徴的な点としては、OFF状態での電流が極めて小さくでき、ON/OFF比が、6桁とれる。これに対して多結晶 Si を用いたTFTでは、OFF状態の電流値が通常 10^{-11} A程度と大きく、 $a-Si$ の優位差がでている。しかしながら、 $a-Si$ の場合、膜特性から元来電子の移動度が $0.5 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と小さいためにドライバー用トランジスタとしては利用しにくい。

3.2.6.2. $a-Si$ TFTの応用

$a-Si$ TFTの代表的な応用品としては、アクティブマトリックス方式の液晶TV用画素スイッチング素子がある。初期の単純マトリックス型と異なり、その画質の面で優位を保っており、最近では、10~14インチサイズの大型液晶TVが発表され家庭用やOA用のパネルへの急速な展開が期待される。さらに、プロジェクション・タイプの液晶ディスプレイも開発され、家庭での夢のホームシアターが現実のものとなりつつある。現在の液晶TVにおける問題点は、1パネル当り、数10万画素以上のスイッチング素子を大面積に集積するために、パネルとしての歩留まりと、低コスト化の問題が残っている。

$a-Si$ 薄膜トランジスタは、その実用化からまだ3年を経過したところであり、

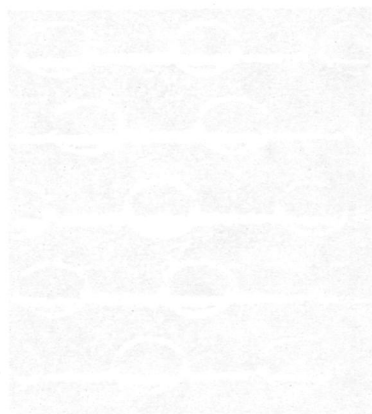
その応用分野も液晶TVだけに限られている。今後、様々な薄膜材料の応用とともに利用されるものと思われる。

3.2.7. おわりに

アモルファスシリコン太陽電池として世に出て、わずか10年程が経過したにすぎない。しかしながらその成長は、驚くほどである。これは、エネルギーの代替として多くの期待が寄せられたこともあるが、アモルファスシリコン自体が、その期待に十分応えるに足る材料であったことも事実である。アモルファスシリコンは、今後も太陽電池をはじめユニークなデバイス材料として利用され、さらに人間生活に豊かさをもたらしてくれるものと思われる。

〈参考文献〉

- 1) 桑野 幸徳：アモルファス，講談社（1985）
- 2) 桑野 幸徳：最近のアモルファスシリコンとその応用（1989）



4. 無機材料

4. 1 光ディスク用材料開発の現状

4. 1. 1 はじめに

現代の情報化社会にあって膨大な情報の処理、保存のために大容量かつ簡単なメモリが強く要求され、光ディスクはそれを満たすものとして注目を集めている。

光ディスクは直径1ミクロン程度に絞ったレーザ光を回転する円盤上に照射し信号を非接触かつ高密度に記録・再生できるもので、高信頼性・高速アクセスをも有している。また、ごみやほこりにも強い構造がとられている。光ディスクには予め記録されている情報の読みだしのみが可能な再生専用型 (Read Only Memory, ROM)、使用者が情報を自由に追加記録できる追記型 (Direct Read After Write, DRAW)、さらに記録を消去して新たに記録できる書き換え型 (Erasable DRAW, EDRAW)の3種類がある。再生専用型はビデオディスクやデジタルオーディオディスクとして、追記型は文書、静止画像、デジタルデータなどのファイルとしてそれぞれ用いられている。記録材料を必要とするのは追記型と書き換え型である。追記型の記録の方法は、レーザ光を照射して熱的に (a) 記録膜を蒸発させ孔を形成するもの^{1, 2)}、(b) 相変化を起こさせて反射率を変えるもの³⁾、および (c) 膜表面の形状を変化させるもの (バブル、孔等)^{4, 5)}がある。再生信号は何れも反射光の強度変化として検出される。記録膜の構造は単層構造の他に感度やS/N比の改善を図った2層、3層構造⁶⁾のものがある。これらのうち単層構造による孔形成記録膜が多く実用化されている。光ディスクは図1⁷⁾に示すように記録膜を保護するために2枚のディスクを貼り合わせた密閉構造が採用され、記録膜はその内側にコートされている。

書き換え型には記録原理の異なる相変化型と光磁気型とがある。相変化型は結晶-結晶間または結晶-非晶質間の可逆的な相変化を用いるものである。書き換え型は既存の磁気ディスクと比べた場合、オーバーライト (重ね書き) を可能にすることが普及の鍵と考えられている。オーバーライトとは前の記録を消去する操作なく、新しい情報を記録できることである。

以下に孔形成記録材料および相変化記録材料について述べる。

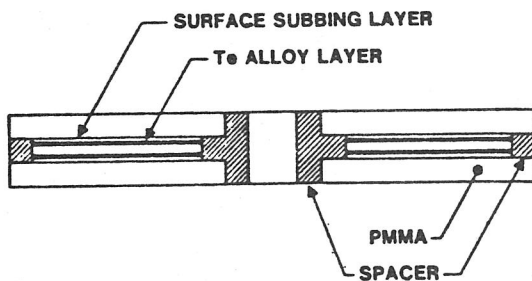


図1 フィリップ社のエアサンドイッチ構造⁷⁾

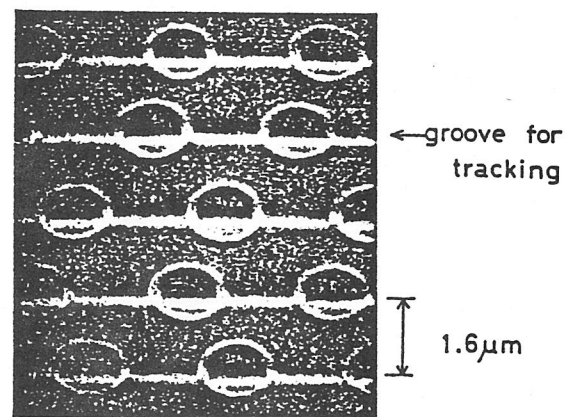


図2 記録膜に形成された孔¹⁾

4. 1. 2 孔形成記録材料

光ディスクには半導体レーザー光を案内するための溝が設けられている。図2¹⁾は案内溝に沿って情報が記録された孔形成の例を示す。この記録ビットの再生は孔部分とそれ以外の部分の反射率等光学的性質の差によって読み取られる。記録膜は少なくとも半導体レーザーで容易に孔形成ができ、長時間の保存に対してもその性質を失わずかつ光学的性質も変化しないことが必要である。すなわち、高感度かつ長寿命が必須の条件である。感度は記録膜の (a) 光吸収が大きく、(b) 融点や沸点が低く、(c) 熱伝導が小さいほど良いと考えられる。単一元素材料のうちTeは感度、S/N比共に高く初期特性の優れた記録材料である⁶⁾。しかし、空气中で短時間のうちに、酸化して記録特性が劣化する。したがって、Teは単独では使えないので寿命改善のため合金化¹⁾したり安定なマトリックス中に分散^{2, 8)}させたりしている。Teは空气中で表面にTeO₂を形成する。

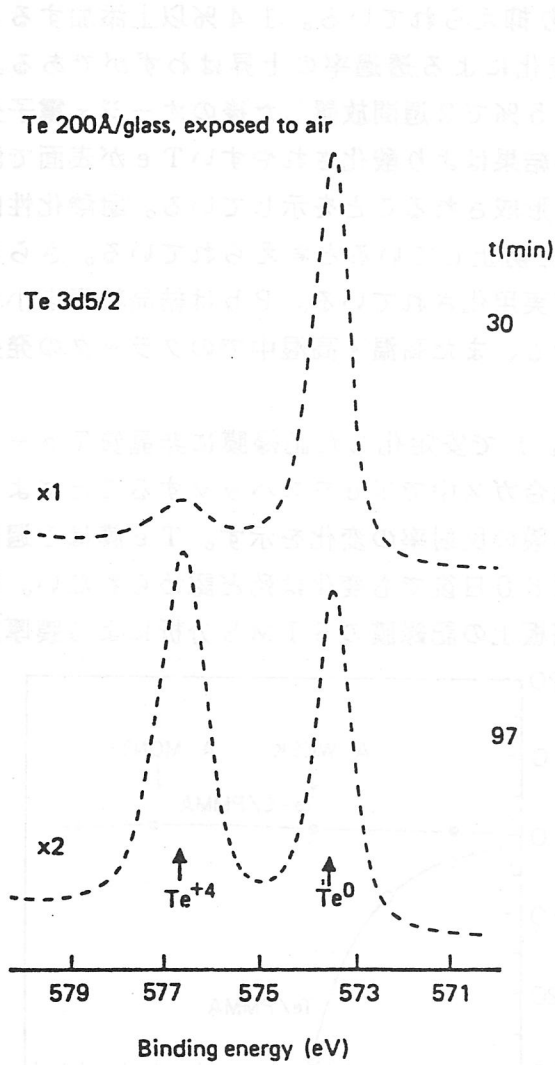


図3 ガラス基板上的のTe膜(200 Å)の空气中放置によるXPSスペクトルの変化⁹⁾

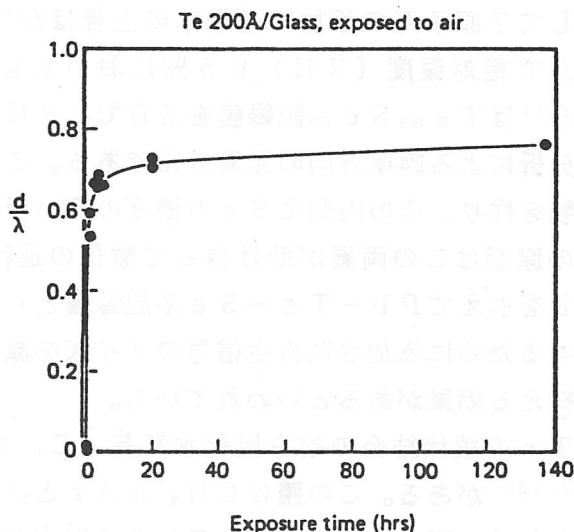


図4 空气中放置によるTe膜の酸化膜厚さd(電子の脱出深さλで規格化してある)⁹⁾

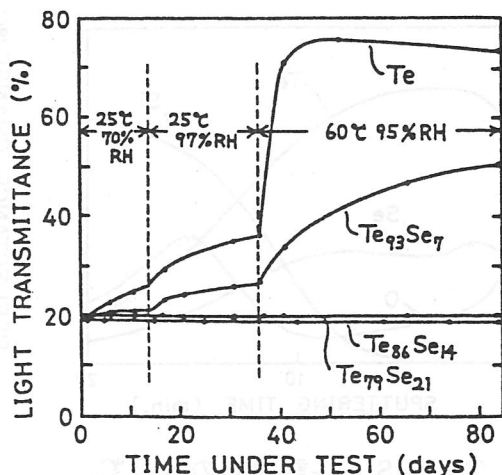


図5 高温高湿のもとでのTeおよびTe-Se系薄膜の透過率変化¹⁾

図3⁹⁾にTe 3d_{5/2}遷移のXPSスペクトルを示す。573.5 eVと576.8 eVのピークはそれぞれ金属TeおよびTeO₂からの信号である。30分から97分と空气中に放置する時間が増すと酸化が著しく進む様子がわかる。TeおよびTeO₂からの信号強度をそれぞれI_MおよびI_{ox}とすると酸化膜の厚さdは

$$d = \lambda \cos \theta \ln [1 + (\rho_M / \rho_{ox}) (I_{ox} / I_M)] \dots (1)$$

と表わされる。λはTeO₂からの電子の平均脱出深さ、θは信号の取り出し角度、ρ_Mおよびρ_{ox}はそれぞれTeおよびTeO₂の原子密度である。図4⁹⁾はλで規格化したTeの酸化膜の厚さdを空气中に放置した時間に対してプロットしたものである。Teの酸化は最初の数時間が特に著しい。たとえば、最初の3時間で膜厚200 Åのうち13 Åが酸化し、次の6日で更に15 Å酸化する。このような急速な酸化はTeを用いた光ディスクの寿命を著しく短いものにする。

TeにSeを添加して耐酸化性を向上させた例を図5¹⁾に示す。高温高湿下での放置に対して7原子%の添加で透過率の上昇はかなり抑えられている。14%以上添加すると60℃相対湿度(RH)95%においても酸化による透過率の上昇はわずがである。図6¹⁾はTe₈₅Se₁₅記録膜を60℃、RH95%で2週間放置した後のオージェ電子分光分析による膜厚方向の元素分布である。この結果はより酸化されやすいTeが表面で酸化物を作り、その内側にSeの濃度の高い層が形成されることを示している。耐酸化性向上の原因はこの両層が助け合って酸化の進行を防止していると考えられている。さらにPbを加えてPb-Te-Se系記録膜として実用化されている。Pbは結晶粒径を小さくするために添加され再生信号のノイズを減少し、また高温・高湿中でのクラックの発生を抑える効果があるといわれている。

Teの鎖状結合の端を炭化水素基(C_nH_m)で安定化した記録膜に非晶質Te-C膜^{2,10)}がある。この膜はCH₄とArとの混合ガス中でTeをスパッタすることにより得られる。図7²⁾に70℃、RH85%中での膜の反射率の変化を示す。Te膜は1週間で完全に劣化してしまう。一方、Te-C膜は60日後でも変化は殆ど認められない。図8²⁾は70℃、RH85%中で放置後のSi基板上的記録膜のSIMS分析による膜厚方

