

東海大学大学院 平成 25 年度博士論文

カルコゲナイドガラスの
フォトドーピングに関する研究

指導 鄭 和翊 教授

東海大学大学院 総合理工学研究科
総合理工学専攻

村上佳久

概要

カルコゲン元素(S, Se, Te)を主成分として含むカルコゲナイド系(鎖構造、環構造) 非晶質半導体は、カルコゲナイド原子の配位数が“2”と小さく、結合に関与しない孤立電子対の存在などにより構造柔軟性に富んでおり、光、熱、電子線、電界などによって誘起されるカルコゲナイド非晶質半導体の組織や構造の変化が、光吸収、屈折率、化学的溶解性、電気伝導性、金属元素の拡散などの諸性質に大きな影響を与えることが報告されている。

カルコゲナイドガラスを中心とする非晶質体が、熱的、光学的に可逆的あるいは非可逆的に示す代表的な光誘起現象として、結晶化、光黒化、光漂白、光重合、光析出、光添加現象が知られている。本研究では、光添加(フォトドーピング)現象に着目し、その現象の解明と、応用の可能性について研究している。この現象は、カルコゲナイドガラスとある種の金属の二層膜に光を照射すると、金属が非晶質中へ異常拡散する現象であり、1965 年に旧ソ連の M.T.Kostyshin らによって発見されて以来、認知されるようになった。この現象は、高記録密度薄膜等への応用が期待されてきた。フォトドーピング現象は、非晶質の物性に大幅な変化を引き起こすため応用上極めて重要である。フォトドーピングによって非晶質中に金属が拡散することで、非晶質の光透過率、電気伝導度、化学溶解度など物理・化学的性質が著しく変化するため、この性質を利用して様々な光学的応用が期待され、光メモリ素子、フォトレジスト材料、印刷材料など実用化に至っているものもある。しかし、物性的研究よりも実用的技術に関する応用研究が先行し、フォトドーピング機構を説明する統一的な見解がいまだに得られていない。ドーピング領域を原子レベルで微視的に観察した報告例も数少ない。一般に、非晶質 As-S, As-Se などの As 系非晶質カルコゲナイドが多く研究されており、報告例も多数存在するが、非晶質 GeS_2 と Ag によるフォトドーピングは報告例が非常に少ない。これは、非晶質 GeS_2 が他の系に比べて光学ギャップエネルギーが大きい(3.2 eV)ため、フォトドーピングを引き起こすための、強力な紫外域の光が必要であることもその理由の一つである。他方、非晶質 GeS_2 を利用したフォトドーピングでは、As 系に比べ、側方への拡散が少なく、毒性もなく、熱的に安定であるという利点がある。

そこで本研究では、従来から研究されている As 系非晶質カルコゲナイドについてそのドーピングの特徴を参照しつつ、メインマトリックスを Ge 系に変更して、Ge 系非晶質カルコゲナイドにおけるフォトドーピング現象を制御する機構を明らかにすることを目的とした。

本研究でフォトドーピング効果のマトリックス材料である非晶質カルコゲナイドガラス GeS_2 について、試料作製法が確立されているマトリックス材料 As_2S_3 との比較検討を行い、安定したマトリックスを得る作製法を確立した。蒸着速度による特性の変化や成膜後に行う熱アニール処理・光アニール処理について、構造、光物性評価を通じて成膜過程を検討し、安定で再現性の良い膜の生成に成功した。 Ag/GeS_2 の二層膜のフォトドーピング現象について、その光学特性を検証した。第1に、フォトドーピング現象の照射方向依存性を明らかにした。フォトドーピング現象はカルコゲナイドガラス側と金属側からのいずれからの光照射でも進行するが、照射方向による差異を詳細に検証し、明らかにしている。第2に、光照射を幾つかの波長でレーザーを用いて定量的に行い、フォトドーピングに関しての量子効率を GeS_2 おいて初めて算出した。第3に、照射光の強度依存性を計測し、ドーピング効率は、 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 迄は入射光子数に比例するが、それ以上では促進効果が生じることを見出した。第4に、ドーピング飽和時における Ag と GeS_2 の組成比を確定した。第5に、熱によるドーピングについても検証し、フォトドーピングとの差違を明確にした。第6に、 Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象のメカニズムについて、原子間力顕微鏡を用いて、初めてフォトドーピング過程の表面観察を行い、ドーピングの微視的挙動について詳細な知見を得た。また、偏光解析法を用いて、 $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ 系との比較検証を行い、両者のフォトドーピング過程の差異を明確にした。さらに、原子間力顕微鏡で得られたフォトドーピング現象の微視的過程の結果を偏光解析法のモデルに反映し、有効媒質近似を導入し、改良したフィッチングを行うことで、 Ag/GeS_2 系フォトドーピングのメカニズムについての新しいモデルを提案した。上記の課題を達成する事により、 Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象の応用例として、数例を提案している。第1に多層膜におけるフォトドーピングを初めて提案し、 $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ の二種類の三層膜についてのフォトドーピングを検討した。膜構成による波長依存性などが明らかとなり、光スイッチなどへの応用が期待される。第二に、レーザーを用いたフォトドーピングを行うことで、マスク無しで作製可能なフォトニック素子等への基礎研究として、光導波路を試作し、導波実験を行っている。また、将来的に様々なフォトニックデバイスへの応用が期待される。

目次

概要	i
目次	iii
図表目次	vii
第1章 序論	1
1-1. 研究の背景	1
1-2. 光誘起現象	4
1-3. フォトドーピング(Photodoping)	5
1-4. カルコゲナイド	5
1-5. これまでのフォトドーピング研究の問題点	7
1-6. 本研究の目的と意義	8
1-7. 本論文の構成	8
参考文献	9
第2章 カルコゲナイドガラス As_2S_3 におけるフォトドーピング現象	11
2-1. フォトドーピング現象の特徴	11
2-2. 銀フォトドープカルコゲナイド層の性質	13
2-2-1. 電氣的性質	13
2-2-2. 光学的性質	14
2-2-3. 光電気伝導度	14
2-2-4. 物理化学的性質	14
2-2. As_2S_3 系フォトドーピング現象の研究現状	15
2-3. As 系以外のフォトドーピング現象の研究現状	18
2-4. まとめ	20
参考文献	20
第3章 フォトドーピング用試料 Ag/GeS_2 膜作製法の確立	24

3-1. Ag/GeS ₂ 薄膜蒸着	24
3-1-1. 真空蒸着	24
3-1-2. 触針法による膜厚の確認	24
3-2. 分光透過率	25
3-3. 非晶質 GeS ₂ 膜の成膜時の蒸着速度	25
3-4. 蒸着膜の熱アニール処理	26
3-5. 蒸着膜の光アニール処理	27
3-5-1. 高圧水銀灯による光アニール処理	27
3-5-2. LASER 光による光アニール	27
3-5-3. in-situ 状態での LASER 光による光アニール	28
3-6. X 線による構造解析	30
3-7. 非晶質 GeS ₂ 膜の屈折率	31
3-7-1. 干渉法による屈折率の測定	31
3-8. 非晶質 GeS ₂ 膜の光学吸収端	33
3-9. まとめ	33
参考文献	34
 第4章 カルコゲナイドガラス GeS₂ のフォトドーピング	 35
4-1. Ag/GeS ₂ 二層膜のフォトドーピング現象	35
4-1-1. Ag/GeS ₂ 二層膜試料作製	35
4-1-2. 光照射実験	35
4-2. Ag と非晶質 GeS ₂ 二層膜フォトドーピング効果の照射方向依存性	36
4-2-1. Ag/GeS ₂ 二層膜の金属側からの光照射	37
4-2-2. Ag/GeS ₂ 二層膜の基板側からの光照射	38
4-2-3. 実験での実証	39
4-2-4. フォトドーピング実験結果	40
4-2-5. 各界面での反射率の検討	43
4-3. Ag と非晶質 GeS ₂ 二層膜のフォトドーピング現象の照射光波長依存性	46
4-3-1. 照射波長別のフォトドーピング現象の量子効率	47
4-4. Ag と非晶質 GeS ₂ 二層膜のフォトドーピング現象の照射光強度依存性	49

4-4-1. 照射光強度に対するフォトドーピング現象の量子効率	51
4-5. Ag:GeS ₂ のドーブ層の組成比	53
4-5-1. Ag:GeS ₂ のドーブ層の屈折率	53
4-5-2. Ag と非晶質カルコゲナイド GeS ₂ の膜厚比	55
4-5-3. Ag と非晶質カルコゲナイド GeS ₂ の組成比	59
4-6. 熱ドーピング	60
4-6-1. 実験手順	60
4-6-2. 熱拡散実験結果	60
4-7. AFM によるフォトドーピング現象の微視的観察	62
4-7-1. AFM によるフォトドーピング現象の観察（その 1）	62
4-7-2. AFM による膜厚測定	63
4-7-3. AFM による Ag/GeS ₂ ドーブ層の微視的観察	63
4-7-4. AFM によるフォトドーピング現象の観察（その 2）	65
4-8. まとめ	71
参考文献	71
 第 5 章 分光偏光解析法を用いたフォトドーピングのその場観察	 73
5-1. Ag/As ₂ S ₃ のフォトドーピング現象の解明	73
5-2. Ag/GeS ₂ のフォトドーピング現象の解明	78
5-3. 有効媒質近似(EMA)を導入した Fitting	81
5-4. フォトドーピング現象のメカニズムの検討	84
5-4-1. GeS ₂ の構造	85
5-4-2. フォトドーピングの進行	86
5-5. まとめ	94
参考文献	95
 第 6 章 フォトドーピング現象の応用	 96
6-1. 多層膜のフォトドーピング	96
6-1-1. 2 種類の三層膜	97
6-1-2. 試料作製	97

6-1-3. 光照射実験	98
6-1-4. 三層膜フォトドーピングの推定プロセス	98
6-1-5. 3 種類の試料の比較（膜構成別）	100
6-2. 光導波路への応用	102
6-2-1. 光導波路形成	102
6-2-2. 導波実験	104
6-3. まとめ	106
参考文献	106
第7章 結論	107
7-1. 本論文のまとめ	107
7-2. 今後の研究課題と展開	108
謝辞	110
業績一覧	111

図表目次

第1章の図

- 図 1-1 光産業国内生産額、名目 GDP、電子工業国内生産額の推移
- 図 1-2 分野別の光産業生産額 2011 年度予測
- 図 1-3 次世代のフォトニクス技術
- 図 1-4 新しいフォトニックデバイスの展開
- 図 1-5 様々な光誘起反応
- 図 1-6 フォトドーピングの模式図
- 図 1-7 周期律表におけるカルコゲナイド(赤線の囲み部分)
- 図 1-8 非晶質 As_2S_3 の構造
- 図 1-9 非晶質 GeS_2 の構造

第2章の図

- 図 2-1 光照射時間とドーピング層膜厚増加($\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$)
- 図 2-2 フォトドーピング現象の模式図($\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$)
- 図 2-3 フォトドーピング現象の光照射方向性の模式図
- 図 2-4 側方拡散の模式図

第3章の図

- 図 3-1 $\text{Ge}_{(100-x)}\text{S}_x$ のガラス転移点
- 図 3-2 偏光解析実験配置図
- 図 3-3 偏光解析パラメータから算出した屈折率 n と膜厚 d
- 図 3-4 薄膜 GeS_2 と基板 X 線回折結果
- 図 3-5 GeS_2 400nm 熱アニール処理
- 図 3-6 干渉縞から算出した屈折率と分散
- 図 3-7 分光透過率と吸収係数から算出した光学吸収端

第3章の表

表 3-1 膜厚計と触針計との比較

表 3-2 分散定数の決定

第4章の図

- 図 4-1 光照射によるフォトドーピング現象での透過率変化とドーピング過程の模式図
- 図 4-2 Ag/GeS₂ 二層膜への二方向からの光照射の模式図
- 図 4-3 金属側からの光照射におけるフォトドーピングの模式図
- 図 4-4 基板側からの光照射におけるフォトドーピングの模式図
- 図 4-5 Ag 側と基板側からの光照射の比較
- 図 4-6 Ag 側と基板側からの光照射の比較(60min まで)
- 図 4-7 金属側からの光照射 反射と透過
- 図 4-8 基板側からの光照射 反射と透過
- 図 4-9 フォトンエネルギーとドーブされた GeS₂ 換算量の数
- 図 4-10 He-Cd Laser 1mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(60min まで)
- 図 4-11 He-Cd Laser 7mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(30min まで)
- 図 4-12 He-Cd Laser 15mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(3min まで)
- 図 4-13 7.2J で正規化した飽和 Laser 出力の比較
- 図 4-14 ドープ層(Ag:GeS₂)の屈折率分散と GeS₂ の屈折率分散
- 図 4-15 Ag の膜厚による透過率変化(550nm)
- 図 4-16 Ag の厚さに対する飽和透過率変化(550nm)
- 図 4-17 Ag の厚さに対する飽和透過率変化(1100nm)
- 図 4-18 加熱温度 180℃での Ag/GeS₂ の透過スペクトルの時間変化
- 図 4-19 加熱温度 250℃での Ag/GeS₂ の透過スペクトルの時間変化
- 図 4-20 使用した AFM Nanoscope IIIa (Digital Instruments)
- 図 4-21 AFM による膜厚測定(Ag 蒸着 70nm)
- 図 4-22 ドープ層と非ドープ層の境界領域の AFM 画像
- 図 4-23 ドープ層と非ドープ層の境界領域の AFM 断面図
- 図 4-24 ドープ層中央部分の AFM 画像
- 図 4-25 各波長別の光照射時間と透過率変化
- 図 4-26 光照射前 0min の AFM 画像

- 図 4-27 光照射 2min の AFM 画像
- 図 4-28 光照射 3min の AFM 画像
- 図 4-29 光照射 5min の AFM 画像
- 図 4-30 光照射 10min(飽和)の AFM 画像
- 図 4-31 フォトドーピング過程の模式図
- 図 4-32 高圧水銀灯を 1 時間照射して形成されたドーパ層の中央の AFM 像
- 図 4-33 熱アニール処理の有無による AFM 画像

第 4 章の表

- 表 4-1 Laser 波長と飽和時間
- 表 4-2 Laser 出力と飽和時間
- 表 4-3 分散定数の決定

第 5 章の図

- 図 5-1 分光エリプソメトリー装置
- 図 5-2 偏光解析パラメータ Ψ と Δ (Ag/As₂S₃)のドーピング時間変化
- 図 5-3 光照射時間と膜厚変化 (Ag/As₂S₃)
- 図 5-4 偏光解析パラメータ Ψ と Δ (Ag/GeS₂)の照射時間変化
- 図 5-5 光照射時間と膜厚変化 (Ag/GeS₂)
- 図 5-6 フォトドーピング現象の 3D AFM 画像
- 図 5-7 有効媒質近似(EMA)
- 図 5-8 EMA 近似を用いて導出した光照射時間と膜厚変化
- 図 5-9 Ag/As₂S₃ と Ag/GeS₂ のフォトドーピングによる体積変化
- 図 5-10 GeS₂ の構成ネットワーク
- 図 5-11 非熱アニール処理の GeS₂
- 図 5-12 熱アニール処理後の GeS₂
- 図 5-13 Ag のフォトドーピングによる拡散メカニズムの模式図
- 図 5-14 GeS₂ への Ag の拡散の模式図
- 図 5-15 Ag⁺ 発生メカニズム
- 図 5-16 フォトンエネルギーとドーパされた Ag 換算数の数

- 図 5-17 GeS_2 の吸収係数
- 図 5-18 As_2S_3 と GeS_2 のフォトドーピングによる体積変化の模式図
- 図 5-19 Fitting モデルによる膜厚変化の挙動
- 図 5-20 光照射初期段階の模式図 ①
- 図 5-21 拡散段階の模式図 ②
- 図 5-22 拡散段階から飽和への模式図 ③
- 図 5-23 ドープ層収縮段階 ④

第 5 章の表

表 5-1 $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ 偏光解析データへの Fitting パラメータ

表 5-2 Ag/GeS_2 偏光解析データへの Fitting パラメータ

第 6 章の図

- 図 6-1 $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ 三層膜模式図
- 図 6-2 $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ 三層膜模式図
- 図 6-3 Ag/GeS_2 二層膜模式図
- 図 6-4 三層膜 $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ 構造でのドーピング機構の推定模式図
- 図 6-5 三層膜 $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ 構造でのドーピング機構の推定模式図
- 図 6-6 参照用二層膜 Ag/GeS_2 構造でのドーピング機構の推定模式図と
実測透過スペクトルの時間推移
- 図 6-7 405nm LD 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化
- 図 6-8 445nm LD 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化
- 図 6-9 532nm DPSS 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化
- 図 6-10 導波路作製の工程
- 図 6-11 作製された光導波路
- 図 6-12 端面研磨の模式図
- 図 6-13 端面研磨の様子
- 図 6-14 導波実験配置図
- 図 6-15 導波実験の様子
- 図 6-16 出射端で観察した導波の様子

第1章 序論

カルコゲナイド非晶質半導体は、応用面からあるいはその物性解明の面から興味ある対象として、様々な測定手段を用いて活発な研究が行われてきた。特に、カルコゲナイド薄膜中へ金属がフォトリソすることによってその物性が顕著な変化を示す現象は、多くの研究者たちの注目を浴びた。このフォトリソ現象の発生メカニズムについて解明がなかなか進まない理由は、主として、拡散現象に極めて多様な振る舞いが観測されることに原因があると考えられる。

本章では、光産業や科学、今日の社会を担う技術として注目を集めているフォトニクス研究へのフォトリソ現象の応用を目指した、非晶質カルコゲナイドと光誘起現象の位置づけと、フォトリソの特徴を概要し、これまでのフォトリソ研究の問題点と本研究の目的・意義について述べる。

1-1. 研究の背景

日本経済の失われた 20 年の中で、日本の電子工業の技術は、その生産額は横ばいか減少の一途を辿っている。この厳しい電子工業の中で、生産額の上昇を続けているのが光産業である。



図 1-1 光産業国内生産額、名目 GDP、電子工業国内生産額の推移

図 1-1 は、一般社団法人 光産業技術振興協会が発表した、「2011 年 光産業動向調査光産業国内生産額、名目 GDP、電子工業国内生産額の推移」であり、電子工業生産金額が微減し、名目 GDP が横ばいであることを明確に示している。この図から光産業が、厳しい社会情勢の中でも成長を続けている様子が窺える。

光産業の 2011 年度の生産額予測は、総額 8 兆 3805 億円で、各分野別の内訳は、図 1-2 の通りである。

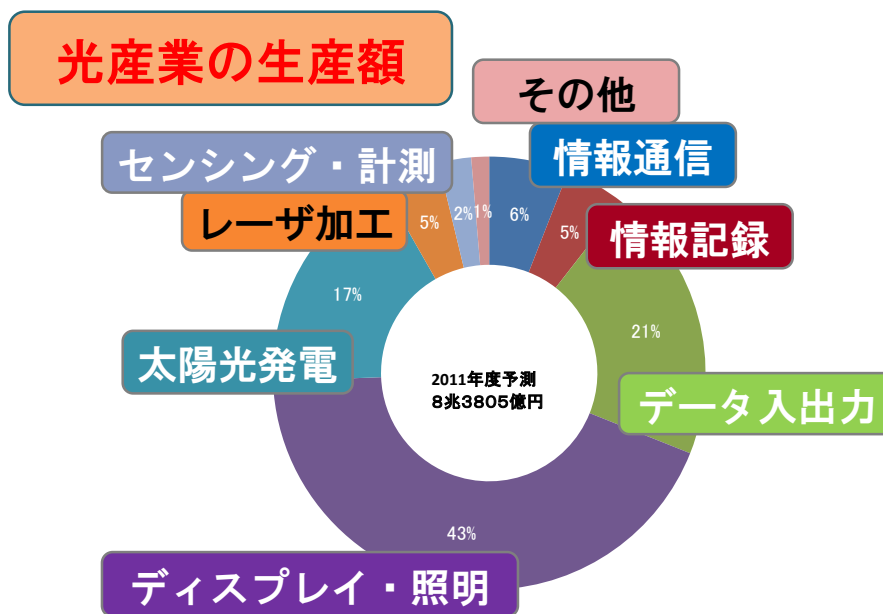


図 1-2 分野別の光産業生産額 2011 年度予測

液晶ディスプレイやLED照明に代表される「ディスプレイや照明」分野や太陽電池に代表される「太陽光発電」分野、デジタルカメラや携帯電話などに代表される「データ入出力」分野などの生産額が大きいことが示されている。しかし、20世紀を支えたエレクトロニクス技術の延長であるこれらの技術から21世紀の新しいフォトエレクトロニクス分野への発展が求められている中、新たな光産業の成長分野が制定されている。

図 1-3 は、光産業技術振興協会 技術策定委員会が、2011 年に策定した「次世代のフォトニクス技術」であり、この 5 つの分野で新たな光産業の発展を目指すとしている。これらの分野を支える基本的な技術として、フォトニックデバイスの開発があり、様々なデバイスへの応用が期待されている。特に次世代の情報通信システムへの展開を考えると、飛躍的に増大するであろうと思われる情報通信記録の大集積化と情報密度の超高度化である。

次世代フォトニクス技術

情報処理フォトニクス

安心・安全フォトニクス

光ユーザインタフェース

光情報通信

光加工

図 1-3 次世代のフォトニクス技術

このため、情報記録分野では従来の2D(二次元)記録から3D(三次元)記録への新たな展開が求められており、ナノ材料やナノ構造を利用して、低消費電力かつ高密度集積で高速動作が可能な、ナノフォトニックデバイス(極微小集積光デバイス)の開発が求められている。(図 1-4)

フォトニックデバイス

次世代光情報・通信システム

2Dから3Dへ：記録密度の超高密化

ナノ材料・ナノ構造の利用

低消費電力

高密度集積

高速動作可能

ナノフォトニックデバイス
(極微小集積光デバイス)

光誘起反応の利用

図 1-4 新しいフォトニックデバイスの展開

この新しいナノフォトニックデバイスの開発に向けての一つの手段として、光誘起反応の利用が考えられる。光誘起反応は、光によって引き起こされる様々な反応であり、その物質として S, Se, Te などのカルコゲナイド系材料と、Si, Ge などのようなテトラヘドラル系材料がある。歴史的

には、非晶質カルコゲナイド系半導体に光照射すると見られる構造変化を「光構造変化」(photostructural change)と称していたが、テトラヘドラル系(a-Si)の場合もその範疇に含まれる。

1-2. 光誘起現象

カルコゲナイドガラスにおいて 1968 年に S.R.Ovshinsky[1]が電氣的スイッチ現象を発見し、これによって優れたスイッチング・デバイスが可能であると発表して以来、カルコゲナイド非晶質半導体として世界各国で注目され、盛んに研究が行われた。それ以降、光、熱、電子線、電界などによって誘起されるカルコゲナイド非晶質半導体の組織や構造の変化が、光吸収、屈折率、化学的溶解性、電気伝導性、金属元素の拡散などの諸性質に大きな影響を与えることが次々と発表され[2,3]、多くの研究者たちの研究対象となった。

カルコゲナイドガラスを中心とする非晶質体が、熱的、光学的に可逆的あるいは非可逆的に示す光誘起現象(図 1-5)としては、

結晶化 (crystallization)[4,5]、
光黒化 (photo darkening)[6,7,14,15-17]、
光漂白 (photo bleaching)[8,11,19,20,21]、
光重合 (photo polymerization)[11,22-25]、
光析出 (photo surface deposition)[12,13,18]、
光添加 (photo doping)[2,3,9,10]

等の現象があり、本研究に直接関係するものは光添加(フォトドーピング)である。

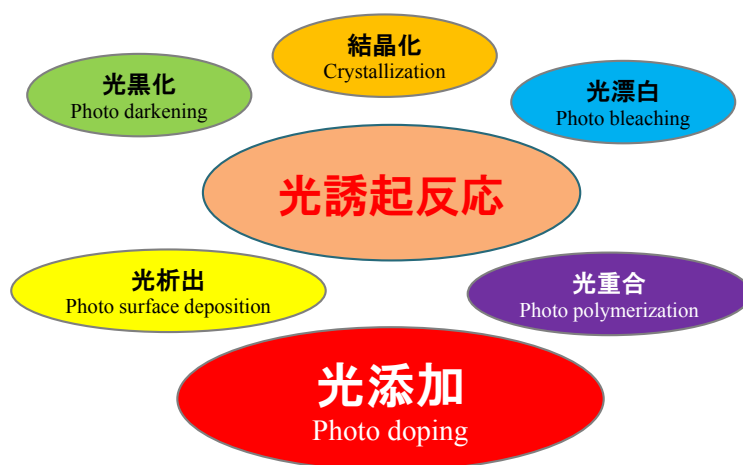


図 1-5 様々な光誘起反応

1-3. フォトドーピング(Photodoping)

カルコゲナイドガラスとある種の金属の二層膜に光を照射すると、カルコゲナイド中へ金属が異常拡散する現象があり、フォトドーピングまたは光添加現象として知られている。これは、1965年に旧ソ連の M.T.Kostyshin[8]らによる、Ag/As₂S₃ の二層膜に光を照射したとき As₂S₃ への Ag の急速な溶解が発見されたという論文により認知されるようになった。

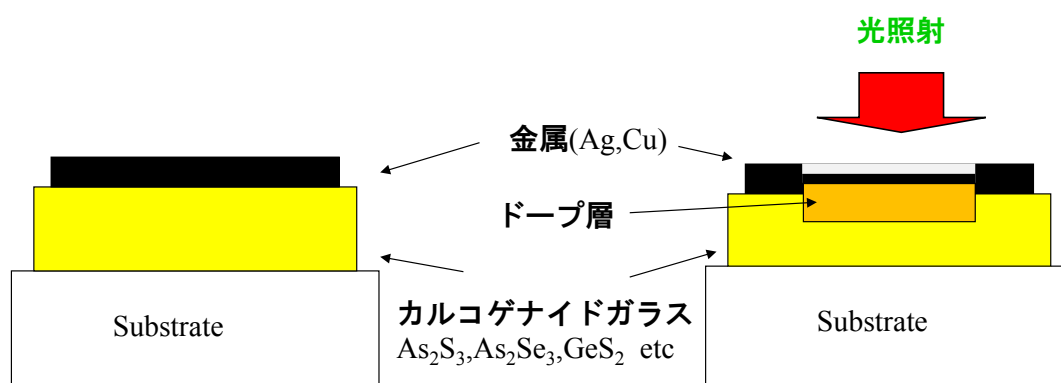


図 1-6 フォトドーピングの模式図

またフォトドーピング(photodoping)という名称は1971年に Sakuma[2]らによって名づけられた。

この現象は、カルコゲナイドガラスとして、As₂S₃, As₂Se₃, GeS₂, GeSe₂などの物質で観察され、金属はAgやCuなどで起こることが判明している。[2]

1-4. カルコゲナイド

非晶質半導体は、第14族または第13、第15族の元素(Si, Ge, Ga, As)からなるテトラヘドラル系(正四面体構造)と、第16族のカルコゲン元素(S, Se, Te)を主成分として含むカルコゲナイド系(鎖構造、環構造)とに大別される。カルコゲナイドの最外殻電子配置は、S²P⁴となっているが、S電子2個は、エネルギー的に深く結合には関与しない。P電子2個が2本の化学結合手として2配位結合構造を形成する。残りの2個のP電子は結合に関与しない「孤立電子対」として機能する。

テトラヘドラル系は、4配位で結合するために、共有結合のみで三次元的に結ばれるなど拘束が強いのに対して、カルコゲナイド系は、カルコゲナイド原子の配位数が2と小さく、結合に関与しない孤立電子対の存在などにより構造柔軟性に富んでいる。そのために、カルコゲナイド系非晶質半導体はテトラヘドラル系よりも広い組成域で作製が可能である。

1 H																	2 He				
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57-71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89-103 アクチノイド																			

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

図 1-7 周期律表におけるカルコゲナイド(赤線の囲み部分)

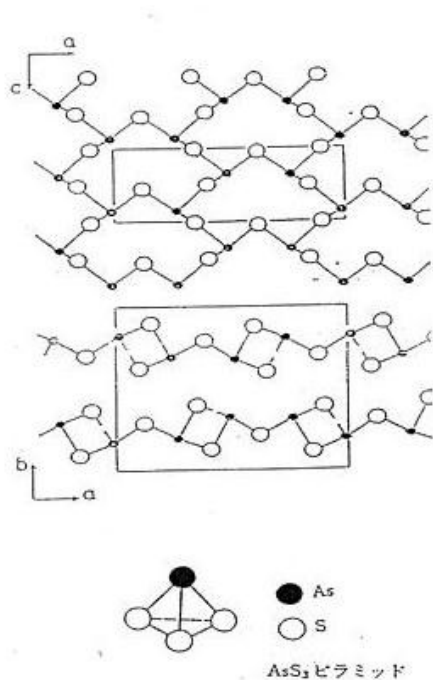


図 1-8 非晶質 As_2S_3 の構造

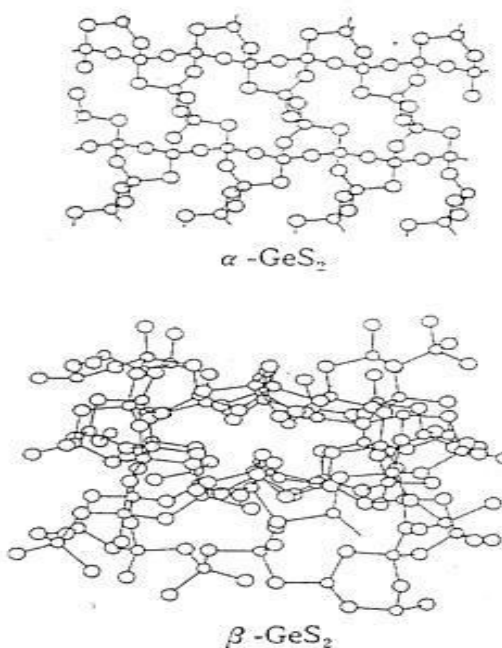


図 1-9 非晶質 GeS_2 の構造

カルコゲナイド系非晶質半導体の一例として As_2S_3 と GeS_2 の構造を図 1-8, 1-9 にそれぞれ示す。 As_2S_3 結晶(orpiment)は、3 配位の As と 2 配位の S が共有結合した As_2S_3 のピラミッド構造を構造単位とした 2 次元ネットワークが、ファンデルワールス力によって結びついた層状構造と

なっている。GeS₂ 結晶は、4 配位の Ge と 2 配位の S が共有結合した GeS_{4/2} テトラヘドラルユニットを構成単位とし、そのつながり方により層状構造をとる高温相(α相)と 3 次元的構造をとる低温相(β相)の 2 種類の結晶構造が存在する。その大きな違いは、2 次元的結晶はエッジを持たないという点である。結晶に対するそれぞれの非晶質においても、長距離秩序は失われているものの短距離秩序は存在し、共有結合によって結ばれた原子間の配位数、結合長、結合角などは結晶によるものとほとんど変わらない。

1-5. これまでのフォトドーピング研究の問題点

この現象は、メモリ薄膜等への応用が期待されていたため、物性的研究よりも実用的技術に関する応用研究が先行し、さまざまな研究がなされた。しかし、フォトドーピングに見られる多様な振る舞いのために、それを説明する統一的な見解にはいまだ至っていない。すなわち、このフォトドーピング機構が十分に解明できないのは、光ばかりではなく、電子や熱、電界などによっても容易に同様の拡散変化を起こし、各実験における結果を多様にしていることが原因の一つになっていると考えられる。また、拡散現象そのものを思うようにコントロールできなかったということも大きな要因であろう。一方で、薄膜であることによる再現性ある試料の取得の問題や試料の履歴の問題もあると思われる。それらのために、多くの研究が現象論的研究報告にとどまらざるを得ない状態にある。フォトドーピングの多様な側面に対して、統一的説明のできるモデルを定量的にも確かなものとするためには、関連するデータの集積が不可欠であろう。

また、別の問題点として As 系と Ge 系では反応が異なることであった。As 系のカルコゲナイドガラスでは、金属が際限なしにドーピングすることや側方拡散が無視できないことがあった。また、As 系の毒性も大きな問題となった。一方で、Ge 系の場合はドーピングを引き起こすための光照射に短波長の光源が必要なこともあって研究例が少なく、定性的な現象論が先行した。

フォトドーピングの研究では、このように現象論が中心であったため、ドーピングメカニズムの微細構造レベルでの究明はなかなか行われてこなかった。特に in-situ 状態での膜厚変化やドーピングの微細変化などは研究例が非常に少ない。また、ドーピングに必要なエネルギー量など定量的な扱いによる検証もほとんど見られていない。

毒性や公害問題の影響も考慮し、より定量的な取り扱いと、より微細構造レベルでのフォトドーピング現象の解明がこれからのフォトドーピング研究の重要な課題であることは言うまでもなく、これらの解明と共にナノフォトニクスデバイスへの応用が期待されるところである。

1-6. 本研究の目的と意義

As 系のフォトドーピング研究では定性的な様々な研究が現象論を中心に行われてきた。しかし、ナノフォトニクスデバイスへの応用を考慮すると、定量的で微細かつ微視的な観点からのフォトドーピングメカニズムの解明が、必要不可欠である。また、in-situ 状態でのフォトドーピング現象の膜厚変化などの観察も重要な問題である。

そこで、本研究では以下のようなことを究明し、その応用例も含めて検討することを目的として研究を展開した。

- (1) 非晶質 GeS_2 薄膜の成膜技術の確立
- (2) フォトドーピング現象の定量的評価
- (3) フォトドーピング現象の微視的挙動の解明
- (4) フォトドーピング現象の GeS_2 薄膜内部情報の取得
- (5) 光機能性材料への応用の可能性

上記の目的を達成することにより、より微視的で、より精密なフォトドーピング現象のメカニズムの解明やこの系を利用したフォトニック結晶やナノ構造材料の応用への可能性を示すことが出来、ナノフォトニクスデバイスへの応用が期待される。

1-7. 本論文の構成

本論文は全7章で構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景・目的・意義について述べた。

第2章では、フォトドーピング現象の過去の研究について概覧し、 As_2S_3 カルコゲナイドガラスのフォトドーピングについてのメカニズムを検証した。

第3章では、本研究でのフォトドーピング効果のメインのマトリックス材料である非晶質カルコゲナイドガラス GeS_2 について、試料作製法が確立されているマトリックス材料 As_2S_3 との比較検討を行い、安定したマトリックスを得るための作製法の確立を行っている。蒸着速度による特性の変化や成膜後に行う熱アニール処理・光アニール処理について、構造、光物性評価を通じて成膜過程を検討し、安定して再現性の良い膜の生成に成功した。

第4章では、 Ag/GeS_2 二層膜のフォトドーピング現象について、その光学特性を検証した。第1に、

フォトドーピング現象の照射方向依存性を明らかにした。フォトドーピング現象はカルコゲナイドガラス側と金属側からのいずれからの光照射でも進行するが、照射方向による差異を詳細に検証し、明らかにしている。第2に、光照射を幾つかの波長でレーザーを用いて定量的に行い、フォトドーピングに関しての量子効率を GeS_2 において初めて算出した。第3に、照射光の強度依存性を計測し、ドーピング速度は照射強度に比例することを明らかにした。第4に、ドーピングの飽和時における Ag と GeS_2 の組成比を確定した。第5に、熱によるドーピングについても検証し、フォトドーピングとの差違を明確にした。第6に、初めて原子間力顕微鏡(AFM)によりフォトドーピング過程の表面観察を行い、ドーピングの微視的挙動について詳細な知見を得た。

第5章では、 Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象のメカニズムについて、偏光解析法を用いて、 $\text{Ag/As}_2\text{S}_3$ 系との比較検証を行い、両者のフォトドーピング過程の差異を明確にした。AFM の結果を偏光解析法のモデルに反映し、有効媒質近似を導入し、改良したフィッティングを行うことで、 Ag/GeS_2 系フォトドーピングメカニズムについての新しいモデルを提案することに成功した。

第6章では、 Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象の応用例を提案している。第1に多層膜におけるフォトドーピングを初めて提案し、 $\text{GeS}_2/\text{Ag/GeS}_2$ 、 $\text{Ag/GeS}_2/\text{Ag}$ の二種類の三層膜についてのフォトドーピングを検討した。膜構成による波長依存性などが明らかとなり、光スイッチなどへの応用が期待された。第二に、レーザーを用いたフォトドーピングを行うことで、マスク無しで作製可能なフォトニック素子等への基礎研究として、光導波路を試作し、導波実験を行っている。

第7章では、2～5章について総括するとともに、本研究の将来への展望について述べた。

第1章の参考文献

- [1] S. R. Ovshinsky, Physical Review Letters, vol. 21, (1968)1450.
- [2] H.Sakuma, I.Shimizu, H.Kokada and E.Inoue: Bull. Chem. Soc. Jpn., 44(1971)1723.
- [3] J.Dersner and G.B.Stringfellow: J.Phys.&Chem Solids, 29(1968)303.
- [4] J.Feinleib, J.P.deNeufville, S.C.Mosand, R.Ovshinsky: Appl. Phys. Letters,18(1971)254.
- [5] S.A.Keneman: Appl.Phys.Letters, 19(1971)205.
- [6] J.S.Berkes, S.W.Ing,Jr. and W.J.Hillegas: J. Appl. Phys., 42(1971)4908.