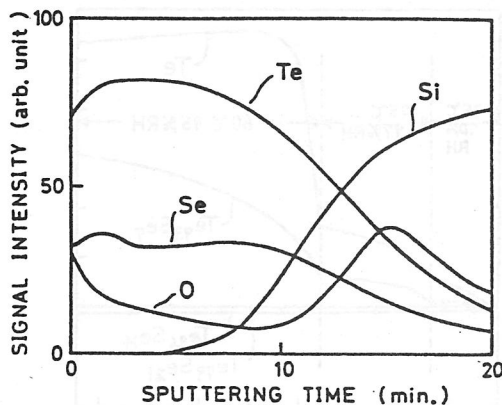


図6 Te₈₅Se₁₅記録膜の60℃、RH95%中2週間放置後の元素のAESによる深さ方向分布¹⁾

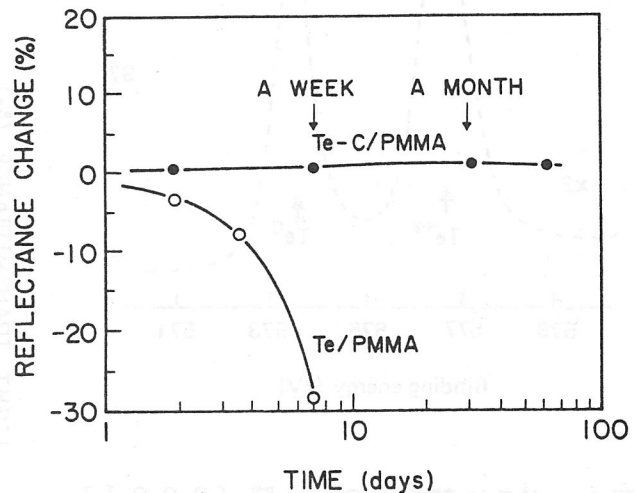


図7 TeおよびTe-C膜の70℃、RH85%中放置による反射率変化²⁾

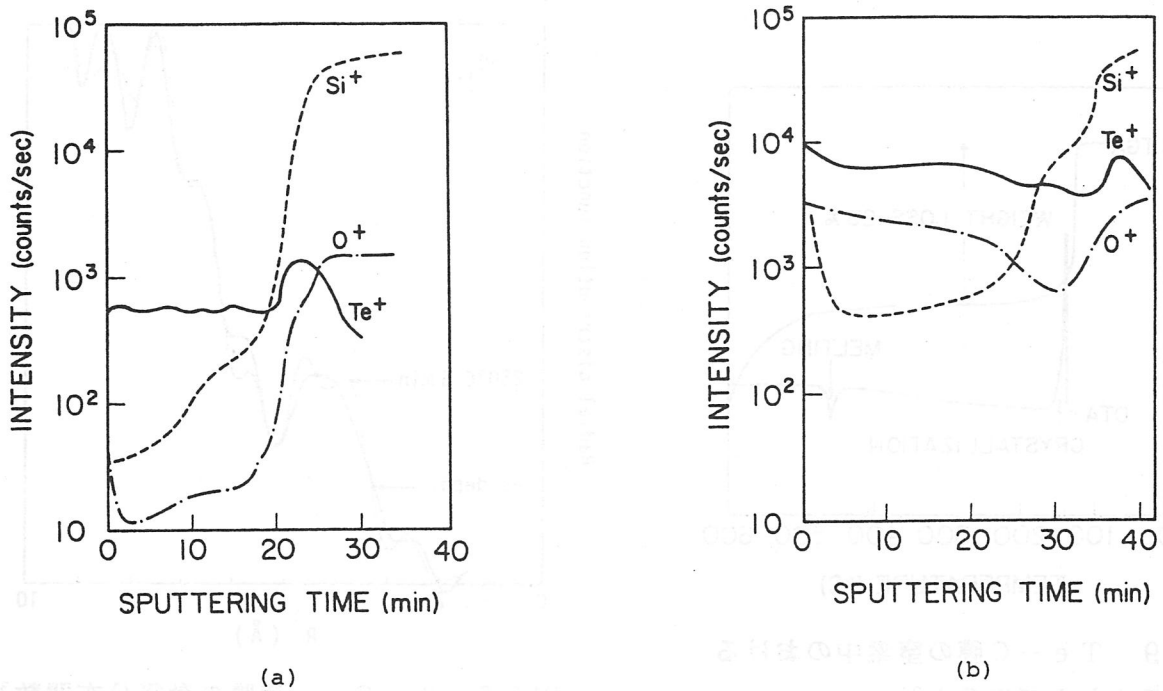


図8 Si酸化膜上のTe-C膜およびTe膜のSIMS分析²⁾

(a) 70°C, RH85%中30日後のTe-C膜,

(b) 70°C, RH85%中7日後のTe膜

向の元素分布である。(a)は放置30日後のTe-C膜、および(b)は放置7日後のTe膜である。(a)と(b)ではO⁺レベルの差は明白でTe-C膜の改善された耐酸化性が示されている。Te-C膜は赤外吸収によりC-H結合が検出され、XPS分布からはTe-Te結合の他に10%程度のTe-C結合によると思われるピークが観察されている¹⁰⁾ X線小角散乱からは粒径30Å程度のTe粒子の分散した物質であることが示された¹⁰⁾。これらを総合してTe-C記録膜は微細なTe非晶質粒子が周囲のC_nH_mと結合することによって安定化され、酸素や水との反応から保護されていると考えられている。またTe-C膜はTeよりむしろ感度が高い。図9²⁾は基板から削り落としたTe-C粉末を窒素中で示差熱分析した結果である。Te-C膜は140°C付近で23%程度の減量を示す。同時に結晶化の発熱ピークが現れる。Te自体はその沸点が989.8°Cでこのような低温で重量減は生じない。低温での減量はTeとC_nH_mとの結合に由来する成分が蒸発することによるもので、この現象が高感度の原因であると考えられている。このようにしてTe-C膜は高感度と長寿命を両立させることができ、光ディスク用記録膜として最初に実用化された。

Te微結晶(100~500Å)をCS₂の重合体中に分散させたCS₂-Te記録膜も開発されている。70°C、RH90%では20日以上放置で反射率の低下が始まるがTeに比べて大幅な改善が見られた。光ディスクのためには記録膜の構造として3層からなる反射防止構造としたとき最も感度が高い。

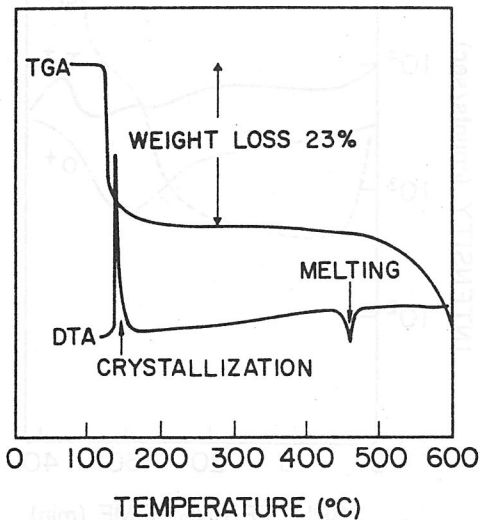


図9 Te-C膜の窒素中におけるDTAおよびTGA²⁾

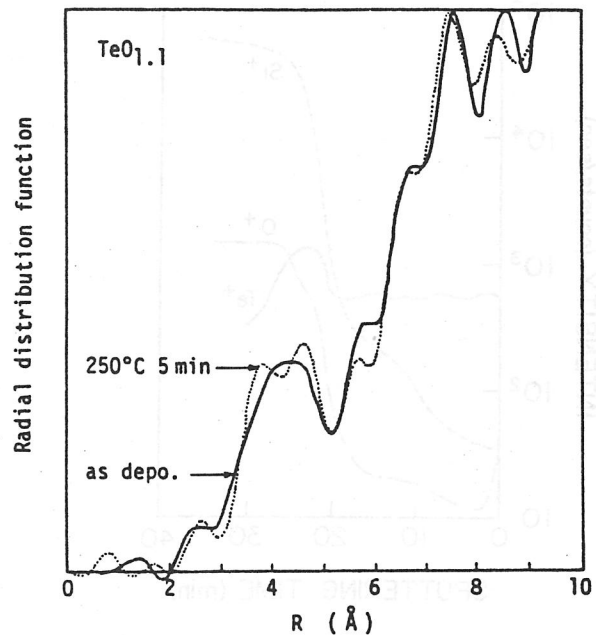


図10 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜の動径分布関数³⁾

4. 1. 3 相変化記録材料

膜材料の相変化すなわち原子配列の変化に伴う反射率（または透過率）の変化を利用するのが相変化記録材料である。結晶-結晶間の相変化を利用する場合もあるが多くは非晶質-結晶間の相変化が用いられる。後者の場合は非晶質状態が結晶に比べて屈折率や吸収係数の小さい性質を利用している。

追記型相変化記録材料にはTe- TeO_2 （または TeO_x ）膜³⁾がある。この膜はTeと TeO_2 の2元蒸着により形成され、最初是非晶質であるが昇温により結晶化して黒化する。この現象を記録に利用する。Teリッチ膜は黒化温度が低く、 TeO_2 リッチになるにしたがって黒化温度が上昇する。Teリッチな膜ほど高感度であるが安定性に欠ける。一方、 TeO_2 リッチ膜はその逆である。したがって、最適化された組成は $\text{TeO}_{1.1}$ である。この膜はX線小角散乱によればTe微粒子($< 20 \text{ \AA}$)が TeO_2 中に分散した構造である。図10³⁾は $\text{TeO}_{1.1}$ 膜の動径分布関数(RDF)で250°C昇温後には3.8 Åと4.7 Åにピークが観察される。前者は TeO_2 中のTe-Te結合に対応するものであり後者はTe金属中のそれに対応している。図10は昇温によって非晶質から結晶化による秩序配列への移行を示している。図11³⁾は記録ビットの透過電顕(TEM)像である。ビットの大きさは約 $0.7 \times 1.7 \mu\text{m}$ である。Teの結晶化には長いTe鎖の配列に時間を要し、高速の記録・再生に問題が生じる。AuやPdの添加は構造緩和を抑える効果がある。

相変化記録材料はやはり書き換え型が重要である。Te- TeO_2 系材料はこのままでは書き換え型には使えないがGeやSnを添加したTe- TeO_2 -Ge-Sn系膜¹¹⁾は書き換え型相変化記録材料になる。常温で安定な非晶質状態を結晶化温度以上に昇温した後、除冷すると結晶化する。これは記録の消去に対応する。一方、融点まで昇温後急冷

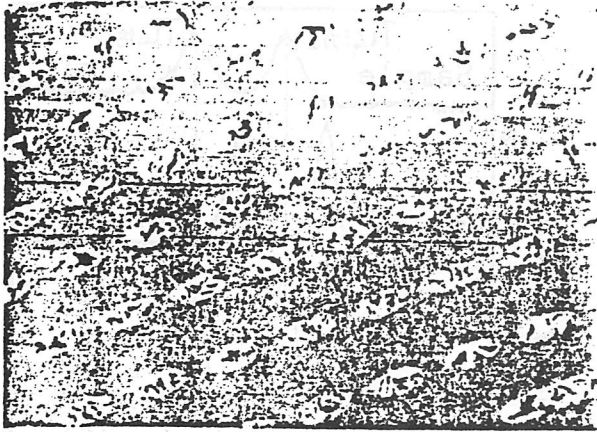


図11 TeO_x膜の記録ビット
(約0.7×1.7 μm)の透過電顕像³⁾

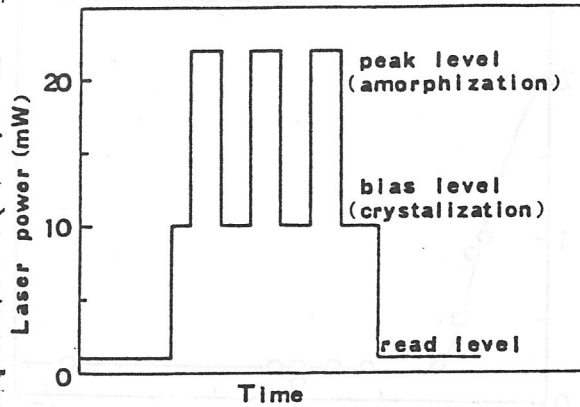


図12 1ビーム方式オーバーライトのためのレーザ強度変調

すると非晶質になる。これは情報の記録に対応する。この二つの状態をレーザ光の強度を調節して可逆的に作り出すのが書き換え型相変化記録材料である。Te-TeO₂系記録材料に対してGeは非晶質状態の安定化に効果があり、Snは消去時の結晶化速度を向上させると言われている。Te₄₀O₄₅Sn₁₀Ge₅付近の組成の膜は約110℃の結晶化温度を有し、約1 μsの消去時間を要する。書き換え可能回数は10⁶回以上である。

一般に急冷による非晶質化より原子の秩序配列を必要とする結晶化に、より長い時間を要する。長円の先行ビームにより結晶化させて消去状態を作り、その後円形ビームを走らせて非晶質化を行い記録する。これは照射の実行時間の異なる2つのビームを用いる方法で、2ビーム方式のオーバーライトと呼ばれる。2ビーム方式が用いられる記録材料には前述のTe-TeO₂-Ge-Sn系の他にSn-Te-Se系¹²⁾、Te-Ge-Sn-Au系¹³⁾、Sb-Te-Se系¹⁴⁾、Ga-Te-Se系¹⁵⁾材料等の報告がある。これらの材料は記録ビームには6~12 mWでパルス幅100~300 nsが用いられ、消去ビームにはそれ以下の強度でパルス幅1 μs程度が用いられる。このように記録時間と消去時間の大きな差が2ビームを必要とする所以である。

もし結晶化時間を100 ns程度まで短くできれば図12¹⁶⁾に示すように1つのレーザビームを用いてその強度を変化させるだけで新しい情報を古い記録に関係なく書き込んでゆくことができる。すなわち、元の状態に関わらず強いビームの照射を受けたところは非晶質に、弱いビームの照射を受けたところは結晶になる。これが1ビーム方式によるオーバーライトである。1ビーム方式が可能な記録材料はまだ多くはないがその1つとしてTe-Ge-Sb系記録膜¹⁶⁾がある。とりわけ化学量論的化合物GeSb₂Te₄が用いられ、その融点は610℃、記録消去に用いる結晶化温度は130℃である。10⁵回以上の繰り返しが可能で結晶化時間は100 ns以下である。

In-Se系記録材料¹⁷⁾も1ビーム方式のオーバーライトが可能である。In-Se系にTlを添加すると図13¹⁷⁾に示すように結晶化時間が短くなり3原子%以上で0.2 μsが得られる。SeとInはネットワーク構造をとるが1価のTlはこのネット

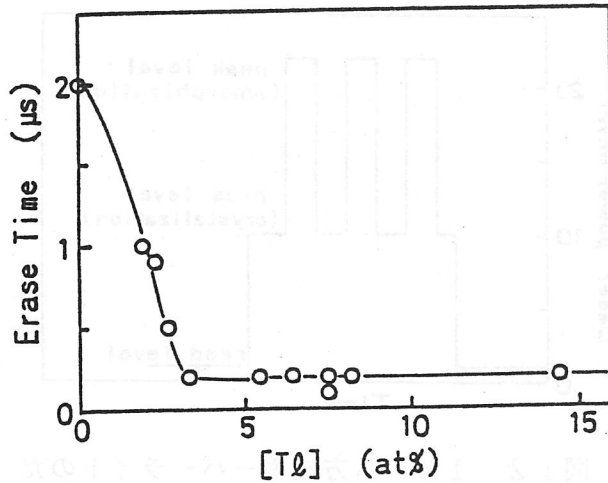


図13 In-Se-Tl系記録膜
($0.8 < \text{Se}/\text{In} < 1.1$)
におけるTl濃度に対する消去時間¹⁷⁾

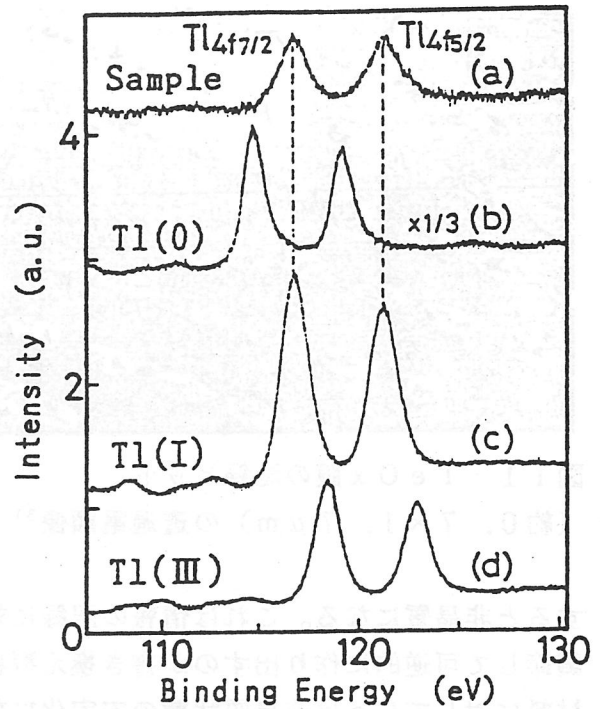


図14 XPSスペクトルにおけるTlピーク¹⁷⁾

- (a) $\text{In}_{48}\text{Se}_{38}\text{Tl}_{14}$ film
- (b) Tl(0) (c) Tl(I)
- (d) Tl(III)

ワークを分断し短い鎖を形成して結晶化を速める効果がある。図14¹⁷⁾は(a) $\text{In}_{48}\text{Se}_{38}\text{Tl}_{14}$ 膜、(b) 金属Tl、(c) 1価Tl、および(d) 3価TlのXPSスペクトルである。明らかに $\text{In}_{48}\text{Se}_{38}\text{Tl}_{14}$ 膜のスペクトルは1価Tlに一致していてTlがIn-Seネットワークのターミネータとして働いていることが予想される。結晶化時間を短くすると同時に非晶質状態(記録)を安定化させることも長寿命の観点から重要である。この系の室温付近における非晶質状態を安定化するためにCが添加されている。結晶化時間は60℃で30年をはるかに越える値が期待される。

文献

- 1) M. Terao, S. Horigome, K. Shigematsu, Y. Miyauchi and M. Nakazawa, J. Appl. Phys. 62, 1029 (1987).
- 2) M. Mashita and N. Yasuda, Proc. SPIE 329, 190 (1982).
- 3) T. Ohta, S. Nakamura and T. Yamashita, J. Appl. Phys. 54, 5376 (1983).
- 4) H. G. Craighead and R. E. Howard, Appl. Phys. Lett. 39, 532 (1981).

- 5) J. Drexler, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 87 (1981).
- 6) A. E. Bell and R. A. Bartolini, *Appl. Phys. Lett.* 34, 275 (1979).
- 7) D. Y. Lou, G. M. Blom and G. C. Kenney, *J. Vac. Sci. Technol.* 18, 78 (1981).
- 8) Y. Asano, H. Yamazaki and A. Morinaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22, 480 (1983).
- 9) W. Y. Lee and R. H. Geiss, *J. Appl. Phys.* 54, 1351 (1983).
- 10) 真下, 第42回応物学会 9p-P11, 9p-P12 (1981), 第29回応物学会 3a-W10 (1982), 第43回応物学会 29a-K10 (1982).
- 11) M. Takenaga, N. Yamada, S. Ohara, K. Nishiuchi, M. Nagasima, S. Nakamura and T. Yamashita, *Proc. SPIE* 420, 173 (1983).
- 12) M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauchi, T. Nakao, T. Kaku, S. Horigome, N. Ojima, Y. Tsunoda, Y. Sugita and Y. Ohta, *Proc. SPIE* 529, 46 (1985).
- 13) N. Yamada, M. Takao and M. Takenaga, *Proc. SPIE* 695, 79 (1986).
- 14) C. J. Van der Poel, D. J. Gravesteijn, W. G. v. M. Rippens, H. T. L. P. Stockx and C. M. J. van Uijen, *J. Appl. Phys.* 59, 1819 (1986).
- 15) T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, J. C. Rhee and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, L504 (1985).
- 16) N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao, *Jpn. j. appl. Phys.* 26, Suppl. 26-4 (1987), p. 61.
- 17) T. Nishida, M. Terao and M. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, Suppl. 26-4 (1987), p. 67.

4. 2 ニューガラス

1. ニューガラスとは

ガラスは窓やびん、食器のように古くから我々の日常生活に深いかかわりを持つとともに、カメラ、理化学機器、照明、テレビジョンのような科学や工業技術にとっても重要な役割を演じてきた。このような背景をもつガラスは、最近のハイテクノロジーの進展に合わせて、わけて、さらに高度な材料として発展しつつある。

いまガラス質材料の特徴を考えてみると、表1のようなものが挙げられる。

表1. 通常のガラスの一般的特性

特性	内容
1. 透明性	無色透明で光を通す。
2. 平滑性	表面は平滑で鏡に最適
3. 等方性	方向により性質が変化しない。
4. 耐久性	湿気、水、酸に溶けたり錆びたりしない。
5. 不透過性	気体や液体を通さない。
6. 機械特性	脆くて割れやすいが、硬くて一応の強さがある。
7. 耐熱性	熱に強く数百度まで変化しない。
8. 電気絶縁性	電気を通さない。
9. 成形性	溶融体からいろいろな形に成形できる。
10. 加工性	研磨、曲げ、強化などの加工ができる。

この特徴のほとんどはガラスが非晶質（アモルファス）という構造をとることに由来する。金属やセラミックスが結晶体であることと根本的相違があり、ガラスが他の素材と別の独特の用途分野を形成することとなる。

このようなガラス材料の特色に着目して、ガラス組成と製法上の革新により、特性の極限的向上を達成し、新しいハイテクノロジーの領域のニーズを満足させ、新たな用途分野を開いたものがニューガラスである。

現在実用化されているものや開発中の代表的なニューガラスを表2に示す。

2. ニューガラスの製法

ニューガラスは極限的な性質を発揮させるために、革新的な技術によって製作されるようになった。製作技術には素材の創製とその変成がある。いま各々の方法について代表的例をあげて説明する。

2-1. ニューガラスの組成

従来のガラスは主としてソーダ石灰ガラスであったが、ニューガラスでは珪酸塩、酸化

表 2. 代表的ニューロガラス

分野	機能	名称	用途	段階	
光	透明	光ファイバー	通信	P	
	光収束	屈折率分布レンズ	ファクシミリ読取	P	
	透明	フォトマスク	LSI製作	P	
	感光	フォトクロミックガラス	眼鏡, メモリ	P	
	レーザー発振	レーザーガラス	核融合	P/RD	
	透過・反射	光選択吸収反射ガラス	建築	P	
	3次非線形感受率	半導体分散ガラス	光論理素子	R/D	
	電気	音波伝達	超音波遅延線	ビデオ機器	P
		透明電導膜	液晶表示素子基板	液晶テレビ	P/RD
電気絶縁		ガラス-セラミック基板	ハイブリッドIC	P	
熱		熱安定	零膨張ガラス	望遠鏡, ジャイロ	P
	低融点	気密封止, コート	各種電子部品	P	
	熱相変化	カルコゲナイドガラス	書換え型光メモリー	R/D	
	機械	高強度	結晶化ガラス壁材	建築外壁	P
高靱性		ファイバー強化ガラス	高温構造材	R/D	
加工性		マイカ結晶化ガラス	電気絶縁材	P	
化学	細孔分布	多孔質ガラス	分離膜,	P	
	化学耐久性	ほうけい酸ガラス	高放射性廃棄物固化	P/RD	
生体	生体適合性	磷酸カルシウム系 結晶化ガラス	人工骨, 人工歯根	P/RD	

注 P: 実用化, R/D: 研究開発中

物、カルコゲナイド、ハロゲン化物、窒化物等あらゆる元素の組み合わせが対象となっている。つまり必要とする特性が発揮されるような成分があれば、その成分を含むガラス組成が積極的に採用されていくこととなる。

光ファイバーではSiO₂-GeO₂の二成分系が採用されている。レーザーガラスではNdやErがレーザー発振成分として利用されている。基板用のガラスでは耐久性がよく、成形性も良好な無アルカリガラスが使われている。

2-2. 素材創製法

従来ガラスは高温の炉で熔融されて創製されてきており、現在でもこの方法が主流であるが、超高純度のガラスや薄膜のガラス（アモルファス薄膜）に対してはCVDやゾル・ゲル法さらには物理的な蒸着法が採用されるようになってきている。

通信用光ファイバーや半導体のフォトリソグラフィ用のマスク用ガラスはppbオーダー以下の不純物レベルを達成する必要上有名なCVDの一種である火炎加水分解法によって初めて製造が可能となった。図1に示すように4塩化珪素の加水分解により生成した微細のSiO₂を堆積させ、これを焼結することにより他材料に無接触でガラス化する方法である。

熔融によらないガラス母材の創製はゾル・ゲル法によっても得られる。この方法は主として金属のアルコール化合物の水和反応によって金属酸化物の集合体をつくり、これを乾燥、焼結してガラス化させるものである。代表的な反応はTEOS (Si(C₂H₅O)₄, テトラエトキシシラン) と水との反応である。この反応は酸またはアルカリを触媒として必要とする。反応式は図2のように進行し、水やアルコールを多量に含んだモノリシックな塊が生成する。この塊を乾燥し焼結することによってガラス塊が得られる。焼結の温度は同一組成のガラスの熔融温度よりもはるかに低い。ゾル・ゲル法では塊のほかに繊維やコーティングの薄膜が得られる。ゾル・ゲル法の特徴は熔融するには高温過ぎる組成のガラスをつくることのできる、超高純度のガラスが得られることがあげられ、研究的には活発である。しかしモノリシック体の実用的応用は未だ進んでいない。

ガラス質またはアモルファス質薄膜の他材料への被覆は物理蒸着、CVDあるいはゾル・ゲル法等の適宜な方法で実施されている。

2-3. 素材の変成

上述のようにニューガラスの素材は種々の方法で創製されている。そしてさらに変成を受けて機能が高められていく。この変成の方法には表3に示すような種々のものがあり、最近ではこれらの方法を用いて微細構造の制御による高機能の材料の獲得が研究開発の対象となっている。

いま表3のそれぞれについてのべる。

(1) イオン交換

ガラス中の一価イオン (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Tl⁺ 等) は拡散しやすいので、これらの一価イオンの入ったガラスを用意し、他の一価イオンの入った熔融塩の浴に浸漬するとガラス中の一価イオンと熔融塩中の一価イオンとが交換する。この現象をイオン交換と称し、

ガラス表面の近傍の組成が変わることを利用して、表面に永久応力を発生させて強化した

表3 素材の変成

方法		例
イオン交換	ガラス中の一価イオンと外部の一価イオンを交換	化学強化 屈折率分布
結晶化	バルク 主成分の結晶化	低膨張化 高強度化・高靱性化
	溶質 微量成分の結晶化	フォトクロミズム 非線形光学ガラス
分相	一 溶出 絡み合い分相・一成分溶出	多孔質ガラス
複合化	無機ファイバ補強 ゾル・ゲル法利用複合化	高靱性結晶化ガラス複合体 新機能性ガラス

り、屈折率を段階的に変化させたものを作ることができる。

(2) 結晶化

一般に ガラスの性質はほとんどガラス組成によってきまってくるが、結晶化の手段を取り入れることによって、ガラスから新たな材料を得る可能性が大きく開けてきた。結晶化にはガラス全体を結晶化させる方法と、微量成分のみを結晶化させる方法とがある。前者は低膨張の材料である結晶化ガラス（ガラスセラミックス）をうる方法として実用化されてから久しい。最近では生成する結晶として鎖状珪酸塩を利用するものが開発され、このうちでもカナサイト（ $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-F}$ ）の結晶を析出させた結晶化ガラスは破壊靱性値が $4 \text{ MPam}^{1/2}$ と非常に高靱性な材料で、ハード磁気ディスク基板への応用が期待されている。

また超電導材料の製作の一手法としてガラスの結晶化も試みられている。

微量成分の結晶化はガラスバルクの特性には影響が少なく、光学的透明性を損なわないため、光学的に活性な材料の製作に応用されている。その例はガラス中に0.1%程度のAgClの結晶を析出させたフォトクロミックガラスがある。

CdS-CdSeを0.1%程度析出させたガラスは光学用の黄色や赤のフィルターとして使われているが、最近このCdS-CdSeが半導体の超微粒子であることに着目して、3次の非線形感受率が非常に大きい材料であることが見いだされた。これを契機として半導体超微粒子の制御された析出によってより大きな非線形光学材料の探索が始まった。

(3) 分相一溶出

ほう酸を多量に含むガラスは二成分に分離しやすい。ガラス組成および熱処理を調整す

ることにより、分離した二成分を絡み合った状態にすることができる。この一方の成分はほう酸が多く、酸に溶出しやすいので、この現象を利用して多孔質体を製作することができる。この多孔質体の特徴は細孔径が非常によく揃っていることである。古くからバイコールとして有名なこのガラスは細孔径が40Aであるが、最近細孔径が0.1-5 μm の材料が開発され、フィルターとして種々の応用展開が図られている。図4に0.13 μm の多孔質ガラスの電子顕微鏡写真を示す。

(4) 複合化

ガラスを多材料と複合化させる試みは比較的新しい。その一つは炭化珪素の繊維で補強させたガラスである。ガラスとして結晶化ガラス質のものを選び、この微粉と炭化珪素長繊維を混合してホットプレスをかけて製作した材料の破壊靱性値は $20\text{MPm}^{1/2}$ におよぶものもあり、高温・高強度・高靱性材料として、高温構造部材への適用が検討されている。

複合化の方法としてゾル・ゲル法も検討されている。すなわち金属アルコール化合物の混合液と有機化合物の調整により有機無機複合体の製作や（たとえばフォトホールバーニングザイリウム）、金属アルコール混合液と微粒子の混合による複合体ゲルの製作など各種の新しい試みがなされている。

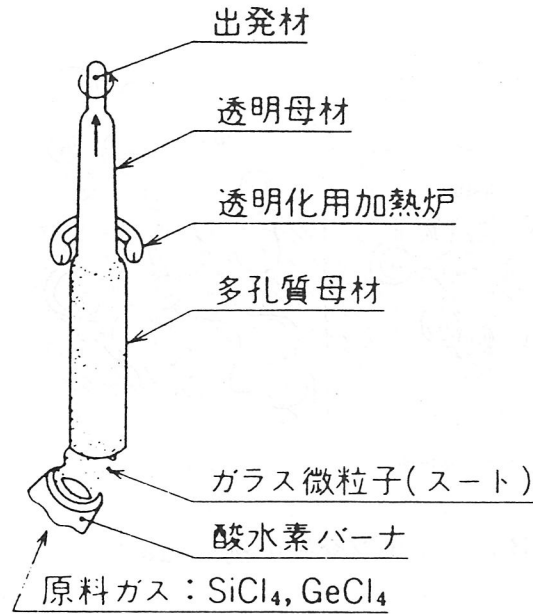


図1. CVD-火炎加水分解法による
超高純度ガラス母材の製作

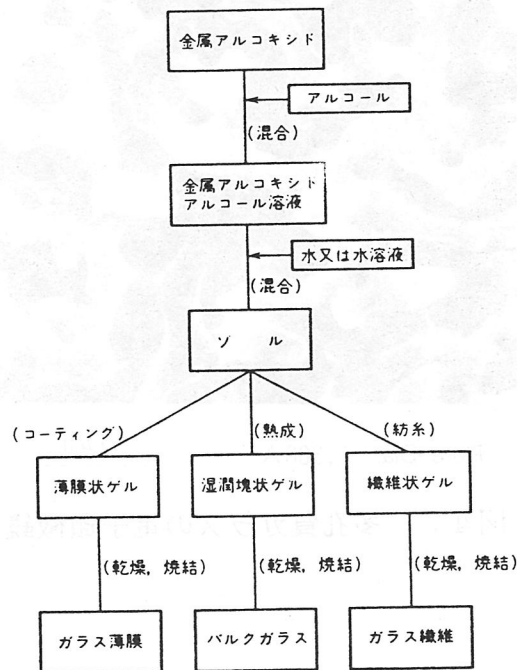
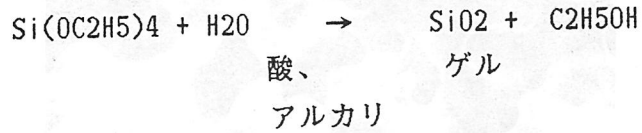


図2. ゼル・ゲル法の反応

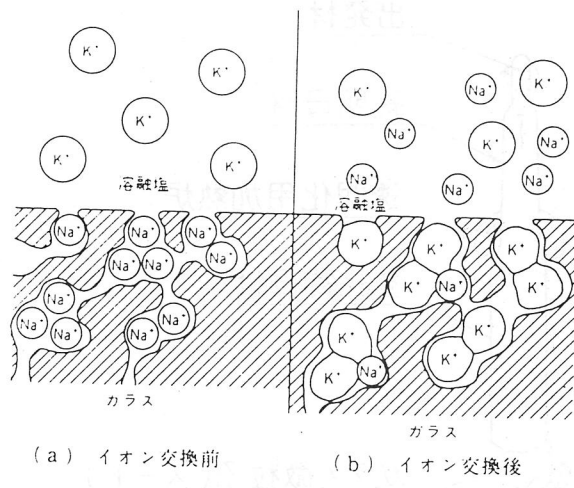
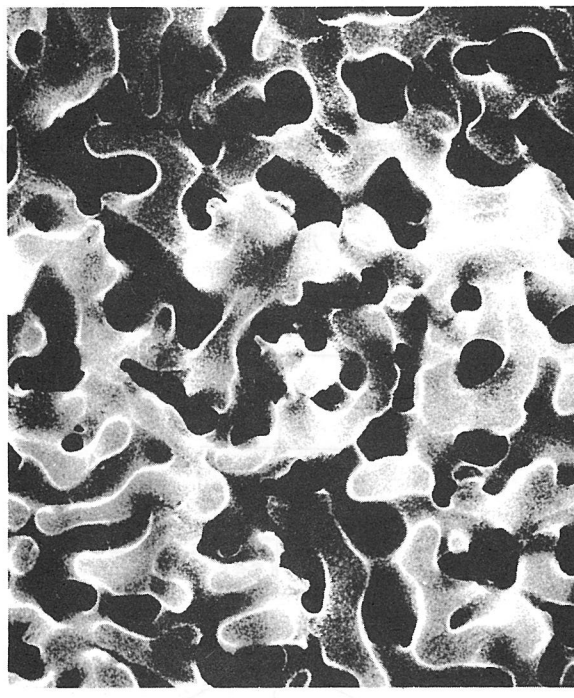


図3. イオン交換の例 $Na \rightleftharpoons K$



Pore Dia. 1,300 Å 1 μm

図4. 多孔質ガラスの電子顕微鏡写真

4.3 電気光学結晶

4.3.1, まえがき

これからの通信システムは、オプト・エレクトロニク技術を利用したものが主流になると予測される。その場合に不可欠なのが、光変調や光スイッチ素子の材料である電気光学結晶（オプト・エレクトロニク結晶）である。ここでは、各種オプト・エレクトロニク効果とそれに適した結晶の現状、および将来の展望についてまとめる。