- [7] K.Tanaka, M.Kikuchi and H.Mizuno: Solid State Commum., 12(1973)195.
- [8] M.T.Kostyshin, E.V.Mikhailovskay and P.F.Romanenko: Sov. Phys. Solid State, 8(1966)451.
- [9] L.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokoda and E.Inoue: Bull. Chem. So. Jpn., 44(1971)1173.
- [10] T.Wagner, M.Frumar and V.Suskava: J. Non-cryst. Solids, 128(1991)197.
- [11] 田中一宣: アモルファス半導体の基礎(オーム社、1982)p.173.
- [12] S.Maruno and T.Kawaguchi:J.Appl.Phys. ,46(1975)5312.
- [13] 丸野重雄: 応用物理, 50(1981); S.Maruno: J. Non-cryst. Solids, 59-60(1983)933.
- [14] 丸野重雄, 川口健: 第7回新材料創製討論会予稿
- [15] K.Tanaka, T.Nakajima and A.Odajima: Philos. Mag.,B54(1986)L3.
- [16] S.T. Lakshmikumar: J. Non-cryst. Solids, 88(1986)196.
- [17] H.Sakuma, I.Shimizu, H.Kokada and E.Inoue: J.Japan Soc. Appl. Phys., 41(1972)76.
- [18] A.E.Owen, A.P.Fieth and P.J.S.Ewen: Philos. Mag., B52(1985)347.
- [19] K.Tanaka and M.Kikuchi: Solid State Communications, 11(1972)1311.
- [20] D.E.Sayers and F.W.lytle:Amorphous and Liquid semiconductors, edited by J.Stuke and W.Brenig(Taylor&Francis, London, 1974).
- [21] K.Tanaka and M.Kikuchi: Solid State Communications, 13(1973)669.
- [22] K.Tanaka: Jap. J. Appl. Phys., 25(1986)779.
- [23] S.Onari, K.Asai and T.Arai: J. Non-cryst. Solids, 76(1985)243.
- [24] A.J.Lowe, S.R.Elliott and G.N.Greaves: Philos. Mag., B54(1986)483.
- [25] J.P.deNeufvill, S.C.Moss and S.R.Ovshinsky: J. Non-cryst. Solids, 13(1973-1974)191.

第2章 カルコゲナイドガラス As_2S_3 におけるフォトドーピング現象

この章では、現在までに知られているフォトドーピング現象に関する主要な結果やその特徴を示し、どのような研究がなされてきたかを概覧する。また、フォトドーピング現象に関する研究の多くが、Asを含むカルコゲナイドガラスであり、 As_2S_3 と As_2Se_3 が研究の中心である。そこで、この章ではカルコゲナイドガラス As_2S_3 のフォトドーピング現象についてその研究の概覧と問題点を明確にすることを目的とする。

2-1. フォトドーピング現象の特徴

ここで、現在までに知られているフォトドーピング現象に関する主要な実験的結果およびその特徴を以下に示す。

1. Ag または Cu のような金属は、 As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , GeSe_3 等の非晶質カルコゲナイド物質へ容易にフォトドーピングを生じる。その他の金属、例えば Zn はフォトドーピングしにくい、温度が上昇したときはフォトドーピングが起こる。
2. フォトドーピングは、非晶質半導体のバンドギャップ程度の光子エネルギーを持つ光の照射で最も効果的に進む。
3. フォトドーピングされた金属は、ドーブされたカルコゲナイド層内では均一に分布し、拡散先端部分(diffusion front)といわれる急激に組成比変化を示す界面を形成する。
4. フォトドーピングの反応過程は、一般に光照射時間に対して S 字図形を描き、次の 3 つの段階からなると考えられる。(図 2-1) [1]

第 1 段階: 光反応が徐々に進む Induction Period と呼ばれる段階。

第 2 段階: 金属膜の厚さが光照射時間に比例して減少する First Stage と呼ばれる段階。

第 3 段階: 金属膜の厚さが光照射時間の平方根に比例して減少し、次第に飽和していく Second Stage と呼ばれる段階。

これらの段階では、階段状の変化(Step like)を示し、ドーブ層は均一な層構造を示す。

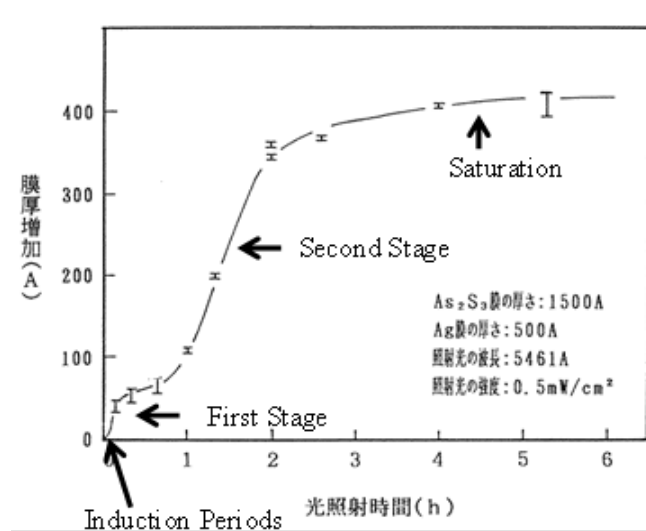


図 2-1 光照射時間とドーパ層膜厚増加(Ag/As₂S₃)

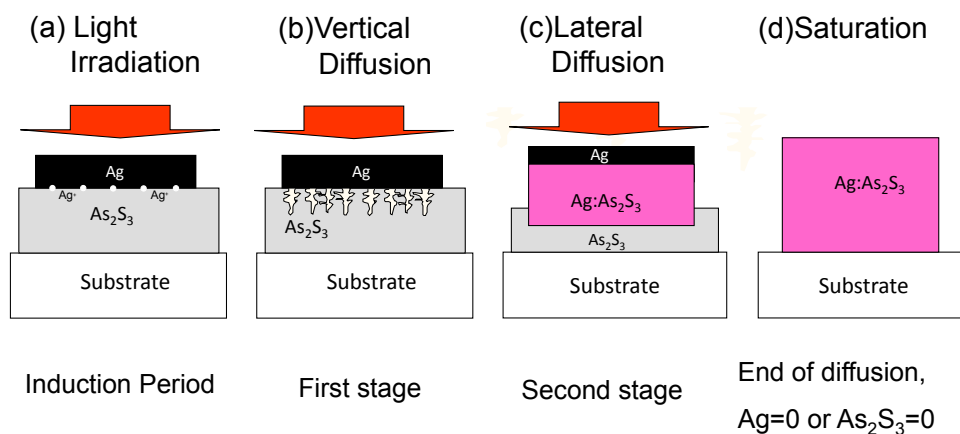


図 2-2 フォトドーピング現象の模式図(Ag/As₂S₃)

また、それぞれの段階に対しては、次のような拡散をされると考えられている。(図 2-2) [1]

第1段階: 金属がイオン化し、拡散する準備段階

第2段階: カルコゲナイドガラス中の Void に、縦方向に金属が拡散する段階

第3段階: カルコゲナイドガラス中で、横方向に金属の拡散が進行する段階

また、フォトドーピングを制御する光吸収位置は、カルコゲナイド膜中のドーパ層と非ドーパ層との界面にある。さらにフォトドーピング現象は、光照射が金属側からでも、また反対側の基板側からでも起こることが知られている。[2,3] (図 2-3)

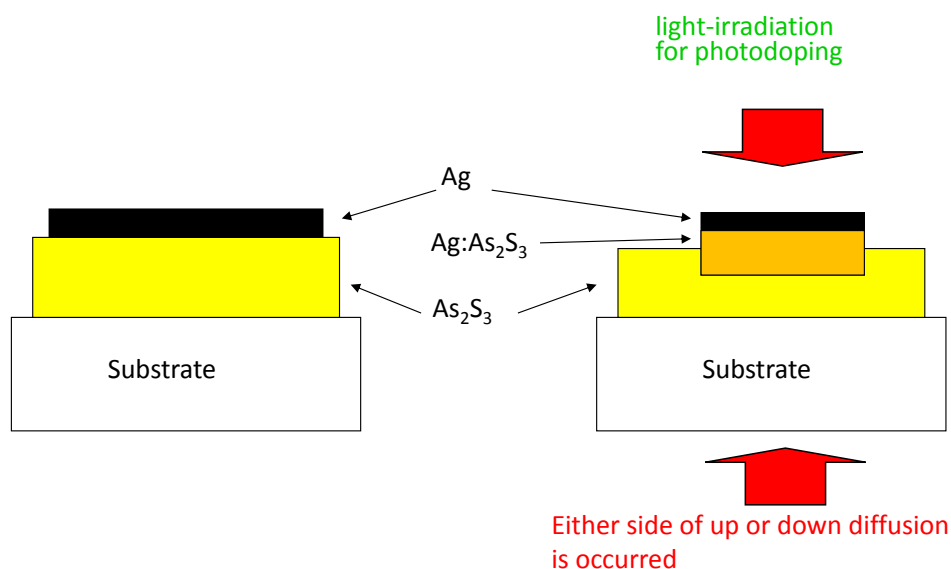


図 2-3 フォトドーピング現象の光照射方向性の模式図

その他に、フォトドーピングによって銀が拡散したカルコゲナイドガラスの薬品溶解性が著しく変化することも知られている。カルコゲナイドガラスは、酸に対しては強く、アルカリには溶解し易いが、Ag をドーブされたカルコゲナイドガラスは、アルカリに溶解しなくなる。[4]

この性質は、光照射を利用する高解像力フォトレジスト[5,6]、ホログラム記録・高解像力ホログラム[7]、超高解像力ホログラム用無機光レジスト製作、光メモリー[8-11]、無処理印刷、電子線レジスト[12]、光添加による光透過率を利用した画像情報の記録など、幅広い応用が可能であり、既に実験室段階での実用化に至っている。

2-2. 銀フォトドーブカルコゲナイド層の性質

2-2-1. 電氣的性質

1~4 at% の Ag をふくむ As_2S_3 系のバルク物質の電気伝導度は、電子成分(Electronic Component)がイオンのその 10%程度[13]であるが、Ag の増加とともに電気伝導度が増大し、一方、活性化エネルギーが減少する。[14-22]多くの研究者たちは、数 at% の Ag を加えるとイオン伝導が現れると報告している。 As_2S_3 -Ag₂S ガラスでは、Ag 量が僅少である場合を除いてその電気伝導度は殆どイオン伝導によるものである[23]としている。したがって、これらの物質は、固

体電解質と見做すこともできる。一般に、反応生成物は、そのためイオンと電子の伝導度の相対的大きさによって、固体電解質かあるいはドーパされた半導体かのどちらかに区別される。

2-2-2. 光学的性質

カルコゲナイドに Ag を添加すると、吸収端付近の波長の光学的透過率が減少する。[24-26] A.Zakery ら[27]は、光ドーパされた As-S 膜の透過率を測定し、Urbach tail が光学的エネルギーギャップ(E_g)の変化とともに変化することを報告している。B.T.Kolomiets ら[28], I.Watanabe ら[29,30]によっても、同一の現象が報告されている。Urbach tail の減少は、Ag がダングリングボンドを飽和し、欠陥濃度を減少させるために発生するのだと I.Watanabe らと T.Shimizu らは主張した。これらは、電子スピン共鳴(ESR)現象により確かめられている。一方、B.T.Kolomiets らは、ドーピングにより Urbach tail が増加することを主張した。

2-2-3. 光電気伝導度

V.M.Ganin ら[31]は、光ドーパした As_2S_3 膜と As_2Se_3 膜、熱ドーパした As_2S_3 膜と As_2Se_3 膜との光電気伝導度を測定したところ、いずれも光電気伝導度が数オーダーの大きさ程度増加し、非晶質半導体の光電気伝導度に特有な温度依存性の peak がなくなることを報告した。

K.Tanaka ら[32]は、パルス光励起の結果として起こる非晶質カルコゲナイド膜内 Ag のフォトリピーニングの時間依存性を測定した。かれらは、その時間依存性が同一条件の下で測定された光電流で示したそれと大体同一であったことを見出し、光電気伝導度がフォトリピーニング反応過程の一つの制御パラメーターであると推定した。

2-2-4. 物理化学的性質

カルコゲナイドガラスへの銀の添加は、密度とガラス転移温度といった物理化学的パラメーターの変化を導く。導入された銀の約 80%がガラスマトリックス(As_2S_3)に化学的に束縛される反面、残りの約 20%は動ける状態にある。[33]

光ドーパ層での銀の濃度がほぼカルコゲンの容積に比例する[33]ことを考えると、銀がカルコゲンと相互作用することは充分推定できる。最近、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)法[34-36]を用い、光ドーパした As_2S_3 内 Ag K-Edge(光ドーパされた As_2S_3 の Ag 吸収端(K-shell))を分析した結果によれば、Ag 原子がカルコゲン原子によって囲まれる証拠のみが観測され、Ag-Ag あるいは Ag - As 結合は観測されていない。[37-39]

ただし、この場合の Ag-S の原子間距離は 0.25nm であった。[40]

2-2. As₂S₃ 系フォトドーピング現象の研究現状

非晶質カルコゲナイド As₂S₃ への Ag のフォトドーピングによる拡散についての研究は、これまでに数多くの報告がなされ、また、いまなお研究が続けられている。以下にそれらを概観する。まず、フォトドーピング反応の時間的推移をみる実験において、A.E.Owen ら[41]は、拡散律速であると指摘したが、S.R.Elliott ら[42],M.A.Taguirdzhanov ら[43]は、Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS)測定よりフォトドーピングは時間 t に比例して進むと異論を唱えた。また、D.Goldshmidt ら[44,45]は銀薄膜の抵抗値変化測定から、フォトドーピング拡散には 3 つの段階があるとしてステップ状の拡散過程を与えた。この実験は、銀薄膜の電気抵抗は銀の膜厚に対応するとしたもので、この方法によって銀の反応速度を決定できるとした。そのステップ状拡散は、As₂S₃ 中で起きた照射損傷の蓄積に起因すると解釈している。

すなわち、

第 1 段階は、Ag が As₂S₃ との境界面付近で光励起され高濃度でしかも動き易い Ag イオンが生成される段階である反応初期(いわゆる Induction Period)の段階である。

第 2 段階は、光照射によって Ag が界面の活性化バリアーを越えるという過程で、時間に比例した界面反応が始まる。

第 3 段階は、飽和状態に近づく時間 t の平方根に比例した拡散を示す段階である。

S.R.Elliott ら[46]は、非晶質 As₂S₃ へフォトドーピングしていく Ag 層の膜厚の経時的変化を S 字形で記述し、第 1 段階は光反応が徐々に進み、第 2 段階では Ag の膜厚の変化が時間に比例して変化する、すなわちフォトドーピングの律速は時間には関係ない第 3 段階では Ag の厚さの変化が時間の平方根に依存する、いわゆる放物反応過程(Parabolic Law)である、第 4 段階では、Ag がなくなるかフォトドーピングによる拡散先端部分がカルコゲナイド層の全体の厚さを通り過ぎたときに、フォトドーピング反応が終わるとしている。

さらに、S.R.Elliott らは、非晶質 As₂S₃ へフォトドーピングしていく Ag 層の厚さの変化過程を 4 つの領域に分け、その第 1 段階の Induction Period と呼ばれる初期は、金属粒界核形成位置から生成するフォトドーピング反応生成物の枝状の模様(Dendrite)が深さ方向に形成するとし、金属とドーピングされていないカルコゲナイド間の連続的層を形成する枝状模様間に引き続いて

起こる横方向へのフォトドーピングが発生するとした。次の第 2 段階は加速段階であって、金属 (Ag など) 層の厚さの変化 Δx が時間 t に比例して減少する。第 3 段階は放物線法則で標識される減少段階といって、 Δx が時間 t の平方根に比例するのが特徴である。第 4 段階では金属層がなくなってフォトドーピング反応が停止する領域であるとした。また、T.Wagner らの深さ方向の Ag フォトドーピング測定実験[47]では、新たな非晶質層 II (nuclei) の形成は比較的徐々に起こっており、最初のうちは拡散先端部分の位置 x が明瞭に観測できるが、時間 t とともに明瞭でなくなるようになった。彼らは、それが時間とともに横方向フォトドーピングが始まり、薄い拡散面ができるためと解釈した。

ところで、フォトドーピングの機構を考えるに当たって重要な観点が 2 つある。

第 1 点は、ドーピングのための光は一体どこで吸収されるのかということである。この現象が発見された当時は、光がカルコゲナイド膜内で吸収されると考えるのが一般的であったが、カルコゲナイドガラスのオプティカルギャップよりも小さなエネルギー光でも充分ドーピングが起こることから、Y.Janai[48], S.A.Lis ら[49]は、カルコゲナイドガラスによる光吸収はフォトドーピングに寄与せず、銀層での光吸収によって反応が進むと考えた。しかし、M.Janai らのフォトドーピングの励起光スペクトル依存性の研究[50]および A.E.Owen ら[51], K.Masui ら[52], S.R.Elliott ら[53-57]の光スペクトル測定、X線回折測定、Ag の膜面に沿った横方向へのフォトドーピングなどの研究によって、 As_2S_3 に近い Ag ドープされた As_2S_3 層内で吸収されているとする説が有力となり、さらに、現在ではカルコゲナイドガラスのドープ領域と非ドープ領域との界面に活性部位(Active Site)が存在するという考えに、意見が集まっているようである。[58-62]しかし、光の吸収位置がなぜこの界面にとられなければならないのかについては、明確な理論的証明が与えられていない。

第 2 点は、ドープされた領域の組成がどうなっているかということである。また、ドープ層内の銀の濃度は一定となることが多くの実験から確かめられているが、ドープ層では何らかの相が形成されているのか、または、相は形成されず Ag はカルコゲナイドガラスのネットワーク中へ入り込み均一に分布しているのかの問題も残されている。M.Janai [63]は、 As_2S_3 と Ag のフォトドーピングによる生成物について、Ag の濃度から $Ag_{2.5}As_2S_3$ であり、それは Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, As_2S_3 の 3 つの相の混合物としたが、A.E.Owen ら[64]は、相図に基づく考察およびラマン散乱の実験結果から As_2S_3/Ag の系では数 nm の大きさの Ag_3AsS_3 の微結晶などが形成されると考えた。一方、J.P.DeNeufville ら[65]は、 As_2S_3/Ag 系のドーピングを電子線回折で調べたところ、なんら結晶

が形成されていないという結果を得て、Ag はカルコゲナイドガラスのネットワーク中へ均一分布していると主張した。また、I.Pxocharski ら[66]は、蛍光 X 線法を用いてドーブ層の組成が一定で、 $\text{Ag}_{2.6} \text{As}_2\text{S}_3$ になると報告した。Y.Yamaguchi ら[67]は、その組成は $\text{Ag}_{4.6} \text{As}_2\text{S}_3$ であることを示し、また、T.Wagner [68], Y.Yamaguchi ら[67]は、 As_2C_3 [C = S, Se, Te]ガラスにフォトドーピングできる銀量は、カルコゲン含有量 x に比例して増加することを見出した。D.Goldschmidt ら[69]は Ag と As_2S_3 境界面における Ag 濃度は約 33at%だとしたが、測定された Ag の拡散模様はステップ状であり、 As_2S_3 中の銀の拡散係数を一定とした拡散モデルでは説明できないとした。M.Janai ら[48]は、光照射によりカルコゲナイドには VAP (Valence Alternation Pairs) が過剰に生成されることが光添加反応の原因であると考えたが、VAP 濃度はガラス転移温度における熱力学的平衡状態がそのまま凍結されるものと仮定すると $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、この数字では光添加反応によって得られる銀濃度 $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ は説明できない。その他、R.Ishikawa[70], E.Inoue ら[71,72], S.T.Lakshmikumar ら[73]は、捕獲された電子が Ag^+ イオンをカルコゲナイド層内に引っ張る一つのモデルを提案した。その中で、R.Ishikawa は、銀の拡散先端部分 (Diffusion Front) のステップ状の形を説明しようとして、VAP モデルに基づいて次のようなモデルを提示した。すなわち、光照射により $\text{D}^+ + \text{D}^- + h\nu \rightarrow 2\text{D}^0$ となり、 D^0 は Ag から放出された電子を捕えて D^- となり、 Ag^+ 面を As_2S_3 中に引き込む。このモデルで Ag の拡散が階段状のプロフィールになることの説明も可能だが、上記の Ag 濃度の問題をはじめ、多くの説明されない実験事実が存在する。それ故に、R.Ishikawa のメカニズムには若干疑問が残る。T.Wagner ら[74,75]は、ドーブ層内の Ag 濃度は高く 29.1 at% 以上だとしている。E.Inoue ら[76], D.Goldschmidt ら[77]のモデルは、入射光が銀原子を励起する、すなわち $\text{Ag} - h\nu \rightarrow \text{Ag}^*$ 、または、 $\text{Ag} - h\nu \rightarrow (\text{Ag}^*)^+ + e^-$ となり、励起された原子やイオンなどが光ドーブされた非晶質固体溶液を形成しながら非晶質中に拡散していく。例えば、 $\text{Ag}^* + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ となる。G.Kluge [78]は、フォトドーピングが非晶質カルコゲナイド中へ銀イオンのインターカレーションによる固体反応の一つとして記述できると考えた。また、彼は、 $c < c^*$ 濃度中での拡散係数 D_1 と、 $c > c^*$ 濃度中での拡散係数 D_2 を導入し、 $D_2 > D_1$ と仮定して Front 層の存在を説明した (但し、 c^* は光ドーブされたカルコゲナイド中の Ag の threshold 濃度)。また、T.Wagner ら[79]は、フォトドーピングを非混和性 (immiscibility) ギャップを持つ 2 相系への光 enhanced 拡散と解釈した。

そのような解釈は Ag の相異なる含有量 c_1 と c_2 ($c_1 < 1.6 \text{ at\%}$, $c_2 > 17.4 \text{ at\%}$) を持つ Ag-As-S 系内で 2 つのガラスを形成する領域の存在からも支持できる。このアイデアを用いると、鋭い拡散先端部分と前述した 2 つの拡散係数も説明できる。[79]なお、フォトドーピングは種々の金属/カ

ルコゲン系物質の組み合わせで生じるが、J.C.Phillips[80]は、材料依存性が熱力学的考察から容易に説明できると主張している。最近、K.Tanaka[81]は、フォトドーピング現象が Photo electro chemical 反応であるとする新たな仮説を与え、ドーピング領域は Mixed Electronic イオン伝導体であると同時に光伝導性も示すことに注目して、 Ag^+ の拡散係数 D が hole 伝導度 σ に対して $D \propto \sigma$ となることを示した。

一方、Ag/As 系では、ガラス領域内で Ag の拡散係数が銀の濃度 c とともに $D \propto \exp(c)$ で増加することが知られて、Ag 濃度が一定値に近付くと報告している。これらの実験結果と関連して、Ag ドープ層の組成比がどうなっているかについても議論的になっている。

K.Tanakaら[82]は、フォトドーピング現象のパルス光応答特性の知見を得るために、dynamical な実験を行った。その結果によれば、Ag-As-S 系の試料を使って Ag 膜に電極をつけ、フォトドーピングのための励起光として 5n sec のパルス窒素レーザー光を使い、光照射と同時に Ag の電気抵抗を測定した。フォトドーピングによる Ag 膜厚の減少の時定数は 50 μsec 程度であった。また、別に同一の測定系によって光ドーピング層と $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ 膜の光伝導の過渡特性も調べ、光伝導の時定数はフォトドーピングのそれとほぼ同じである結果を得て、光照射によって光ドーピング層で光伝導が生じることが、フォトドーピング現象のトリガーとなっていることを報告した。

また、Y.Mizushimaら[83]によると、電子線照射によるドーピングと光照射によるドーピングでは、それらの光吸収スペクトルに大きな違いは得られなかった。それ故、両者の間には本質的な違いはないと考えられると報告している。

2-3. As 系以外のフォトドーピング現象の研究現状

1965 年の M.T.Kostyshin ら[84]による論文により認知されるようになったフォトドーピング現象は、金属として Ag、非晶質カルコゲナイドとして As_2S_3 が対象として様々な研究がされてきた。しかし、As には毒性があり、公害の問題からも別の物質での利用が望まれてきた。もっとも、他の金属や非晶質カルコゲナイドについても研究は進められてきたが、光源の問題とドーピング効率の問題から As 系の研究が進められてきた経緯がある。しかし、 As_2S_3 の系には 1 つの大きな問題があった。それは、金属が非晶質カルコゲナイドにドーピングしていく過程で側方拡散(lateral diffusion)が無視できないことである。フォトドーピングにおける側方拡散の例を図 2-4 に示す。

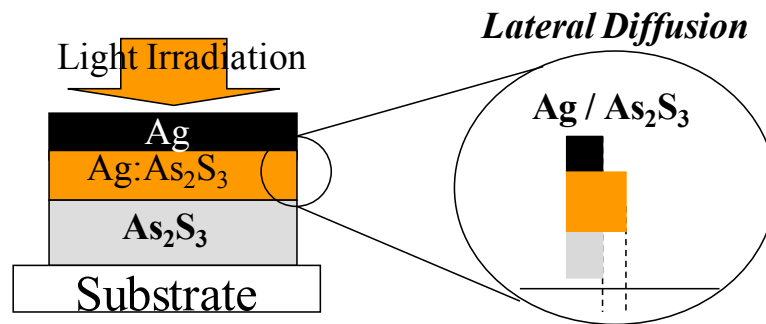


図 2-4 側方拡散の模式図

図 2-4 に示すようにフォトドーピングによってドーブ層が側方に拡散して滲み出してくることが多くの研究者によって指摘された。I.Shimizu, E.Inoue らは[85]、Ag と As_2S_3 の比と側方拡散について検証し、Ag が供給されると側方拡散が大きくなることを確かめた。Ag が多ければ多いほど側方拡散が大きいという直線的傾向を報告している。また、A.V.Kolobov は[86,87]、ドーブする金属を変えて側方拡散の速度を比較している。さらに外部電界によって側方拡散が変化することを報告している。さらに T.Wagner らは[88] Ag^+ の急速なドーブと側方拡散の関係について検証している。このように非晶質カルコゲナイドとして、 As_2S_3 や As_2Se_3 を利用する場合にはこの側方拡散の問題を考慮する必要があり、光デバイスへの応用に向けての大きな阻害要因となることが苦慮されるようになり、非晶質カルコゲナイドを As 系から Ge 系に変更することが検討されてきたが、Ge 系の場合は、フォトドーピングを引き起こすための Band Gap 光の近傍の短波長の光源を使用する必要があり、波長と強度の問題もあり、研究例が少ない状況が続いた。

一方、M.Saji らは[89] Ag と GeS_2 によるフォトドーピング現象の実験を行い、従来は、フォトドーピング現象は非晶質カルコゲナイドでのみ起こると思われてきたが、 GeS_2 が非晶質状態だけでなく単結晶状態でもフォトドーピングが起こることを報告している。ただし、単結晶の As_2S_3 でフォトドーピングが起こるという報告例は現在までない。このことは、同じカルコゲナイドでも As_2S_3 と GeS_2 では何らかの差異があるのかもしれないことを示唆している。

従来の研究では、非晶質カルコゲナイドとして、 As_2S_3 や As_2Se_3 が主として研究の中心であった。しかし、E.Inoue らは[90]、 As_2S_3 と Ag のフォトドーピングにおいて Ag がほぼ無制限に As_2S_3 にドーブすることを報告している。このことは、応用例を考慮する場合に非常に不利な状況といえよう。何故ならば加工時において Ag のドーブ量をコントロールすることは極めて困難であることが窺えるからである。また、 As_2S_3 や As_2Se_3 がその毒性故に公害問題などを引き起こしかねないことから As_2S_3 に変わる材料についての検討が求められてきた。

2005年以降、レーザー光源の発達によりバンドギャップの大きなGe系フォトドーピングの研究が進められたが、As系ほど多数の研究例が見られない。

そこで、本研究では、 As_2S_3 のかわりに GeS_2 に注目して、Agと GeS_2 のフォトドーピングについての研究を進め、そのドーピングメカニズムのナノレベルでの解明と応用例について検証し提案していく。

2-4. まとめ

本章では、現在まで知られているフォトドーピング現象の原理について概説し、どのような研究がなされてきたかを概覧し、本研究で解明すべき課題についても述べた。はじめに、従来多くの研究がされてきたAs系非晶質カルコゲナイド材料のうち、Ag/ As_2S_3 の二層膜のフォトドーピング現象の例を挙げ、主要な研究結果やその特徴をまとめて述べた。そして、特に、マトリックス材料を使用した際の問題点を明らかにした。さらに、Ge系のフォトドーピング現象の現状についても、その現状と問題点を指摘した。

第2章の参考文献

- [1] S.R.Elliott: J. Non-cryst.Solids,, 130(1991).
- [2] I.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado and E.Inoue: Bull. Chem. Soc. Jpn., 44(1971)1173.
- [3] T. Wagner, M. Frumar, and L. Benes: J. Non-Cryst. Solids 90, (1987)517.
- [4] 錦田晃一, 岩本今吉著: 赤外法による材料分析(講談社, サイエンスフィク,1986), p.98-134.
- [5] T.Wagner, M.Frumar and V.SuSkova: J. Non-cryst. Solids, 128(1991)197.
- [6] A.Yoshikawa, O.Ochi, H.Nagai and Y.Mizushima: Appl. Phys. Letters, 36(1979)107.
- [7] I.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado and E.Inoue: Photogr. Soc. Eng., 16(1972)291.
- [8] K.L.Tai, E.Ong and B.G.Vadimsky: Proc. Electrochem. Soc., 82-89(1982)9.
- [9] Y.Mizushima and A.Yoshikawa: "Amorphous Semiconductors Technologies and Devices", (Ed. by Y.Hamakawa, DHYSA North Holland, Amsterdam, 1981)277.
- [10] D.A.Dounne and A.Heller, eds: Proc. Symp. Inorganic Resists. Systems.(Electro chemical Society, Pennington, NJ,1982).

- [11] A.Yoshikawa et al.: Appl. Phys. Lett., 29(1976)677.
- [12] 田中一宜: アモルファス半導体の基礎(オーム社, 1982)p.173.
- [13] V.A.Danko, I.Z.Indutni and I.V.Hinko: Proceedings of the International Conference on the Non-Crystalline Semiconductors, Uzhgorod, (1989b).
- [14] Y.Kawamoto, Y.Agata and S.Tsuchihashi: J. Ceram. Assoc. Jpn., 82(1974)502.
- [15] K.Arai, T.Kuwahata, H.Namikawa and S.Saito: Jap. J. Appl. Phys., 11(1972)1080.
- [16] C.Carcaly and D.Houphouet-Boigny: J. Non-tryst. Solids, 86(1986)271.
- [17] M.Kitao, T.Ichikawa and S.Yamada: J. Non-cryst. Solids, 79(1986)205.
- [18] B.T.Kolomiets, E.A.Lebedev, L.P.Kazakova and N.A.Rogachev: Fiz. Tekh. Poluprovodn., 8(1974)545.
- [19] S.Maruno, Y.Noda, Y.Kondo and T.Yamada: Jap. J.Appl. Phys., 11(1972)116.
- [20] P.L.Sherrell and J.C.Thomson: J. Non-tryst. Solids, 24(1977)69.
- [21] K.Shimakawa, S.Nitta and M.Mori: Phys. Rev., B18(1978)4348.
- [22] R.Ishikawa and Y.Kikuchi: J. Non-cryst. Solids, 35&36(1980)1061.
- [23] K.Shimakawa, S.Nitta and M.Mori: Phys. Rev., B18(1978)4348.
- [24] I.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado and E.Inoue: Photogr. Soc. Eng., 16(1972)291.
- [25] A.Matsuda and Y.Kikuchi: J. Jpn. Soc.Appl. Phys., Suppl.42(1973a)239.
- [26] R.Ishikawa and Y.kikuchi: J. Non-cryst. Solids, 35&36(1980)1061.
- [27] A.Zakery, A.Zekak, P.J.S.Ewen, C.W.Slifer and A.E.Owen: J. Non-cryst. Solids, 114(1989)109.
- [28] B.T.Kolomiets, E.A.Lebedev, L.P.Kazakova and N.A.Rogachev: Fiz. Tekh. Poluprovodn., 8(1974)545.
- [29] I.Watanabe, T.Shimizu and Y.Inagaki: J. Phys. Soc. Japan, 41(1976)2023.
- [30] I.Watanabe and Toshimizu: Solid State Commun., 25(1978)707.
- [31] V.M.Ganin, B.T.Kolomiets and V.X.Lyubin: Pis'ma Zn. Tekh. Fiz., 5(1979)392.
- [32] K.Tanaka and H.Sanjoh: Philos. Mag. Letters, 63(1991)97.
- [33] Y.Yamaguchi, I.Shimizu and E.Inoue: J. Non-tryst. Solids, 47(1982)341.
- [34] J.F.Ziegler: Hand Book of Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in all Elements.
- [35] A.T.Steel, G.N.Greaves, A.P.Firth and A.E.Owen: J. Non-tryst. Solids, 107(1989)155.
- [36] J.Y.Oldale, J.H.Rennie and S.R.Elliott: Thin Solid Films, 164(1988)467.

- [37] A.J.Lowe, S.R.Elliott and G.N.Greaves: Philos. Mag., B54(1986)483.
- [38] J.P.deNeufville, S.C.Moss and S.R.Ovshinsky: J. Non-cryst. Solids, 13(1973/74)191.
- [39] A.T.Steel, A.P.Firth, A.E.Owen, P.J.S.Ewen and G.N.Greaves: J. Phys., Paris, Suppl.12 (1986)C8-395.
- [40] A.V.Kolobov and G.E.Bedel'Baeva: Philos. Mag., B64(1991)21.
- [41] P.J.S.Ewen, A.P.Zakery, A.E.Owen: J. Non-cryst. Solids, 97&98(1987)1127.
- [42] J.H.S.Rennie, S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 97&98(1987)1239.
- [43] G.E.Bedel'baeva, A.V.Kolobov, Y.A.Taguirdzhanov: J. Non-cryst. Solids, 97&98(1987)1243.
- [44] D.Goldschmidt and P.S.Rudman: J. Non-cryst. Solids, 22(1976)229.
- [45] D.Goldschmidt, T.Bernstein and P.S.Rudman: Phys. Stat. Solid, A41(1977)283.
- [46] S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 130(1991)85.
- [47] T.Wagner and Y.Frumar: J. Non-cryst. Solids, 116(1990)269.
- [48] M.Janai: Phys. Rev. Lett., 47(1981b)726.
- [49] S.A.Lis and J.Y.Lavine: Appl. Phys. Lett., 42(1983)675.
- [50] Y.Janai: Proc. Electrochem. Soc. , 82-89(1982)239.
- [51] A.P.Firth, P.J.S.Ewen and A.E.Owen: J. Non-cryst. Solids, 77&78(1985)1153.
- [52] T.Kawaguchi, S.yaruno and K.Masui: J. Non-tryst. Solids, 95&96(1987)777.
- [53] J.H.S.Rennie, S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 97&98(1987)1239.
- [54] S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 130(1991)85.
- [55] J.P_DeNeufville: "Amorphous and Liquid Semiconductors"(Ed. by J.Stuke and A.Brenig, Taylor and Francis, London, 1974)1351.
- [56] A.Y.Kolobov, S.R.Elliott and M.A.Tagairdzhanov: Philos. Mag., B61(1990)857.
- [57] J.H.S.Renni and S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 77&78(1985)1164.
- [58] T.Wagner, M.Frumar and V.SuSkova: J. Non-cryst. Solids, 128(1991)197.
- [59] J.H.S.Rennie, S.R.Elliott: J. Non-cryst. Solids, 97&98(1987)1239.
- [60] A.E.Owen, A.P.Fieth and P.J.S.Ewen: Philos. Mag., B53(1985)347.
- [61] E.Inoue, H.Kokado and I.Shimizu: Proc. 5th. Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1973, Suppl.to J. Jpn. Soc. Appl. Phys., 43(1974)341.
- [62] I.Watanabe and Toshimizu: Solid State Commun., 25(1978)707.
- [63] M.Janai: Phys. Rev. Lett., 47(1981b)726.