4.3.2, オプト・エレクトロニク効果

オプト・エレクトロニク効果とは、図1に示すように、何らかの外的作用で物質の屈折率を変化させ、光を制御する現象である。この場合の屈折率は複素量($N = n - jk$)であり、実数部(n)は光の位相に関する係数で、虚数部(k)は光の振幅に関する係数である。実数部 n を変化させる効果に、電気光学効果、音響光学効果、非線形光学効果などがあり、虚数部 k を変化させる効果に、固体レーザ発光などがある。

4.3.3, オプト・エレクトロニク結晶の種類

一般的な電気光学結晶の開発は、既に知られている結晶に種々のイオンを置換し、その特性や結晶構造を検討することで行われている。 ABO_3 で示されるペロブスカイト化合物の結晶構造や特性をもとにして、 BO_6 酸素八面体を立体的に組み合わせた強誘電体が数多く開発されている。

図2に現在利用されている代表的オプト・エレクトロニク結晶の結晶構造を示す。ほとんどが、 BO_6 酸素八面体を組合わせた結晶であり、この中で主に、ペロブスカイト型結晶、イルメナイト型結晶、タングステンブロンズ型結晶が利用されている。

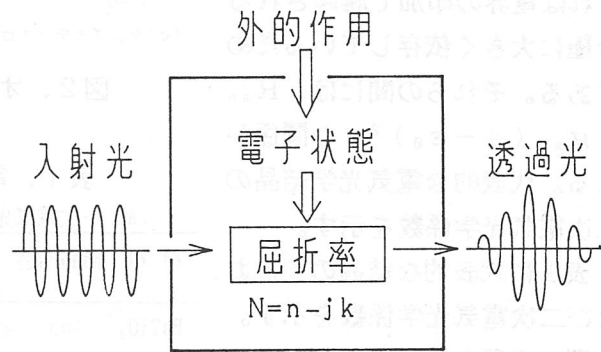


図1, オプトエレクトロニク効果

4.3.4, 各種のオプト・エレクトロニク結晶

1) 電気光学結晶

電気光学効果は、電界の印加で屈折率を変化させる効果であり、その屈折率の変化量が複屈折である。

$$\Delta \left(-\frac{1}{n_{ii}^2} \right) = \gamma_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l \dots (1)$$

ここで、第1項は電界に比例する項であり、一次電気光学効果またはポッケルス (Pockels) 効果と呼ばれている。第2項は電界の2乗で変化する項であり、二次電気光学効果またはカー (Kerr) 効果と呼ばれている。 γ_{ijk} および R_{ijkl} が一次および二次電気光学係数であり、

3次および4次のテンソルであるが、通常はijをmで、klをnで簡素化し、2次のマトリックスで表す。この係数が大きいほど、低い電界で光が制御できる。

一次電気光学効果は対称性のない結晶に現れる現象であり、概して強誘電体結晶が大きな係数を有している。一方、二次の電気光学効果は、結晶の対称性にかかわらず、すべての物質にみられる効果であるが、強誘電体をキュリー温度以上で使用する結晶が大きな係数を有している。二次電気光学係数には、 R_{mn} を用いるよりも分極で展開した係数 g_{mn} を用いることが多い。これは電界の印加で誘起される分極に大きく依存しているためである。それらの中には、 $R_{mn} = g_{mn} (\epsilon - \epsilon_0)^2$ の関係がある。代表的な電気光学結晶の二次電気光学係数を示す。

表1に代表的な結晶の一次および二次電気光学係数を示す。大型で良質な結晶が得られるLiNbO₃などが現在のところ主に利用されている。現在の応用は、変調周波数が約100MHz以下の光変調器や光スイッチなどであるが、今後の応用としては、図3に示すように、結晶を進行波型にすることで、さらに高い周波数で利用できる進行波型変調器や光位相変調器などが有望視されている。

2) 音響光学結晶

超音波が伝搬している結晶には、音波の波長に対応した屈折

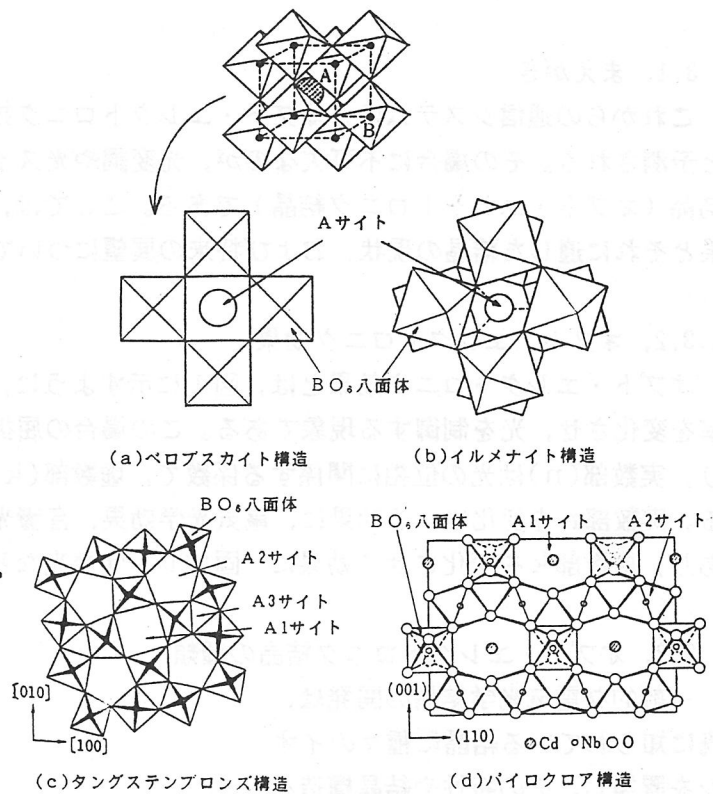


図2, オプトエレクトロニク結晶の種類

表1, 電気光学結晶の電気光学係数

(a) 一次電気光学結晶

材料	結晶構造	γ_{mn}^T 10 ⁻¹² m/V	γ_{mn}^S 10 ⁻¹² m/V	屈折率	比誘電率
BaTiO ₃	4mm	$\gamma_{51} = 1640$	$\gamma_{33} = 28$ $\gamma_{13} = 8$ $\gamma_c = 19$	$n_o = 2.39$ $n_e = 2.33$	$\epsilon_1 = 2000$ $\epsilon_3 = 100$
LiNbO ₃	3m	$\gamma_{33} = 32$ $\gamma_{13} = 10$ $\gamma_c = 21$	$\gamma_{33} = 30.8$ $\gamma_{13} = 8.6$ $\gamma_c = 22$	$n_o = 2.286$ $n_e = 2.20$	$\epsilon_1 = 43$ $\epsilon_3 = 28$
LiTaO ₃	3m	$\gamma_{33} = 33$ $\gamma_{13} = 8$ $\gamma_c = 25$	$\gamma_{33} = 35.8$ $\gamma_{13} = 7.9$ $\gamma_c = 28$	$n_o = 2.176$ $n_e = 2.18$	$\epsilon_1 = 41$ $\epsilon_3 = 43$
Ba ₂ Nb ₅ O ₁₅	mm2	$\gamma_{33} = 48$ $\gamma_{13} = 15$ $\gamma_c = 31$	$\gamma_{33} = 29$ $\gamma_{13} = 7$ $\gamma_c = 21$	$n_1 = 2.322$ $n_2 = 2.321$ $n_3 = 2.218$	$\epsilon_1 = 222$ $\epsilon_2 = 227$ $\epsilon_3 = 227$

(b) 二次電気光学結晶 (310Kの値)

材料	結晶構造	g_{mn} m ⁴ /C ²	$g_{11} - g_{12}$ m ⁴ /C ²	R_c 10 ⁻¹⁶ m ² /V ²	屈折率	誘電率
BaTiO ₃ ^(*)	m3m	$g_{11} = 0.12$	0.13		2.437	10000
SrTiO ₃	m3m		0.14		2.38	
KTaO ₃	m3m	$g_{44} = 0.12$	0.16		2.24	
KTN65/35	m3m	$g_{44} = 0.147$	0.174	1.78	2.29	10000
SBN75/25	m3m			2.09		

$$\gamma_c = \gamma_{33} - (n_o/n_e)^3 \gamma_{31}, R_c = (g_{33} - g_{31}) \epsilon^2$$

率の粗密が等間隔にできる。屈折率の粗密がミラーに相当し、一種の回折格子が形成される。これに光ビームを入射させると、透過光は回折する。この場合、超音波の周波数が低いとラマン・ナス回折が生じ、超音波の周波数

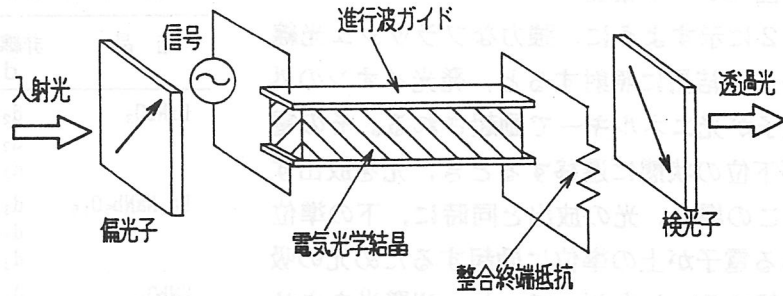


図3, 進行波型の高速度光変調器

が高いとブラッグ回折が生じる。ブラッグ回折は、超音波の強度あるいは周波数を変化させることで、入射光を100%近い高効率で偏向できる。

偏向効率を示すのに、次式の性能指数を用いるのが一般的である。

$$M_2 = -\frac{n^6 p_{mn}^2}{\rho v_s^3} \dots \dots \dots (2)$$

表2に代表的な物質の性能指数を示す。主に、回折性能指数が大きい TeO_2 , PbMoO_4 などが用いられている。応用としては、レーザプリンタやファクシミリなどの光変調器や光偏向器と、ブラッグ回折が利用されている。

3) 非線形光学結晶

非線形光学効果とは、強力な光線(角周波数; ω)が非線形結晶に照射された場合、透過光が 2ω 以上の光線を含む現象である。一般の線形光学結晶の誘電分極は、光の電界 (E) に比例するから、入射光が角周波数 (ω) で振動していれば、透過または反射する光の角周波数も ω である。しかし、非線形光学結晶の誘電分極は、入射光の E に比例する項と同程度に E^2 に比例する項もある。したがって、電界と分極の関係が非線形となる。この場合に発生する光の周波数は、入射光の ω 以外にも、 2ω なる第2次高調波成分をも発生する。発生する角周波数 2ω の分極は

表2, 音響光学結晶の特性

材料	密度 g/cm ³	音速 Km/s	屈折率	光弾性 係数	相対・ 性能指数
水	1.0	1.49	1.33	0.31	1.00
フリントガラス	6.3	3.10	1.92	0.25	0.12
熔融石英	2.2	5.97	1.46	0.20	0.01
ポリエステル	1.2	2.35	1.59	0.31	0.80
KRS-5	7.4	2.11	2.60	0.21	1.60
LiNbO ₃	4.7	7.40	2.25	0.15	0.012
TiO ₂	4.4	10.30	2.60	0.05	0.001
PbMoO ₄	7.0	3.63	2.38	0.28	0.22
ヨウ酸	4.6	2.44	1.90	0.41	0.50
TeO ₂	6.0	4.20	2.26	0.09	5.00

*; 相対性能指数は水の値で規格化した値である。

$$P(2\omega) = \frac{1}{2 d_{mn} E^2 \exp i^{2\omega t} + k} \dots \dots \dots (3)$$

で表される。非線形光学係数 d_{mn} が大きいほど、 2ω の光が多く発生することになる。

表4に代表的な材料の非線形光学係数を示す。一般には、強力光線に強い、タングステンブロンズ系の結晶が利用されている。

応用としては、半導体プロセスや医療関係に利用されている周波数変換器、パラメトリック発振器などがある。

4) 固体レーザー結晶

図2に示すように、強力なフラッシュ光線をルビー結晶に照射すると、発光イオンの外殻電子が光エネルギーで励起される。その電子が下位の状態に遷移するとき、光を放出する。この場合、光の放出と同時に、下の準位にある電子が上の準位に励起するため光の吸収も起こる。したがって、レーザー発光をさせるには、下の準位にいるイオンよりも、上の準位に励起されたイオンの方が多く、吸収より発光の方が勝る状態にする必要がある。これが反転分布であり、この状態にするためには、下の準位にあるイオンを励起して、上の準位に引き上げるポンピングが必要になる。

固体レーザーでは、発光イオンにCrなどの遷移金属イオン、Ndなどの希土類イオン、Uなどのアクチノイドイオンが使われ、ポンピングには光のエネルギーが使われる。固体レーザー結晶に望まれる条件として、性能指数が大きいことその他に、光学的に均質で大型な結晶が作製できること、熱伝導率が大きいこと、屈折率や複屈折の温度変化が小さいことなどが挙げられる。表5に、代表的な固体レーザー結晶の特性を示す。応用として、半導体や各種材料の微細加工、半導体製造のレーザー・アニーリング、医療用のレーザー・メス、核融合装置などがある。

表3, 非線形光学結晶の特性

結晶	非線形光学係数 d_{mn}	基本波長 μm
LiNbO ₃	$d_{22}=7.7$ $d_{31}=14.5$ $d_{33}=35$	1.06
Ba ₂ Nb ₅ O ₁₅	$d_{31}=35$ $d_{32}=41.2$ $d_{33}=42$	1.06
KNbO ₃	$d_{31}=35$ $d_{32}=40$	0.90
Ag ₂ AsS ₃	$d_{22}=66$	1.15

d_{mn} : 結晶の d_{mn} をQuartzの $d_{11}=2.46 \times 10^{-9}$ esuで規格化した値

5) 電気光学セラミック材料

強誘電体セラミックスのなかには、高度なファインセラミック技術を用いて作製すると透明となる材料がいくつかある。これに分極を施すと、強誘電体単結晶と同等の特性を有するようになる。セラミックスは数~10 μm の微結晶粒の集合体であり、各微結晶粒の間には粒界が存在するため、単結晶に比較して透明度はいくぶん劣る。しかし、セラミックスでは調和溶融組成 (Congruent melt composition) 以外の組成材料が作製できる。そのため、組成の選択により、電気光学係数や透過域などを

表4, 固体レーザー用結晶の特性

結晶	発振波長 $\lambda(\mu\text{m})$	Nd濃度 $N(10^{21}\text{cm}^{-3})$	遷移断面積 $\sigma(10^{-19}\text{cm}^2)$	蛍光寿命 $\tau(\mu\text{s})$	性能指数M
Nd-YAG	1.064	0.14	1.84	230	1
NdP ₅ O ₁₄	1.051	3.96	1.13	120	9
LiNdP ₄ O ₁₂	1.048	4.37	1.7	120	15
NaNdP ₄ O ₁₂	1.051	4.24	1.7	110	13
KNdP ₄ O ₁₂	1.052	4.08	0.9	100	6
NdAl ₃ (BO ₃) ₄	1.06	5.43	8	15	11

*; YAGで基準化した値

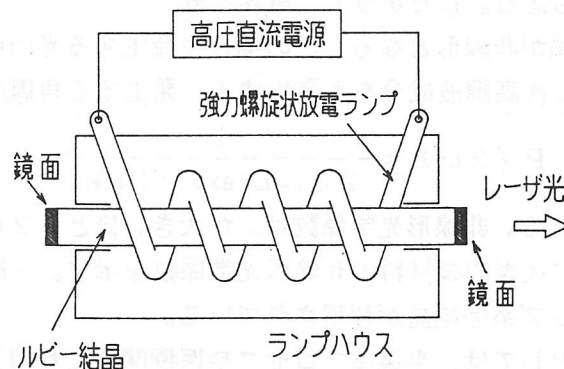


図4, 固体レーザーの構造

制御することができる。

現在のところ、電気光学セラミクスにはペロブスカイト型結晶とタングステン・ブロンズ型結晶の2種類が開発されている。タングステン・ブロンズ型結晶系では、結晶構造の異方性が大きいため、結晶粒子を配向したセラミクスが良好な特性を示す。