- [64] A.E.Owen, A.P.Fieth and P.J.S.Ewen: Philos. Mag., B53(1985)347.
- [65] J.P_DeNeufville: "Amorphous and Liquid Semiconductors"(Ed. by J.Stuke and A.Brenig, Taylor and Francis, London, 1974)1351.
- [66] J.Pxocharski, J.Przxuski and M.Teodorczyk: J. Non-cryst. Solids, 93(1987)303.
- [67] Y.Yamaguchi,I.Shimizu and E.Inoue: J. Non-tryst. Solids, 47(1982)341.
- [68] T.Wagner and M.Frumer: J. Non-cryst. Solids, 116(1990)269.
- [69] D.Goldschmidt, T.Bernstein and P.S.Rudman: Phys. stat. solid, A41(1977)283.
- [70] R.Ishikawa: Solid Stat. Commun., 30(1979)199.
- [71] Y.Kokada,I.Shimizu and E.Inoue: J. Non-cryst. Solids, 20(1976x)131.
- [72] E.Inoue,H.Kokado and I.Shimizu: Proc. 5th. Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1973, Suppl.to J. Jpn. Soc. Appl. Phys., 43(1974)341.
- [73] S.T.Laksmikumar: J. Non-cryst. Solids, 88(1986)196.
- [74] T.Wagner, M.Frumar and V.SuSkova: J. Non-cryst. Solids, 128(1991)197.
- [75] T.Wagner and M.Frumer: J. Non-cryst. Solids, 116(1990)269.
- [76] Y.Kokada,I.Shimizu and E.Inoue: J. Non-cryst. Solids, 20(1976)131.
- [77] D.Goldschmidt and P.S.Rudman: J. Non-cryst. Solids, 22(1976)229.
- [78] G.Kluge: Phys. Stat. solidi, A101(1987)105.
- [79] T.Wagner and M.Frumer: J. Non-cryst. Solids, 116(1990)269.
- [80] J.C.Phillips: J. Non-tryst. Solids, 64(1984)81.
- [81] 田中啓司: 第 38 回応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2(1991)747.
- [82] 田中啓司, 三条広明: 38 回応用物理学関係連合講演会予稿集 No.2(1991)749 : Philos. Mag. Lett., 63(1991).
- [83] A.Yoshikawa, O.Ochi, H.Nagai and Y.Mizushima: Appl.Phys. Letters, 31(1977)161.
- [84] M.T.Kostyshin, E.V.Mikhailovskay and P.F.Romanenko: Sov. Phys. Solid State, 8(1966)
- [85] I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado, and E. Inoue: Photogr. Soc. Eng. 16, 291–295 (1972).
- [86] A.V.Kolobov and G.E.Bedel'baeva: Philosophical Magazine B 64, No.1(1991)21-32.
- [87] A.V.Kolobov: J. Non-Cryst. Solids, 137&138(1991)1027-1030.
- [88] T.Wagner, M.Frumar, and V.Suskova: J. Non-Cryst. Solids 128, 197–207 (1991).
- [89] M.Saji, Y.Kubo, Y.Hamada and K.Komiya: 電気学会論文誌 A, 105, 6(1985)41-48.
- [90] I.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado and E.Inoue: Photogr. Soc. Eng. 16, (1972)291-295.

第3章 フォトドーピング用試料 Ag/GeS₂ 膜作製法の確立

本研究では、前章で述べた従来よく研究されてきた非晶質カルコゲナイド As₂S₃ に代わり、GeS₂ を非晶質カルコゲナイドとして利用する。

既に試料作製法が確立し、安定的に非晶質カルコゲナイドが得られる As₂S₃ と異なり、GeS₂ ではよく分かっていないことが多い。特に基本物性が、かなり異なることが、多くの研究からも散見される。[1]

そこで、本章では本研究のフォトドーピング効果のメインのマトリックス材料である非晶質カルコゲナイドガラス GeS₂ について、試料作製法が確立しているマトリックス材料 As₂S₃ との比較検討を行い、安定したマトリックスを得るための作製法の確立を行う。

3-1. Ag/GeS₂ 薄膜蒸着

ここでは、非晶質カルコゲナイドの GeS₂ の作製方法について、安定したマトリックスを得るための作製法の確立を行う。

3-1-1. 真空蒸着

試料作製は真空蒸着法で行った。

1) 準備

ガラス基板を洗浄し、所定の大きさ(W19, H26, D1.2~1.5mm)で使用

2) 真空蒸着

真空計(真空度 1.0×10^{-6} Torr 程度)と膜厚計(ULVAC CRTM-5000)を利用

試料: GeS₂: Furuuchi <Chunk> (99.9999%), Ag: Furuuchi <Shot> (99.99%)

Ta ボート: 抵抗加熱法

膜厚: 10~1000nm (実験目的による)

3-1-2. 触針法による膜厚の確認

蒸着膜の厚さは、水晶振動子膜厚計でモニターしたが、実際の膜厚とは多少のずれが生じる。

そこで、より正確な膜厚の値を得るために、触針法(Taly-step, ターリーステップ)を用いて膜厚の測定を行った。

この触針法で測定した結果と、膜厚計の数値を比較すると次のようになった。

表 3-1 膜厚計と触針計との比較

水晶振動子(nm)	200	250	450	500	600	1400
ターリーステップ(nm)	190	245	440	485	580	1340

この結果から、水晶振動子による膜厚測定と触針法による膜厚測定では 5%以下程度の差異であり、ほぼ膜厚計の数値を信頼して良いことが分かる。

そこで、これ以降の実験では、この膜厚計の数値を基に膜厚を設定した。

3-2. 分光透過率

真空蒸着法で蒸着された 200nm と 500nm の GeS_2 単体の試料を分光器で測定し、分光透過率を求めた。干渉による山谷が見られた。この透過率曲線から吸収スペクトルを算出し、約 3.1eV (約 400nm) の E_g (Optical gap energy)を得た。

この状態は、蒸着後の状態で熱処理などは行っていない。したがって、この状態がどのような分子構造をしているかは不明である。また、蒸着する速度によっても変化する可能性があるため、蒸着速度を変えて、その変化を調べることにした。

3-3. 非晶質 GeS_2 膜の成膜時の蒸着速度

非晶質 GeS_2 の試料作製に当たって、問題となるのは、非晶質状態である。非晶質とは、アモルファス (amorphous)と言われ、結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序はある物質の状態と言われている。

フォトドーピング現象は、母材が非晶質状態であることが条件の一つと言われているため、試料が非晶質であることが必要不可欠である。

はじめに、試料作製に当たって、蒸着速度を変えて、安定した試料作製が出来るかどうかを検証した。試料作製のための条件は前述の時と同一にして、蒸着速度のみを変更した。

蒸着速度は、0.1 nm/s、1.0 nm/s、および 3.0 nm/s である。本来は、10 nm/s も実施すべきであったが、膜厚 200nm では、20 秒程度で蒸着されるため、膜厚 200nm に設定するのが難しく、3.0 nm/s を上限速度で行った。この 3 者を比較すると、蒸着速度 3.0 nm/s で堆積した膜が最も透過率が高い。他の 2 者はおおむね透過率が 70～90%の範囲に干涉の縞が収まっている。また、0.1 nm/s で蒸着すると試料毎のバラツキが大きい。1.0 nm/s や 3.0nm/s で蒸着を行うとバラツキが小さいことがわかる。このことから、透過率変化と試料毎のバラツキの両方を考慮すると、おおむね 1.0 nm/s で蒸着するとよいことが判明した。

3-4. 蒸着膜の熱アニール処理

母材が、 As_2S_3 の場合は、蒸着したままの未処理の As_2S_3 蒸着膜は、融点凍結法による As_2S_3 バルクガラスと異なり、 As_4S_4 や As_4S_6 という球状分子の凝集構造をしているが、これを熱アニール処理や光アニール処理をすることによって、より大きなランダムネットワークを組み、バルクガラスの構造に近づく。そこで、 GeS_2 についても熱アニール処理、光アニール処理について処理を行い、その状態変化を調べた。

図 3-1 より GeS_2 のガラス転移点 T_g がバルクでは約 450°C であり、薄膜では約 350°C であることがわかる。 GeS_2 は As_2S_3 に比べて T_g は 200°C 近く高いが、 T_g 付近で熱処理を行うと薄膜の蒸発現象が発生するため、熱アニール処理は 200°C 程度の温度で行った。

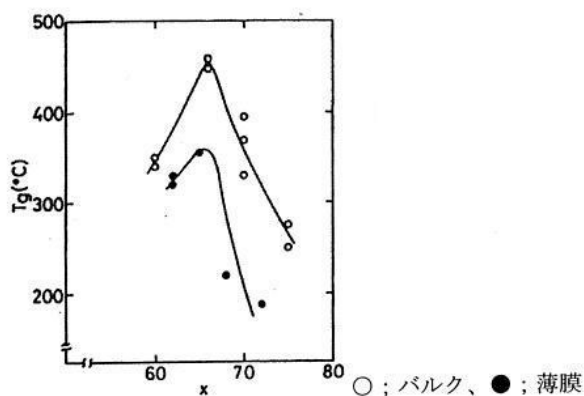


図 3-1 $\text{Ge}_{(100-x)}\text{S}_x$ のガラス転移点[2]

電気炉で、Ar ガス雰囲気中で、 $180\sim 220^\circ\text{C}$ の温度で、2 時間熱アニール処理を行った。

3-5. 蒸着膜の光アニール処理

真空蒸着法によって作製されたカルコゲナイドガラスは、一般に光照射により光構造変化を起こす。フォトリソ現象を引き起こす際、カルコゲナイドガラスに光照射を行うが、この光照射によってカルコゲナイドガラスに構造変化が起こる可能性がある。そこで、フォトリソ現象のための光照射を行う前に、光照射を行い、光構造変化を十分に起こさせる必要がある。この処理は熱アニール処理に対して光アニール処理と呼ばれる。

3-5-1. 高圧水銀灯による光アニール処理

従来、 As_2S_3 を利用した実験では、高圧水銀灯+ Band Pass Filter (BPF)(546.1nm)、強度 $0.5\sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$ で 2 時間程度行っていた。

真空蒸着法により、ガラス基板に GeS_2 を 300nm 蒸着し、高圧水銀灯+ IR Filter + BPF(546.1nm)、強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ で 2 時間光照射した。また、光照射前と光照射後に分光光度計で透過率変化を測定した結果、光照射を行っても熱アニール処理の時とは異なっておりほとんど変化は見られない。何回か繰り返し実験を行ったが、光アニール処理によってほとんど変化は見られなかった。

3-5-2. LASER 光による光アニール

次に、高圧水銀灯に変えて、LASER 光による光照射実験を行い、光照射による構造変化を調べた。

試料作製や実験状況はほぼ同じである。真空蒸着法により、ガラス基板に GeS_2 を 200nm 蒸着し、遮光下で LASER 光による光照射を行った。今回は LASER 光の照射時間による違いを調べるため、照射時間ごとに分光光度計で透過率変化を測定した。LASER 光の波長は、405nm, 445nm, 532nm の 3 波長である。照射強度は、 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ である。

結果は、2 時間光照射を行っても数%程度の差が見られるだけで、ほとんど変化はない。また、波長別に見てもほとんど差はなく、光照射による影響は、ほとんどないと言っても過言ではない。

一方、熱アニール処理を行った試料に対して、同様に光照射実験を実施したが、分光透過率では差異を見いだせないほど、変化は認められなかった。3つの光照射実験では、2 時間の光照射で、ほぼ変化はないという状態ではあるが、ごくわずかな変化は見いだせる。しかし、熱アニール処理を行った試料に対しては、全くと言って良いほど変化はなく、差異が見られないので、ここでは省略する。

つまり、光照射を行った後、熱アニール処理を行っていない場合には長時間の光照射で青色偏移など数%の差が見られるが、熱アニール処理を行った場合には差は見られなかった。

アニール処理を利用した実験では、光アニール処理を行っても、分光透過率等に大きな変化が得られなかった。また、次のように「熱アニール」と「光アニール」の順番を変えて処理を行って実験を試みた。

「熱アニール」の後に「光アニール」を行う

「光アニール」の後に「熱アニール」を行う

しかし、結果は「熱アニール処理」での変化が大きく、「光アニール処理」の変化は非常に小さく、事実上は無視できた。

3-5-3. in-situ 状態での LASER 光による光アニール

ここで、実際に光照射を行った際に in-situ 状態で構造変化を調べる方法として、偏光解析法を用いた。偏光解析法では、非常に繊細な感度で表面の状態変化を調べることが可能となる。

今回の偏光解析法では、偏光の状態を調べるために、He-Ne LASER(632.8nm)を用いて測定する。この測定に使用する He-Ne LASER を用いて光照射を行い、一定時間光照射後に、そのまま偏光解析法で測定する。これを繰り返して、光照射による変化を調べた。

図 3-2 は、実験配置図である。

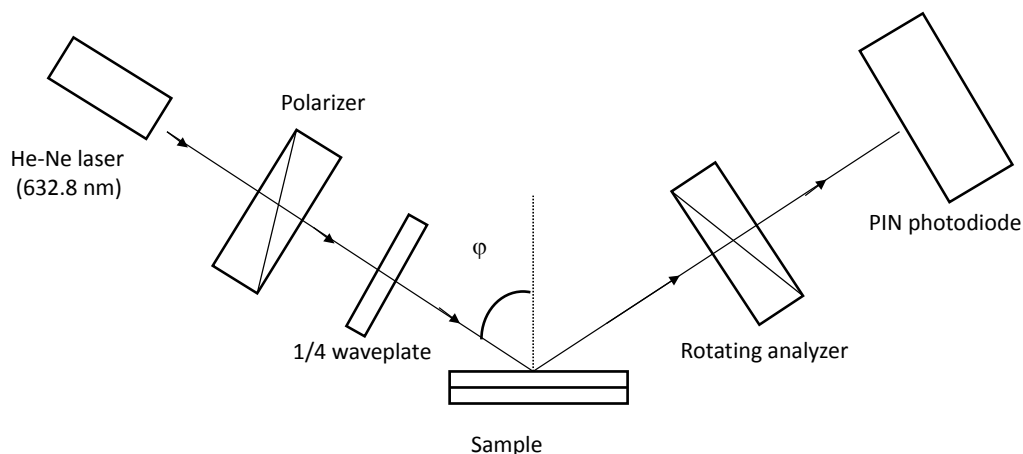


図 3-2 偏光解析実験配置図

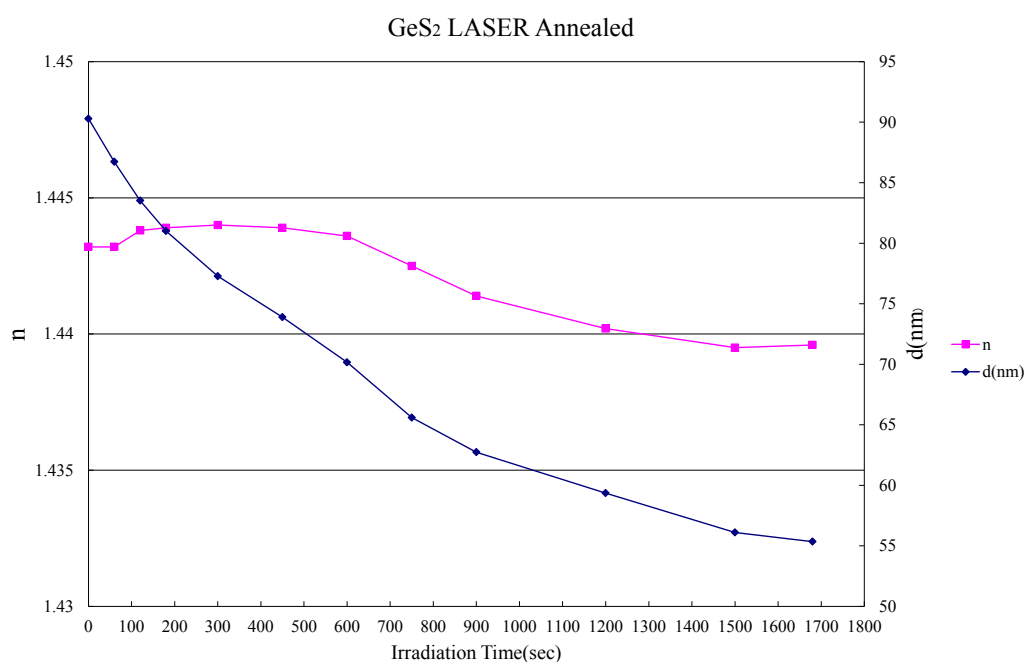


図 3-3 偏光解析パラメータから算出した屈折率 n と膜厚 d

得られた偏光解析パラメータを基にして Ψ と Δ から膜厚 d と屈折率 n について Fitting を行ったものが図 3-3 である。照射時間が進むにつれて、膜厚 d が大幅に減少する。ほぼ 6 割程度まで減少していることが示されている。それに対して屈折率 n はあまり変化していない。また、この屈折率の値が非常に低いように感じられる。光学定数(n,d)が実際にこのようになっているかどうかは分からないが、見かけ上、このような変化が得られたと考えられる。

光照射によって、 GeS_2 の最表面に何らかの構造変化が起こっている様子を繊細に捉えたものと思われるが、全体の変化には到っていないことは、分光透過率の変化からも窺えるため、偏光解析法が、光照射中における最表面の変化を敏感に捉えたものと推察される。

したがって、光アニールによって、 GeS_2 の構造に何らかの変化をもたらしたことは確実であり、熱アニール処理や光アニール処理を行っていない蒸着したままの GeS_2 では、光照射によって何らかの構造変化が起こっているものと推察される。

一方、カルコゲナイドガラスにバンドギャップ近傍の光子エネルギーをもつ光を照射すると、光学バンドギャップが減少することが知られている[1,2]。これは光吸収が増加することにつながり、「黒化」するので、光黒化現象(Photodarkening: PD)と呼ばれている。

また、カルコゲナイドガラスにバンドギャップ近傍の光子エネルギーをもつ光を照射すると、体積が増加、または減少することが知られている[1-5]。現在のところ、光誘起体積変化

(Photoinduced Volume Expansion: PVE)が起こる機構は解明されていない。

一般的に、As 系カルコゲナイドガラスに光照射を行うと光黒化(PD)に伴い、体積膨張(PVE)が起こる。最近まで PD と PVE は、同じ原因で起こり、1 対 1 の相関として PVE は PD の別の側面であると考えられてきた。しかし、K.Tanaka[6] は計測実験により、これらの時間変化が異なることを発見し、PD は PVE と直接的な関連がないと考えられるようになった。

この PD と PVE を今回の現象と比べてみると、PD や PVE はバンドギャップ光近くの光で起こる現象であり、GeS₂ の場合ではバンドギャップ光は 400nm 付近であり、今回の光照射を行った光源の He-Ne Laser (632.8nm)では、このような PD や PVE は引き起こさないと考えられている。したがって、非晶質カルコゲナイド GeS₂ では非晶質カルコゲナイド As₂S₃とは異なる内部構造を有しているものと推察される。したがって、本来は十分な熱アニール処理と光アニール処理を行うべきであるが、熱アニール処理を十分に行えば、光アニール処理を省略しても問題はないものと考えられた。

3-6. X 線による構造解析

本実験では、作製した GeS₂ の非結晶状態を確認するため、X 線回折測定を行った。

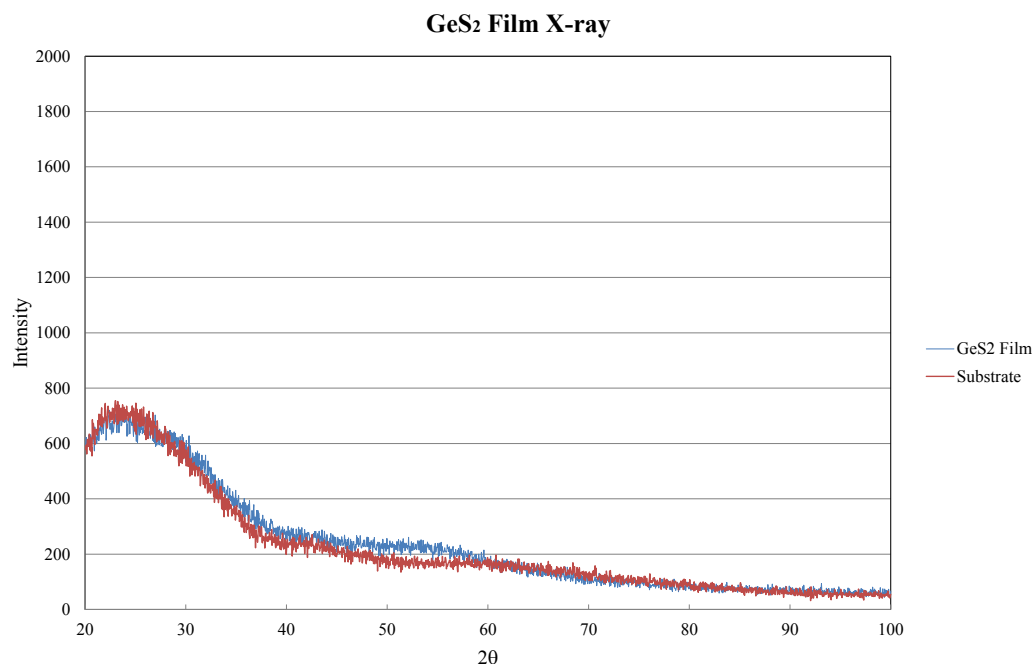


図 3-4 薄膜 GeS₂と基板の X 線回折結果

ガラス基板と薄膜 GeS_2 の測定結果を図 3-4 に示す。赤色が基板で青色が GeS_2 薄膜である。真空蒸着で作製された薄膜の GeS_2 の X 線回折測定の結果は、 GeS_2 の結晶に見られるような結晶特有のシャープなピークは確認されなかった。この結果から作製された薄膜 GeS_2 は結晶でないと思われる。また、ハローのようなブロードなピークも見られることから、薄膜 GeS_2 は、非晶質状態であると推察される。

3-7. 非晶質 GeS_2 膜の屈折率

ここでは、非晶質 GeS_2 の屈折率を求めることとした。手法としては、次の 2 つによって検証することとした。1 つが分光光度計のデータを基にして干渉法によって屈折率を求める方法で、もう一つが、偏光解析法(エリプソメトリー)によって求める方法である。ここでは、干渉法による屈折率測定を行った。

3-7-1. 干渉法による屈折率の測定

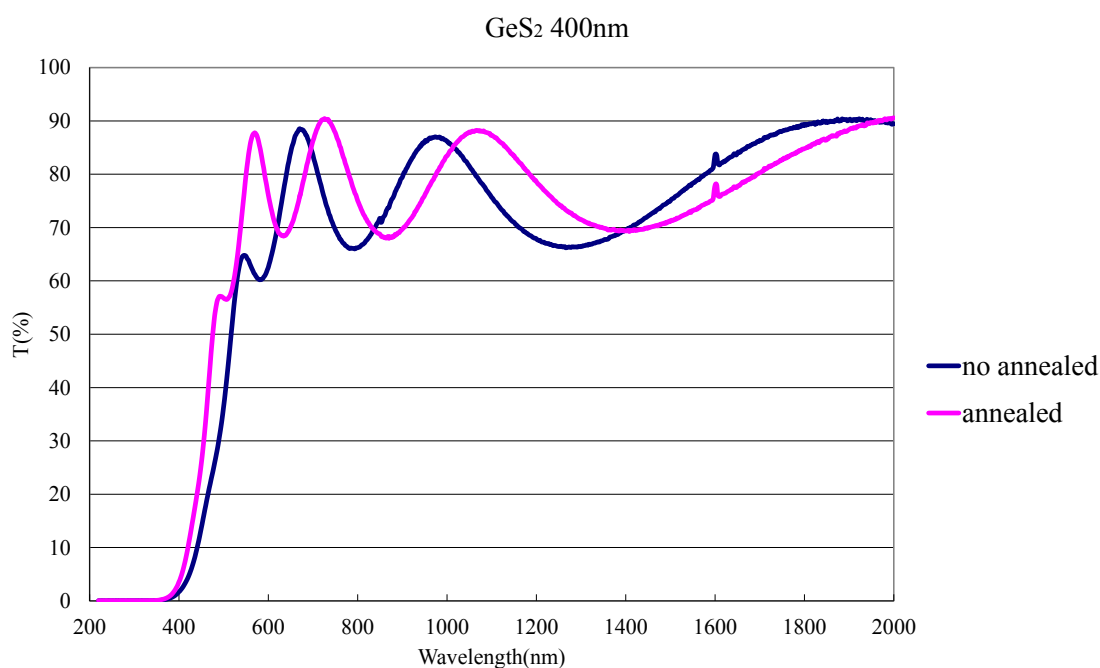


図 3-5 GeS_2 400nm 熱アニール処理

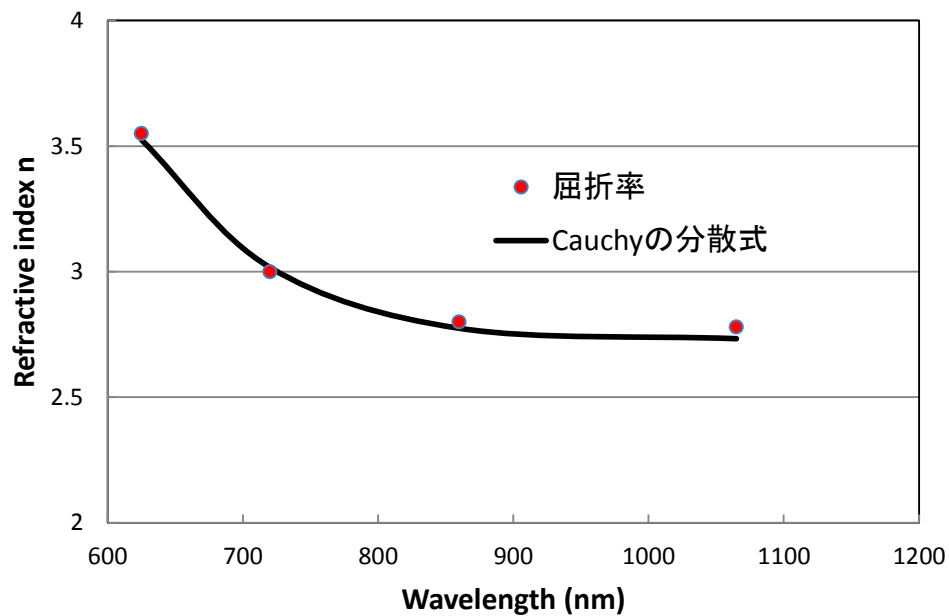


図 3-6 干渉縞から算出した屈折率と分散

図 3-5 は、GeS₂を 400nm 蒸着した試料である。熱アニール前後で分光透過率を求めたもので、青が熱アニール処理前、赤が熱アニール処理後である。ここで、熱アニール処理を行ったものについて、干渉法で透過率を求めると、次のような結果となる。

図 3-5 に示すように干渉縞から算出された屈折率は、Cauchy の分散式によってその分散を求めた。この屈折率と分散を図 3-6 に示す。

Cauchy の分散式は、以下のように示される。(A, B, C, D は、測定によって決まる数)

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6}$$

表 3-2 分散定数の決定

A	B	C	D
3.03	-6.E+05	3.E+11	1.E+15

図 3-6 より、800nm～1200nm で屈折率は、およそ 2.8 となる。

3-8. 非晶質 GeS₂ 膜の光学吸収端

ここでは、非晶質 GeS₂ の光学吸収端を求めることとした。手法としては、分光透過率より求めた吸収係数から算出した。

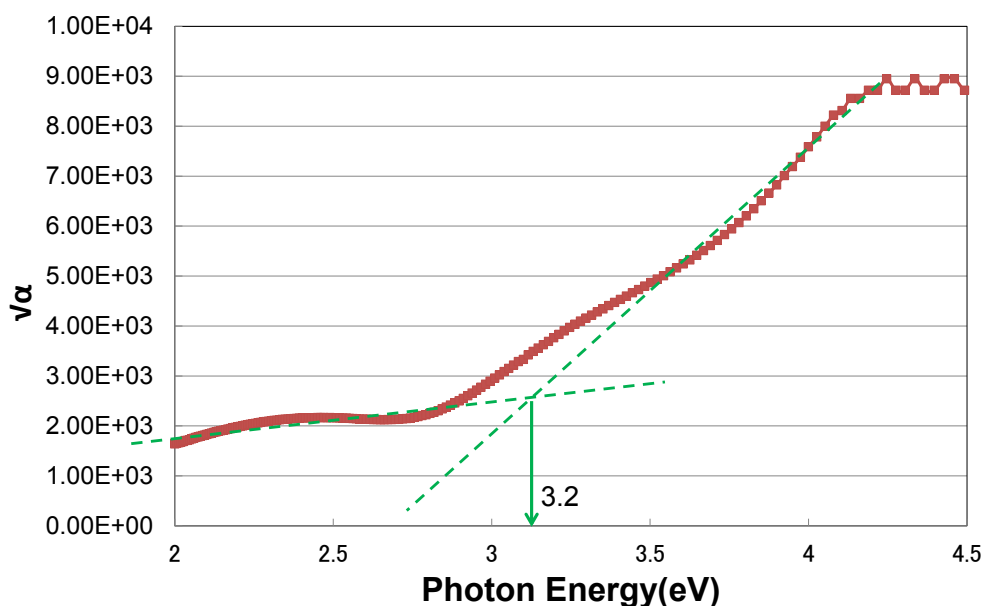


図 3-7 分光透過率と吸収係数から算出した光学吸収端

図 3-7 から、非晶質 GeS₂ の光学吸収端として、3.2eV を得た。

以上のような様々な試料作製に伴う事象について検証を進めた。真空蒸着法での蒸着速度や熱アニール処理、光アニール処理など、安定的な非晶質カルコゲナイド GeS₂ のマトリックスを得るための条件についてまとめ、安定的な試料作製を行うことが可能となった。

3-9. まとめ

本章では、本研究で特に注目したフォトドーピング効果のマトリックス材料である非晶質カルコゲナイドガラス GeS₂ についての作製方法を述べた。従来の研究で試料作製法が確立されているマトリックス材料 As₂S₃ との比較検討を行い、安定したマトリックスを得るための作製法の技術確立を行った。蒸着速度による特性の変化や成膜後に行う熱アニール処理や光アニール処理について、X 線解析などの構造、光物性評価を通じて成

膜過程を検討し、安定して再現性の良い膜の生成に成功したことを述べた。
また、成膜された GeS₂ について、その屈折率と分散を示すことが出来た。

第 3 章の参考文献

- [1] Y.Kuzukawa: PhD. Thesis, Gifu University (1999).
- [2] 田中一宣: 「アモルファス半導体の基礎」, オーム社(1982).
- [3] J.P. de Neufville, S.C.Moss, and S.R.Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, 13 (1973-1974)191.
- [4] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 35&36, (1980)1023.
- [5] K.Tanaka, J. Non-Cryst. Solids J. Non-Cryst. Solids 59&60, (1983)925.
- [6] K.Tanaka, Rev. Solid St. Sci. 4, (1990)641.
- [7] K.Shimakawa, A.V. Kolobov, and S.R. Elliott, Adv. Phys. 44, (1995) 475.
- [8] A.V.Kolobov and K.Tanaka, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices vol.5, edited by H.S. Nalwa (Academic Press, SanDiego, 2001) 47.