表6 代表的な電気光学セラミクスの電気光学係数を示す。電気光学セラミクスは、組成比を選択することにより、一次、二次電気光学効果さらにメモリ性電気光学効果をも有する材料が作製できる。一次および二次電気光学係数は単結晶の値より約1桁以上大きい材料が開発されている。

表5、電気光学セラミクスの電気光学係数

材 料 と 組 成	一次係数 γ 。 10^{-10}m/V	二次係数 R 。 $10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$
1. ペロブスカイト型		
1) A, Bサイト置換系		
(Pb,La)Zr,Ti)O ₃	7/62/38	4.43
La/Zr/Ti	8/65/35	5.23
	9/65/35	9.12
2) 三, 四成分系		
Pb(La,Nb)O ₃ -PZT	4/40/60	2.05
La,Nb/Zr/Yi	8/60/40	5.12
	15/65/35	5.76
(Pb,Li-La)(Zr,Ti)O ₃	5/53/47	2.40
Li-La/Zr/Ti	10/53/47	5.80
Sr(Zn,Nb)O ₃ -PZT	17.5/60/40	6.65
SZN/Zr/Ti	20/55/45	4.92
	17.5/65/35	4.62
	25/55/45	1.54
2. タングステン・ブロンズ型		
(Pb,Ba,La)Nb ₂ O ₆	4/60/40	6.66
La/Pb/Ba	8/60/40	2.09

4.3.5, 将来の展望

約10年前までのオプト・エレクトロニクスは発展期であったが、今日では実用期に入っており、新しい結晶の探索よりも、光学品質で大型の結晶を作製する育成法に関する研究が検討されている。しかし、オプト・エレクトロニク分野は、さらに発展することであり、その材料に要求される条件は、前述した各種の光学係数が大きいことの他に、光学的ダメージに強く、容易に高品質で大型な結晶が作製できるかである。しかし、結晶で高品質なものを得るには、コングメントメルト（調和溶解）組成に制御する必要がある、単結晶の性能定数は一つに決ってしまい、特性を選ぶことはできない。しかし、将来は、各用途に適する性能を有する材料が必要になってくることである。そのためには、調和溶解組成以外でも、高品質な結晶が作製できる技術が開発されることが望まれる。その要求に適する作製法に、CVD法などで作製したエピタキシャル膜、電気光学セラミクス、電気光学有機物などがある。特にエピタキシャル膜は、高品質で均一な大型素子を得ることができ技術である。

4.3.6, むすび

オプト・エレクトロニク結晶の現況、問題点および将来の展望について簡単にまとめた。

文献

- 1) 平野; エレクトロニク・セラミクス, 78年, 夏号 (1987) 19.
- 2) 古畑; 日本結晶成長学会誌, 3 (1976) 1.
- 3) 岡崎編; 電子セラミックスへの招待, 第10章, 電気光学セラミックス

4. 4. 光ファイバー材料

4. 4. 1. まえがき

本稿は当委員会における高橋志郎氏のヒアリングをもとにまとめたもので、そのとき使用された同氏の論文^{1, 2}も参考としている。

情報化社会を支える基礎として情報通信技術がある。現在、情報を電気信号として通信する電気通信が中心である。近年、情報量の著しい増大、音声のほか画像やデータなど情報の多様化のため、大量情報の伝送が不可避となっている。この要求に応えるものが光通信方式であり、その伝送媒体である光通信用ガラスファイバー（光ファイバー）が重要な役割を果たす。

ここでは、光ファイバーの最近の研究開発状況について述べる。

4. 4. 2. 低損失化の経緯

光の伝送路として、初め、空気が用いられたが、雨や埃による光強度の減衰などの欠点があったが、大容量通信の可能性に期待が持たれた。光を透過する材料としてガラスの使用が考えられたが、当時の光学ガラスでは光損失が大きく、実用にいたらなかった。1970年にコーニング社のKapronらが、20 dB/Km（1 Kmで光強度が1/100に減衰する）のガラスファイバーを実現した。さらに、GaAlAs室温連続動作レーザーダイオードの出現もあり、その後、研究が活発化し、1970年後半から1980年代には多くの成果が発表された。（図1）

1976年に0.47 dB/Km、1980年には0.2 dB/Kmに達し、シリカ系材料の固有限界にきている。

さらに低損失を目指し、材料の探索が進められている。赤外線を透過するフッ化物ファイバで、1982年に21 dB/Km、1984年に6.3 dB/Kmが報告されている。理論的には 10^{-3} dB/Kmと推定されているが、なお改善の余地は大きい。

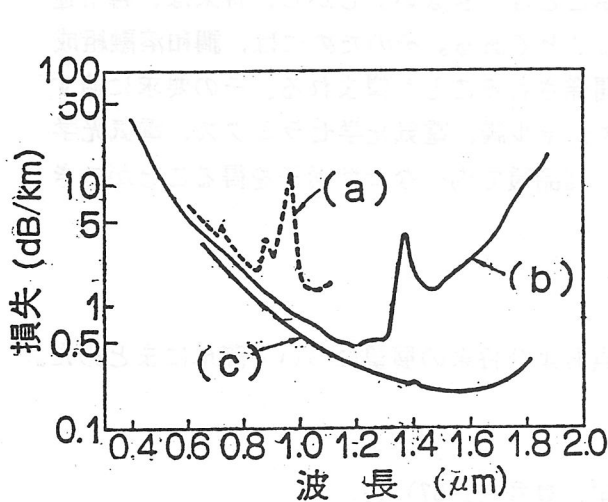


図1 光ファイバー低損失化の進歩

- (a) 1974年、ベル研、MCVDファイバ、1.1 dB/km (1.0 μm)
- (b) 1976年、通研・藤倉電線、MCVD、0.47 dB/km (1.2 μm)
- (c) 1980年、通研、VAD、0.2 dB/km (1.55 μm)

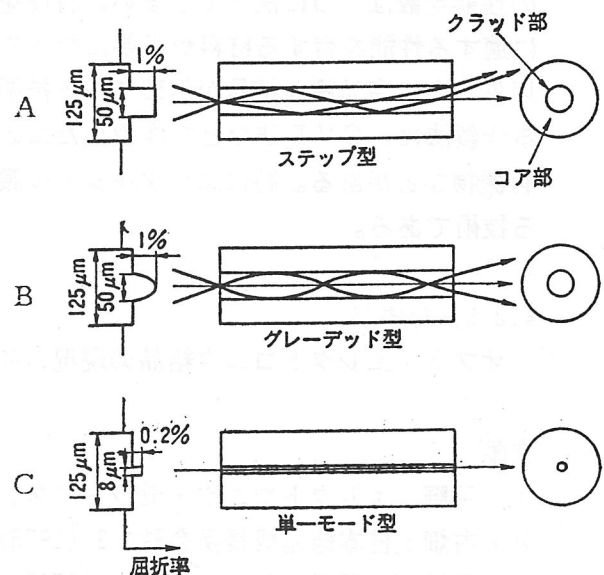


図2 光ファイバーの構造

A: ステップ型, B: グレーデッド型, C: 単一モード型

a) 光ファイバーの構造

光ファイバーの中に光を閉じ込める方法は大きく分けて3種ある。(図2)

光ファイバーの中心部(コア)は光損失の少ない、均質の、超高純度材料であることが必要である。外側(クラッド)はコアよりも低屈折率とし、光を閉じ込める作用が要求される。

- (A) ステップ型はコア-クラッド面での全反射を利用したもので、製作は容易であるが、伝送容量が小さい欠点がある。短距離の局内伝送に使われている。
- (B) グレーデッド型はコア自身に屈折率分布を持たせたもので、伝送容量を大きくできるが、製法は複雑になる。中小伝送用。
- (C) 単一モード型はコアの径を小さくして単一モードの伝送を可能にしたもの。構造は単純だが大容量の伝送が可能。光ファイバーの接続が難しいなどの問題がある。大容量伝送用。

b) 伝送損失特性

伝送損失には材料固有の損失と非固有の損失に大別され、これを見分けることが重要である。(表1)

表1

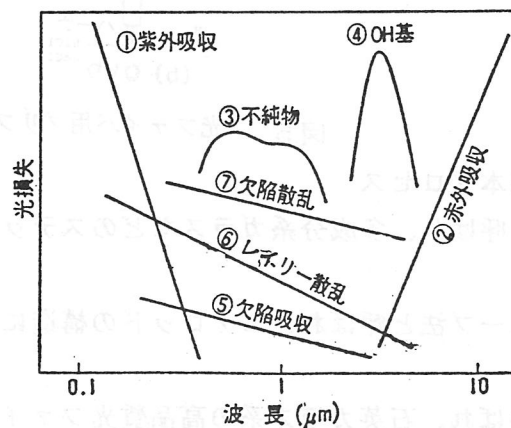
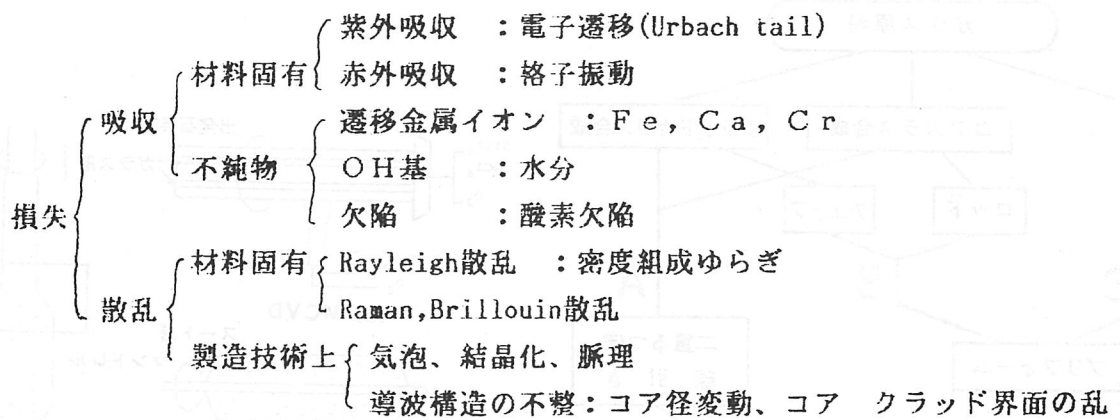


図3 光ファイバーにおける光損失要因の模式図

損失要因を模式的に図3に示す。紫外吸収端と赤外吸収端は材料固有の吸収損失要因である。また、散乱損失 α は、次式によって表される。

$$\alpha_s = \frac{A}{\lambda^4} + \frac{B}{\lambda^2} + C$$

λ は波長、Aはレイリー散乱に対する係数、BとCは欠陥散乱に対する係数である。レイリー散乱は、材料中の屈折率の微小変動によって生ずる材料固有の損失である。

損失要因のうち、除去可能なものが完全に除かれても、材料固有な損失要因（紫外、赤外、レイリー散乱）のみは残り、最低損失が決まる。石英ガラス系では0.2 dB/Km（波長1.55 μ ）と推定されている。

通常のガラスの光損失は、不純物のため、数万 dB/Km、良質の光学ガラスでも数百 dB/Km 程度である。一方、光ファイバーの伝送損失も、初め数千 dB/Km であったが、研究開発努力により、シリカ系の損失限界である0.2 dB/Kmにまで達した。0.2 dB/Kmとは、中継間隔100 Km程度が十分可能となる特性である。

4.4.3. 製造方法の概要

大別して、二重ルツボ法、ロッドインチューブ法、気相反応法に分かれる。

図4は光ファイバー製造の基本プロセスである。

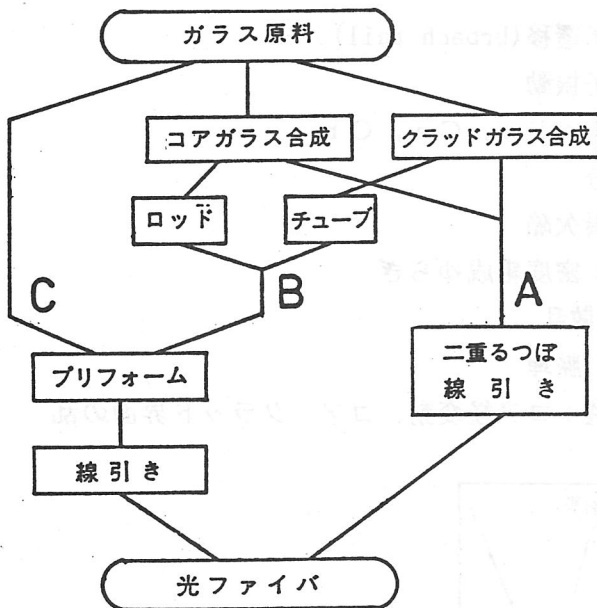


図4 光ファイバー製作の基本プロセス

プロセスAは二重ルツボ法と呼ばれ、多成分系ガラスなどのステップ型低品質ファイバーの製造に適する。

プロセスBはロッドインチューブ法と呼ばれ、コアロッドの構造によりグレーデッド、ステップいずれも製造できる。

プロセスCは気相反応法と呼ばれ、石英ガラス系の高品質光ファイバーの製造方法で、代表的なプリフォームの作り方に次の三種がある。（図5）

(a) MCVD、 (b) OVD、 (c) VAD

特に、日本で発明されたVAD法は、連続製法が可能であり、不純物1ppb以下の

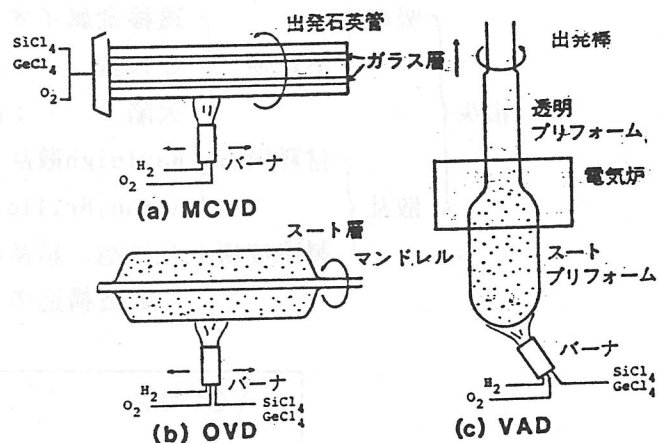


図5 光ファイバ用プリフォームの代表的作製方法

高純度ファイバーも、このVAD法によって達成された。

4.4.4. その他の光ファイバー

材料固有の最低損失値の推定によると、フッ化物ガラス系で 10^{-3} dB/Km (波長3~4 μ m)とされており、石英ガラス系より有望と言える。その他、有望と思われる各種の赤外用光ファイバーを表2に示す。

どの材料も赤外領域に広い透過域を持ち、光ファイバー用材料として研究が進められている。

表2 赤外線透過材料とその透過波長域

材 料	組 成	透過域(μ m)
ガラス		
石英 フッ化物 カルコゲン化物	SiO ₂ -GeO ₂ , F	0.12~4.5
	ZrF ₄ -BaF ₂ -GdF ₃ -AlF ₃	0.25~10
	As-S	0.6~13
	As-Ge-Se	0.8~19
結 晶		
単 結 晶 多 結 晶	CsBr	0.3~55
	KRS-5 (TlBr-TlI)	0.6~40

表3 光ファイバー用フッ化物ガラス組成

ガラス	成 分 (mol%)						
	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	GdF ₃	YF ₃	AlF ₃	PbF ₂ , CaF ₂ , LiF NaF
1	61.8	32.3		3.9			2
2	57.5	33.5	5.5				3.5
3	57	36		3			4
4	60	31		1	4		2.5 1.5
5	51	16		5			3 5 20
6	58	15		6			4 21
7		20				17 43	20

a) フッ化物ガラス光ファイバー

表3に典型的なフッ化物ガラスの組成を示す。フッ化物ガラスは通常の酸化物ガラスと比べると結晶化しやすく、ガラス化には急冷が必要である。また、フッ化物ガラスの溶融には、遷移金属不純物などの除去のほか、大気中の酸素や水分の混入にも注意を要する。そのため、乾燥不活性ガス中で溶融し、ガラス化させている。

プリフォーム法は Built-in Casting 法やRotational Casting 法がある。結晶化を防ぐため、軟化温度のほぼ等しいフッ素樹脂系チューブと一体化して線引きされる。