第4章 カルコゲナイドガラス GeS_2 のフォトドーピング

本章では、カルコゲナイドガラス GeS_2 と Ag の二層膜のフォトドーピング現象について、様々な方向から検証を行った。フォトドーピング特性の照射方向依存性、光照射光強度依存性、光照射光波長依存性などが検証された。さらにドーピング飽和時における Ag と GeS_2 の組成比や光ではない熱によるドーピングなどについても検討している。一方、このフォトドーピングのメカニズムについて Ag と As_2S_3 の系と Ag と GeS_2 の系を比較しながら偏光解析を用いて in-situ 状態でフォトドーピング現象の進行に伴う膜厚変化について検証した。それらを通じて、カルコゲナイドガラス GeS_2 におけるフォトドーピングについてその振る舞いを明らかにした。

4-1. Ag/GeS_2 二層膜のフォトドーピング現象

第3章で確立したカルコゲナイドガラス GeS_2 と Ag の二層膜を作製し、光照射を行って、様々なフォトドーピング現象の振る舞いについて検証するに当たり、評価の1つの方法として、分光透過率を測定して、その透過率変化からフォトドーピングの進行度を評価した。

4-1-1. Ag/GeS_2 二層膜試料作製

1) 試料作成

- ① GeS_2 蒸着
- ② 熱アニール処理
- ③ Ag 蒸着
- ④ 遮光下で、暗所で保管

4-1-2. 光照射実験

光照射実験では、多くの場合、高圧水銀灯、IR Filter と BPF を組み合わせたものや様々な波長の Laser や Laser Diode(LD)を利用した。

ここで、 Ag :70nm, GeS_2 :200nm の二層膜の試料に 445nm LD 光を照射したときの時間変化と分光透過率を図 4-1 に示す。「1. 光照射前」は、 Ag 層の膜厚により透過率は 20%程度であるが、「2. 光照射中」では、 Ag 層の Ag が光照射の時間経過と共に GeS_2 層にドーピングするため、透

過率が上昇する。透過率が変化しなくなった場合は、Ag 層がなくなったか、GeS₂ 層がなくなったかで飽和したと考えられる。「3. ドープ層飽和」では、約 80%の透過率を示すときに飽和状態になったものと考えられる。中間の場合は、フォトドーピングが進行中と考えられる。透過率変化には干渉の影響が見られるが、この変化を基に、フォトドーピング現象の進行度合いを推察可能となる。

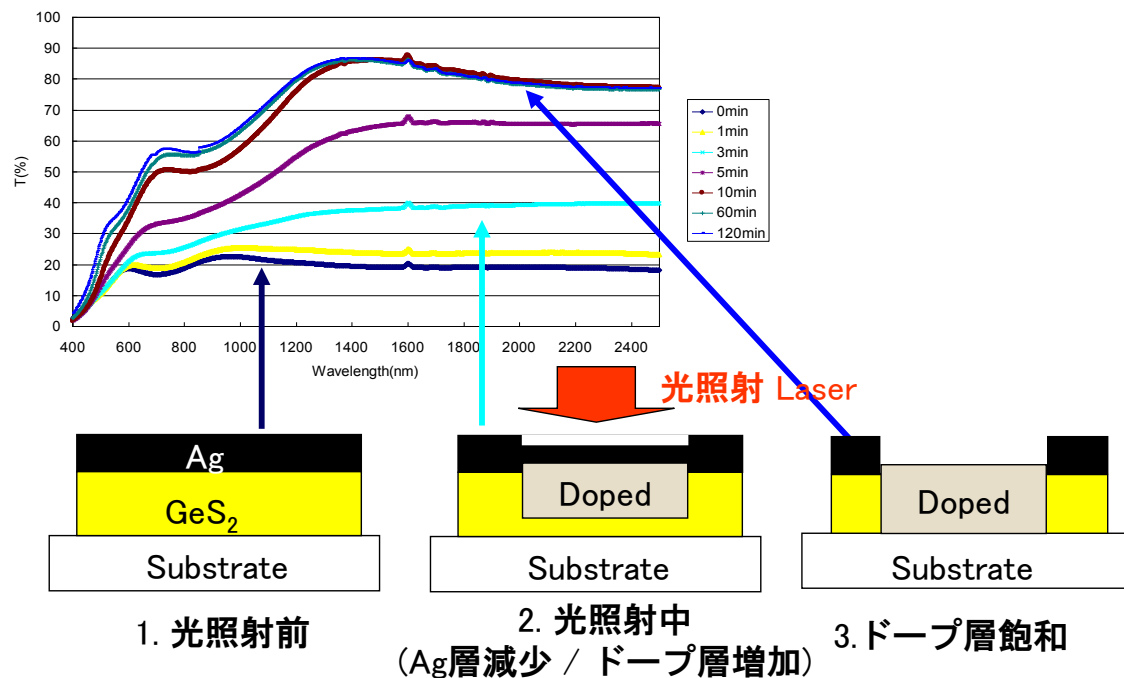


図 4-1 光照射によるフォトドーピング現象での透過率変化とドーピング過程の模式図

4.2. Ag と非晶質 GeS₂ 二層膜フォトドーピング効果の照射方向依存性

フォトドーピング現象は、金属とカルコゲナイドガラスの二重層に光を照射することによって起きる現象であるが、光照射は金属側からでも基板側からでも同一の効果を生じると言われている。カルコゲナイドガラスが As₂S₃ の場合では数例の報告がある。しかし母材を GeS₂ で行った場合については報告はなく、実際にその反応メカニズムは異なることが考えられる。

図 4-2 は光照射の模式図である。Ag と非晶質 GeS₂ の二層膜に光照射を行っている様子である。図の上部、つまり金属(Ag)側から光照射を行う場合と、図の下部、つまり基板側から行う場合のそれぞれについて、反応メカニズムを検討する。

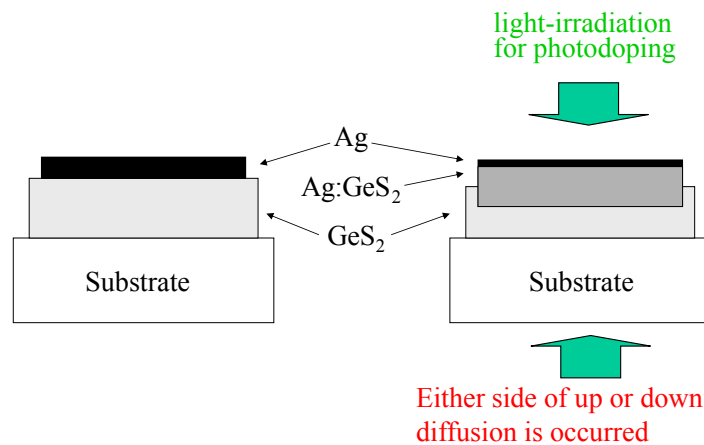


図 4-2 Ag/GeS₂ 二層膜への二方向からの光照射の模式図

4-2-1. Ag/GeS₂ 二層膜の金属側からの光照射

金属(Ag)側から光照射する場合には、はじめに金属の反射を考慮する必要がある。

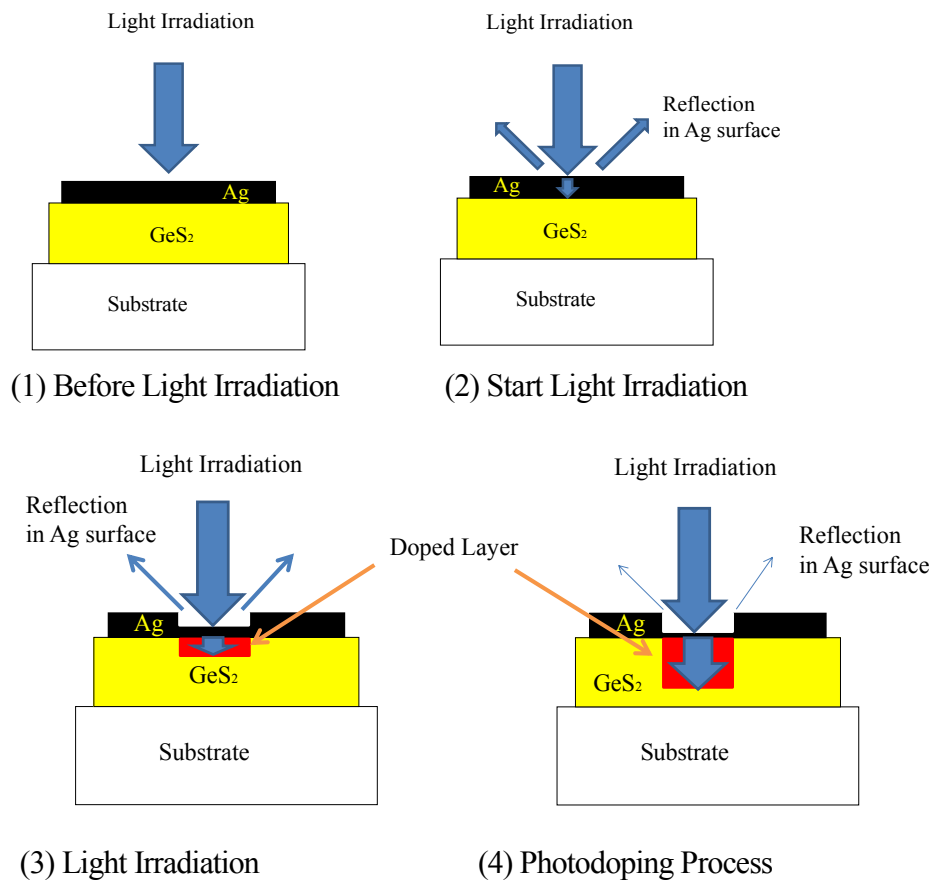


図 4-3 金属側からの光照射におけるフォトドーピングの模式図

図 4-3 は、金属側からの光照射の模式図である。(1) のような試料に光照射すると、(2) のよ

うに光照射の初期段階では、照射光の多くが Ag 表面で反射し、一部が Ag を透過して非晶質 GeS₂との界面に到達して、フォトドーピング現象を引き起こす。

すなわち、Agの膜厚が大きい場合には、Ag表面での反射が大きくなり、フォトドーピングの効率が悪くなることが考えられる。

(2) の段階から、光照射により、Ag 面で反射され残った光の一部が Ag と GeS₂との界面に達して、フォトドーピングを引き起こす。

この段階の反応が進むと、Ag の表面で反射していた照射光は、Ag の厚みが減少するため、Ag 表面での反射が少なくなり、光照射の多くが反応に寄与するようになり反応が進む。

(3) は、フォトドーピングが進行途中の模式図である。拡散界面では、光照射によってAgが一部 Ag⁺化して非晶質 GeS₂に入り込んで行く。拡散が進みドーピング層が形成されていく段階で、Ag が消費され、結果として Ag の反射が少なくなる。

(4) のように Ag の反射が少なくなると、拡散界面に多くの光照射エネルギーが到達するようになり、拡散の効率は非常によくなり、反応がより進むものと考えられる。また、形成されるドーピング層は、Agの前側にあり、光エネルギーがAg側から供給されるため、Agが少なくなるとより多くのエネルギーが拡散界面を通じてドーピング層にも供給されるため、さらに拡散速度は速まるものと考えられる。

4-2-2. Ag/GeS₂ 二層膜の基板側からの光照射

基板側から光照射する場合には、基板や非晶質 GeS₂は可視光での消衰係数がほとんどないため、基板と非晶質 GeS₂を通過して金属面に光が入る。この状態で非晶質 GeS₂と金属の界面でフォトドーピング現象が起こる。

図 4-4 は、基板側から光照射する場合の模式図である。(1) のように基板側から光照射を行うと、基板と非晶質 GeS₂の部分での光照射の減衰が少ないために、大部分の光エネルギーは、Ag との界面に到達し、拡散界面を形成する。

さらに(2) のように基板側からの照射光は Ag 面で反射が起こるため、多くの光エネルギーが効率良く拡散界面でフォトドーピング現象のために利用される。

(3) はフォトドーピング現象の途中の模式図である。拡散界面にはドーピング層が形成されている。この場合、ドーピング層形成によって界面での反射等により光エネルギーが減衰され、Ag との拡散界面に到達するエネルギーが減衰する。一方で、Ag 面での反射も引き続き起こるので、反応界面で光照射によって Ag が一部 Ag⁺ 化して非晶質 GeS₂のほうにフォトドーピング現象を引き起こす。

こす、この場合、光照射方向とは逆方向に反応方向がある。

(4) のように Ag がほとんど消費された段階では、ドーパ層が多く形成され、飽和に至る。

したがって、基板側から光照射した場合には、初期段階ではフォトドーピング現象が Ag 側に比べて早く起こるが、ドーパ層が形成されていく段階以降になると、光エネルギーがドーパ層を通過するために拡散界面に光エネルギーが十分到達できなくなり、ゆっくりと飽和状態に至るものと考えられる。しかし、ドーパ層を通じて光エネルギーが供給される場合もあるため実際にはどのようなになっているかは現時点では明確でない。

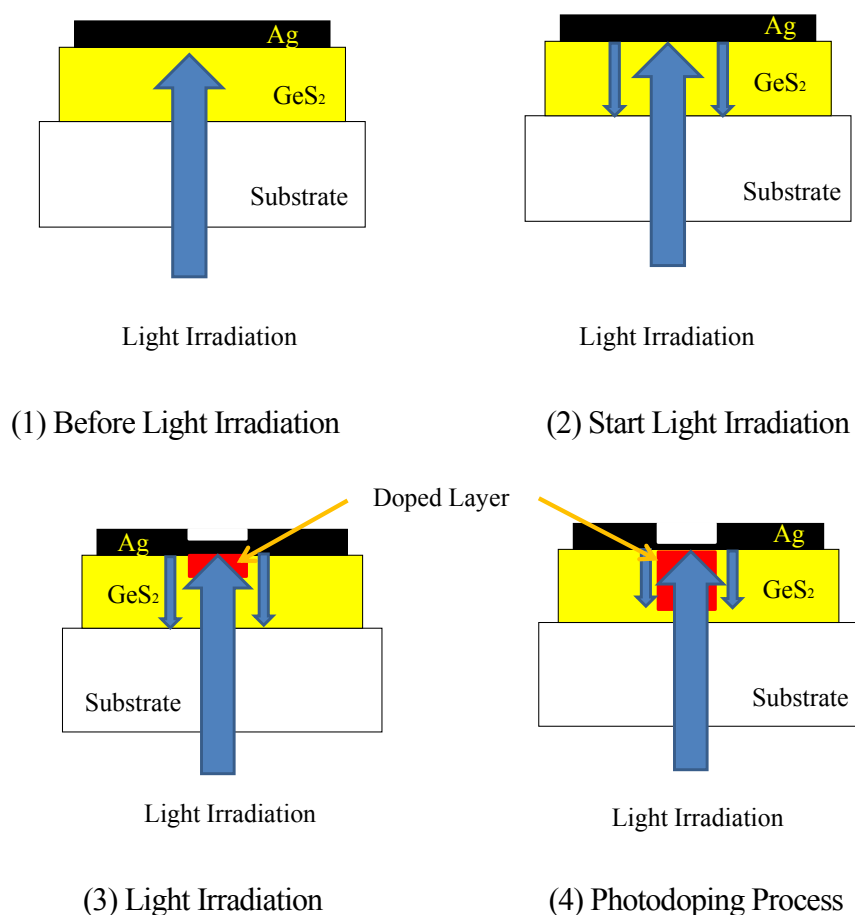


図 4-4 基板側からの光照射におけるフォトドーピングの模式図

4-2-3. 実験での実証

1) 試料作製

真空蒸着装置を利用して、二層膜の試料を作製した。

膜厚は、Ag : 70nm, GeS₂ : 200nm である。

2) 光照射

Laser Diode (405nm)を光源とし、照射 Beam 径を 8mmφで行った。

405nm の光源では、Laser 出力が大きいと、急速にフォトリソが進むため、フォトリソ初期の現象を把握することが困難となるため、出力は 0.5mW/cm² で使用した。

基板側照射は、ガラス基板 → GeS₂ → Ag の方向に光照射を行った。

Ag 側照射は、Ag → GeS₂ →ガラス基板の方向に光照射を行った。

3) In-Situ での透過率測定

- ① はじめに、光照射前に分光光度計で透過率測定を行う。
- ② その後、所定の時間光照射を行う。
- ③ 光照射後、分光光度計で透過率測定を行う。
- ④ この作業を試料が飽和すると思われる 300min まで繰り返した。

4-2-4. フォトリソ実験結果

基板側からの光照射と Ag 側からの光照射では、300min 程度で透過率 90%程度となり、ほぼ飽和領域に達しているものと推察される。

この基板側と Ag 側からの2つの結果を見比べると、最大透過率に至る時間で大きな差があり、Ag 側からの光照射の方が最大透過率に達する時間が長く、照射効率が悪いことが窺える。

次にこの2つの結果をいくつかの特定の波長で比べることとした。

比較した波長は、青色の 450nm と可視光領域の中心の 600nm、分光器の波長切り替え前の 750nm の 150nm 毎の 3 つの波長で、Ag 側からの光照射と基板側からの光照射の透過率変化を比較した。

図 4-5 は、波長 450nm、600nm と 750nm で Ag 側と基板側からの光照射の透過率を示したものである。実線が Ag 側からの光照射の図で、破線が基板側からの光照射の図である。時間は 300 分までの比較である。

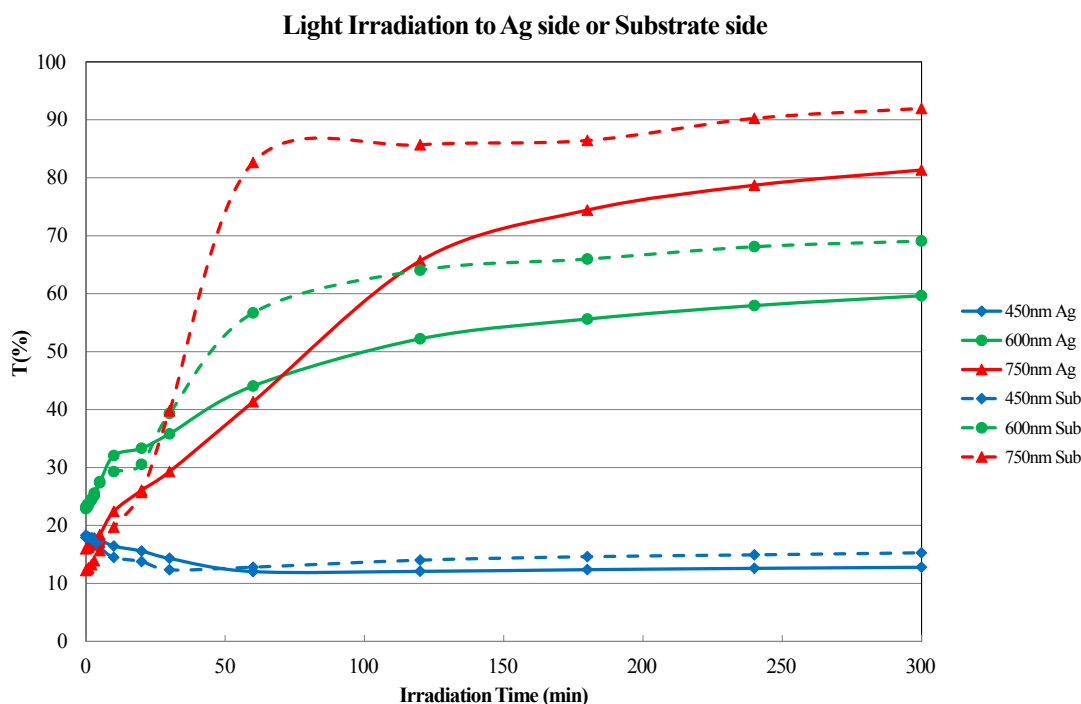


図 4-5 Ag 側と基板側からの光照射の比較
 実線:Ag 側からの光照射、破線:基板側からの光照射

フォトリソが進むとバンドギャップ光に近い 450nm 付近は透過率が減少し、600nm、750nm は透過率が上昇するが、その上昇傾向は一樣ではない。変化の様子があるのは、光照射直後から 20～60 分ぐらいまでにあるので、この差が分かりやすいように光照射を 60 分までにしたものを図 4-6 に示す。

450nm(青:実線・破線):3 分頃から差が見られるが、50～60 分頃まで透過率の緩やかな減少が見られる。その後は透過率が一定となり、そのまま飽和に向かっている様子が窺える。Ag 側と、基板側の差はごくわずかであり、ほとんど両者で変化はないと考える。

600nm(緑:実線・破線):Ag 側と基板側とも光照射直後から透過率が上昇し、10 分辺りから 20 分辺りまで、プラトーとなり、それ以降再び透過率は上昇し、飽和するまで上昇を続ける。両者の差は 20 分以降から大きな差となって現れている。

750nm(赤:実線・破線):20 分辺りまでは、Ag 側と基板側ではあまり変化はないが、基板側は 20 分以降急速に透過率が上昇し、60 分ぐらいで飽和に至る。これに対して Ag 側は、20 分から 120 分まで直線的に透過率が上昇し、180 分を超えた辺りからゆっくりと飽和に向かう。Ag 側と基板側では、10%程度の透過率の差が見られる。この波長でも、大きな差が見られるのは 20 分以

降である。

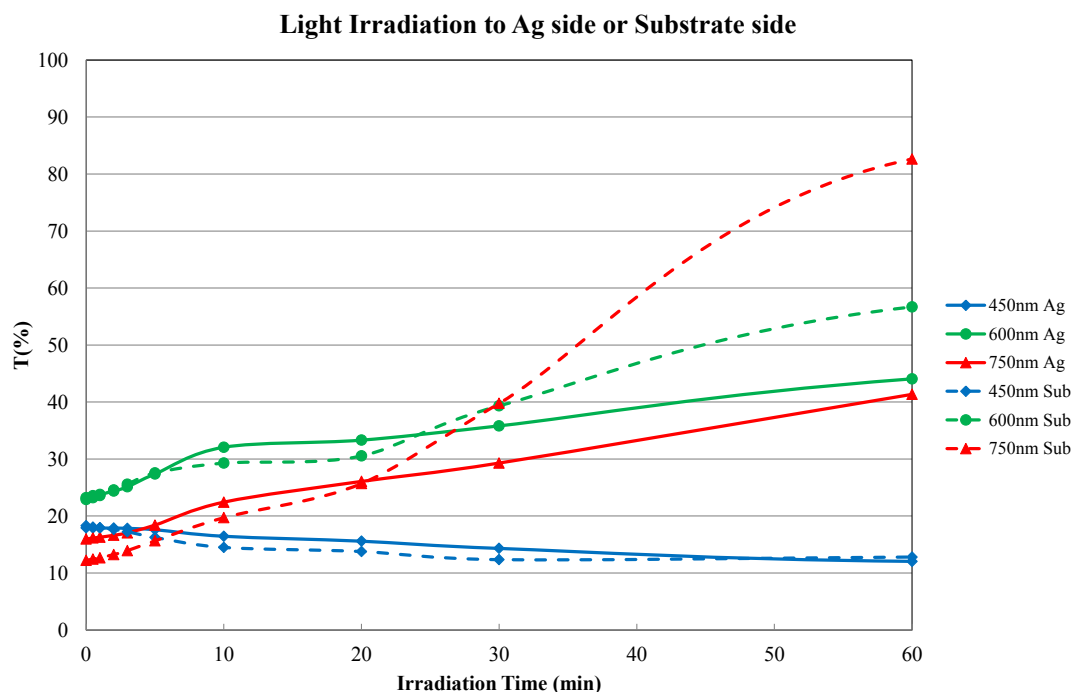


図 4-6 Ag 側と基板側からの光照射の比較(60min まで)

この基板側と Ag 側の光照射の差は、どのようにして生まれるのであろうか。

一般的に考えられるのは、Ag 表面での反射の影響が非常に大きいため、Ag 側からの光照射の方が遅くなることが容易に想像できる。つまり、レーザー照射光が Ag 表面で反射され、フォトドーピング現象を引き起こすのに必要なエネルギーが、Ag と GeS₂ との境界面に十分に行き渡らないからと推察される。しかし、非常に興味深いことに 20 分までの反応は、この両者にあまり差がないことを示している。

Ag 側からの光照射では、反応のごく初期の段階(インダクション・ピリオド)と Ag 面で反射されずに Ag と GeS₂ との境界面で反応する段階(ファースト・ピリオド)と反応が進みドープ層に Ag が急速に拡散していく段階(セカンド・ピリオド)の3つの反応段階があるものと推察される。

これに対して基板側から光照射したものは、Ag と GeS₂ との境界面に直接エネルギーが作用することと、Ag で反射して再び反応面に作用する両者があるため、結果として Ag 側からの光照射よりも効率がよいことが推察される。特に光照射後 20min 以降の透過率の急速な上昇がそれを裏付けている。問題は、飽和に至るための光照射エネルギーで、Ag 側での反射が大きい

め、Ag が急速に拡散していく段階(セカンド・ピリオド)で大きな差が見られるものと思われる。

このように両者を比べると、この実験では、光照射後 20min 位まではほとんど両者に変化がないことから、Ag と GeS₂ の界面に達するエネルギー量の違いではなく、はじめに Ag が Ag⁺化するために必要なエネルギー (Induction period 用のエネルギー) と Ag⁺ が GeS₂ に縦方向にドーピングするためのエネルギー (First stage 用のエネルギー) が確保されていれば、両者には差がない。その後、Ag が GeS₂ に大きく拡散していくためのエネルギー (Second stage 用のエネルギー) は、与えられた光照射エネルギーに依存するものと考えられ、Ag 側からの光照射では、Ag の反射による影響が大きいために、基板側からの光照射のほうが早く飽和に至ると考えられる。

4-2-5. 各界面での反射率の検討

基板側と金属側の光照射では、金属表面及び界面での光の反射が大きな問題となる。

そこで、透過光と反射率の関係を求めると、境界面におけるエネルギー反射率 R は、屈折率 n を用いて次のような式で表すことができる。

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (4-1)$$

ここで、

n₁ : 媒質 1 の屈折率

n₂ : 媒質 2 の屈折率

である。

そこで、今回の実験に利用している様々な媒質についての屈折率は以下のようになる。

空気の屈折率 = 1.0

ガラス基板の屈折率 = 1.52

Ag の屈折率 = 0.055 – 3.32i (550nm)[1]

GeS₂ の屈折率 = 2.8 (750nm)

Ag の吸収を考慮した場合の透過率は、次式で表すことができる。

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4-2)$$

但し、 $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa$

T: 吸収が有る時の透過率

R: 反射率

α : 吸収係数

d: 膜厚

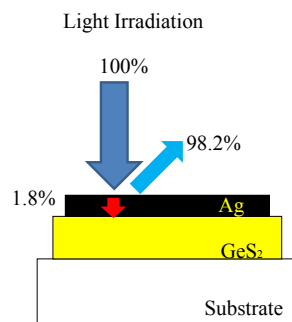
κ : 消衰係数

(4-1)(4-2)式より、金属側からの光照射と基板側からの光照射について、エネルギー反射率や透過率を求め、実際に反応に寄与したエネルギーを検証する。

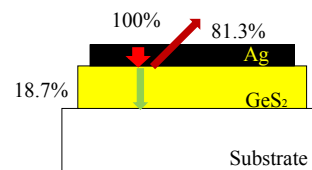
(4-2)式から、Ag の 550nm における吸収があるときの透過率を $\kappa=3.32$, $d=70\text{nm}$ として計算すると、透過率は $T=1.54\%$ となり、金属(Ag)側からの光照射では、金属(Ag)と GeS_2 の界面に到達する光は極めて少なく、基板側からの光照射同様にフォトドーピングが起こることは極めて奇妙な現象と言わざるを得ない。

次に、(4-1)式を基に膜の各段階について検証を行った。

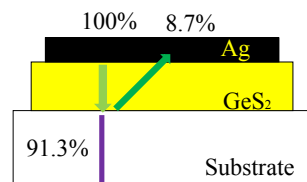
(1) 金属面からの光照射



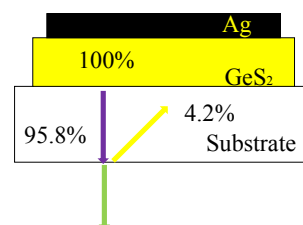
(1) 空気層と金属表面(Ag)での反射と透過



(2) 金属面(Ag)と GeS_2 での反射と透過



(3) GeS_2 とガラス基板での反射と透過



(4) ガラス基板と空気層での反射と透過

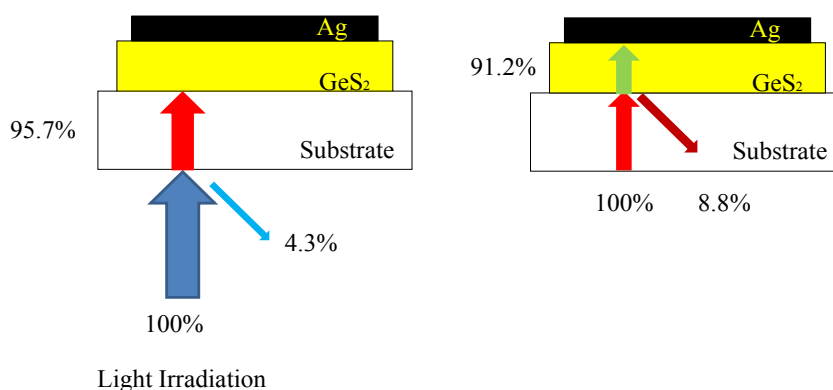
図 4-7 金属側からの光照射 反射と透過

図 4-7 に金属側からの光照射の各層における反射と透過の割合を示す。

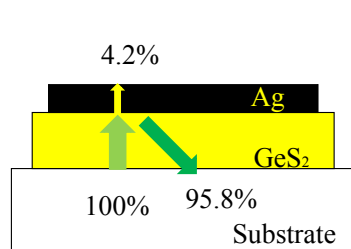
(1) のように金属側から光照射する場合には、初期段階では、金属表面(Ag)の反射率は、98.2%にも達する。したがって、金属を通過して、GeS₂まで到達する光は、1.8%に過ぎない。Agでの吸収を考慮した(4-2)式では、GeS₂まで到達する光は反射されずに入射した光の1.54%となりさらに減少する。これが、金属面からの光照射で、フォトリソングの効率が悪い理由と思われる。この(1)～(4)までの透過率を考えると、(1)の金属面での反射の影響が最も大きく、Ag層での吸収、(2)のAg面とGeS₂面での反射の影響や(3)のGeS₂とガラス基板との反射の影響を考慮しても、1~2%程度しかフォトリソング反応に寄与しないものと考えられる。

しかし、光照射エネルギーは、金属表面でAgに影響を与えて、Ag⁺化を促す可能性も検討する必要がある。

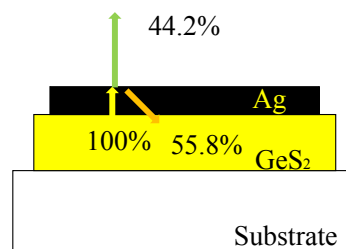
(2) 基板面からの光照射



(1) 空気層とガラス基板での反射と透過



(2) ガラス基板と GeS₂ での反射と透過



(3) GeS₂ と金属面(Ag)での反射と透過

(4) 金属面(Ag)と空気層での反射と透過

図 4-8 基板側からの光照射 反射と透過

図 4-8 に基板側からの光照射の各層における反射と透過の割合を示す。

(1) のガラス基板側からの光照射では、約 96%が基板を通過して、GeS₂ 層に向かう。(2) のガラス基板と GeS₂ 層の間では約 91%が GeS₂ 層を通過して、金属面に向かう。(3) の Ag 層と GeS₂ 層の間では、約 96%が Ag 面で反射してしまう。これを考慮すると光照射のエネルギーの 87.3%が、Ag と GeS₂ の界面に届くために、この界面で起こるフォトドーピング現象は、金属面からの光照射に比べて、非常に良い効率で起こるものと思われる。

4-3. Ag と非晶質 GeS₂ 二層膜のフォトドーピング現象の照射光波長依存性

Ag と非晶質 GeS₂ とのフォトドーピング現象は、GeS₂ のオプティカルギャップ(OG=3.2eV)光が短波長側にあることから、フォトドーピングを引き起こすための光源が問題視されてきた。そこで、ここでは様々な波長の光源を準備して、フォトドーピング現象の波長依存性の精査を行った。

光源は、Laser Diodeを使用した。出力光の照射径が 1mmφ程度のため、分光光度計などで測定することが困難なため、Beam Expander を使用して 5 mmφまで、照射径を広げた。照射強度は、Laser Diode から Beam Expander を経て試料の場所で測定し、10mW/cm² とした。

照射波長はそれぞれ、405nm(3.06eV), 445nm(2.79eV), 532nm(2.33eV)である。

試料は、真空蒸着法で作製され、GeS₂ : 200nm, Ag : 70nm である。

光照射を次のように行った。

- (1) 所定の光源をセットして、出力を確認する。
- (2) 光照射前に分光器で透過スペクトルを測定する。
- (3) その後、所定の時間、光照射を行う。
- (4) 分光器で測定する。
- (5) その後、(3)と(4)を繰り返し、飽和するまで行う。

得られた光源の波長別の分光透過率曲線から、比較するため、3つの光源の効果の違いを波長 1400nm と 800nm での透過率曲線の飽和に至る迄の時間で比較することとした。

4-3-1. 波長別のフォトドーピング現象の量子効率

これら 3 つの Laser のドーピング効果への違いを明らかにするために、飽和すると思われる時間を比較して、ドーピング効率を算出することとした。飽和時間の算出は、完全飽和する時間ではなく飽和時の分光透過率の 80%の時間で算出した。これは、その時点でフォトドーピングによ

る拡散がほぼ終了していることを示しているからである。

Laser 出力と飽和時間の関係を表に示す。

表 4-1 Laser 波長と飽和時間

LASER波長	飽和時間	照射エネルギー
405nm	240sec.	2.4J
445nm	600sec.	6.0J
532nm	7200sec.	72.0J

はじめに、各 LASER 波長に対する、 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ での1秒あたりの入射光子数(/1sec)を求める。

1sec 当たりの LASER 出力の光子数は次のようになる。

$$3.06\text{eV (405nm): } 2.04 \times 10^{16} \text{ photons/s} \quad (1)$$

$$2.79\text{eV (445nm): } 2.24 \times 10^{16} \text{ photons/s} \quad (2)$$

$$2.33\text{eV (532nm): } 2.68 \times 10^{16} \text{ photons/s} \quad (3)$$

次に、飽和時間から照射される光子数を求めると、次のように算出される。

照射光子数

$$3.06\text{eV (405nm): } 4.9 \times 10^{18} \text{ photons} \quad (4)$$

$$2.79\text{eV (445nm): } 1.34 \times 10^{19} \text{ photons} \quad (5)$$

$$2.33\text{eV (532nm): } 1.93 \times 10^{20} \text{ photons} \quad (6)$$

フォトドーピング現象は、Ag と GeS_2 の二層膜であるが、ドーピング層である Ag:GeS_2 における Ag と GeS_2 の組成比がわからないため、母材である GeS_2 に着目して、 GeS_2 1分子当たり飽和に必要な照射光子数を求める。

飽和時間

照射光子数

$$3.06\text{eV (405nm): } 240\text{s} \quad 1.0 \times 10^2 \text{ photons} \quad (7)$$

$$2.79\text{eV (445nm): } 600\text{s} \quad 2.7 \times 10^2 \text{ photons} \quad (8)$$

$$2.33\text{eV (532nm): } 7200\text{s} \quad 4.0 \times 10^3 \text{ photons} \quad (9)$$

これを photon 1 個当たりの GeS_2 の数量に換算すると次のようになる。

$$3.06\text{eV (405nm)}: 1.0 \times 10^{-2} \text{ 個} \quad (10)$$

$$2.79\text{eV (445nm)}: 3.6 \times 10^{-3} \text{ 個} \quad (11)$$

$$2.33\text{eV (532nm)}: 2.5 \times 10^{-4} \text{ 個} \quad (12)$$

これを図式化したものが、図 4-9 である。

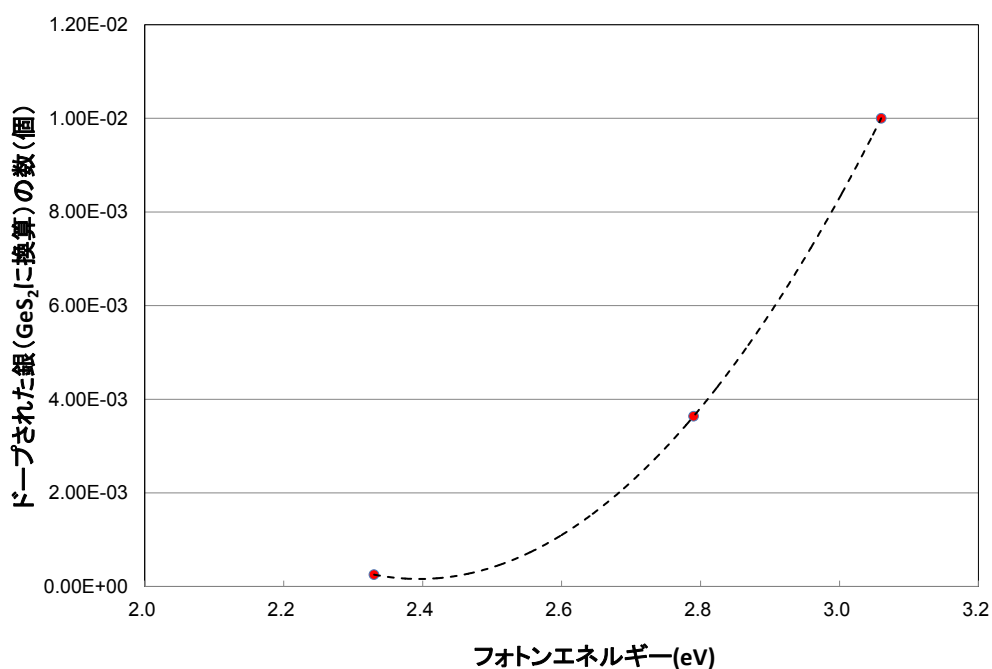


図 4-9 フォトンエネルギーとドーピングされた GeS_2 換算量の数

この図 4-9 から、フォトドーピングに必要なフォトン 1 個当たりの GeS_2 換算量の個数は、フォトンエネルギーに比例することが分かる。フォトドーピングに必要なフォトン数と Ag の個数の関係は、フォトドーピングによって飽和した Ag:GeS_2 の組成比が判明すると換算可能となる。

4.4. Ag と非晶質 GeS_2 の二層膜のフォトドーピング現象の照射光強度依存性

Ag と非晶質 GeS_2 とのフォトドーピング現象は、光照射強度にどのように反応するのであろうか。一般的には、光照射強度が強いほど、フォトドーピング現象が速く進むものと考えられる。そこで、ここでは同じ光源を用いて出力を変化したときのフォトドーピング現象の照射光強度依存性を精

査することとした。

光源は、以下のような波長と出力である。

He-Cd Laser (441.6nm) : $1\text{mW}/\text{cm}^2$, $7\text{mW}/\text{cm}^2$, $15\text{mW}/\text{cm}^2$

二層膜の試料は、真空蒸着法で作製した。膜厚は以下の通りである。

GeS₂ : 200nm, Ag : 100nm

光照射は、次のように行った。

- (1) 所定の光源をセットして、出力を確認する。
- (2) 光照射前に分光器で測定する。
- (3) その後、所定の時間、光照射を行う。
- (4) 分光器で測定する。
- (5) その後、(3)と(4)を繰り返し、飽和するまで行う。

He-Cd Laser $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の分光透過率の 400nm から 100nm おきに 800nm までのそれぞれの波長における光照射時間と透過率曲線を示すと、 1mW の場合、おおよそ 120min 程度で飽和し始め、180min 以上になるとほぼ飽和に至る。そこで、60min までの特性を示す図 4-10 を次に示す。

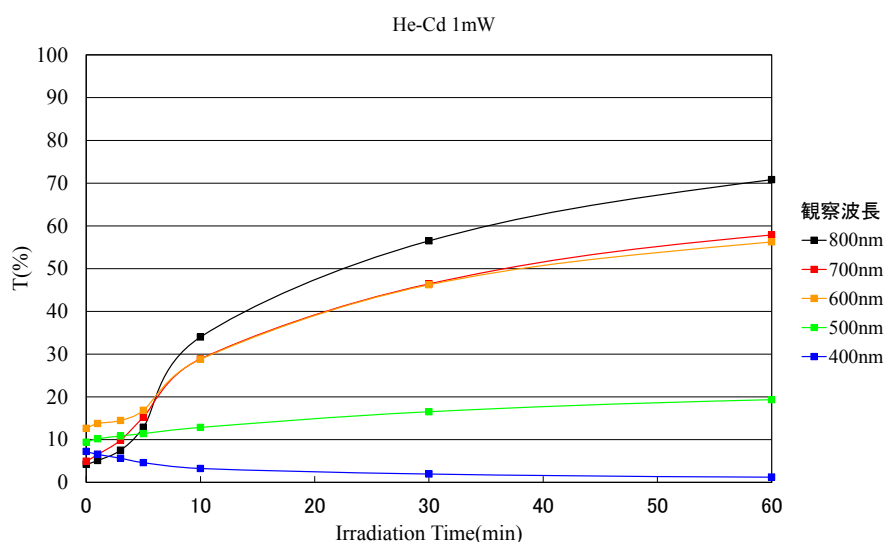


図 4-10 He-Cd Laser 1mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(60min まで)

この図 4-10 より5min程度からの急速な立ち上がりが注目される。また、1minまでの時間でも、透過率変化は見られるため、この間でも何らかの反応が進んでいるものと推察される。

次に、He-Cd Laser 7mW/cm²の分光透過率の400nmから100nm おきに800nmまでのそれぞれの波長における光照射時間と透過率曲線を示すと、レーザー出力が7mWの場合、およそ60min程度で飽和し始め、120min以上になるとほぼ飽和に至る。そこで、30minまでの特性を示す図 4-11 を次に示す。

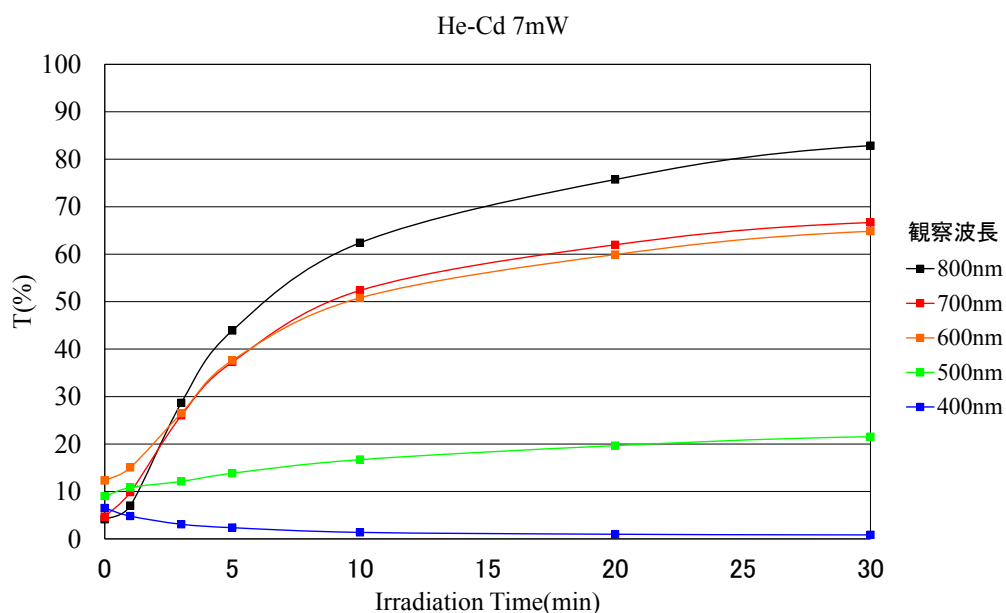


図 4-11 He-Cd Laser 7mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(30min まで)

この図を見ると1minぐらいからの急速な立ち上がりが注目される。また、立ち上がりが速いために、1mWの時のような1minまでの透過率変化は観察されない。もっと短い時間で起こっているものと推察される。

次に、He-Cd Laser 15mW/cm²の分光透過率の400nmから100nm おきに800nmまでのそれぞれの波長における光照射時間と透過率曲線を示すと、15mWの場合、およそ3min程度で飽和し始め、5min以上になるとほぼ飽和に至る。そこで、3minまでの特性を示す図 4-12 を次に示す。

この出力では、光照射直後から、急速に反応が進み、ほぼ2minで飽和に近づいていることが分かる。また、1mWや7mWで見られたような変化はなく、光照射直後から急速なドーピングが進行していることが伺える。きわめて効率のよい反応と思われる。

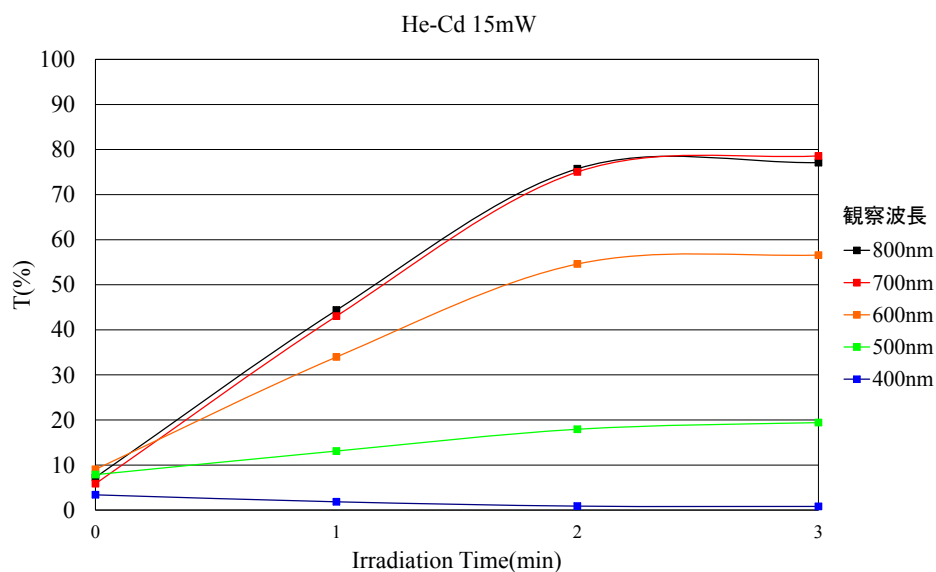


図 4-12 He-Cd Laser 15mW で照射した時の分光透過率の波長別時間変化(3min まで)

4-4-1. 出力別のフォトリソレーション現象の量子効率

光源の出力依存性について、フォトリソレーションの量子効率を検証することとした。

ここでは、Laser 光源の出力依存性について検証する。そこで、これら 3 つの Laser 出力の違いを明らかにするために、飽和すると思われる時間を比較して、エネルギー効率を算出することとした。飽和時間の算出は、完全飽和する時間ではなく飽和時の分光透過率の 80% の時間で算出した。これは、その時点でフォトリソレーションによる拡散がほぼ終了していることを示しているからである。

Laser 出力と飽和時間の関係を表に示す。

表 4-2 Laser 出力と飽和時間

LASER出力	飽和時間	照射エネルギー
1mW	120min	7.2J
7mW	20min	8.4J
15mW	2min	1.8J

はじめに、Laser 波長から、光子数(/1sec)を求める。

それぞれの Laser 出力の光子数は次のようになる。

$$1\text{mW} : 2.223 \times 10^{15} \text{ photons/s} \quad (1)$$

$$7\text{mW} : 1.556 \times 10^{16} \text{ photons/s} \quad (2)$$

$$15\text{mW} : 3.334 \times 10^{16} \text{ photons/s} \quad (3)$$

次に、飽和時間から照射される光子数を求めると、次のように算出される。

飽和時間	照射光子数	
1mW: 7200s	1.601×10^{19} photons	(4)
7mW: 1200s	1.867×10^{19} photons	(5)
15mW: 120s	4.001×10^{18} photons	(6)

一方、照射された領域に存在する母材である GeS_2 に着目して算出すると、

$$\text{分子数} = 1.76085 \times 10^{16} \text{ 個} \quad (7)$$

となる。

以上から、1分子当たりの照射光子数が求まる。

$$1\text{mW}: 7.2\text{J} \quad 7200\text{s} \quad 9.09 \times 10^2 \text{ photons/個} \quad (8)$$

$$7\text{mW}: 8.4\text{J} \quad 1200\text{s} \quad 1.06 \times 10^3 \text{ photons/個} \quad (9)$$

$$15\text{mW}: 1.8\text{J} \quad 120\text{s} \quad 2.27 \times 10^2 \text{ photons/個} \quad (10)$$

1mW と 7mW はほぼ同じ光子数で飽和に至っているが、それより大きな強度になるとより少ない光子数で飽和していることが分かる。

また、照射強度を比較すると 1mW と 7mW ではあまり差がないので、1mW の出力 7.2J で正規化した双曲線を示すと次のような図 4-13 になる。

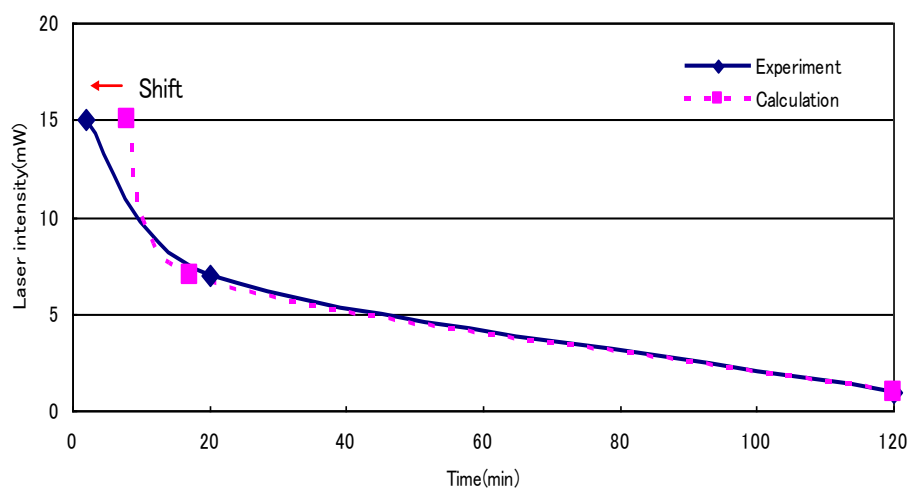


図 4-13 7.2J で正規化した飽和 Laser 出力の比較

この、図 4-13 の図で比較すると、Laser 出力が $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度までは、正規化した双曲線にほぼ一致するが、それ以上となるとより短時間で飽和している。これは、Laser 出力が大きくなると、光照射以外の要因(例えば熱)の影響により、ドーピングが促進されたと考えられる。つまり、光源の出力依存性の場合、出力が $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度までは、飽和に必要な光子数は同一であるが、それ以上になると、一致しなくなる。

4-5. Ag:GeS₂ のドーピング層の組成比

Ag と非晶質カルコゲナイド GeS₂ の二層膜で、フォトリソング現象が起きたときに、ドーピング層である Ag:GeS₂ がどのような割合で構成されているかを調べた。

因みに、Ag と非晶質 As₂S₃ の場合では、フォトリソング現象で得られたドーピング層である Ag:As₂S₃ では、Ag_{2.6}As₂S₃ と求められた。[2]

4-5-1. Ag:GeS₂ のドーピング層の屈折率

ドーピング層の完全に飽和した状態での透過率や屈折率を求めることは、組成比算出のための重要な要因である。はじめに、ドーピング層が完全に飽和した試料を作製した。

3種類の膜厚の異なる完全に飽和した Ag:GeS₂ の試料を作製した。

はじめに、GeS₂ を蒸着し、その後に Ag を所定の厚さに蒸着した。

作製した 3 種類の Ag/GeS₂ は、150/300nm, 250/500nm, 500/1000nm の組み合わせである。この二層膜の試料に対して、太陽光や長時間レーザー光を照射し、完全に飽和させた。その後、残留した過剰な銀を 4N 硝酸溶液で溶解し、分光透過率を求めた。なお、膜厚確認は触針法で行った。

求めた透過率スペクトルの干渉縞から、屈折率を求め、それに対して Cauchy の分散式を用いて屈折率分散を求めた。

Cauchy の分散式

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6}$$

表 4-3 分散定数の決定

A	B	C	D
3.6	-4.E+05	3.E+11	2.E+15

得られたドーブ層の結果と GeS_2 単体の屈折率分散を合わせて図 4-14 に示す。

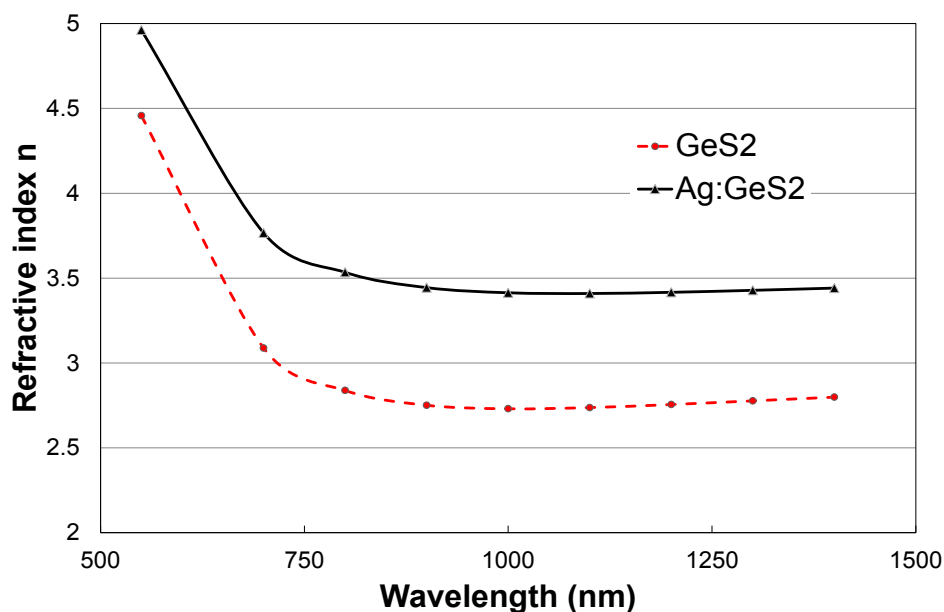


図 4-14 ドーブ層 (Ag:GeS_2) の屈折率分散と GeS_2 の屈折率分散

750nm～1300nm でドーブ層 (Ag:GeS_2) の屈折率は、 $n=3.5$ 程度である。赤色の破線は、前出の GeS_2 の屈折率分散であり、750nm～1300nm で GeS_2 の屈折率は、 $n=2.8$ 程度である

すなわち、フォトドーピングによって、 GeS_2 に Ag がドーブすることで、屈折率が 750nm～1300nm において、 $n=2.8$ から $n=3.5$ に大幅に増加する。

このことは、非晶質カルコゲナイドに金属がドーブされると、大きな屈折率増加が得られ、光学的に様々な応用が期待される。

4-5-2. Ag と非晶質カルコゲナイド GeS_2 の膜厚比

ドーブ層の構成割合を求めるためには、フォトドーピング現象で完全に飽和した場合のドーブ層の膜厚を求める必要がある。そこで、透過率変化を利用して、膜厚測定を行った。非晶質 GeS_2 に対して Ag の膜厚を変化させて、レーザー光で光照射して、フォトドーピング現象を引き起こし、分光透過率を測定して、その反応を検証した。

1) 実験方法

GeS₂を 200nm 蒸着し、その後に Ag を所定の厚さで蒸着する。

Ag の膜厚は、10nm, 20nm, 35nm, 70nm, 105nm の 5 種類とした。

この二層膜の試料に対して、一定時間レーザー光を照射し、分光器で透過率を測定する。

レーザー光:405nm (17mW/cm²)

手法は次の通り。

- 1.レーザー光照射前に、分光器で透過率を測定
- 2.所定の時間、レーザー光を照射
- 3.分光器で透過率を測定
- 4.2 と 3 を飽和に至るまで繰り返す

結果を Ag の膜厚に対する透過率の変化を傾向の分かりやすい 550nm で比較し、図 4-15 に示す。

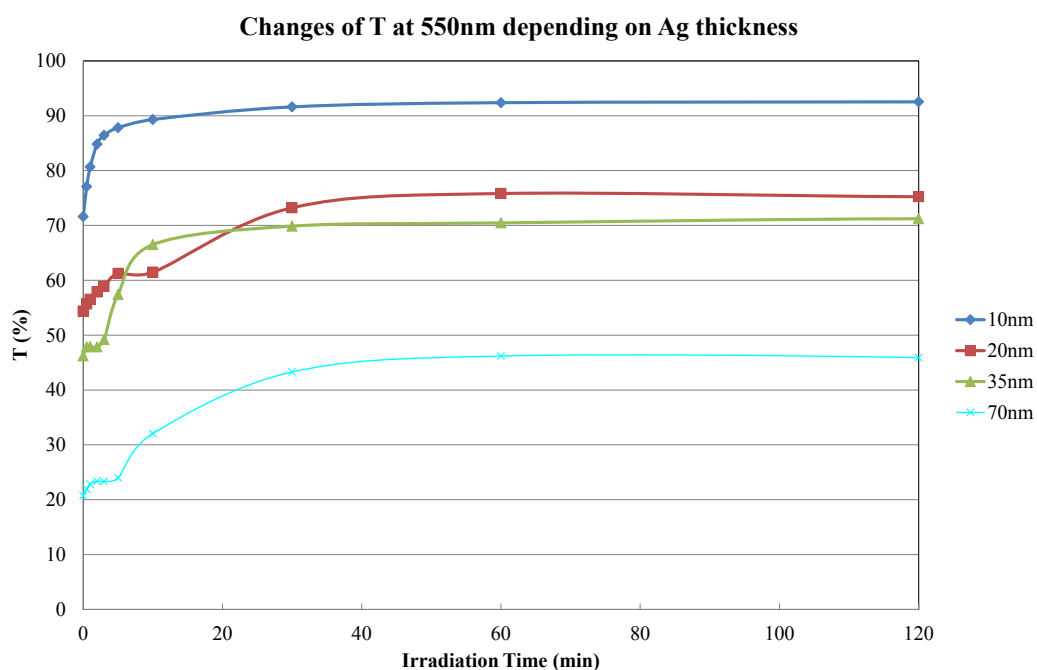


図 4-15 Ag の膜厚による透過率変化(550nm)

青:Ag 10nm、赤:Ag 20nm、緑:Ag 35nm、水色:Ag 70nm について、示している。

Ag の膜厚が 10nm のものは、レーザー光照射前で 80%程度の透過率を示す。また、レーザー光を照射すると、非常に短時間で飽和に至る。およそ5分で飽和する。

Ag の膜厚 20nm では、透過率は 65%程度となり、レーザー光照射後、約 30 分で飽和に至る。

Ag の膜厚 35nm では、透過率は 40%程度となり、レーザー光照射後、約 60 分で飽和に至る。

Ag の厚みが 70nm になると、レーザー光照射前の透過率は 10%程度となり、レーザー光によるフォトドーピング現象の飽和時間は約 120 分程度となる。

Ag の厚みに対して飽和時間を表わすと次のようになる。

Ag : Xnm / GeS₂ : 200nm

X	飽和時間(min)
10nm	5
20nm	30
35nm	60
70nm	120

水平状態になったところで飽和状態となっている。GeS₂ に対して Ag の量が少ない場合は、Ag は全量が GeS₂ 中にドーピングする。GeS₂ に対して Ag の量が多い場合には、Ag が残存する。この図では 60min まで示しているが、Ag 70nm のものもほぼ飽和状態となっている。

Ag 10nm のものは、曲線に変曲点がなく、急速に透過率が上昇し飽和に至る。これに対して他の 3 つの厚さのグラフでは、はじめに少し透過率が上昇する部分があり、プラトーと呼ばれる透過率が変化しない状態を得て、急速に透過率が上昇し、飽和に至る段階となる。

Ag の厚さに対する飽和透過率変化を 550nm で示したものが図 4-16 である。

次に Ag と GeS₂ が完全にフォトドーピングした場合の透過率を求めるために、Ag:100nm / GeS₂:200nm の試料を作製し、レーザー光および太陽光を利用して、完全に飽和したと思われる試料を作製した。この試料では Ag の量が多いと思われ、表面に Ag が残っているのが確認できたため、残存している Ag を硝酸で消去した。

その後にこの試料について分光器で透過率を測定した。求められた分光透過率は、58.2% (550nm)であった。そこで、図 4-16 に当てはめて、プロットされた点を通る検量線から Ag の厚さを求めると、62nm となる。

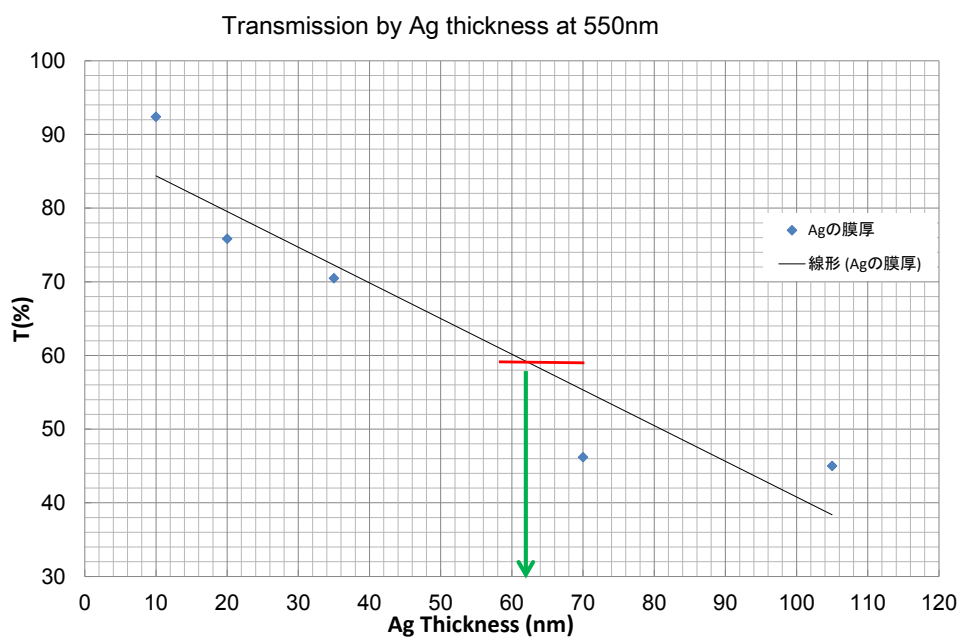


図 4-16 Ag の厚さに対する飽和透過率変化(550nm)

同様の作業を、別の波長(1100nm)についても行い、その平均値を求めることとした。前述のように Ag の厚さに対する飽和透過率変化を 1100nm で示したものが図 4-17 である。

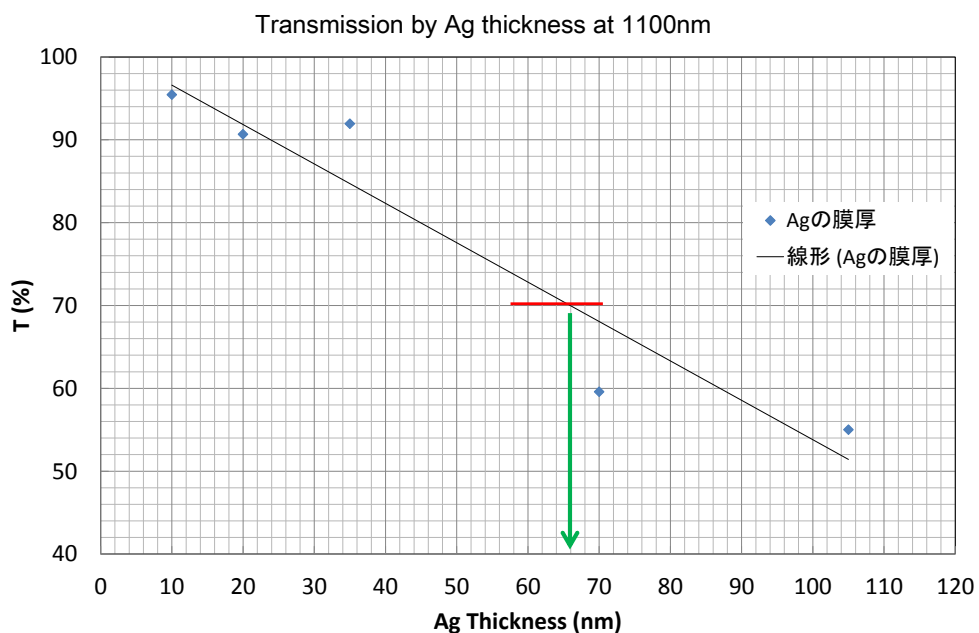


図 4-17 Ag の厚さに対する飽和透過率変化(1100nm)

同様に Ag と GeS₂ が完全にフォトドープした場合の透過率を求めるために、Ag:100nm /

GeS₂:200nm の試料を作製し、レーザー光および太陽光を利用して、完全に飽和したと思われる試料を作製し、残存している余分な Ag を消去し、分光器で透過率を測定した。求められた分光透過率は、70.5% (1100nm)であった。そこで、上図に当てはめて、プロットされた点を渡る検量線から Ag の厚さを求めると、66nm となる。

550nm と 1100nm の2つ波長の平均値を求めると、64nm となる。

以上の結果から、GeS₂が、フォトリソングによって飽和した場合に消費される Ag の量は、以下のようになる。

Ag : 64nm

GeS₂ : 200nm

よって、

$$\text{Ag} : \text{GeS}_2 = 64 : 200 = 1 : 3.13$$

Ag がフォトリソングで消費されるべき GeS₂ の平均厚さ比は 1 : 3.13 となる。

4-5-3. Ag と非晶質カルコゲナイド GeS₂ の組成比

ここで、以下の方程式を使用することによって、フォトリソングされた層の構成を引き出すことができる。[2]

$$x = \frac{D_{\text{Ag}} \cdot A \cdot \rho_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{GeS}_2} / \text{Avogadro's number}}{D_{\text{GeS}_2} \cdot A \cdot \rho_{\text{GeS}_2} \cdot M_{\text{Ag}} / \text{Avogadro's number}} \quad (1)$$

where, D_{Ag} : thickness of consumed Ag

D_{GeS_2} : thickness of consumed GeS₂

A : area of layer

ρ_{Ag} : density of Ag = 10.50g/cm³

ρ_{GeS_2} : density of GeS₂ = 3.05g/cm³ [3]

M_{GeS_2} : gram molecule of GeS₂ = 136.78g

M_{Ag} : gram atom of Ag = 107.87g

x : corresponds to x in Ag x GeS₂

Avogadro's number = 6.02×10²³/mol

$$x = 1.4 \pm 0.1$$

よって、



となる。

この数字は、 $\text{Ag}:\text{As}_2\text{S}_3$ では、 $\text{Ag}_{2.6}\text{As}_2\text{S}_3$ と求められたので[2]、 GeS_2 に比べて Ag の量が少ないように感じられる。しかし、 Ag と As の比は、1.3:1 なのに対して、 Ag と Ge の比は、1.4:1 なので、ほとんど変わらないことが分かる。差異があるのは S の比だけなので、逆にこのようなドーピング層の組成比が、 As_2S_3 と GeS_2 のカルコゲナイドガラスの差異ではないかと推察される。

また、完全飽和状態の組成比が、 $\text{Ag}_{1.4}\text{GeS}_2$ となることは、フォトドーピング現象が、ドーピングといながら非常に多量の Ag を含有していることを示しており、改めて、フォトドーピング現象が興味深い現象であることが確認された。

4-6. 熱ドーピング

フォトドーピング実験の光照射を Laser 光で行う場合、局所的に熱で拡散しているのではないかという疑問もある。そこで、熱による拡散の影響を調べるため、熱ドーピング特性の研究を行った。

4-6-1. 実験手順

作製された試料を光照射するのではなく電気炉を利用して熱拡散を行う。

なお、 Ag/GeS_2 の試料は遮光する必要があるため、電気炉もステンレス薄板(0.2mm厚)で石英ガラス管を巻いて遮光した。

また、空気中の酸素による酸化の影響を防ぐため、熱アニール処理の時と同様に Ar ガス雰囲気下で実施した。

実験に利用する電気炉は熱アニール処理のものと同一である。

4-6-2. 熱拡散実験結果

熱拡散による透過スペクトル変化を以下に示す。

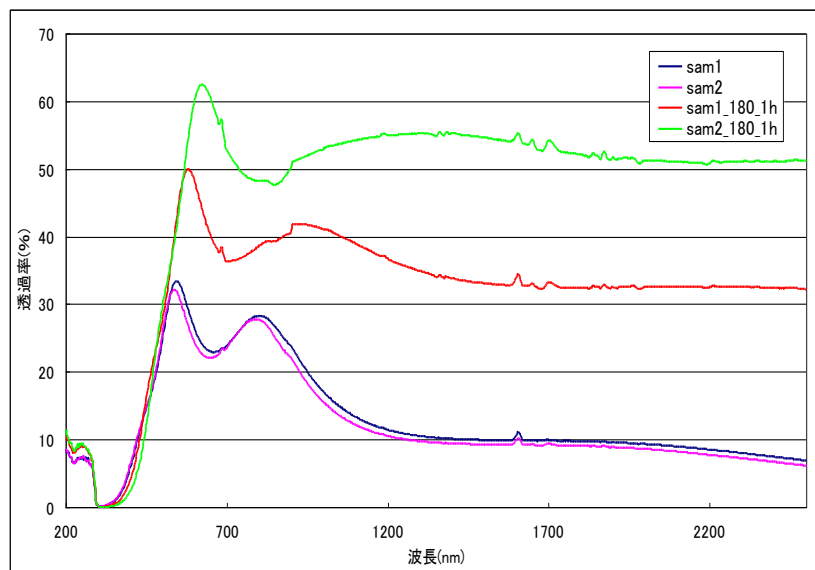


図 4-18 加熱温度 180°Cでの Ag/GeS₂ の透過スペクトルの時間変化

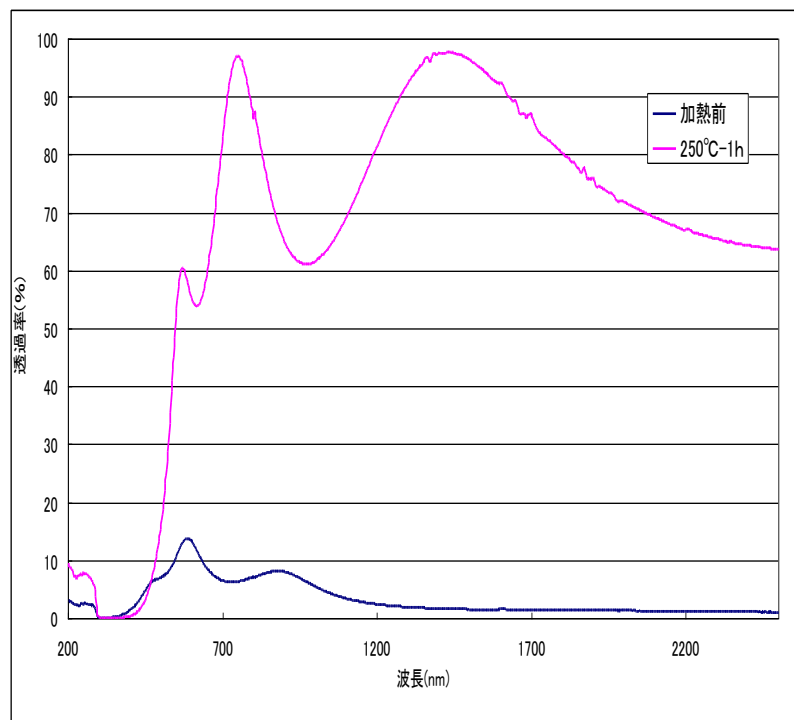


図 4-19 加熱温度 250°Cでの Ag/GeS₂ の透過スペクトルの時間変化

加熱温度が 180°Cの場合、1 時間程度で大きく上昇し、熱拡散が起こっているものと思われる。特に赤外領域の透過率上昇から考えて、フォトドープングで見られるような拡散現象が熱でも起こっているものと考えられる。

さらに、250℃の場合、1 時間程度で飽和に近いレベルまで透過率が上昇していることがグラフから読み取れる。このことは、熱拡散用の温度が高いとフォトドーピング同様の拡散が起こっているものと推察される。

これ以上の温度にした場合、遮光のためのステンレス薄板が過熱により赤くなり、赤色光を発するため、実験ができなかった。しかし、熱による拡散の影響はある程度考える必要があると思われる。電気炉全体で加熱して温度を維持しているため、試料のガラス基板も含めて温度上昇を伴う熱拡散は、光照射によるフォトドーピングのような局所的なものとは考えにくい。

Laser 光による光照射で、照射面がどの程度温度上昇するかを放射温度計で測定したが、室温と同一で、200℃にも達する高温は検出できなかった。たとえ、非常にマイクロな状態での加熱であってもある程度の温度上昇は見られるものである。放射温度計の測定スポットは 3mm^2 程度である。したがって、熱による拡散の影響はあるとは思われるが、主たる拡散要因は光照射エネルギーであると考えられる。

4.7. AFM によるフォトドーピング現象の微視的観察

ここでは、フォトドーピング現象の光照射を行っている表面状態を Atomic Force Microscope (AFM)「原子間力顕微鏡」を用いて微視的に観察することにより、フォトドーピング現象の実際のドーピング状態を in-situ で観察を行った。フォトドーピング中において、表面状態と深さ方向のプロファイルを得て、非晶質カルコゲナイドガラス GeS_2 中に Ag がどのようにドーピングするのかの微視的挙動を得る従来の研究にはない試みである。

4.7-1. AFM によるフォトドーピング現象の観察(その1)

従来の、フォトドーピングを含むカルコゲナイドガラスにおける光誘起現象は、機構解明に向け様々な研究が成されてきた。しかし、現象を裏付けるような巨視的な情報が報告されている例が多く、原子レベルでの微視的観察の報告例は数少ない。また、これまでの結果から検証すると、光照射時間毎の膜の状態を知ることが、本現象の解明する上で不可欠である。そこで、AFM を用いてドーピング領域の微細構造を観察することで、光照射後の表面銀層の様子についてマイクロレベルでの微視観察を行い、フォトドーピングの機構解明を目指すこととした。

今回の実験では、サンプルの測定にデジタル・インスツルメンツ社製タッピング・モード AFM (Nano Scope IIIa) を用いた。



図 4-20 使用した AFM Nanoscope IIIa (Digital Instruments)

4-7-2.AFM による膜厚測定

AFM を利用し、膜厚測定を試みた。

真空蒸着法で、スライドガラスに Ag を 70nm 蒸着し、AFM でその膜厚を測定した。

AFM での測定結果を図 4-21 に示す。

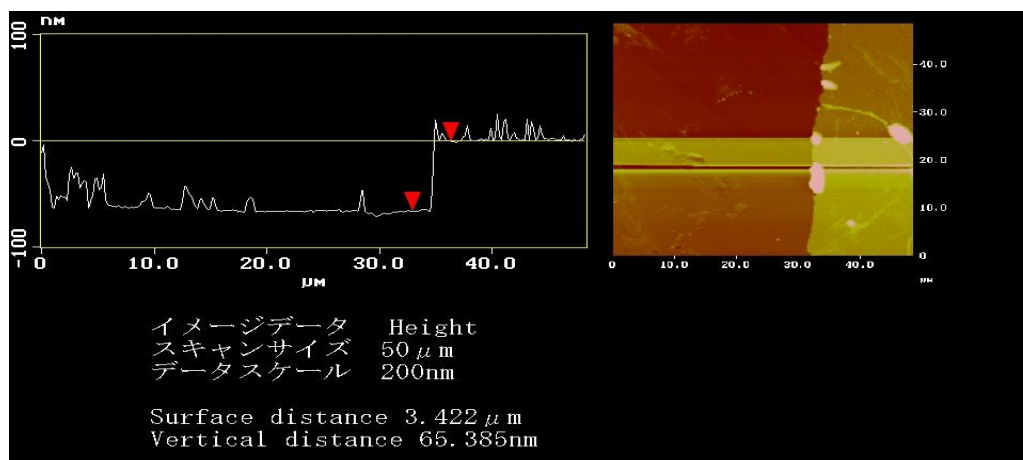


図 4-21 AFM による膜厚測定 (Ag 蒸着 70nm)