ZrF₄-BaF₂-GdF₃-AlF₃系ガラスファイバーで6、3 dB/Kmが実現された。

b) カルコゲン化物光ファイバー

As-S系、As-Ge-Se系、Ge-S系などが検討されている。カルコゲン化物ガラスの作成は成分元素の蒸気圧が高く、酸化されやすいため、石英アンブルに封入して行われる。損失特性では、OH不純物のほかにSH、SeHなどの吸収がある。As-S系で35 dB/Kmが得られている。

c) 結晶光ファイバー

CsIやTlBr-TlIなどの多結晶光ファイバーの低損失化が進められているが、50 dB/Km以下の損失値は得られていない。CO₂レーザ用として、さらに研究が続けられている。

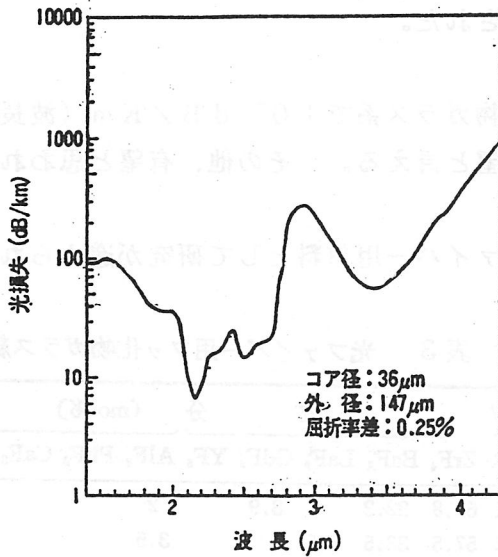


図6 ZrF₄-BaF₂-GaF₃-AlF₃ 系光ファイバーの損失スペクトル

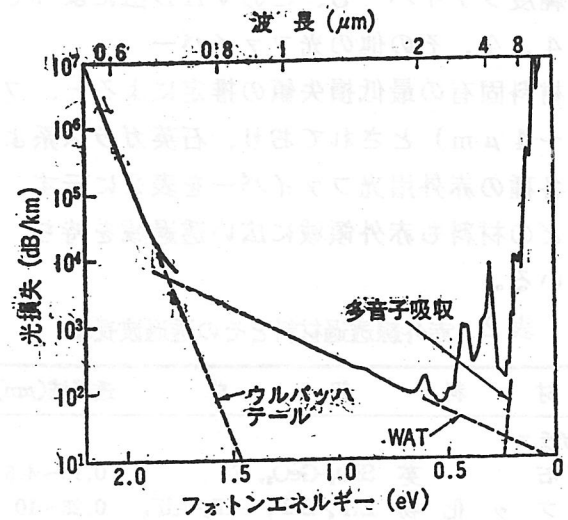


図7 As-S 系光ファイバーの損失スペクトル

4. 4. 5. 今後の動向

最近のトピックスとしては、Erをドープした Active fiber が注目されており、シリカ系で Laser や光の増幅が可能と言われている。

光通信の光ファイバーは既に実用段階に入り、さらに周辺技術の積み上げが必要になってきている。1986年3月現在、400Mb/sのネットワークが北海道から沖縄まで張りめぐらされている。赤外用光ファイバーは、それぞれ、活発に研究が進められており、低損失化が図られるものと思われる。

文 献

- 1) 高橋 志郎 DENKI KAGAKU 51, No. 7 (1983) 560
- 2) 高橋 志郎 セラミックス 20, No. 7 (1985) 595

4. 5. 透光性 YAG セラミックスの合成と特性

4. 5. 1 緒言

透光性セラミックスの開発は Coble¹⁾ の透光性アルミナの開発により本格化し、電気光学セラミックスである PLZT 開発の最近の隆盛をみるまでに至っている。透光性セラミックスは、これらの材料が透光性をもちかつ気孔率が極限まで抑えていることを利用して、種々の機能素子搭載基板、マイクロウェーブ用基板、光シャッター、ディスプレイあるいは光メモリーへの適用が考えられている。なかでも Greskovich²⁾ らの $Y_2O_3-ThO_2$ 系セラミックスを使用した多結晶レーザーの開発は特筆すべきものがあり、セラミックスの応用に新しい分野が開けつつある。

一方、レーザーホスト材料として代表的なものである $Y_3Al_5O_{12}$ ガーネット (YAG) においても Gazza³⁾ らの Hot press を利用した透明セラミックスの製法に始まり、最近では G.deWith⁴⁾ らによって普通焼結によっても得られている。

ここでは、セラミックスに透光性を付与するための基本的な要件について簡単に記述し、最近、尿素法粉体を用いることで世界最高水準の透光性を持つ YAG セラミックスが得られたので、これについて報告する。

4. 5. 2 透光性 YAG セラミックス得るための要件

固体に入射した光は、表面での反射、内部での吸収の過程を経て強度が減少し、残りが透過光となる。したがって、透光性セラミックスとしては、所望の波長での反射および吸収が少ない材料であることが前提となる。表面での反射は、空気と物体との屈折率の差によって決まるため、透光性に関しては二次的な問題となる。

吸収は、セラミックス材料の透光性を規定する要因となる。入射強度、 I_0 と厚さ、 x の透過光の強度、 I との関係は、Lambert-Beer の法則が成立する。

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

ここで、 μ は吸収係数であるが、これには、エネルギー吸収を伴う真の吸収 (α) の項と伴わない散乱 ($S_{im} + S_{op}$) の二つの項が含まれている。

$$\mu = \alpha + S_{im} + S_{op} \quad (2)$$

α は、物質固有のものであり、多結晶であろうと単結晶であろうとこれによる差は無視しても差し支えない。YAG の場合、可視光付近での光透過性は十分であり、したがってそのセラミックスの透明化は可能である。

散乱は、散乱中心と種類によって S_{im} と S_{op} に分類することができる。 S_{im} は、セラミックスの製造過程で取り残された気孔、添加物や不純物の偏析、析出による異相、および結晶粒界等のいわゆるセラミックスの微構造の不均一性に基づくものである。 S_{op} は、結晶の光学的異方性に基づく屈折率の不連続界面での散乱に対応するものである。YAG は立方晶系に属し、光学的には等方的であり、この場合には S_{op} は理想的には考慮する必要

がない。したがって、優れた透光性をYAGセラミックスに付与するにはSi_mの減少、したがって不均一性による格子の擾乱を防ぐことが最も重要な要件となる。

4.5.3 YAGセラミックス合成における触媒剤と焼結助剤

YAGの原料となる一般のY₂O₃、Al₂O₃粉体は難焼結性であるとともに反応性においても活性であるとは言い難い。事実、両酸化物の純粋な粉末をYAG組成で混合し反応・焼結させただけでは、1500℃の温度においてもYAlO₃ (YAP)あるいはY₄Al₂O₉とYAGの混合相となり、透明焼結体は得ることはできない。一般このような系では各種添加物の効果を加えることで反応性、焼結性を向上させることが行なわれる。

YAGの反応性や焼結性に対する添加物の効果について検討してみた。ここでは、添加物選択の基準として、ガーネットに固溶しうる元素とした。反応性は、中間生成物であるYAlO₃の(121)面とYAGの(422)面の粉末X線強度比から、焼結性は外形と重量からの嵩比重でそれぞれ評価した。この効果を表1に示したが、Siイオンが反応性、焼結性とも優れている。しかしながらこの添加剤を用いても、焼結密度は理論密度にはほど遠く、かつ散乱中心となる異相もかなり残存している。したがって、通常の酸化物同士の混合粉体では透明セラミックスを得ることは困難であり、他の粉体合成プロセスで原料粉末を得ることが必要となる。

表1 Y₂O₃-Al₂O₃系混合物の焼結・反応に対する添加物の効果

ADDITIVE	GREEN DENSITY (g/cm ³)	SINTERED DENSITY (g/cm ³)	YAP(121)/(YAG(422)+YAP(121))
PURE	2.61	2.84	0.31
Mg	2.66	2.97	0.17
Ca	2.61	2.83	0.11
La	2.64	2.95	0.23
Zr	2.64	2.97	0.18
Si	2.67	3.12	0.04

■ 焼結温度1400℃、雰囲気：空気
 ■■ 不純物量0.3cation atomic%

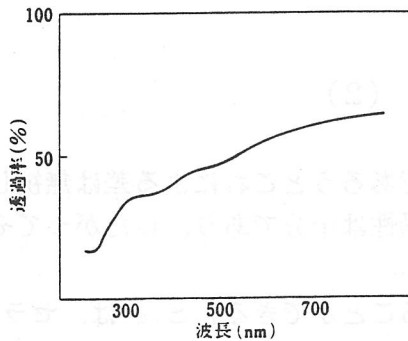


図2 透光性YAG焼結体の全光透過率の波長依存性(厚さ0.32mm)

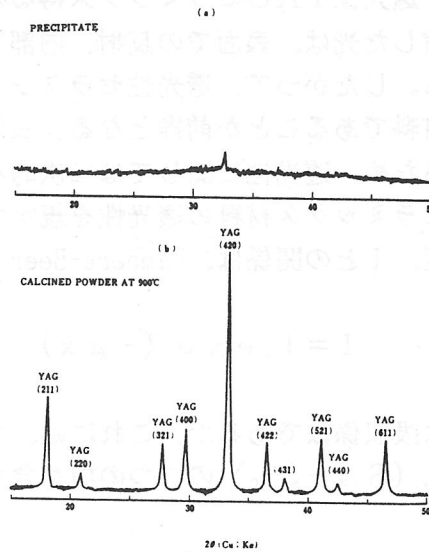


図1 共沈体乾燥粉末と仮焼粉末のX線回折パターン

(a) 共沈体乾燥粉末

(b) 900℃仮焼粉末

4. 5. 4 共沈法によるYAG粉体の合成⁵⁾

易反応性粉体の合成法としては様々な方法が考えられるが、ここでは、一般的な共沈法によるYAG粉体合成法とその焼結について述べる。

共沈法は、水溶性塩を水に溶解した後、アンモニア水等の沈殿剤を加えることで原料となる粉体を得る方法である。このプロセスは原子オーダーでの混合を可能とし、非常に易反応性の粉体を得ることができる。図1に沈殿と脱水反応の終了した900℃加熱粉体のX線回折パターンを示した。沈殿はほぼ非晶質の状態にあるが、脱水後は完全にYAG一相となっており、酸化物同士の混合粉体とは際立った違いを示している。

この仮焼粉は焼結性も著しく、普通焼結でもかなりの高密度焼結体を得られる。さらに、焼結性を高めるにはホットプレス等が有効である。図2にホットプレス試料の光透過度を示したが、ほぼ透明な焼結体を得ることができる。しかしながら、この焼結体には気孔がかなり残存しており光学的な材料としては不向きである。この気孔の原因としては、膠状沈殿を生じる共沈法では、一次粒子同士が強固に結合した二次粒子を形成することにある。したがって、さらに透明度の高い焼結体を得るには、多少の反応性を犠牲にしても粉体性状の良い焼結原料を得る事が必要である。

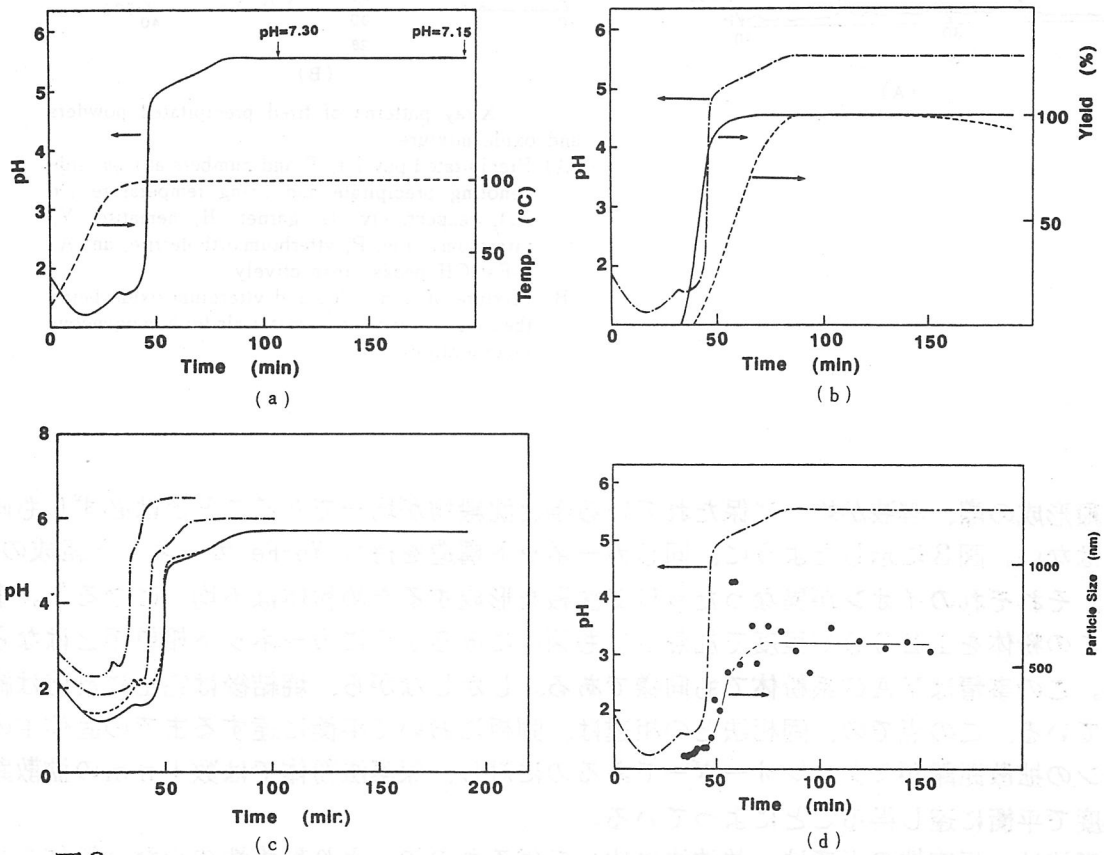


図3

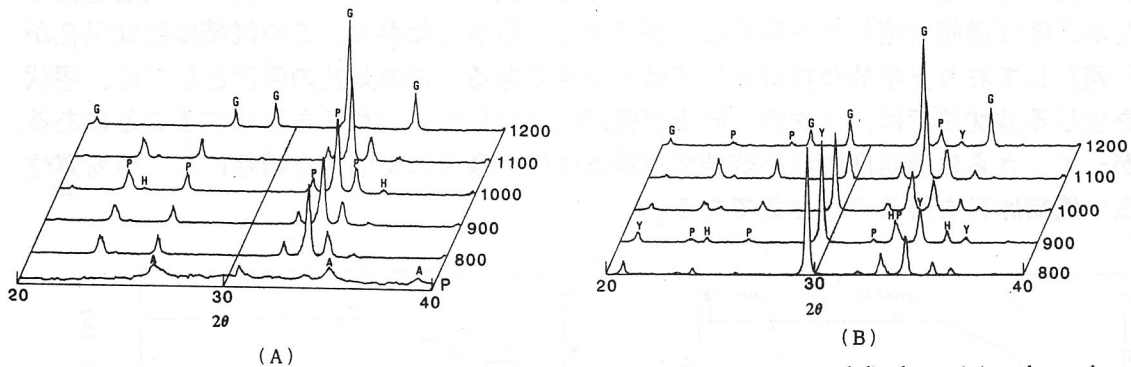
Changes of pH, temperature, precipitate yields and particle size with reaction time.

- (a) Temperature and pH changes (metal chlorides; 0.16 M/l, and urea; 2.1 M/l),
- (b) Yields of Fe-hydroxide (—) and Yb-hydroxide (.....),
- (c) pH changes in the solutions with various concentration,
 - : 0.16 M/l metal chlorides, 2.1 M/l urea
 -: 0.08 M/l metal chlorides, 1.0 M/l urea
 - - - - -: 0.08 M/l metal chlorides, 2.1 M/l urea
 - · - · -: 0.034 M/l metal chlorides, 2.1 M/l urea
- (d) Change of particle size of precipitated powder (metal chlorides; 0.16 M/l, and urea; 2.1 M/l)

4.5.5 尿素法粉体を原料としたYAG焼結体の作製

尿素法はあらかじめ入れておいた尿素を加水分解させて沈殿材を生成させる方法で、尿素の加水分解速度を制御することで粒子形状や大きさを精密に制御できる。また、藤田らは、この手法で Zn_2SnO_4 粉体を得ており⁶⁾、単一酸化物以外の複酸化物分体合成にも適用し得る沈殿法である。

以下、尿素法を用いての沈殿作成について述べる。尿素法は、尿素を含む溶液を加熱することで尿素の加水分解反応を進行させ、結果的にアルカリ分を溶液内に生成させ溶液のpHを均一に上昇させる。このように溶液全体で均一な条件を達成し得るため均一沈殿法といわれている。



X-ray patterns of fired precipitated powders and oxide mixture.