図 4-21 の右側の写真で右 3 分の 1 程度のところに縦に境目があるが、この部分が Ag が蒸着されている場所である。ピンク色の部分はノイズである。写真の左側はスライドガラス表面である。図 4-21 にある通り、膜厚は 65.385nm と表示されている。蒸着時の膜厚計は 70nm なので、実測値としては少し、薄くなっていることが示されている。また、Ag の膜の表面もきれいであり、膜厚測定や表面状態を調査するのに適していることを示している。

そこで、この AFM を用いて、フォトリソレーション用の二層膜試料を光照射前と光照射後で測定し、フォトリソレーション現象における表面の状態を精査することとした。

4-7-3. AFM による Ag/GeS₂ ドープ層の微視的観察

Ag/GeS₂ の二層膜に光照射を行い、ドープ層が形成された領域を AFM で微視的観察を行い、表面の状態とドープ層と非ドープ層の境界面の状態を精査することとした。

試料は、Ag/GeS₂ (100/200nm) の二層膜に He-Cd Laser(441.6nm 10mW/cm²) を照射し、分光光度計の透過率測定で Ag が飽和したと思われるまで光照射を行った試料を用意した。

フォトリソレーションに使用された Ag の膜厚を観察するため、ドープ層と非ドープ層の境界領域を AFM で観察した。その二次元画像を図 4-22 に示す。

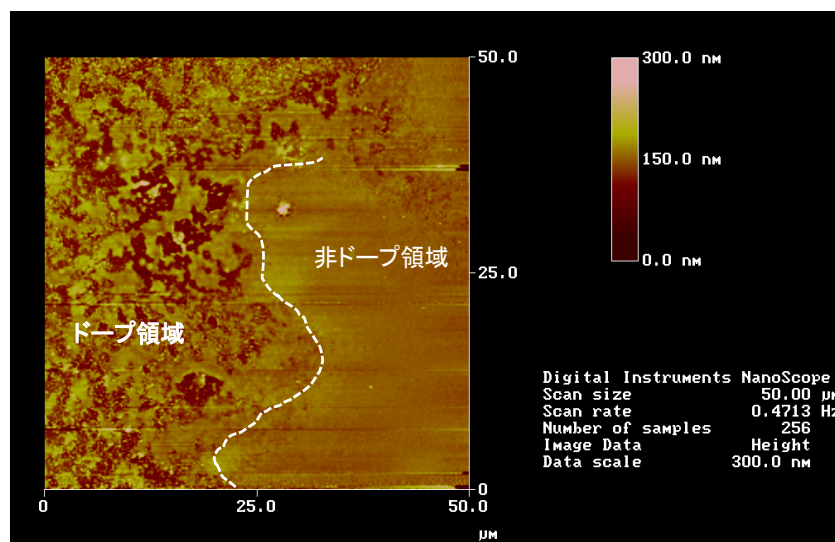


図 4-22 ドープ層と非ドープ層の境界領域の AFM 画像

点線で示された境界の左側が、Ag が GeS₂ 中にドープした領域で、右側がドープしていない領域である。ドープ領域のまだら模様がドープしていることを示している。このまだら模様もはっきりしており、垂直方向に Ag がドープしていることを示している。

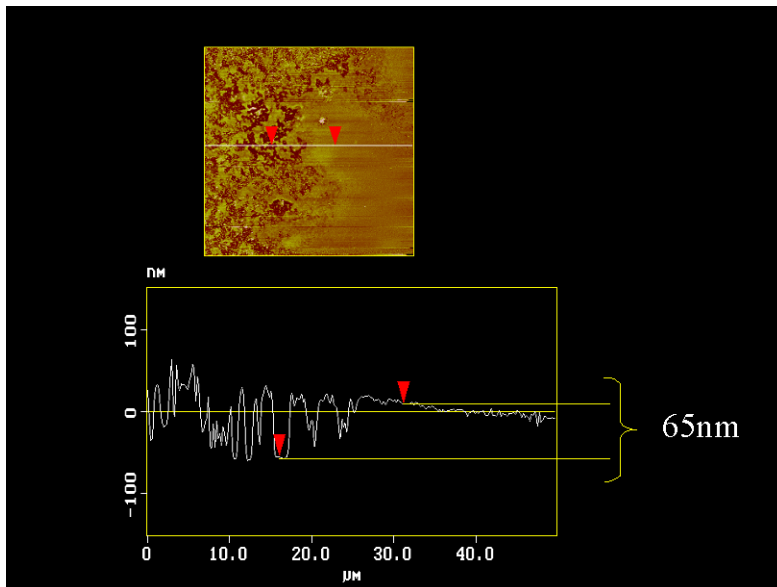


図 4-23 ドープ層と非ドープ層の境界領域の AFM 断面図

図 4-23 は、ドープ領域と非ドープ領域の境界面の凹凸分布、深さ分布(depth profile)を示している。ドープ領域と非ドープ領域の厚みの差は本来 65nm であることが他の測定より得られているが、境界部が明瞭でない。特に垂直方向の断面図では、光源の Laser の強度分布によると思われる影響が見て取れる。したがって、Laser ビーム径の最も外側ではまだ完全に Ag 拡散が飽和していないと推定される。

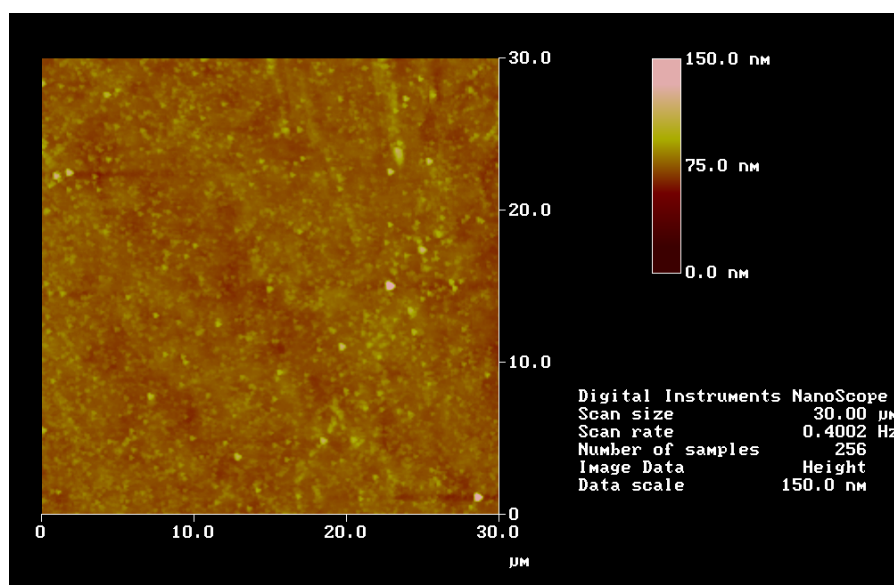


図 4-24 ドープ層中央部分の AFM 画像

次に、ドーピング層の中央部を AFM で観察した結果を図 4-24 に示す。ドーピング層と非ドーピング層の境界領域の図 4-22 に比べ、中央はほぼ均一に Ag が拡散しており、粗さも少ない。他方、境界領域では、ドーピング層が形成されている領域と Ag 層が完全に残る層が点在している事が分る。

ドーピング層の中央部分は表面状態のまだら模様も少なく平坦化しており、Ag 薄膜の膜厚が約 65nm である事から、Ag は縦方向に全て拡散している様子が伺える。

4-7-4. AFM によるフォトリソ現象の観察(その2)

前項で、AFM によりフォトリソ現象の様子が観察できることが示されたため、次に、二層膜に対する光照射を 1 分、2 分…と短い間隔にし、各照射時間でドーピング層の中央の状態を AFM で観察することとした。

1) 試料作製

Ag:100nm, GeS₂:200nm

真空蒸着法で作製

2) 光照射

光源:He-Cd Laser 441.6nm (15.6mW/cm²)

3) 分光光度計で分光透過率変化測定

用いた試料の透過スペクトルの波長別の光照射時間と透過率についてのグラフを図 4-26 に示す。

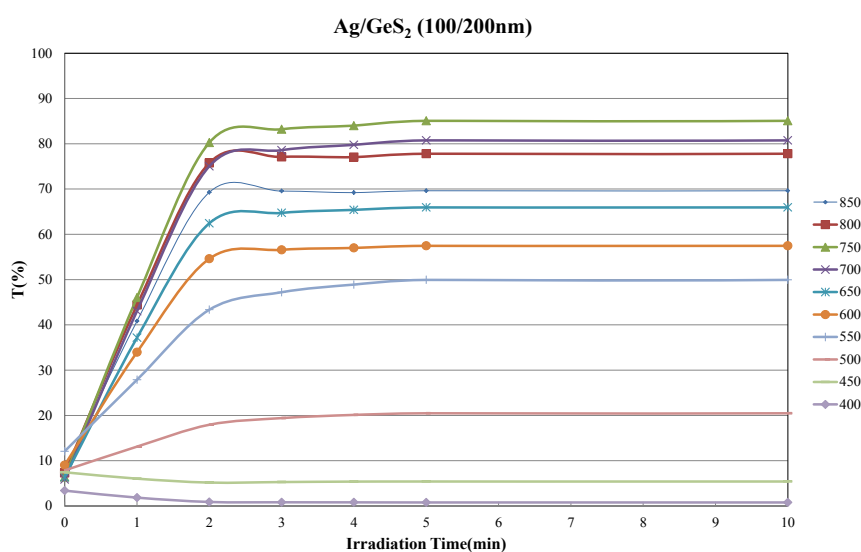


図 4-25 各波長別の光照射時間と透過率変化

図 4-26 から光照射時間に比例してフォトドーピングが進行し、ほぼ 5min で飽和していることがわかる。

そこで、この系を利用して、各ドーピング時における光照射試料を AFM で測定してその表面状態を観察した。併せて、深さ方向の情報も得ることとした。

4) AFM 画像

光照射時間 0min, 1min, 2min, 5min, 10min の試料を AFM で測定し、表面の状態と深さ方向のプロファイルを調べた。各光照射時間の結果を以下に示す。

左側に表面の 2D 画像を、右側に表面プロファイルを示す。

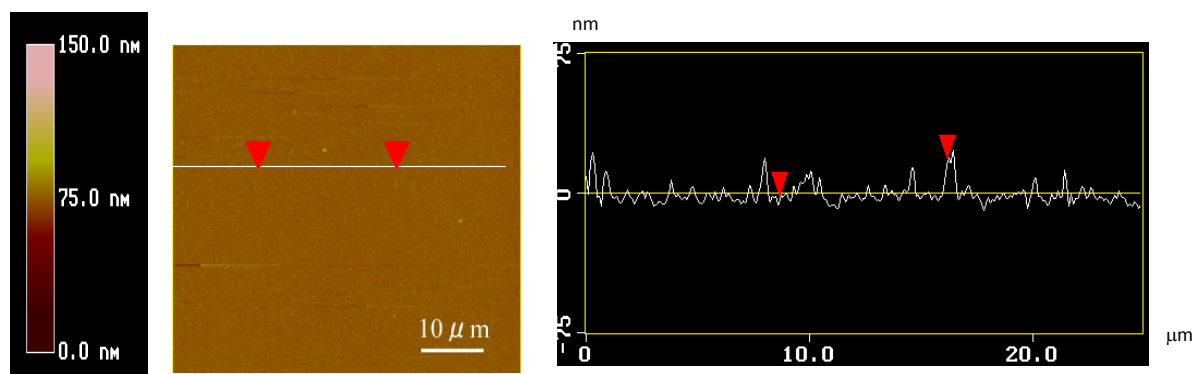


図 4-26 光照射前 0min の AFM 画像

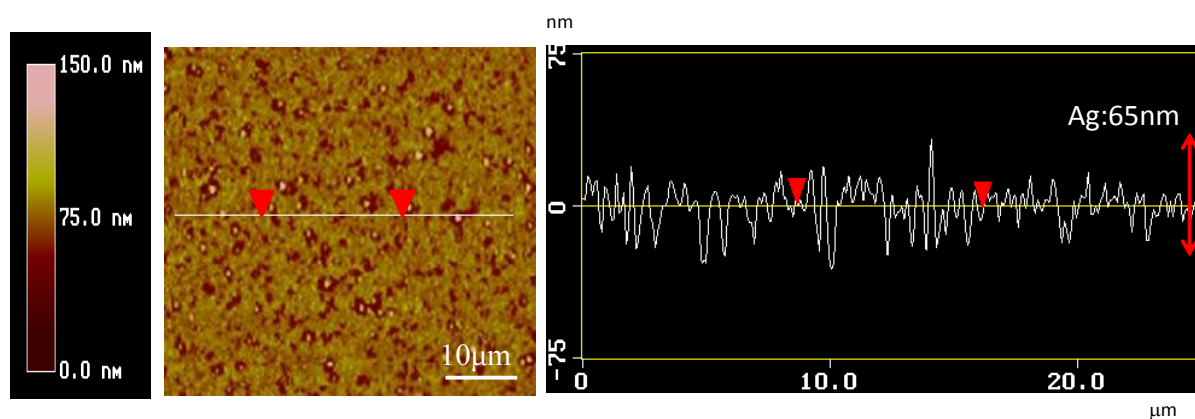


図 4-27 光照射 2min の AFM 画像

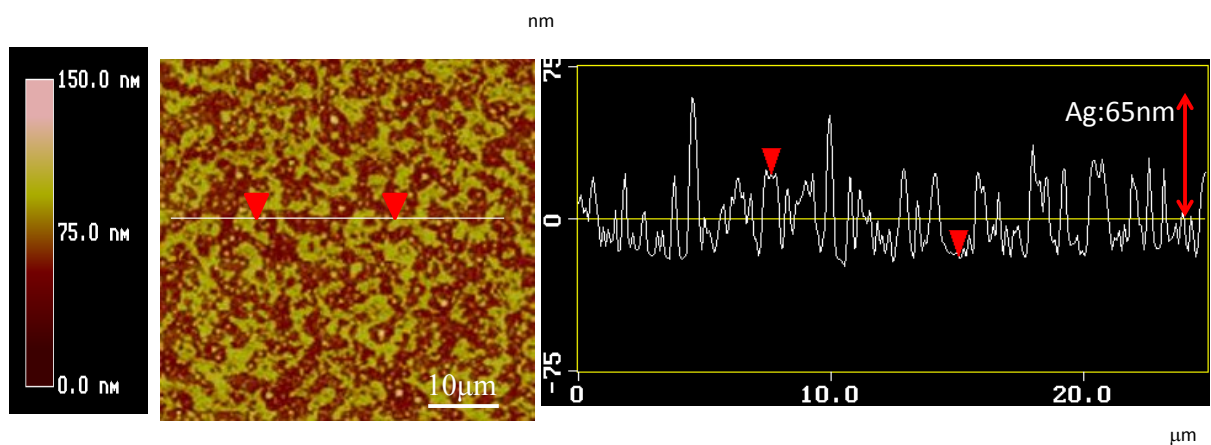


図 4-28 光照射 3min の AFM 画像

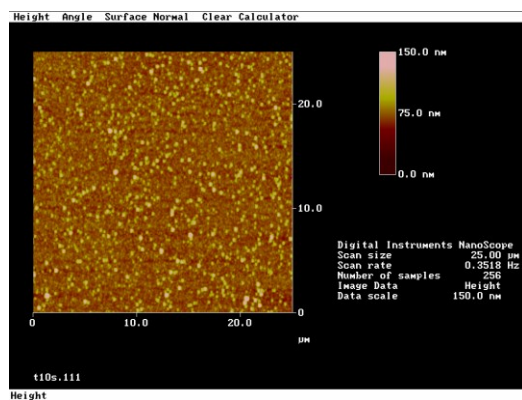


図 4-29 光照射 5min の AFM 画像

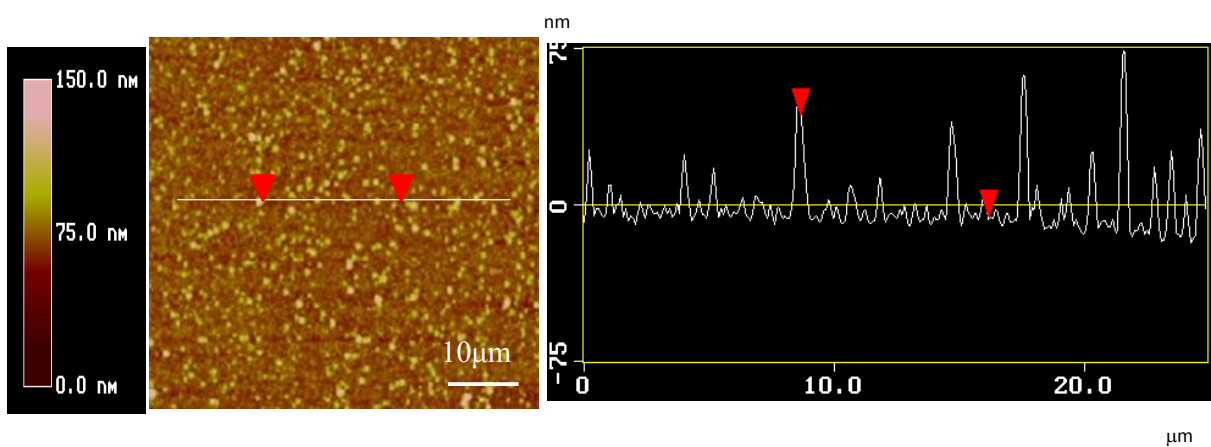


図 4-30 光照射 10min(飽和)の AFM 画像

この AFM の画像データと深さ方向のプロファイルより、光照射後 2min で銀が縦方向にドーブ

している様子が伺える。この時の垂直方向のプロファイルから、従来の $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ の二層膜フォトドーピングで観察される、第一段階と呼ばれる Ag の垂直方向へのドーピングが進行している様子が観察された。また、表面のまだら模様が 3min のものに比べてはっきりしていないことから、第二段階と呼ばれる Ag の水平方向への拡散は進行していないものと考えられる。

光照射後 3min で、表面のまだら模様がはっきりとしており、 Ag の水平方向への拡散が強く示唆される。また、垂直方向のプロファイルも Ag が一気にドーピングしていく様子が伺える。

5min になるとほぼ飽和しており、10min の結果と表面の様子は一致している。5min の垂直方向のプロファイルは、画像を得ることが出来なかったため、10min の垂直方向のプロファイルで判断する。これら飽和した状態では、3min に比べると幾つかのピークのような突起は見られるが、表面はなめらかで、まだら模様も光照射前の画像に近づいており、 Ag がほぼ消費され飽和している様子が伺える。

5) AFM の結果からの $\text{Ag}:\text{GeS}_2$ のフォトドーピング過程の推定

図 4-25 の透過率変化、図 4-26～4-30 で示された表面プロファイルを基に、光照射時間 0min, 2min, 3min, 10min のそれぞれについてドーピング過程の模式図を検討した。

フォトドーピング現象では、表面の Ag が GeS_2 に縦方向に侵入し、その後横方向に拡散が進むとされている。[3]

- (1) はじめに、Induction stage と呼ばれるドーピングの初期段階がある。 Ag が GeS_2 のボイドに侵入するための準備段階である。
- (2) ついで、First stage と呼ばれる、 GeS_2 のボイドに Ag が垂直方向に拡散するステージである。この段階では Ag の消費量は多くなく、垂直に Ag が拡散する。
- (3) 拡散が進むと、Second stage と呼ばれる Ag が水平方向に拡散する段階となる。この段階では Ag の消費量は多く、拡散が進む。
- (4) 最後に、 Ag が全てなくなるか、母材の GeS_2 がなくなると飽和状態となり、拡散が終了する。

このようなフォトドーピング拡散の段階は、 Ag と As_2S_3 との二層膜での光照射において支持されてきたものである。

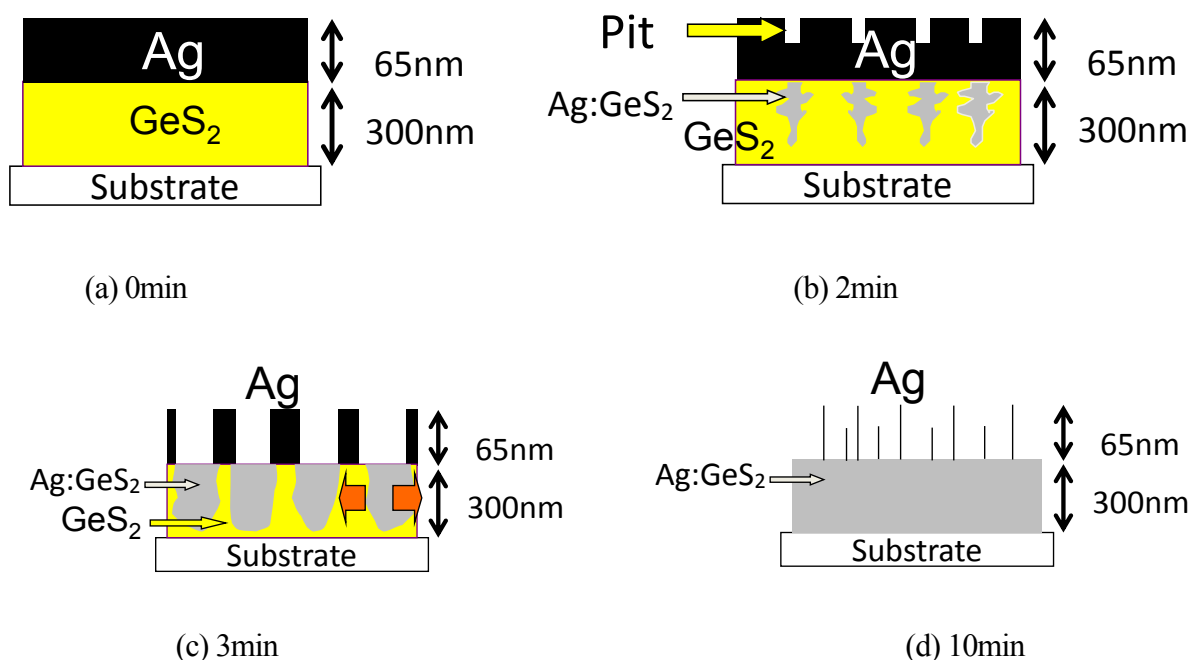


図 4-31 フォトドーピング過程の模式図

AFM 画像とフォトドーピングの進行状況から、表面形状を推定し、フォトドーピング過程の模式図を推定すると、図 4-31 に示すようになる。

例えば、(b) 2min では、表面の Pit と呼ばれる穴が垂直方向に拡散している様子が窺える。一方、(c) 3min では、(b)で垂直方向に拡散した Ag が水平方向にも拡散している様子が、表面の 2D 画像と表面プロファイルからも窺える。(d) 10min では、ほぼ飽和しているが、幾つかの Ag の柱の残りがることが示唆される。このことから、Ag:GeS₂のフォトドーピングでは、Agの縦方向の拡散と横方向の拡散が進行していることが強く示唆される。このことは、従来からの Ag:As₂S₃ のフォトドーピングとメカニズムはほぼ同じであると考えられる。

6) Laser 光の Speckle パターンの影響

なお、「4-7-3. AFM による Ag/GeS₂ドーブ層の微視的観察」において、ドーブ領域と非ドーブ領域が点在する段階が存在することが示唆されたが、これがレーザーのスペックル(speckle)パターンによる影響である可能性もあるため、Laser 光に代わり高圧水銀灯を利用した照射実験を行った。その観察像を図 4-32 に示す。ドーブ層・非ドーブ層の点在が確認され、レーザー光の特性の影響ではないことが確認された。

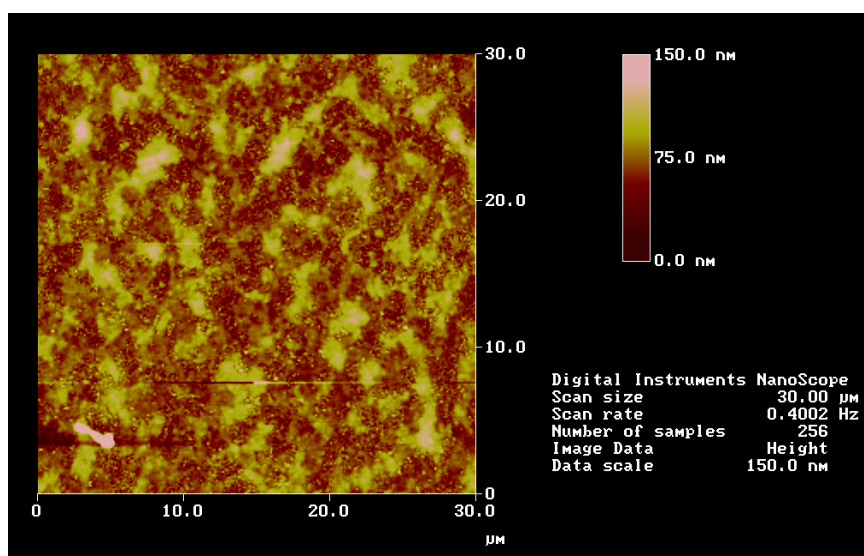
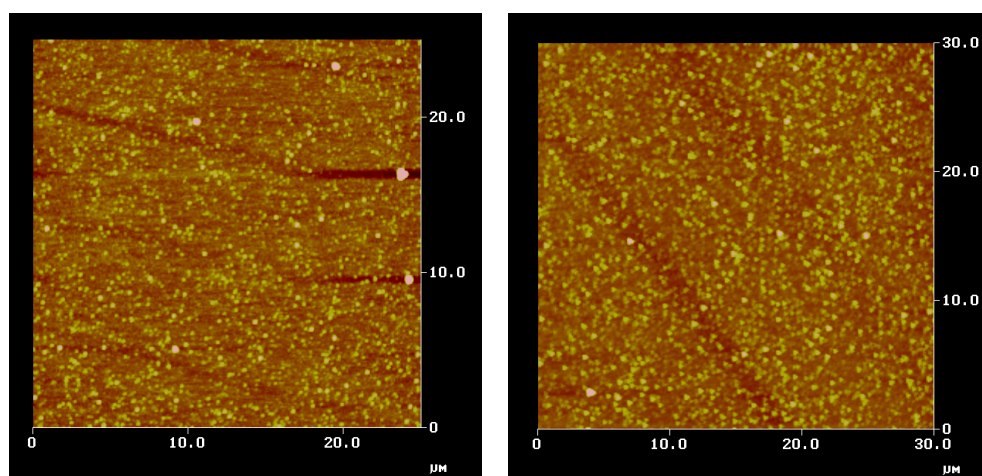


図 4-32 高圧水銀灯を 1 時間照射して形成されたドーブ層の中央の AFM 像

7) 熱アニール処理の影響

さらに、熱アニール処理のフォトドーピングへの影響を調べた。



(a) 未アニール処理 (1min) 飽和

(b) 熱アニール処理 (5min) 飽和

図 4-33 熱アニール処理の有無による AFM 画像

同じ条件で作製した試料を熱アニール処理の有無で比較した。図 4-33 (a)は、未処理の試料で、図 4-33 (b)が、熱アニール処理を行ったものである。同じような状態になるまでの時間は、未処理が 1min で熱アニール処理が 5min である。つまり、熱アニール処理を行ったものの方が飽和する時間は長くなることを示している。

これは、熱アニール処理が未処理のものは、 GeS_2 のネットワークに多くのすき間があり、密度が低い状態であると考えられる。このため、フォトドーピングの初期段階における GeS_2 ネットワークのボイドへのドーピングが起こりやすい状態になっているものと推察される。これに対して、熱アニール処理を行ったものは GeS_2 のネットワークが緻密でボイドも少なく、フォトドーピングが起こりにくい状況になっており、これが熱アニール処理の有無の差になっていると推定される。

4-8. まとめ

本章では、 Ag/GeS_2 の二層膜のフォトドーピング現象についてその光学特性等を多面的に検証し、現象の微視的過程についても言及した。

第1に、フォトドーピング現象の照射方向依存性を明らかにした。フォトドーピング現象はカルコゲナイドガラス側と金属側からのいずれでからの光照射でも進行するが、照射方向による差異を詳細に検証し、明らかにした。第2に、光照射を幾つかの波長でレーザーを用いて定量的に行い、フォトドーピングに関しての量子効率を GeS_2 おいて初めて算出した。第3に、照射光の強度依存性を計測し、約 10mW までのレーザー強度では、飽和に至る光子数は同一であるが、それ以上では促進効果が働き少数の光子で飽和が起こることを明らかにした。第4に、ドーピングの飽和時における Ag と GeS_2 の組成比を確定した。第5に、熱によるドーピングについても検証し、フォトドーピングとの差違を明確にした。第6に、初めてAFMにより、フォトドーピング過程の表面の微視的な観察を行い、フォトドーピング現象の微視的過程を明らかにし、ドーピングの微細的挙動について詳細な知見を得た。

第4章の参考文献

- [1] M.Wakaki, K.Kudo and T.Shibuya, “Physical Properties and Data of Optical Materials”, CRC Press(2007).
- [2] Y.Murakami, T.Ogawa, M.Wakaki and S.Kawabata., Jpn. J. Appl. Phys., 39, (2000)509-510.
- [3] S.R.Elliott, J. Non-cryst. Solids., 130(1991)85.
- [4] 日本ビーコ株式会社:走査型プローブ顕微鏡トレーニングノート(2001).

- [5] 日本ビーコ株式会社：Tapping mode AFM オペレーションガイド(2000).
- [6] 日本ビーコ株式会社：Tapping mode AFM オペレーションガイド(2000).

第5章 分光偏光解析法を用いたフォトドーピングの

その場観察

Ag とカルコゲナイドガラスの二層膜のフォトドーピング現象について、様々な面からその振る舞いについて検討を行ってきたが、最も問題となるのが、光照射におけるそれぞれの振る舞いの変化である。例えば、Ag はどのようにカルコゲナイドガラスにドーピングするのであろうか。

本章では、in-situ 状態でフォトドーピング現象の観察を行うことにより、

- 1) 光照射中のドーピング層の膜厚変化の測定
- 2) リアルタイムで各層の膜厚変化を観察

を明らかにして、フォトドーピング現象のメカニズムの解明を試みた。

in-situ 状態での実験方法として、分光エリプソメトリーを用いることとした。

分光エリプソメトリーでは、

- i) 波長分散特性の取得
- ii) ドーピング層の組成比の推定
- iii) 観測が困難な物質内部情報の取得
- iv) プローブ光による拡散への影響が無視できる

などの様々な利点がある。また、光学定数などの決定にも役立つと期待される。

5-1. Ag/As₂S₃ のフォトドーピング現象の解明

はじめに、in-situ 状態での分光エリプソメトリーによるフォトドーピング現象解明の検証を行うため、比較的その振る舞いがよく知られている Ag/As₂S₃ の系で実験を行い、その問題点の検証を行った。

1) 試料作製

真空蒸着法で作製した。

As₂S₃ 膜厚:150nm

Ag 膜厚:30nm

2) その場観察分光偏光解析測定

測定装置: PEM(光弾性変調子)を用いた偏光変調分光エリプソメータ

日本分光(株)M-150

波長範囲:450~850nm(今回の実験範囲)

測定波長間隔:5nm、波長幅:1nm

入射角: 60°

フォトドープ用光源: 100W Hg-Lamp 546.1nm(0.5mW/cm²)

(IR カットフィルター + BPF)

使用した分光エリプソメトリー装置のブロックダイアグラムを図 5-1 に示す。

この分光エリプソメトリーは、変調子に PEM(光弾性変調子)を利用し高感度で短時間に測定することが可能である。また、1 回当たりの測定時間は約 60 秒である。

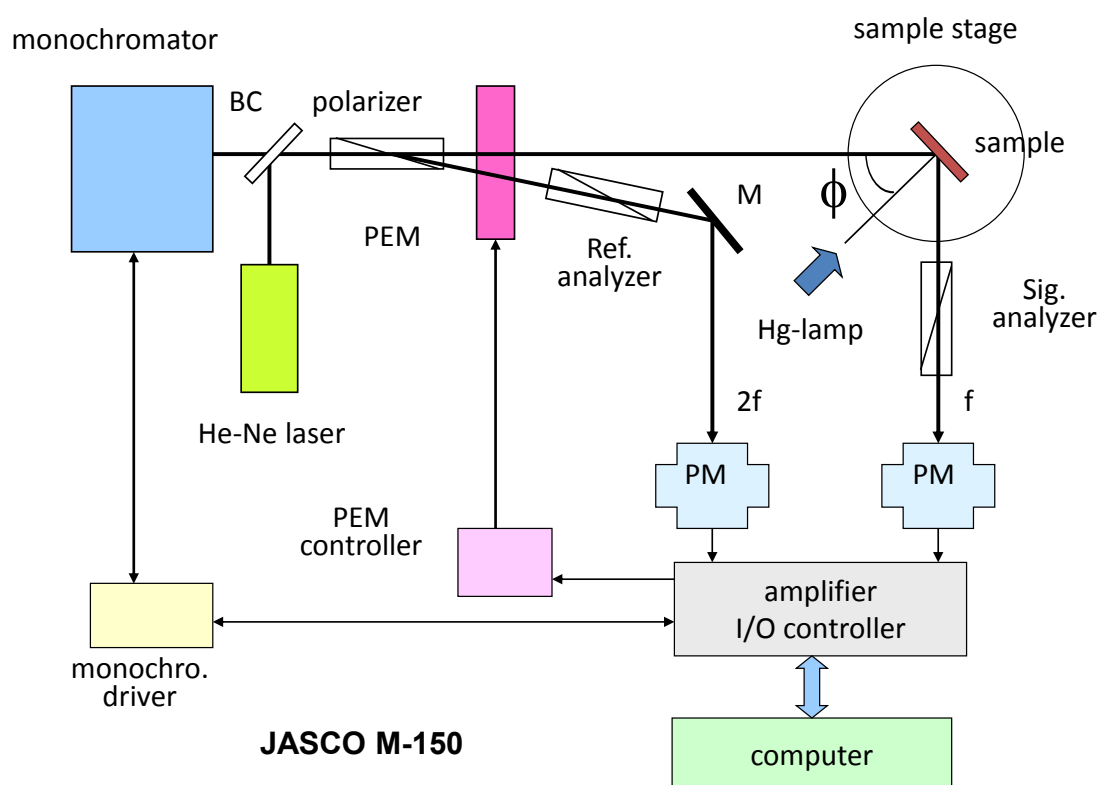


図 5-1 分光エリプソメトリー装置

試料は、図 5-1 の右上の sample の場所に置かれ、測定に用いられる。
この分光エリプソメトリー装置では、測定光として He-Ne Laser(632.8nm)を使用するが、測定時の測定光強度は小さくフォトドーピングへの影響は無視できる。

3) 測定手順

測定手順を以下に示す。

1. 光照射前の測定
2. 所定時間光照射
3. 再び測定
4. 再び光照射
5. 以降繰り返す

4) 測定結果

分光エリプソメトリーM-150 の測定結果である偏光パラメータ Ψ と Δ のドーピング時間変化を図 5-2 に示す。

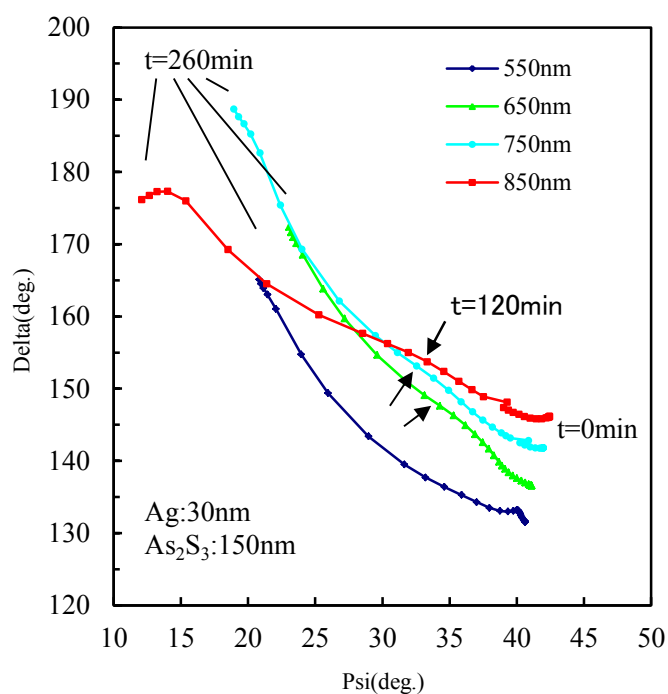


図 5-2 偏光解析パラメータ Ψ と Δ (Ag/As₂S₃)のドーピング時間変化

図 5-2 において、グラフの右側が光照射前で左側が照射時間 $t=260\text{min}$ の結果である。550nm, 650nm, 750nm, 850nm の4つの波長に対して、時間経過を表している。それぞれの曲線には矢印のような変曲点が存在し、様々なプロセスが生じていることが推察される。この分光エリプソメトリーで得られた結果の Ψ と Δ に対する Fitting より求めた、屈折率 n 、消衰係数 κ と膜厚 d を表 5-1 に示す。ここで、フォトリソング過程の特徴を表す。各層の厚みが主な検討パラメータである。

表 5-1 Ag/As₂S₃ 偏光解析データへの Fitting パラメータ

irradiation time	thickness of layers (nm)			ellipsometric parameters	
and				*observed	
optical constants	Ag	Ag:As ₂ S ₃	As ₂ S ₃	Psi	Delta
t=0 min	30	0	150	40.921	137.531
(n-k)	(0,2-4,0)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*41,101	*136,570
t=30 min	28	7	145	39.540	138.063
(n-k)	(0,3-4,0)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*39,700	*137,968
t=60 min	25	40	120	38.223	142.226
(n-k)	(0,3-4,0)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*39,754	*133,073
t=120 min	17	45.5	117.5	34.544	147.749
(n-k)	(0,5-4,2)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*34,288	*147,609
t=155 min	14	57	113	30.534	151.303
(n-k)	(0,6-3,35)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*29,608	*154,627
t=185 min	3	94.5	83.5	23.890	163.138
(n-k)	(0,65-3,6)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*25,595	*163,820
t=215 min	1	104	81.5	21.893	171.413
(n-k)	(0,6-3,35)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*23,589	*170,109
t=260 min	0	110	75	21.021	176.622
(n-k)	(0,7-4,0)	(3,1-0,1)	(2,5-0)	*23,061	*172,362

また、この表 5-1 を基に照射時間と膜厚変化を示したものが図 5-3 である。この図をよく精査すると、フォトリソングにおける様々な段階について明確になっていることが示されている。即ち、ドーパ層である Ag:As₂S₃ の膜厚変化曲線に 4 つの変曲点が明確に得られ、第 2 章で説明したフォトリソングの反応段階[2]に対応する結果となっている。

これらの各段階について、そのプロセスの内容を確認する。

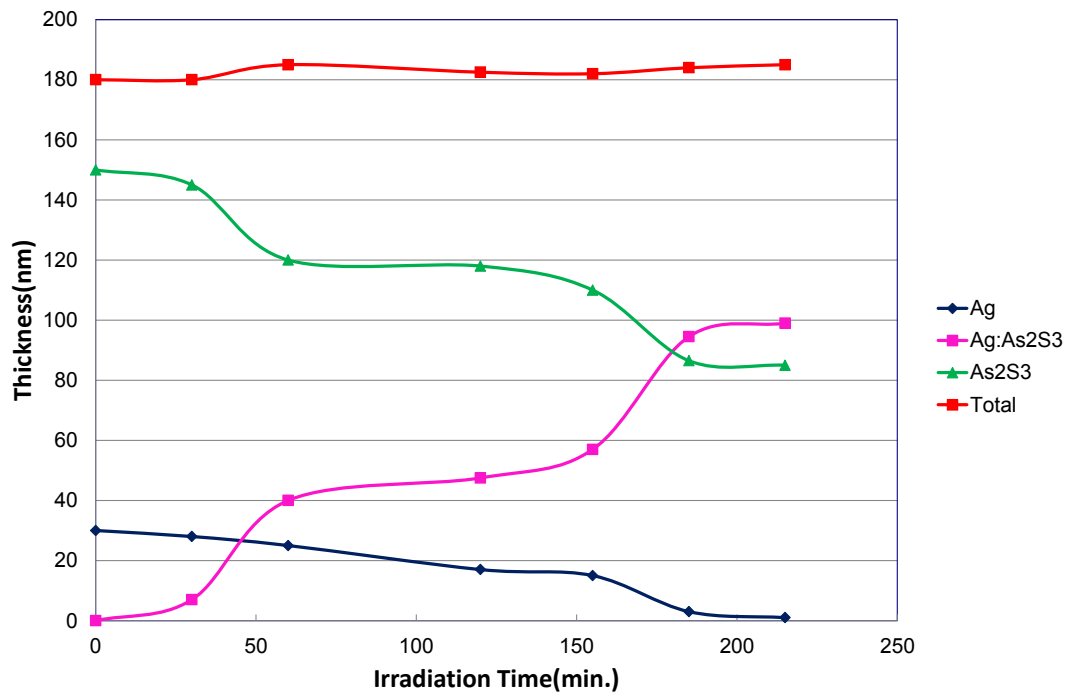


図 5-3 光照射時間と膜厚変化 (Ag/As₂S₃)

30 分までの初期段階は、Induction Period と呼ばれる、光照射によって Ag がイオン化して Ag⁺ になる期間と思われる。なぜなら、As₂S₃ の減少が少なく、また、Ag の減少も少ないことから初期段階の状態であることが強く示唆される。

30～60 分の段階は、First Stage と呼ばれる Ag⁺ が As₂S₃ 層に縦に入り込んで行く段階と思われる。この段階では、Ag の消費量はそれほどでもないが、As₂S₃ は急速に減少し、フォトリソグが進行していることが示唆される。

次の段階は、プラトーと呼ばれる段階で、As₂S₃ の消費はほとんどないが Ag は徐々に消費され、次の段階への準備段階であることが示唆される。

120 分以降の段階では、Ag と As₂S₃ 共に急激に減少し、ドーパ層は急速に大きくなる Second Stage と呼ばれる段階である。この段階では、カルコゲナイドガラスに縦にドーパした Ag が横方向に拡散してドーパが進行していることを示唆している。

180 分以降の段階では、飽和に至る段階で、Ag の量が 0 になると膜厚変化は止まり飽和に至る。このように各段階が明確になっていることが図 5-3 で示されている。

このように分光エリプソメトリーを用いることによって、直接の観測が困難な膜内部の情報が得られ、フォトリソグ現象のメカニズムを段階的に示すことが出来る。

次いで、同様の実験を本研究の対象である、Ag/GeS₂ の系で行うこととした。

5-2. Ag/GeS₂ のフォトドーピング現象の解明

この節では、測定装置や測定手順、光源や測定機器などは、5-1. と同一より省略する。

1) 試料作製

真空蒸着法で作製した。

GeS₂ 膜厚:200nm

Ag 膜厚:30nm

2) 分光偏光解析測定結果

分光エリプソメトリーM-150 の測定結果である偏光パラメータ Ψ と Δ の照射時間変化を図 5-4 に示す。

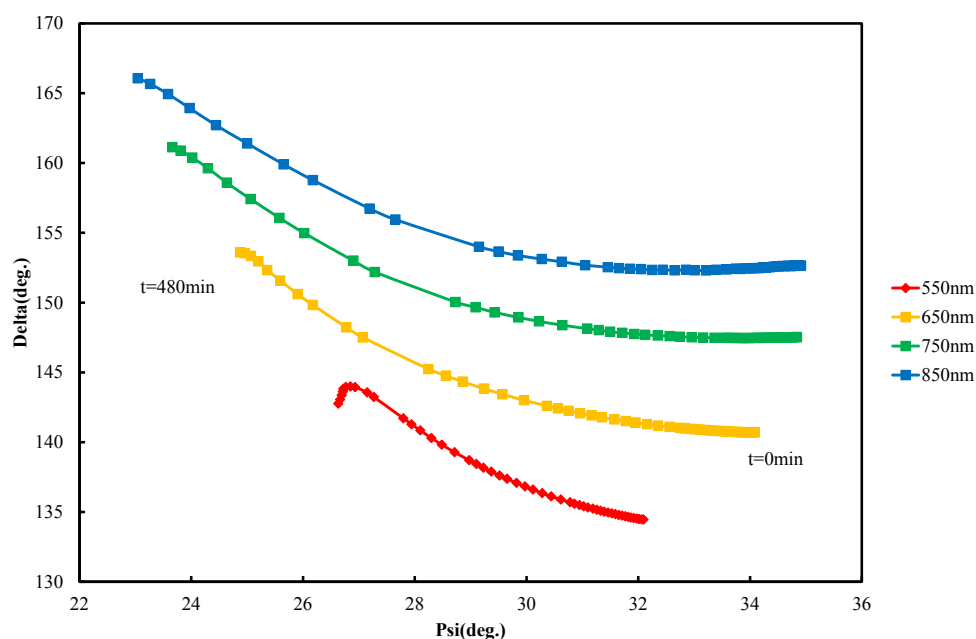


図 5-4 偏光解析パラメータ Ψ と Δ (Ag/GeS₂)の照射時間変化

図の右側が光照射前で左側が $t=480\text{min}$ の結果である。550nm, 650nm, 750nm, 850nm の4つの波長に分けて表してある。Ag:As₂S₃ の場合とは異なり、それぞれの曲線はほぼ単調に変化している。この分光エリプソメトリーで得られた結果の Ψ と Δ に対して Fitting で求めた、屈折率 n 、消衰係数 κ と膜厚 d を表 5-2 に示す。

また、この表 5-2 を基に照射時間と膜厚変化を示したものが図 5-5 である。

表 5-2 Ag/GeS₂ 偏光解析データへの Fitting パラメータ

irradiation time	thickness of layers (nm)			ellipsometric parameters		
	Ag	Ag:GeS ₂	GeS ₂	*observed	Delta	Psi
t=0min	18	0	96		140.952	34.089
(n,k)	(1.03-4)		(2.8-0)	*	140.702	34.0828
t=4	17	23.5	95		139.808	33.578
(n,k)	(1.03-4)	(2.9-0)	(2.8-0)	*	139.225	33.316
t=45	15	24	93		140.85	34.807
(n,k)	(1.03-4)	(2.9-0)	(2.8-0)	*	141.036	32.17
t=60	13	28	88		142.575	32.943
(n,k)	(1.03-4)	(2.9-0)	(2.8-0)	*	141.213	30.668
t=105	10	43	70		142.294	31.783
(n,k)	(1.03-4)	(2.8-0)	(2.8-0)	*	141.745	28.159
t=180	5	47	50		145.732	28.326
(n,k)	(1.03-4)	(2.9-0)	(2.8-0)	*	145.094	24.684
t=240	3	46	42		148.145	26.218
(n,k)	(1.03-4)	(3.1-0)	(2.8-0)	*	148.365	24.605
t=360	1	43	38		152.204	24.637
(n,k)	(1.03-4)	(3.0-0)	(2.8-0)	*	152.756	24.566
t=480	0	42	35		153.881	24.916
(n,k)	(1.03-4)	(3.0-0)	(2.8-0)	*	153.709	25.224

この表 5-2 と図 5-5 をよく精査すると、Ag:GeS₂ の場合は、Ag:As₂S₃ の時と異なり、膜厚の時間変化に大きな差異が見られる。一番大きな差異は、ドーパ層の膜厚の時間変化で、わずか 4 分で急速な膜厚の増加を見るが、Ag や GeS₂ の減少はさほどでもない。Fitting に用いた屈折率 n や消衰係数 k は、第二章で求められた GeS₂ 単体の数値から妥当と考えられるが、それにしても変化は急である。Ag の Fitting については n の値が少し大きいのが気になるところであるが、おおむね妥当と思われる。

また、ドーパ層で特徴的なのは、200 分程度で膜厚は最大となり、その後は減少傾向になる。GeS₂ や Ag の膜厚の減少から考えて、光照射前の Ag と GeS₂ の二層膜の膜厚よりも減少していることが示唆される。

これは、Ag:As₂S₃ ではドーパ層における体積が膨張するのに対して、Ag:GeS₂ では、ドーパ層の体積が減少することを意味している。しかし、光照射直後のドーパ層の突然の体積膨張は現実にはあまり例を見ない現象である。このことは、Ag/As₂S₃ と Ag/GeS₂ との差異と考えることも出来る。すなわちこの両者の違いが、メインのマトリックスである As₂S₃ と GeS₂ との差異であるということになる。

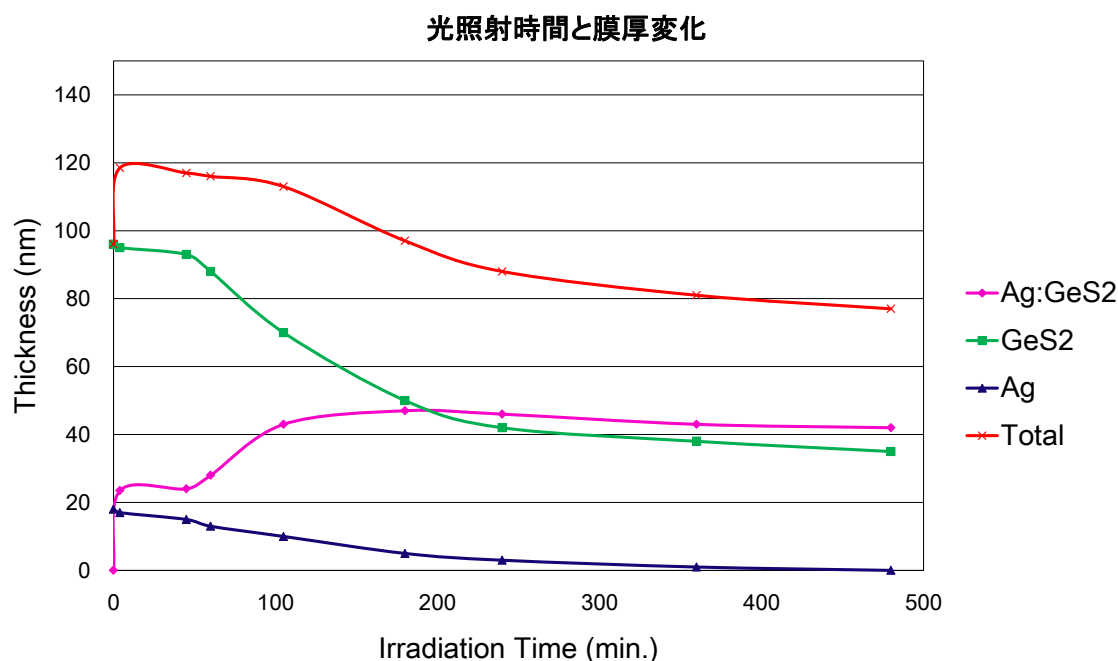


図 5-5 光照射時間と膜厚変化 (Ag/GeS₂)

分光エリプソメトリーは、それぞれのマトリックスへのフォトドーピングのメカニズムを明らかにしたが、GeS₂ に関しては Fitting モデルに問題があるのではないかと疑問も生じる。Ag/As₂S₃ のフォトドーピングでは非常にきれいな Step-like なドーブ層が得られていることは、電子線によるドーピングの SEM 画像からも推察される。つまり、Ag/GeS₂ の場合は、きれいな Step-like 的なドーブ層を得られていないのではないかと疑問が生じる。ドーブ層が均一な層であるかどうかは、微視的な観察に基づいて検証する必要があると思われる。

そこで、前章での AFM による微視的観察の結果を検証すると、フォトドーピングにおける 4 つの段階、つまり、

- 1) Induction stage と呼ばれる Ag が Ag⁺とイオン化となり、GeS₂ のボイドに侵入する段階。
 - 2) First Stage と呼ばれる、GeS₂ のボイドに Ag⁺が垂直方向に拡散する段階。
 - 3) Second Stage と呼ばれる Ag が水平方向に拡散する段階。
 - 4) 最後に、Ag が全てなくなるか、母材の GeS₂ がなくなると飽和状態となり、拡散が終了。
- の段階に対応する AFM の 3D 画像を見ると

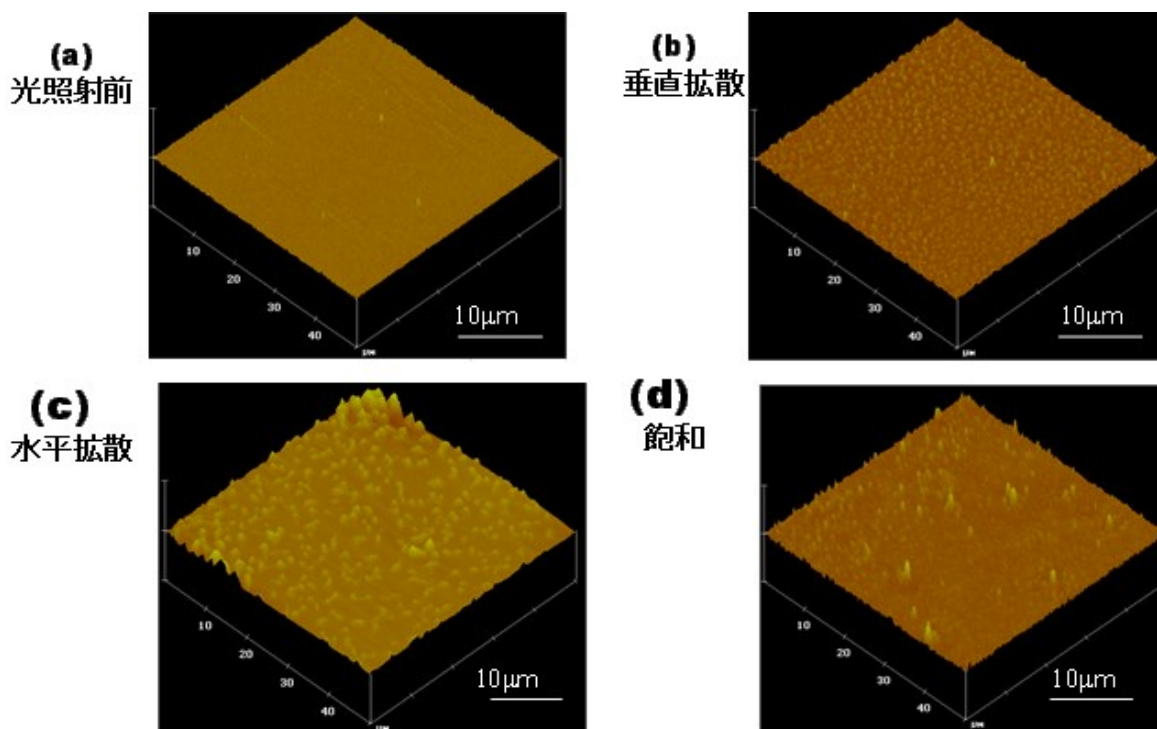


図 5-6 フォトドーピング現象の 3D AFM 画像

(a) が光照射前、(b) が 2) の 1st ステージの段階(垂直拡散)、(c) が 3) の 2nd ステージの段階(水平拡散)、(d) が飽和の段階に対応すると考えられる。

(b) や(c) において、3D の画像では表面の変化がよく捉えられており、非常に表面状態が凸凹していることが伺える。このことは、分光エリプソメトリーの Fitting モデルにおいて、均一層を仮定しているが、AFM の画像データを考慮すると、均一層ではないモデルも検討する必要があることを示している。そこで、再度、Fitting モデルについて検討を行うこととした。

5-3. 有効媒質近似(EMA)を導入した Fitting

Fitting の前提について検討を行うと、はじめに Fitting を行う際には図 5-7 の(a)のように均一な面での厚みを考える。これで、Fitting を行った結果が前節の結果である。しかし、AFM の測定結果から実際の表面状態は、図 5-7 の(b)のような状態に近いことが確認できる。そこで、有効媒質近似(EMA:Effective Medium Approximation)と言う概念を導入する。有効媒質近似は、図 5-7 の(c)のように表面のラフネスを考慮して、空隙率(Cavity Ratio)で近似を行う。この方法では、表面の荒さを補完して Fitting が行えるため、(a)のような均一状態を仮定した手法よりも、(b)の方

が実際の表面の状態に近いものである。従って、(b)を近似化した(c)で Fitting を行うことで、よりシミュレーションの精度を向上することが出来ると考えられている。

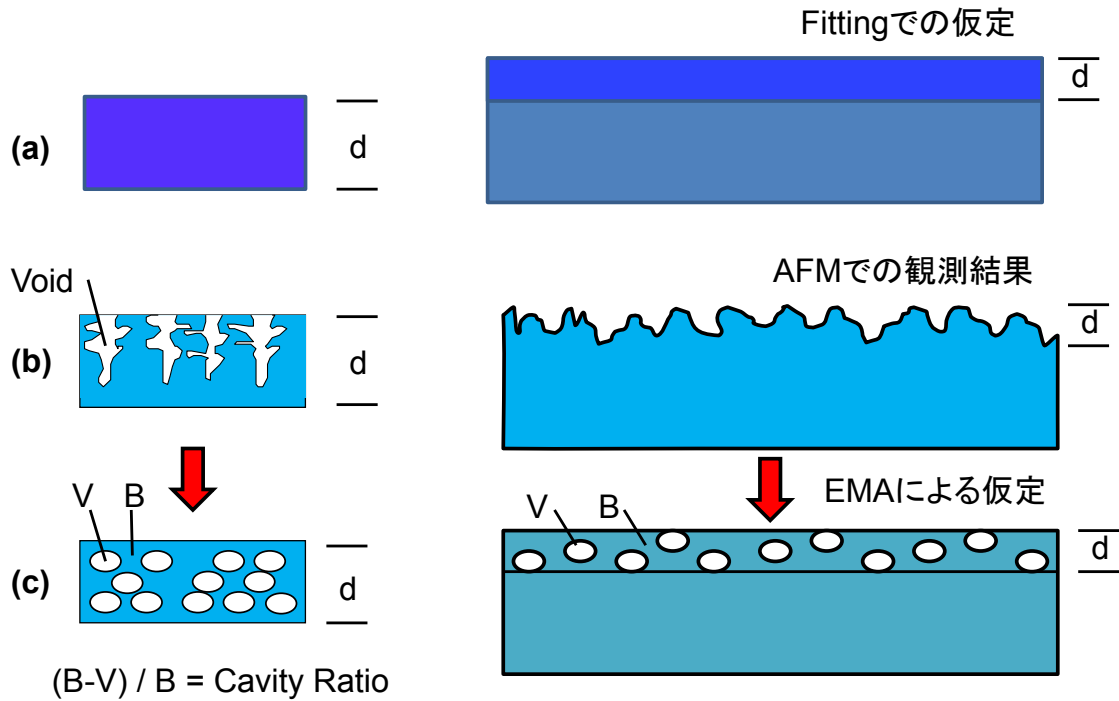


図 5-7 有効媒質近似(EMA)

この有効媒質近似を用いた Fitting を行うには、様々なシミュレーションモデルがある。今回の Ag/GeS₂ 二層膜フォトリソングにおいては次のようなシミュレーションモデルが考えられる。(EMA)は有効媒質近似を適応する場合である。

- 1) Ag, Ag:GeS₂, GeS₂
- 2) Ag, Ag:GeS₂(EMA), GeS₂
- 3) Ag, Ag:GeS₂(EMA), Ag:GeS₂, GeS₂
- 4) Ag, Ag(EMA), Ag:GeS₂(EMA), Ag:GeS₂, GeS₂
- 5) Ag, Ag:GeS₂(EMA), Ag:GeS₂, GeS₂(EMA), GeS₂

1) が従来のシミュレーションモデルで、この結果が、表 5-2 の Fitting 結果である。

有効媒質近似を適応するシミュレーションについて、様々なモデルを検討すると、図 5-7(b)において、“Void”の部分に Ag が入り、ドーパ層を形成していると仮定した場合が、Ag:GeS₂(EMA)であり、Ag 層の一部で“Void”の部分が空隙の場合が、Ag(EMA)である。さらに、

GeS₂ 層の一部で”Void”の部分が空隙の場合が、GeS₂(EMA)である。

ここでは、シミュレーションを行うに当たっては有効媒質近似が複数になると Fitting が困難となるため、出来るだけ単純化した 2) のモデルで Fitting を行うこととした。この結果は AFM の結果からも支持されるものである。次に有効媒質近似における空隙率を検討すると、AFM の観測結果から 50%を設定することとした。

そこで、表 5-2 の分光エリプソメトリーの結果から、有効媒質近似を導入して、再度 Fitting をやり直してみることにした。得られた結果が図 5-8 である。

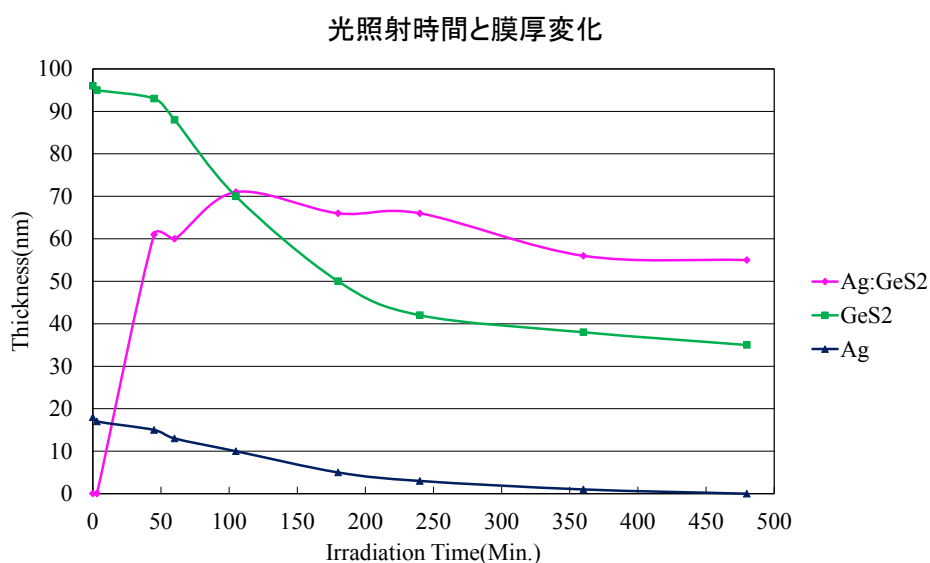


図 5-8 EMA 近似を用いて導出した光照射時間と膜厚変化

有効媒質近似を導入すると、Ag 層や GeS₂ 層には、ほとんど変化はないが、ドーパ層については大きな変化となる。特にドーパ層の立ち上がりには大きな違いがあり、前回のような急峻な立ち上がりではなく、複数の反応段階を示唆するカーブとなっている。また、全体的にドーパ層の膜厚も図 5-5 に比べて大きくなっている。

AFM の画像データからわかるように、表面の状態は非常に複雑であり、単純なシミュレーションでは Fitting を行うことが出来なかった。この図 5-8 と図 5-5 の2つの膜厚変化の図から、飽和に到る段階で推定される構成を図 5-9 に示す。

Ag/As₂S₃ の系で、飽和した段階では最終的にドーパ層は、Ag の膜厚と As₂S₃ の膜厚を合わせた膜厚よりも体積が膨張して厚くなる。これに対して、Ag/GeS₂ の系で、飽和した段階では最終的にドーパ層は、Ag の膜厚と GeS₂ の膜厚を合わせたものよりも体積が減少して薄くなる。

このことは、As 系と Ge 系のカルコゲナイドガラスのフォトドーピングにおいて非常に大きな差異であり、特に加工性の問題から、アプリケーションへの応用が期待できる。

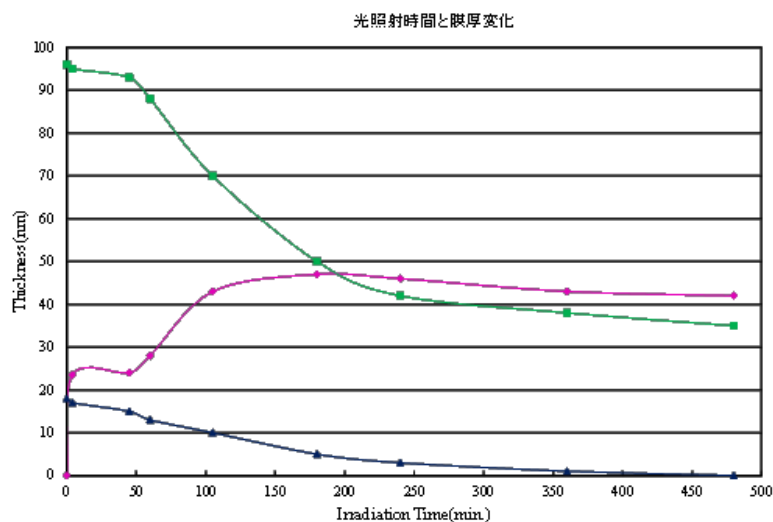


図 5-5 光照射時間と膜厚変化(再掲)

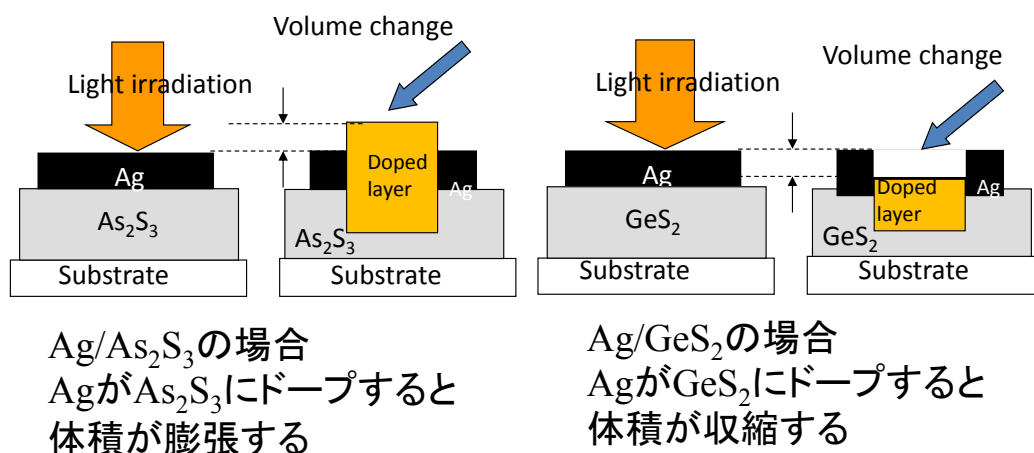


図 5-9 Ag/As₂S₃と Ag/GeS₂ のフォトドーピングによる体積変化

5.4. フォトドーピング現象のメカニズムの検討

これまでの結果を総合して、改めてフォトドーピング現象のメカニズムを検討することとする。
フォトドーピング現象は、金属とカルコゲナイドガラスの二層膜に光照射を行うことによって起

きる光誘起反応の一つである。

そこで、カルコゲナイドガラス、本研究では GeS_2 についてその構造を初めに検討した。

5-4-1. GeS_2 の構造

はじめに、 GeS_2 を構成するネットワークについてその模式図を図 5-10 に示す。

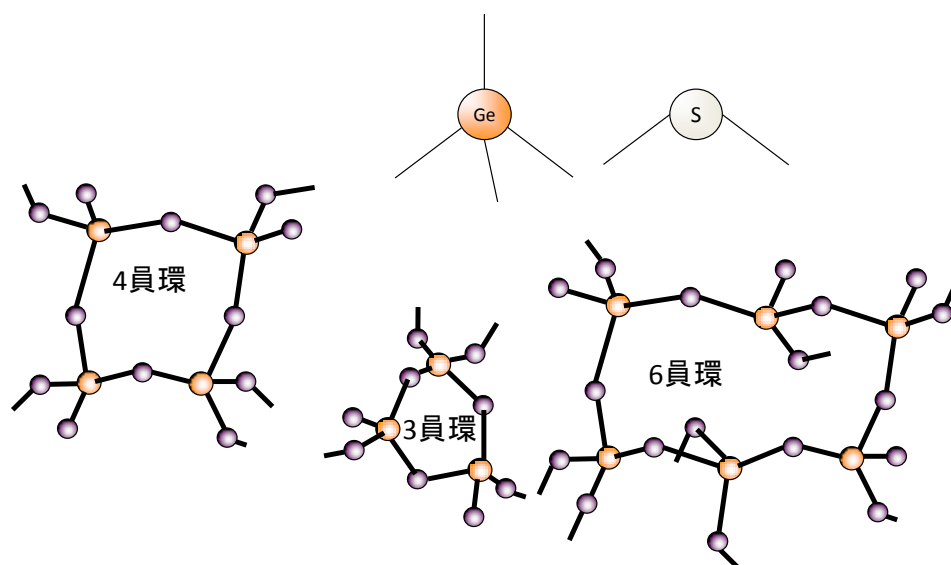


図 5-10 GeS_2 の構成ネットワーク

非晶質の GeS_2 は、真空蒸着法で蒸着したままの状態では、図 5-11 の様に、3 員環や 4 員環、6 員環構造が混在した状態で寄せ集めた凝集構造を組み、非晶質を構成している。このため、未結合手と呼ばれる結合していない部分が数多く存在する。

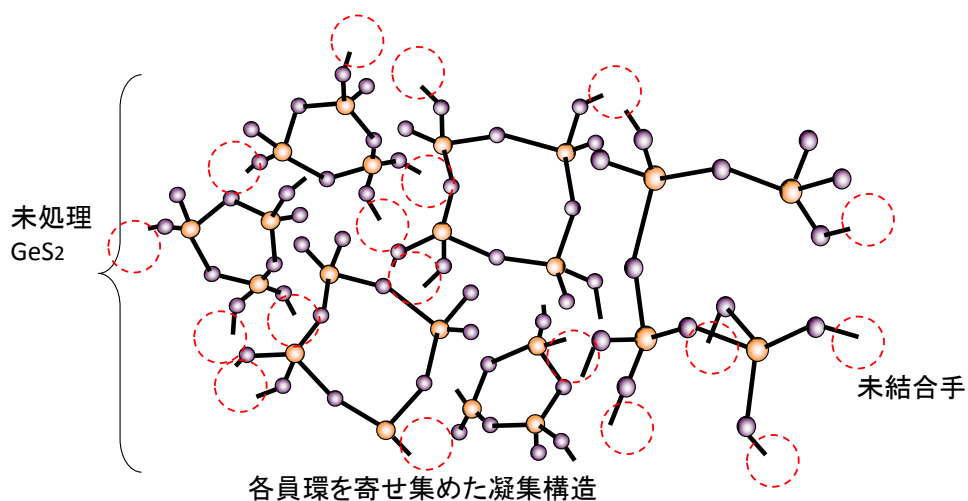


図 5-11 非熱アニール処理の GeS_2

この未処理の GeS_2 についてアニール処理を行うと図 5-12 のような構造に変化するとされている。

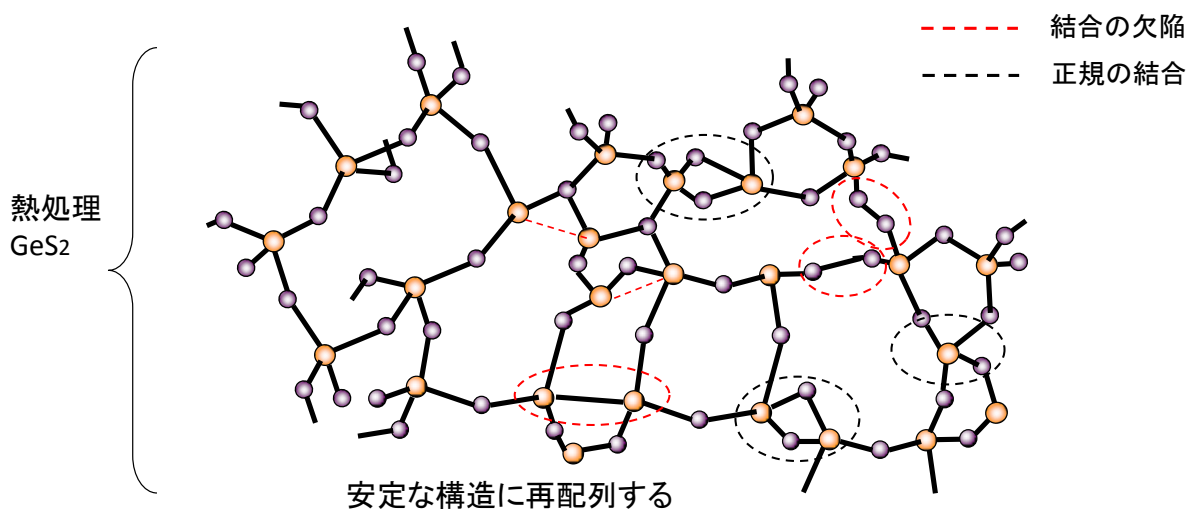


図 5-12 熱アニール処理後の GeS_2

未結合手がなくなり、安定な構造に再配列するが正規の結合以外に結合の欠陥などが存在する。

H.Oyanagi[1]は、非晶質構造について EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)を用いて非晶質の微細構造を決定している。それによると、非晶質 GeS_2 は Ge-S や Ge-Ge、S-S などの様々な構造が微細的には存在するが、巨視的には 4 配位構造体が存在していることを指摘している。