- (A) Precipitated powder, P and numbers at right side denoting precipitate and firing temperature (in °C), respectively. G, garnet, H, hematite, Y, ytterbium oxide, P, ytterbium orthoferrite, and A, β -FeOOH peaks, respectively.
- (B) Mixture of iron oxide and ytterbium oxide being the same as the starting materials for homogeneous precipitation.

沈殿形成の際、溶液が均一に保たれている事と沈殿物が均一であることとは必ずしも同じではない。図3に示したように、同じガーネット構造を持つYb-Feガーネット組成の系では、それぞれのイオンが異なったpHで沈殿を形成するため粉体は不均一になる⁷⁾。事実、この粉体を1200°C程度で加熱しても図4にみるようにガーネット相単相とはならない。この事情はYAG系粉体でも同様である。しかしながら、焼結後は完全に反応は終了している。この点での、固相法との相違は、固相において平衡に達するまでの固体中のイオンの拡散距離がミクロンオーダーであるのに対し、尿素法粉体では数十nmの拡散距離程度で平衡に達し得ることによっている。

尿素法は、反応性の点では、共沈法に比して劣るものの、より凝集性の少ない粉体を与える。この事は焼結現象には極めて有利に働く。事実、Siをした試料では、真空下での無加圧焼結によっても透明体を得ることができる。さらに、Siの添加量は共沈法に比して著しく少ない量に抑えうる(200ppm以下、共沈法では3000ppm)。このようにして得た焼結体の写真を図5に示した。この焼結体の気孔率は体積比で100ppm

以下であり、透過率としては 0.25 cm^{-1} のものが得られている。また、Ndイオンを添加した試料においても透明体を得ることが可能だが、この試料のレーザーとしてのしきい値は単結晶の約25倍程度と推定されている⁸⁾。また、他の希土類を添加することも可能であり、単結晶と比較して遜色の無いものが得られている⁹⁾。

文献

- 1) R.L.Coble, US patent 3026210 (1962).
- 2) C.Greskovich and J.P.Chernoch, J. Appl. Phys., **44** 4599 (1973).
- 3) G.E.Gazza and S.K.Dutta, US patent 3767745 (1973).
- 4) G.de With and H.J.A. van Dijk, Mat. Res. Bull., **19** 1669 (1984).
- 5) H.Haneda, A.Watanabe, S.Matsuda, T.Sakai and S.Shirasaki, "Sintering '87" ed. by S.Soniya, M.Shimada, M.Yoshimura and R.Watanabe, Elsevier Science Publishers (1988) pp.381-6.
- 6) 藤田一美、加藤喜代美、光澤舜明、窯協、**96** 6 (1987).
- 7) 羽田肇、柳谷高公、渡辺明男、白崎信一、窯協、**98** 285 (1987).
- 8) M.Sekita, H.Haneda, T.Yanagitani and S.Shirasaki, J.Appl.Phys. **67**, 45 3 (1990).
- 9) M.Sekita, H.Haneda, S.Shirasaki and T.Yanagitani, J.Appl.Phys. in print.

5. 半導体デバイス

5. 1. 可視光半導体レーザー

5. 1. 1. はじめに

半導体レーザーはいまや民生・情報・通信その他の分野に広く使われている。最近この半導体レーザーの短波長化の要求が、ますます強くなりつつある。発振波長を短くすることによる利点の一つはビーム径を小さく絞れることである。これにより従来よりも高密度の記録が可能になる。HDTVの実用化が迫ってきた今日、その意義は大きい。また、従来から光計測などの分野で広く用いられてきたHe-Neレーザー（波長633nm）の領域まで短波長化が進めば、ガスレーザーをはるかに小型で低消費電力の半導体レーザーで置き換えることが可能になる。1985年に0.6 μ m帯赤色半導体レーザーの室温連続発振がはじめて達成されて以来、レーザーポインターを皮切りとして、実用化への努力が精力的に進められている。

III-V族化合物のバンドギャップは既知なので、どの物質の組み合わせを用いればどの波長の光が得られるか、を予言することはできる。しかし、実際に作れるかどうかは別問題である。

レーザーができる基本的な条件として、次の三つが満たされなければならない。

- (1) 結晶成長のために、格子整合する基板が存在すること。
- (2) Carrierを閉じ込めるために、活性層よりバンドギャップが少し大きい物質が存在すること。
- (3) p, n型の双方が得られること。

可視域で室温連続発振が確認されている半導体レーザーの材料としてはGaAlAs系、InGaAsP系、InGaAlP系などがあるが、この中でInGaAlP系半導体レーザーは0.6 μ m帯で発振するレーザーとしての優位性が認められてきており、ここ数年、実用化に向けて開発が進められてきた。そこで、以下にはこの系統のレーザーの構造、特性、および問題点を述べる。

5. 1. 2. InGaAlP半導体レーザーの構造と特性

GaAlAs系半導体レーザーではさまざまな電流狭窄構造、横モード構造が考えられているのに対し、InGaAlP系では開発の歴史がまだ浅いこと、および現状の結晶技術の制約などから、報告されている基本素子構造の種類はそれほど多くない。

図1にInGaAlP半導体レーザーの代表的素子構造を示す。(a)は利得導波型、(b)は屈折率導波型である。(b)のレーザーは選択成長を用いてリッジストライプ部を埋め込むことにより作成されるので、SBR (Selectively Buried Ridge Waveguide) レーザーと呼んでいる。利得導波型レーザーと屈折率導波型レーザーとでは横モード、非点収差、スペクトルなどの特性が異なるため、応用分野もそれぞれ異なる。最初に実用化されたのは利得導波型であるが、光ディスクには屈折率導波型が必要である。以下に、それぞれの特徴を述べる。

5. 1. 2. 1. 利得導波型InGaAlPレーザー

図1(a)の半導体レーザーでは、n-GaAs電流狭窄層により電流がストライプ部分に狭窄され、これによって生ずる利得分布により導波モードが形成される。利得導波型

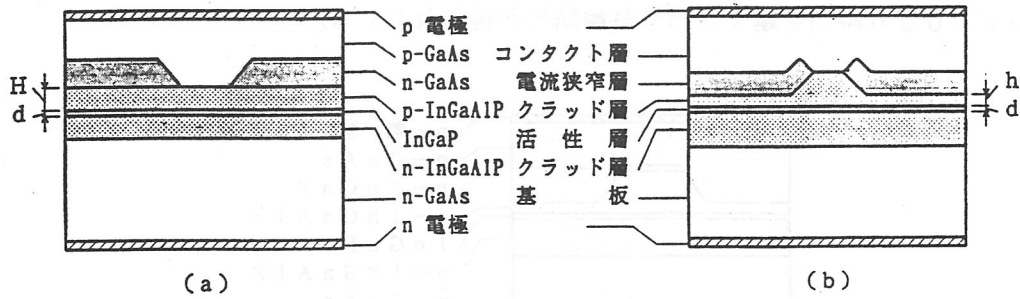


図1 代表的な InGaAlP 半導体レーザーの構造

(a) 利得導波型、 (b) 屈折率導波型

レーザーは一般にマルチモード発振であり、また非点収差が大きいいため、その用途は限られるが、屈折率導波型に比べると構造が簡単のため、作成が比較的容易であるという利点を持つ。

InGaAlP材料はGaAlAs系に比べ熱抵抗率が大きいため、熱特性を考慮した構造設計が必要である。すなわちヒートシンク材料や素子の共振器長の他、GaAlAs系ではあまり問題にならないクラッド層厚も熱特性に大きく影響する。

5. 1. 2. 2. 屈折率導波型 InGaAlP レーザー

図1 (b) のレーザーでは n-GaAs 電流狭窄層がストライプ外領域で活性層に近接しているため、GaAsの吸収損失の影響により、実効屈折率実数部がストライプ内に比べ小さくなり、これにより形成された実効屈折率分布により光の閉じ込めが行われる。このようなリッジストライプ型のレーザーでは、ストライプ部とストライプ外との実効屈折率差が横モード安定化に対して重要なパラメータになる。これらを最適化することにより、高出力5mWまで安定な基本横モード発振が得られている。

光ディスクへの応用を考えると、非点隔差と雑音特性が問題となる。この二つは活性層厚 (d) と活性層-電流狭窄層間距離 (h) で決まり、お互いにトレードオフの関係にある。

5. 1. 2. 3. ヘテロ障壁を電流狭窄に応用した InGaAlP レーザー

InGaAlP系材料の特徴の一つとして、コンタクト層に用いているGaAsとの間の価電子帯端バンド不連続値が大きいことがあげられる。この結果、ある条件の下では、p-GaAs/p-InGaAlP界面におけるヘテロ障壁により、電流がほとんど流れなくなる。この性質を電流狭窄に利用したHBB (Hetero Barrier Blocking) レーザーの構造を図2に示す。この構造はSBRに似ているがGaAs電流狭窄層がない。レーザーの動作電圧の範囲ではストライプ外にほとんど電流が流れない事が実験的に確かめられている。

HBRレーザーの屈折率分布はSBRレーザーと同じなので、横モード特性に対してはSBRレーザーと同等の屈折率導波構造となっている。作製プロセス上では、SBRレーザーと比較した場合、電流狭窄層を形成する必要がないことから、結晶成長回数が一回少なくて住む、という利点を持っている。

連続発振最高温度は80℃であり、また端面コーティングなしの素子で40℃、3mW

において1000時間を越える動作試験結果が得られている。

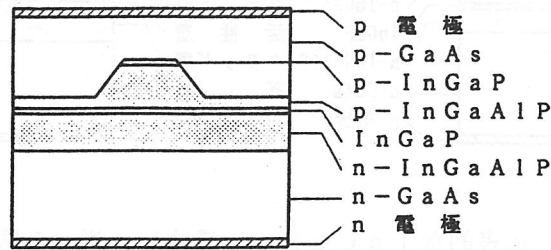


図2 HBBレーザーの構造

5. 1. 3. 今後の課題

5. 1. 3. 1. 高出力化

半導体レーザーの高出力化を制限する要因の一つは、端面におけるCOD（瞬時光学損傷）である。CODを起こす光出力は端面の光パワー密度および動作条件に依存する。InGaAlPレーザーにおけるCOD光パワー密度は、実験によると、レーザー内部のピークパワーに換算して1~5 MW/cm²である。高出力化を実現するためには、同じ光出力に対して、端面の光パワー密度を小さくするデバイス設計が必要である。

光パワー密度低減の方法としては、接合面に垂直な方向に対しては活性層薄膜化、平行方向に対しては広ストライプ化がある。図3に、単位光出力に対する端面パワー密度のピーク値として定義した規格化光パワー密度の、活性層厚およびストライプ幅に対する依存性を示す。この図から、たとえば活性層厚 $d = 0.04 \mu\text{m}$ 、ストライプ幅 $W = 40 \mu\text{m}$ とすると、規格化光パワー密度は $2.6 \times 10^7 / \text{cm}^2$ となる。いまCODパワー密度を5 mW/cm²とすると、200 mWレベルの光出力が得られる可能性がある。実験では、上述の構造パラメータを用いた広ストライプ構造レーザーに前面低反射、後面高反射のコーティングを施す事により、この材料系では最高の320 mWの連続発振光出力が得られた。このような広ストライプレーザーは出射ビームを小さく絞ることはできないが、高い光出力を必要とする光ポンプ光源等に利用できる。

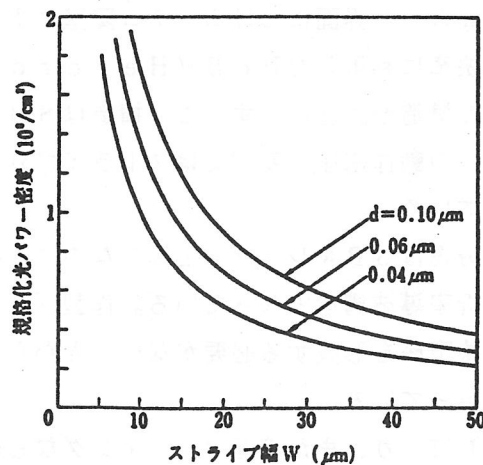


図3 規格化光パワー密度の構造パラメータ依存性

一方、光ディスク応用では、ビームを極小スポットに絞ることのできる横モード制御レーザーが必要とされる。上述の活性層薄膜化とコーティングによる端面反射率の制御は、横モード制御レーザーの高出力化に対しても有効である。図2のHBB構造を用いて、活性層厚を $0.04\ \mu\text{m}$ と薄膜化し、前面に Al_2O_3 膜による低反射(10%)コート、後面に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ の多層膜による高反射(90%)コートを施すことにより、波長 $670\ \text{nm}$ において、最高出力 $51\ \text{mW}$ という高出力動作が得られた。

GaAlAsレーザーでは高出力化の方法の一つとして、端面部を発振波長に対して透明にした、いわゆる窓構造レーザーが開発されている。InGaAlP系では、これまで結晶成長上の制約等から、このような窓構造を作製するのは困難であった。最近、この材料系でも窓構造が実現できることが報告されている。

5. 1. 3. 2. InGaAlP半導体レーザーの短波長化

InGaAlPレーザーの短波長化の方法としては、①活性層へのAl添加、②多重量子井戸構造の採用、③バンドギャップエネルギーの基板方位依存性の利用、などが試みられており、すでにHe-Neレーザーと同じ $630\ \text{nm}$ 帯での室温連続発振が報告されている。

前述のように、InGaAlPレーザーではpクラッド層へのキャリアオーバーフローが連続発振可能な最高温度を制限する大きな要因となっている。したがって、このオーバーフローの低減が、赤色レーザー短波長化のための大きなポイントの一つである。

キャリアオーバーフローを防ぐには、クラッド層のバンドギャップを大きくするか、あるいはpクラッド層のキャリア濃度を上げることが大きな効果がある。このためにはクラッド層のAl組成比が大きい状態でZnの高濃度ドーピングを実現させなければならない。

構造パラメータの最適化により、上述の条件下でZnの高濃度ドーピングのための結晶成長技術を確立した。これにより、短波長での温度特性が著しく改善された。 20°C でのしきい電流値は $100\ \text{mA}$ 程度であり、 48°C でも $3\ \text{mW}$ の光出力が得られた。 20°C における発振波長は $636.1\ \text{nm}$ であった。

He-Neガスレーザーと消費電力が実現できる室温連続発振が実現できたことは、半導体レーザーの応用上でも大きな意味を持つと考えられる。すなわち、光情報処理や光計測などの分野で広く用いられているHe-Neガスレーザーを半導体レーザーで置き換えることができれば、装置の小形化、低消費電力かが可能となるだけでなく、従来高価だったシステムのパーソナル化が可能となるほか、さらにこれまでにない新たな分野への応用も期待できる。InGaAlP可視半導体レーザーの応用は、利得導波型レーザーを用いた比較的簡単な応用が主となっているが、今後は屈折率導波型レーザーによる光ディスクシステム等への応用と、そのための性能改善に関する開発が進むと考えられる。ここに述べた高出力化、短波長化は中でも特に重要であり、今後これらの実用化に向けた開発により、赤色レーザーの応用範囲はさらに広がるであろう。

文献

この解説は、下記の文献をまとめたものである。

1) 波多腰玄一、植松豊

「可視半導体レーザー」、光学、19、6、362-368 (1990)。

2) 波多腰玄一

「0.6 μm 帯赤色半導体レーザー」、センサ技術、11、2、22-26 (1991)。

5. 2. CCD撮像素子

栗山俊寛氏（松下電子）のヒアリングにおいては、CCD撮像素子のレビューも含めて講演者が開発を進めている1/3インチ27万画素CCD撮像素子についての話があった。以下、ヒアリングの内容を紹介する。

5. 2. 1. はじめに

固体撮像素子は、小型軽量、耐振性、長寿命、低消費電力、調整個所が少ないなどの特徴から、カメラ一体型VTRの普及とともに、急激な需要の拡大を見せている。現在、ムービー用固体撮像素子は1/2インチ光学サイズのもの主流で、高画素化、高感度化、多機能化が叫ばれており、レンズも小型化できる光学サイズの縮小されたCCD¹⁾が強く要望されている。

CCD小型化のメリットとしては次の三点が挙げられている。

- 1) ウェーハ当たりの取れ数増大によるコストの低減。
- 2) チップ面積縮小に伴う負荷容量の低減による低消費電力化。
- 3) システムの小型軽量化。また、そのことによる付加機能の追加及びデザイン面での自由度の増大。

このようなメリットはあるものの、当然ながら撮像素子としての特性の劣化は認められない。そのため光学サイズと画素数の選択は慎重に行なう必要がある。

特に、光学サイズの決定には撮像特性と現状の加工技術レベルとのバランス、さらには、今後の小型化における高画素化への展開をも考慮する必要がある。

講演者等は、1/2インチの次のステップの小型CCDの光学サイズとして1/3インチ(4.8(H)×3.6(V)mm²)を選択した。

そして、特性においては、現在の1/2インチ素子のそれを継続することを目標において開発を進めている。その結果、1/3インチ光学サイズで、1/2インチの1.5倍の感度を有し、1/60~1/10000秒の連続可変可能な電子シャッター機能²⁾を持つ水平512画素のCCD撮像素子の開発がなされた。以下、その素子構造および諸特性について詳述する。

5. 2. 2. 素子構成

図1は、開発された1/3インチ光学サイズインターラインCCD撮像素子の構成図である。撮像部、水平転送部、出力アンプ部から構成されている。撮像部は、pn接合フォトダイオードで構成された光電変換部と垂直転送CCD(VCCD)からなる単位画素が2次元的に配列されている。VCCDは4相クロックで駆動する。光学サイズは1/3インチ(4.8(H)×3.6(V)mm²)、有効画素はNTSC素子では、512(H)×492(V)、総画素は、542(H)×494(V)で27万画素を有している。水平転送CCD(HCCD)は、2相クロックで駆動する。信号電荷はフローティングディフュージョン(FD)部で電圧変換され、2段のソースフォロアアンプで構成された出力回路により出力される。写真1は、本素子と1/2インチ素子とのチップサイズ比較写真である。チップサイズは、6.08(H)×5.00(V)mm²である。これは、従来の

1 / 2 インチ素子の約 60% の面積である。

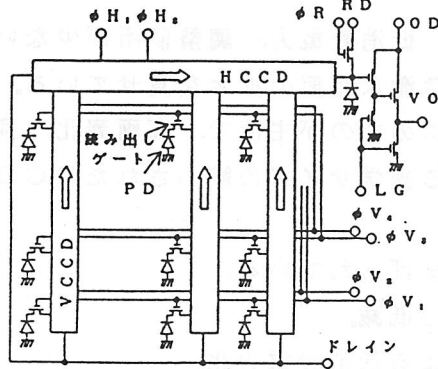


図1 インターラインCCDの構成図

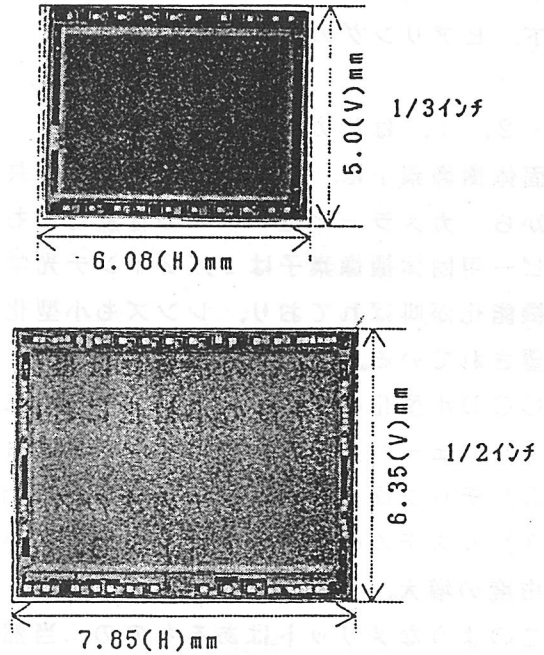


写真1 チップ写真

5. 2. 3. 素子設計

1) 画素部構造

図2は1 / 3インチ素子と1 / 2インチ素子の単位画素の寸法比較である。

1 / 3インチ素子の単位画素寸法は、 $9.6(H) \times 7.5(V) \mu m^2$ である。面積的には1 / 2インチ素子の56.8%となっている。光学サイズの縮小化によりフォトダイオード及びVCCDの占有面積が減少し、感度、飽和電荷量の低下が大きな問題となる。信号量の低下に対しては、VCCD及びフォトダイオードの実効的面积の拡大が図られている。

一方、ノイズの減少にはフォトダイオードノイズの主成分である暗電流の低減に努めた。具体的には、図3に示すような表面にP層を設けた埋め込み型フォトダイオード³⁾で抑制している。単位画素におけるフォトダイオードとVCCDの面積配分の最適化においてはシミュレーション技術の活用がなされている。

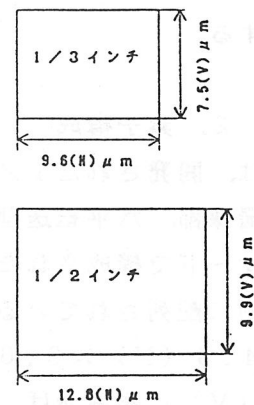


図2 単位画素比較

2) 低ノイズ電荷検出部

電荷検出部は図4に示すFDAで構成されている。低ノイズ化手法としてはKTCノイズを減少させるためにFD部と初段MOS・Trの低容量化がなされている。FD部は拡散領域の縮小化を図るとともにOG, ϕR とFDとのカップリング容量の低減がなされている。初段MOS・Trの低容量化においては、周波数特性を考慮してサイズの最適化が行なわれている。その結果、トータルノイズは、CDS後で20 electron·rms以下に抑えられている。これにより、低照度でのS/Nが大幅に向上した。また、低容量化により信号電荷の電圧変換率は $12.5 \mu V / \text{electron}$ を達成し、従来の1/2インチ素子に比べて約1.5倍の出力電圧が得られている。

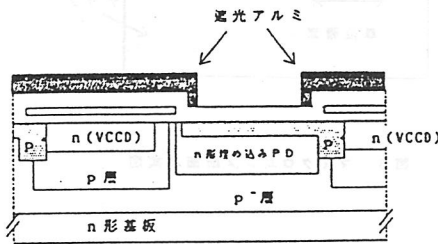


図3 単位画素の断面模式図

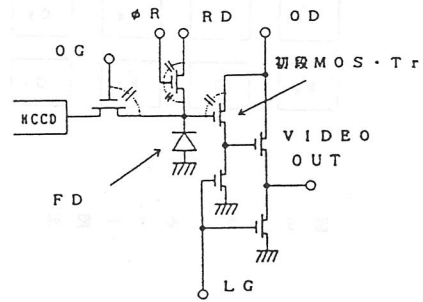


図4 FDA構成図

3) 低電圧駆動

システムの小型化を行なうとき、部品点数の削減と低消費電力化は重要である。これをCCD撮像素子側でサポートするためにHCCDの5V駆動化がなされている。これによりドライバー用ICを無くし、CMOSクロックジェネレーターで直接駆動することが可能となった。HCCDは、2層のゲート電極下のn形不純物層に濃度差を設けることによりポテンシャル差をつけている。それにより2相低電圧クロックで駆動可能としている。5V駆動の達成には、ゲート電極長とゲート電極下の不純物プロファイルの最適化がなされている。また、システムの小型化を考慮して、ピン数を16本に減らし、パッケージの小型化を図った。写真2にパッケージの外観写真を示す。

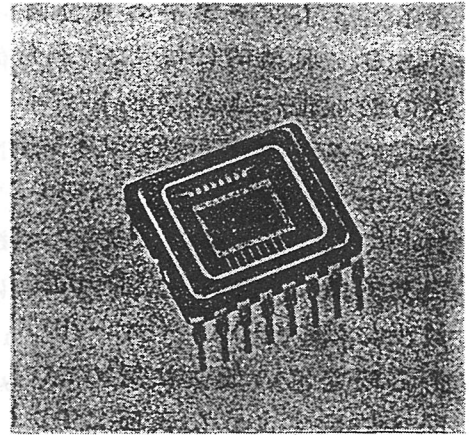


写真2 パッケージ外観

5. 2. 4. 素子特性

本素子では、図5に示す配列の補色モザイクフィルターをCCD撮像素子上に直接形成するオンチップ・フィルター方式が採用されている。さらに高感度化の要請に答えるため、

単位画素毎に光学レンズを付設するマイクロレンズアレイ方式を採用している。図6にマイクロレンズの断面模式図を示す。

これにより、従来はVCCD上に照射されていた光をも有効にフォトダイオードに集めることができる。このため実効的な開口率は40%以上となっている。なお、カラー水平解像度は、水平画素数512、補色フィルターの採用により330TV本が得られている。

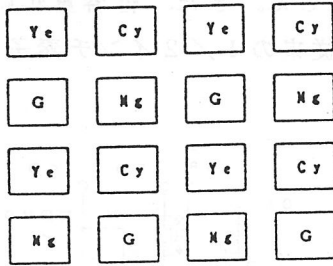


図5 フィルター配列

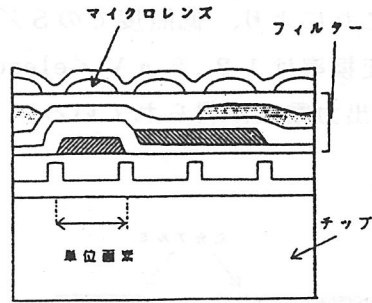


図6 マイクロレンズ断面模式図

1) 感度

感度は、マイクロレンズアレイと低ノイズアンプ及び、低暗電流フォトダイオード構造の採用により光学サイズを1/3インチと小型化したにもかかわらず最低被写体照度3lx (F1.2)を達成している。

図7にレンズ絞り値に対するS/Nを示す。従来の1/2インチ素子(MN3735FC)のものと同一絞りで比較すると標準照度(F1.4 41nt)においては、1.2dB、低照度(F8 41nt)においては、3.5dBの向上がみられる。

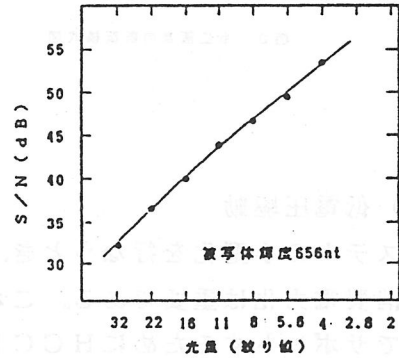


図7 S/Nの光量依存性

2) 光電変換特性

図8に色温度3200K光源(赤外カットフィルター挿入時)におけるNTSC素子の光電変換特性を示す。NTSC素子の飽和信号電流は120nAである。ダイナミックレンジを暗時の雑音出力の自乗平均値に対する飽和信号出力値の比として定義すると74dBとなる。

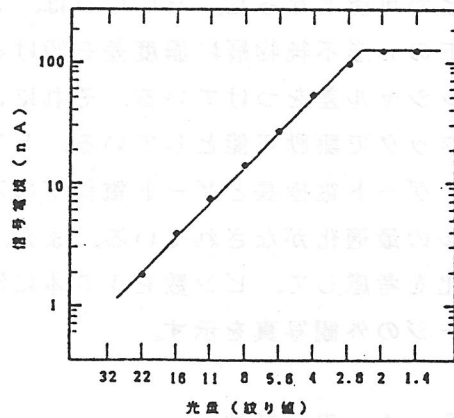


図8 光電変換特性

3) スミア特性

本素子では単位画素面積が1/2インチに比べて減少してはいるが、素子設計において、特性のバランスを考慮し可能なかぎりVCCD面積を縮小して開口率をあげている。また、素子の構造においては各層の膜厚を薄膜化し、特に層間膜の膜厚を制御することでスミアを抑圧することが図られている。スミアレベルは、 $V/10$ で0.01%以下である。

4) 残像特性

低照度時においても残存をなくすために、フォトダイオードのドナー数を高精度に制御するとともにフォトダイオードからVCCDへの信号電荷読みだし部構造をシミュレーションを用いて最適化されている。図9に読みだしパルス電圧振幅(ϕV_{high})に対する残存特性を示す。これから明かなように ϕV_{high} が9V以上で残像は検出限界以下となっている。

5) 電子シャッター

n形基板に掃き出しパルスを印加して不要電荷を基板方向に掃き出す縦抜き技術の開発により、1/60~1/10000秒まで連続可変が可能な電子シャッターの実現が図られている。

図10に電子シャッター時のポテンシャル模式図を示す。光信号電荷が蓄積される間はPウェルとn形基板間には逆バイアス電圧($V_{sub}(DC)$)がブルーミングを抑制するに必要十分なだけ印加されている。電子シャッターモードに入ると、前述のDC基板電圧に掃き出しパルス(ΔV_{sub})を重ねられて図10の破線のようにPウェル部(P層)のポテンシャルの山を完全に消滅させるようにして、不要電荷を基板方向に捨てる。掃き出しパルスの振幅も単位画素の不純物プロファイルの最適化を行うことにより25V以下にまで低電圧化された。

5. 2. 5. まとめ

表1は1/3インチ27万画素CCDの素子特性をまとめたものである。

カラー水平解像度は超小型にもかかわらず330TV体を有している。

また感度においては、独自の高集光フォトダイオード構造の採用により現行の1/2インチサイズの1.5倍以上となっている。さら

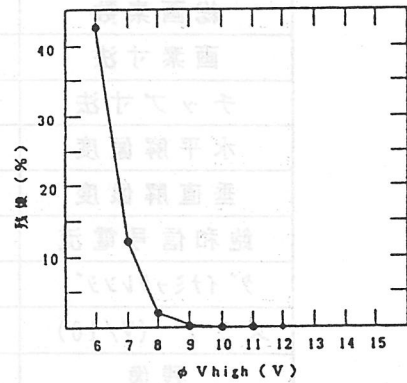
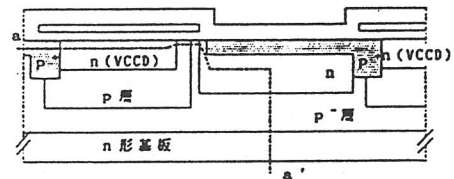
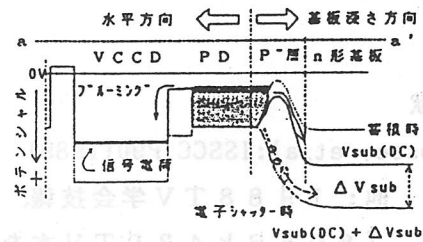


図9 残像特性



a) 画素部断面構造図



b) ポテンシャル図

図10 電子シャッター時のポテンシャル模式図

ダイオード構造の採用により現行の1/2インチサイズの1.5倍以上となっている。さらに、低暗電流化技術とアンプの低ノイズ化により低照度でのS/Nも大幅に向上させることが可能となった。その結果最低被写体照度3ルクス(F1.2)を達成した。

一方、電子シャッター機能は、縦抜き技術の開発により1/60から1/10000秒の広範囲で連続可変が可能となっている。なお、パッケージも小型化を図り16ピン・サーディプDIPとしている。

表 1. 素子特性

光学系	1/3インチ
有効画素数	512(H)×492(V)
総画素数	542(H)×494(V)
画素寸法	9.6(H)×7.5(V)μm ²
チップ寸法	6.08(H)×5.00(V)mm ²
水平解像度	330TV本
垂直解像度	350TV本
飽和信号電流	120nA
ゲイミックス	74dB
スミア (V/10)	0.01%以下
残像	検出限界以下

参考文献

- 1) D.Losee, et. al: ISSCC, P90(1989)
- 2) 浜崎 他: 1988 TV学会技報、ED88-9
- 3) 広島 「80dBと430TV本を両立させた1/2インチCCD」 「日経マイクロデバイス」 1988年11月号、pp104~111