また、H.Takizawa[2]は、高圧下において GeS_2 の稜共有型結合や頂点共有型結合が変化することを報告しているが、常温常圧の光誘起反応で、このような微視的な結晶構造の構造変化が起きるかどうかは不明である。

5-4-2. フォトドーピングの進行

フォトドーピング現象の現在の考えでは、次のような段階でフォトドーピングが進行するものと考えられている[3]。その模式図を図 5-13 に示す。

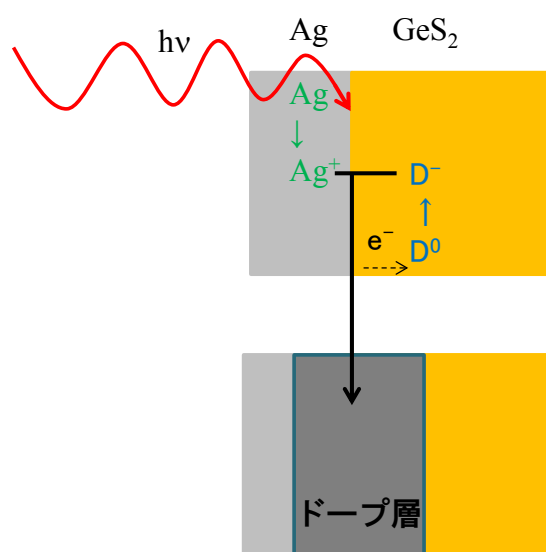


図 5-13 Ag のフォトドーピングによる拡散メカニズムの模式図

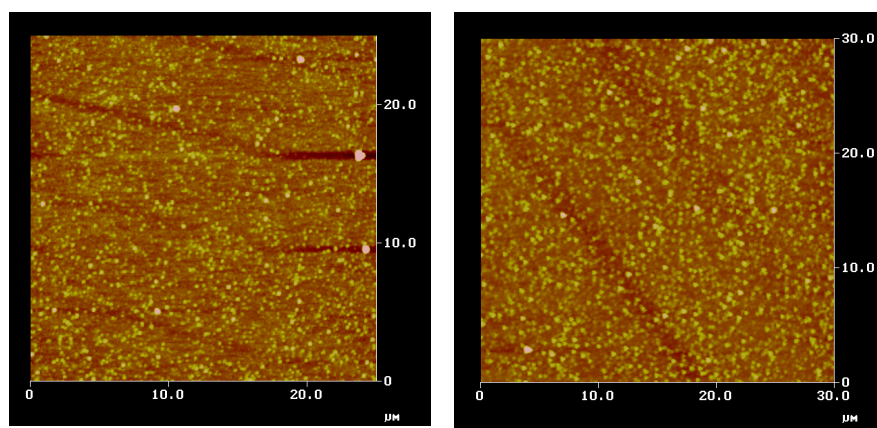
- 1) 光照射で、Ag 膜から金属(Ag)-半導体(GeS₂)界面ポテンシャルを越えて電子が励起・放出され、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ に転換
- 2) GeS₂ 膜中では、照射された光を吸収して電子・正孔対を生じる
- 3) 非晶質中では、中性のダングリングボンド D^0 が電子・正孔対のうちの、移動度が大きい電子と結合
- 4) 中性のダングリングボンド $\text{D}^0 \rightarrow$ 負のダングリングボンド D^- に変化、 D^- が Ag^+ とクーロン力で引き合う
- 4) Ag^+ が GeS₂ 中に拡散する

非晶質 GeS₂ の微視的な結合では、図 5-14 に示すように、稜共有型結合や頂点共有型結合に欠損がある状態で結合している。蒸着直後の熱処理を行わない GeS₂ では、図 5-12 に示すように、ダングリングボンドと呼ばれる未結合手が数多く存在し Ag^+ を数多く引き寄せるため、既に図 4-33 に示したように、熱処理した GeS₂ より Ag 拡散が早く飽和したと考えられる。

一方、熱処理を加えられた GeS₂ は、ネットワーク構造が熱による運動エネルギーを得、寄せ集まっていただけの各員環を大きなネットワークとして再結合し、安定な状態となる。そのことにより、未結合手の存在が、未処理のものと比較すると少ない。これが、未処理のものよりドーピング速度が遅くなる要因であると考えられる。さらに光照射を続けることで、欠損状態で結合していた箇所が、正孔捕獲、不対電子を発生させる。そこへさらに Ag^+ を引き寄せる働きが生じると考え

られる。 Ag^+ が結合したネットワークは、さらに光照射が続けられると Ag を含めた構造で安定になろうとする。その結果周辺の員環は、歪みを造り再び正孔捕獲、不対電子を発生させやすい状態となる。これを繰り返すことで Ag 拡散は横方向へと進行し、飽和に至ると考えられる。そして、最終段階ではドーブ層は均一に形成される。

Ag/GeS_2 のフォトドーピング現象では、 Ag の拡散は、 Ag^+ によって引き起こされる。また、ドーブ層では Ag は金属原子としてではなく、 Ag^+ として存在していることは、第2章で既に述べた。しかし、ここでの最大の関心事は、 Ag が Ag^+ になるメカニズムである。



(a) 未アニール処理 (1min) 飽和 (b) 熱アニール処理 (5min) 飽和

図 4-33 熱アニール処理の有無による AFM 画像(再掲)

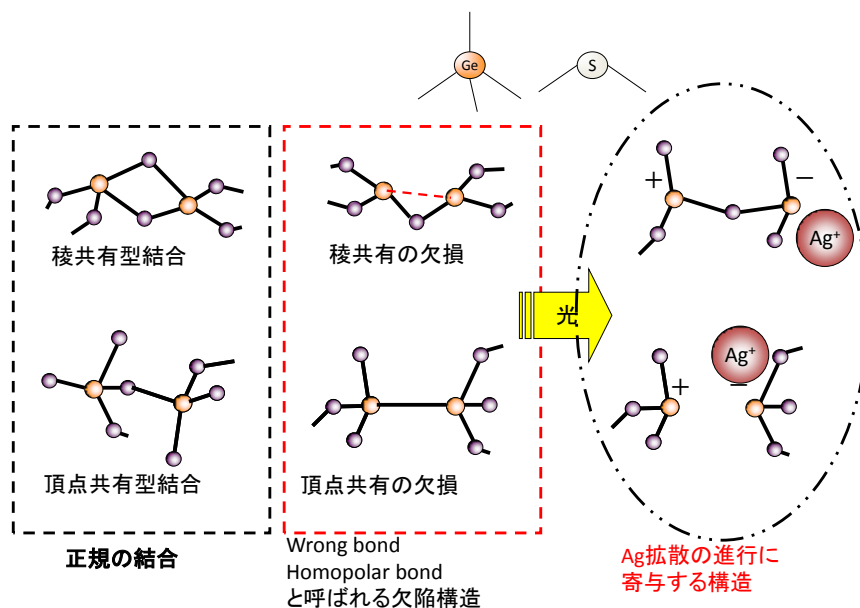


図 5-14 GeS_2 への Ag の拡散の模式図

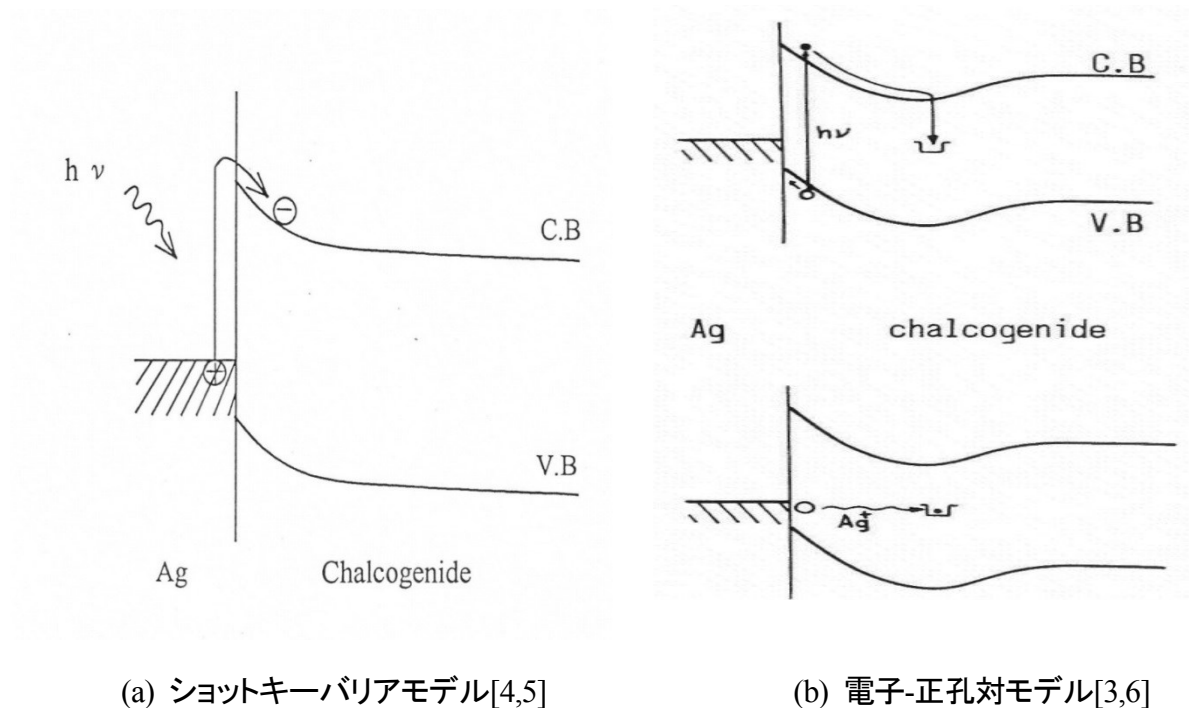


図 5-15 Ag^+ 発生メカニズム

図 5-15 にフォトドーピングにおける Ag^+ 発生メカニズムを示す。

図 5-15(a)は、ショットキーバリアモデルと名付けたモデルである。このモデルでは、 Ag とカルコゲナイドの境界面で光子エネルギーが、 Ag とカルコゲナイドのショットキー障壁を越えて励起し Ag^+ が生じる。つまり、光子エネルギーが直接 Ag を Ag^+ にする。一般に Ag の仕事関数は 4.31eV であり、 GeS_2 の Optical Gap は、第 3 章で述べた通り、 3.2eV である。金属とアモルファスの結合なので、ショットキー障壁を越えるためには、 Ag の仕事関数のエネルギーは必要ないとされるが、 Ag/GeS_2 の二層膜のフォトドーピングは、 2.0eV 以下の光子エネルギーの光源でも進行する。

一方、図 5-15(b)は、電子-正孔対モデルと名付けたモデルである。

このモデルでは、

- 1) カルコゲナイドで光吸収、電子-正孔対発生
- 2) 正孔: Ag , 電子:カルコゲン元素に捕獲
- 3) Ag^+ 生成

となり、 Ag^+ が生成する。

そこで、本研究の結果からこの2つのモデルについて検討する。

第4章でフォトドーピングの光照射の波長依存性で、フォトドーピングの効率を求めた。また、AgとGeS₂の組成比がAg_{1.4}GeS₂より、図4-9について縦軸をドーピングされたAg数として表示したのが、図5-16である。

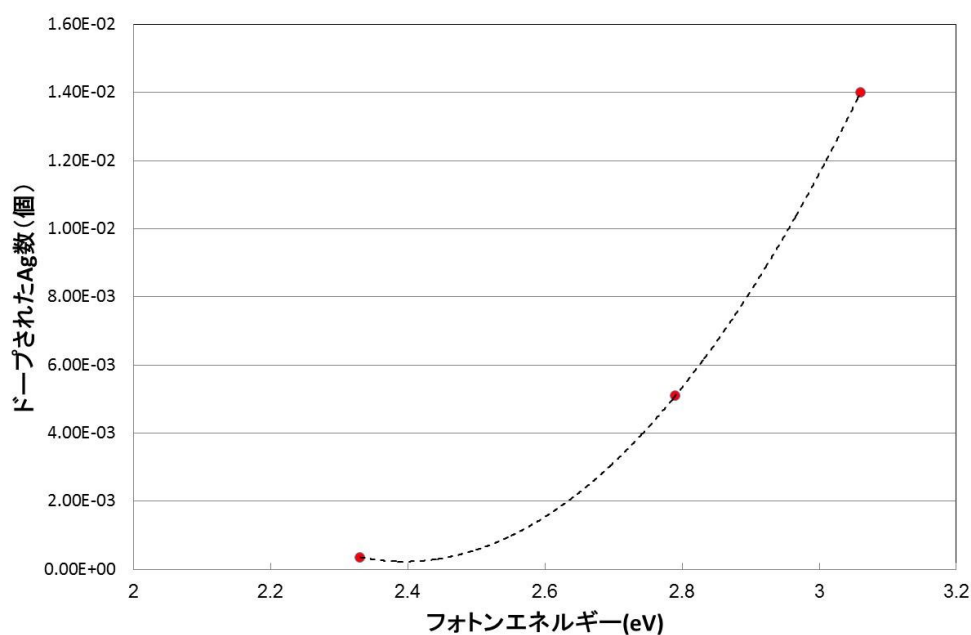


図 5-16 フォトンエネルギーとドーピングされた Ag 換算数の数

この挙動を理解する目的で、メインマトリックスのGeS₂について光学吸収端近傍の吸収係数を求めた結果を図5-17に示す。

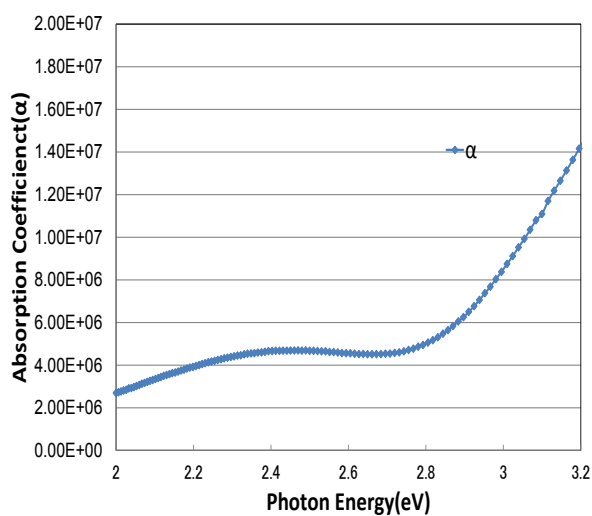


図 5-17 GeS₂ の吸収係数

この図 5-16 と図 5-17 の光子エネルギー2.4eV～3.1eV を比べると、フォトドーピングの効率はGeS₂の吸収に対応したカーブになっている。このことは、図 5-15.(b)の電子-正孔対モデルを支持する結果となっている。Ag⁺ の発生メカニズムが電子-正孔対モデルのみに起因するとは、断定できないが、主要な要因としてこのモデルが支持される結果が得られたことは、図 5-13 の拡散モデルを補強する要因と言えよう。

GeS₂系のフォトドーピング現象が、As₂S₃系のフォトドーピング現象と異なり、飽和した状態では体積が減少する新しい結果を得ている。AFMの画像から、Agが縦方向に拡散している場合と横方向に拡散している場合の表面状態の違いについて情報を得たが、この時の垂直方向のプロファイルでも非常にラフネスの多い状態であり、飽和した状態ではドープ層は均一であっても、フォトドーピング進行中においてドープ層は、かなり、空隙の多い状態であることが示されている。この空隙の多い状態から飽和段階に至ることで、空隙の少ない緻密な均一層になるため、体積が減少するというAg:GeS₂の二層膜に特有の現象が発生すると思われる。この空隙が多いドープ層の振る舞いのため、As₂S₃系のフォトドーピングのような明瞭な3段階の拡散段階を取らないものと考えられる。この違いが、Ag/As₂S₃におけるInduction periodとAg/GeS₂におけるInduction stageとの差異であろう。Induction stageは、続いて起こるFirst stageの中に組み込まれたようになっていることが、Fitting結果からうかがえる。

図 5-18 に、以上の結果を総合したフォトドーピングによる体積変化の模式図を示す。

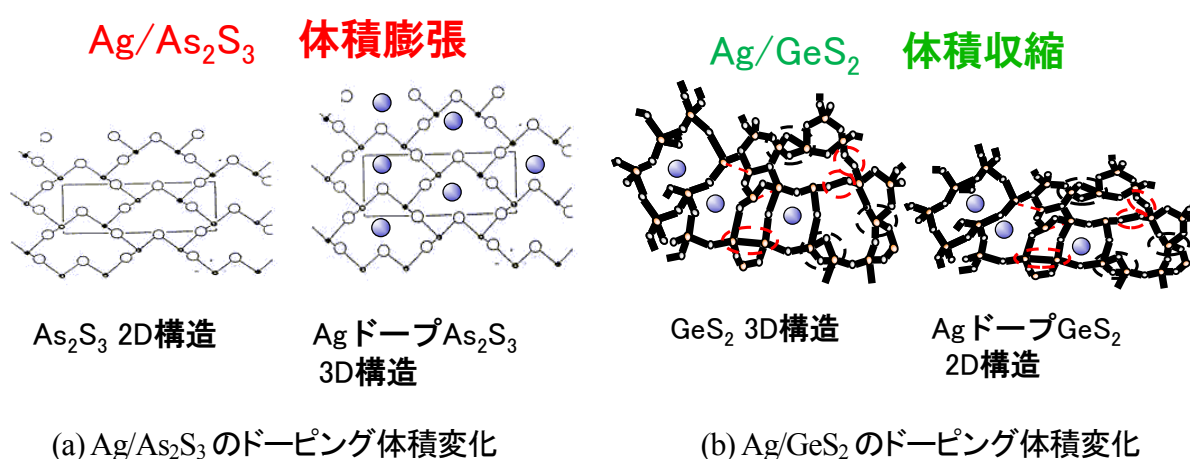


図 5-18 As₂S₃とGeS₂のフォトドーピングによる体積変化の模式図

この両者の違いは次のように考えられた。

a) Ag/As₂S₃ の場合

- 1) As₂S₃ は、元々二次元ネットワーク構造
- 2) Ag がドーピングすると Ag で押し広げたように 3D 的な構造になる
- 3) 体積が膨張する

b) Ag/GeS₂ の場合

- 1) GeS₂ は、元々二次元と三次元のネットワーク構造
- 2) Ag がドーピングすると、一時的に体積が膨張するが、Ag が架橋となり 3D 的な構造がつぶれ、2D 的な構造になる
- 3) 体積が減少する

Fitting モデルによるドーピング層の膜厚変化は、図 5-19 ように示される。

膜厚変化は、以下のように推移している。

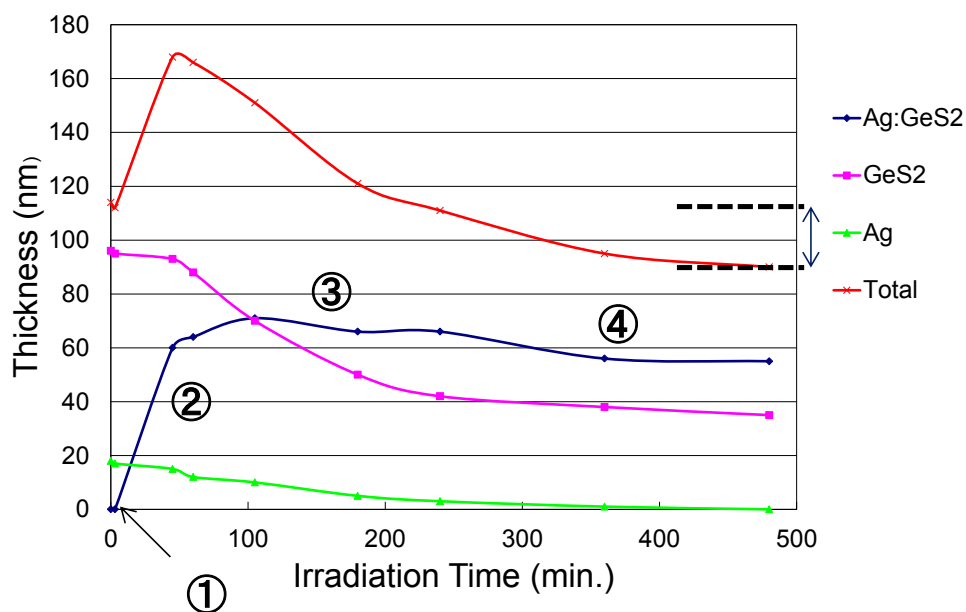


図 5-19 Fitting モデルによる膜厚変化の挙動

- ① 3 分程度膜厚変化なし
- ② ドーピング層増加
- ③ 飽和に至る

④ 徐々に膜厚減少

となり、これらに対応する変化の模式図を図 5-20 ～図 5-23 に示す。

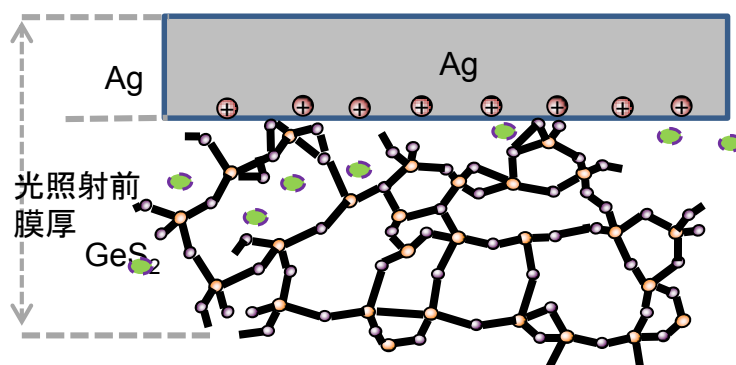


図 5-20 光照射初期段階の模式図 ①

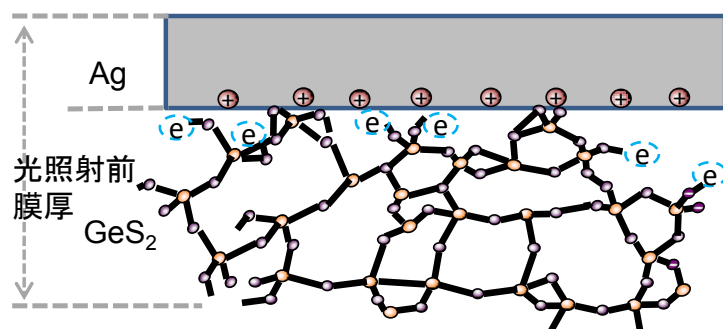


図 5-21 拡散段階の模式図 ②

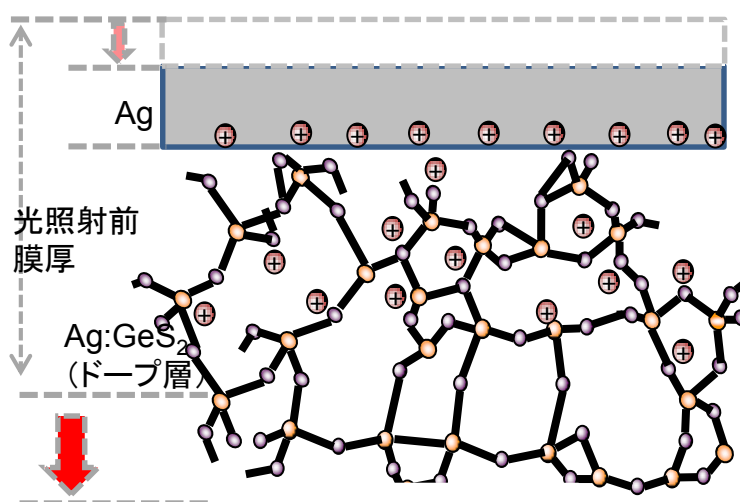


図 5-22 拡散段階から飽和への模式図 ③

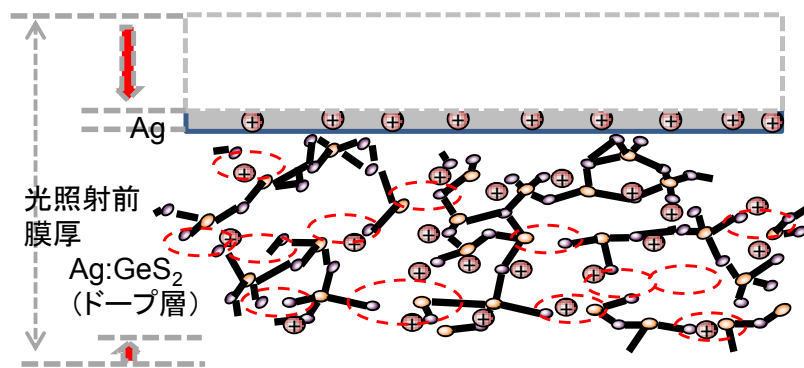


図 5-23 ドープ層収縮段階 ④

分光エリプソメトリーで捉えられた、in-situ 状態でのフォトドーピング現象が新たな Fitting によって AFM の画像に合致したフォトドーピング現象の膜厚変化を示すことが出来た。また、このような結果に基づいて、フォトドーピング現象の新たなドーピングメカニズムを提案することに成功した。

5.5. まとめ

Ag/As₂S₃ 系フォトドーピング現象について、偏光解析法を用いて in-situ 状態での膜厚変化の挙動を明らかにした。そして、Ag/GeS₂ 系との比較検証を行い、両者のフォトドーピング過程の差異を明確にした。また、AFM による微視的観察結果を偏光解析法のモデルに反映することによって、有効媒質近似を導入し、改良したシミュレーションフィッティングを行うことで、Ag/GeS₂ 系フォトドーピングのメカニズムについての新しいモデルを提案することに成功した。

これらの結果を基にして、Ag/GeS₂ のフォトドーピング過程について、膜厚変化が従来の Ag/As₂S₃ 系のドーピング終了時に体積が膨張するのとは異なり、ドーピング終了時には体積が減少することを明らかにすることが出来た。

さらに、フォトドーピング過程が起こるための $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ の現象が、正孔－電子対によるものであることを示唆することが出来た。

第 5 章の参考文献

- [1] H.Oyanagi and Hosoya, 日本結晶学会誌, 22(1980)57-75.
- [2] H.Takizawa, 高圧力の科学と技術, Vol.15, 4(2005)303-309.
- [3] S. R. Elliott, J. Non-cryst. Solids 130, 85 (1991).
- [4] M.Janai: Phys. Rev. Lett.,47(1981b)726.
- [5] S.A.Lis and J.Y.Lavine: Appl. Phys. Lett.,42(1983)675.
- [6] Y.Kokada,I.Shimizu and E.Inoue: J. Non-cryst. Solids,20(1976x)131.

第6章 フォトドーピング現象の応用

本章では、フォトドーピング現象を利用した応用例について検証を行った。はじめに多層膜でのフォトドーピングについて研究を行った。フォトドーピングは通常、金属とカルコゲナイドガラスの二層膜で行われてきたが、この系を三層膜以上の多層膜で行えるかどうか検証を行った。第2に、フォトドーピングを利用した光導波路への応用も検証を行った。

6-1. 多層膜のフォトドーピング

フォトドーピング現象は、従来金属とカルコゲナイドガラスの二層膜で行われてきた。しかし、フォトドーピング現象の様々な応用を考えると、多層膜での展開が考えられる。つまり、三層膜以上の金属とカルコゲナイドガラスの多層構造である。この多層膜には様々な種類のものが考えられる。

例えば、最も単純な多層膜である三層膜を考えると、金属に Ag、カルコゲナイドに GeS_2 を選択すると、次のような三層膜が考えられる。

(a) $\text{Ag/GeS}_2/\text{Ag}$ ：金属でカルコゲナイドガラスを挟む構造

(b) $\text{GeS}_2/\text{Ag/GeS}_2$ ：カルコゲナイドガラスで金属を挟む構造

また、三層膜でも異種金属というのも考えられる。例えばカルコゲナイドを異種金属で挟む構造の次のような例である。

$\text{Ag/GeS}_2/\text{Cu}$ ：銀と銅でカルコゲナイドガラスを挟む構造

同様に、三層膜でも異種カルコゲナイドガラスで金属を挟む構造で、次のような例である。

$\text{GeS}_2/\text{Ag/GeSe}_2$ ：銀を硫化ゲルマニウムと硫化セレンで挟む構造

様々な構造の三層膜が考えられるが、異種金属や異種カルコゲナイドガラスでは、反応メカニズムが複雑になると思われるため、ここでは、同一金属でカルコゲナイドガラスを挟む構造(a)のものと同一カルコゲナイドガラスで金属を挟む構造(b)の2つの三層膜について、二層膜との

比較検証を行った。

6-1-1.2 種類の三層膜

前項の2種類の三層膜について、フォトリソ実験を行うために試料作製と光照射実験を行った[3]。

用いた三層膜と比較のための二層膜を図 6-1, 6-2, 6-3 に示す。

1) Ag/GeS₂/Ag: 金属でカルコゲナイドガラスを挟む構造の三層膜



図 6-1 Ag/GeS₂/Ag 三層膜模式図

2) GeS₂/Ag/GeS₂: カルコゲナイドガラスで金属を挟む構造の三層膜

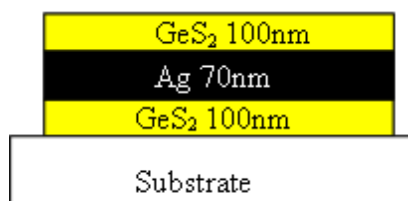


図 6-2 GeS₂/Ag/GeS₂ 三層膜模式図

3) Ag/GeS₂: 比較検証のための二層膜

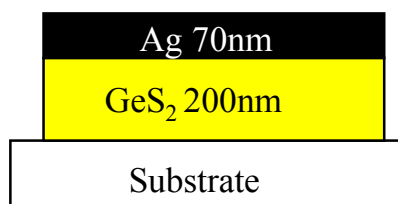


図 6-3 Ag/GeS₂ 二層膜模式図

6-1-2. 試料作製

1) 真空蒸着法で行った。

試料によって異なり、以下のような組み合わせで蒸着を行った。

三層膜 Ag/GeS₂/Ag : 35nm / 200nm / 35nm

三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ : 100nm / 70nm / 100nm

二層膜 Ag/GeS₂ : 200nm / 70nm

従来の試料作製と異なる点は、熱アニール処理や光アニール処理を行っていない点である。これは、多層膜のため、蒸着した後から熱アニール処理が行えないことが要因である。そのため、比較検証用の二層膜も同様に熱アニール処理や光アニール処理を行っていない。このため、GeS₂の構造変化は大きいことが予想される。

6-1-3. 光照射実験

フォトドーピングを引き起こすための光源として、3種類のLaserを利用した。前章でも利用した、405nm LD(20mW/cm²)、445nm LD(20mW/cm²)、532nm DPSS(15mW/cm²)の3種類である。この光源を利用して、所定の時間光照射を行い、分光光度計で透過率を測定した。なお、光照射は全て表面側から行った。

照射時間は、0～120min とした。但し、飽和していると判断した場合は、光照射を打ち切ることもあった。

in-situ 状態での実験を行うことにより時間毎の透過率変化を調べた。

6-1-4. 三層膜フォトドーピングの推定プロセス

ここで、三層膜のフォトドーピング反応について、その予想されるプロセスを検討する。

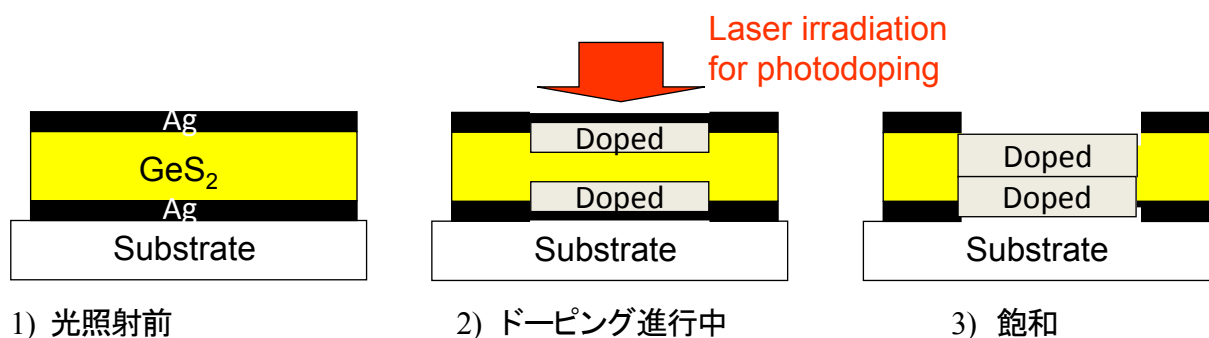


図 6-4 三層膜 Ag/GeS₂/Ag 構造でのドーピング機構の推定模式図

図 6-4 は、推定される三層膜 Ag/GeS₂/Ag のフォトドーピングの模式図である。

この模式図は推定であり、特に2) ドーピング進行中の模式図はその時間での状態を示したものであるのではない。

途中の2つの Ag/GeS₂ の境界では、それぞれ反応速度の異なるフォトドーピング現象が起こっているものと考えられる。基板側の Ag の方が試料表面の Ag に比べて、光照射のエネルギーは少ないと思われるが、第4章での表面側と基板側からの光照射実験でも見受けられたが、光照射初期の段階では、ほとんど同じ反応が進み、途中から表面側 Ag と基板側 Ag のドーピング速度には違いがあるものと推定される。したがって、それぞれのドーピング層には厚みの違いがあると思われるが、表面からでの測定では、観測不可能と思われる。分光光度計の透過率変化を基にシミュレーションを試みたが、膜構成が複雑で結果には至らなかった。

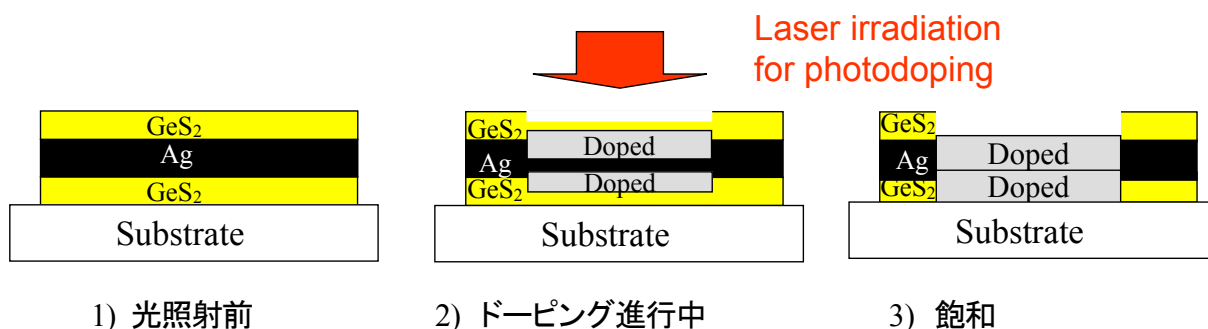


図 6-5 三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ 構造でのドーピング機構の推定模式図

図 6-5 に推定される三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ のドーピング過程の模式図を示す。

三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ のドーピング機構でも、GeS₂/Ag の 2 つの界面でフォトドーピングが行われる。金属である Ag が中心部分にあるため基板側のドーピング効率が低いことが予想されるが、実際には、Ag/GeS₂/Ag の三層膜よりも飽和する時間は短く、効率が良いことが分かる。ここでも、分光光度計の透過率からシミュレーションを試みたが、Ag での反射率を考慮しても計算することが困難であった。同じような三層膜でも反応は異なると思われ、実際に飽和に至る速度の違いが見受けられる。

三層膜と二層膜の比較参照のために二層膜のフォトドーピングについても同様に行った。

図 6-6 は参照用の二層膜 Ag/GeS₂ のドーピング進行の模式図である。飽和に至るプロセスでは、三層膜と二層膜のドーピング速度の違いは様々な違いがあり一概に比較はできないため、別途比較を試みることにした。

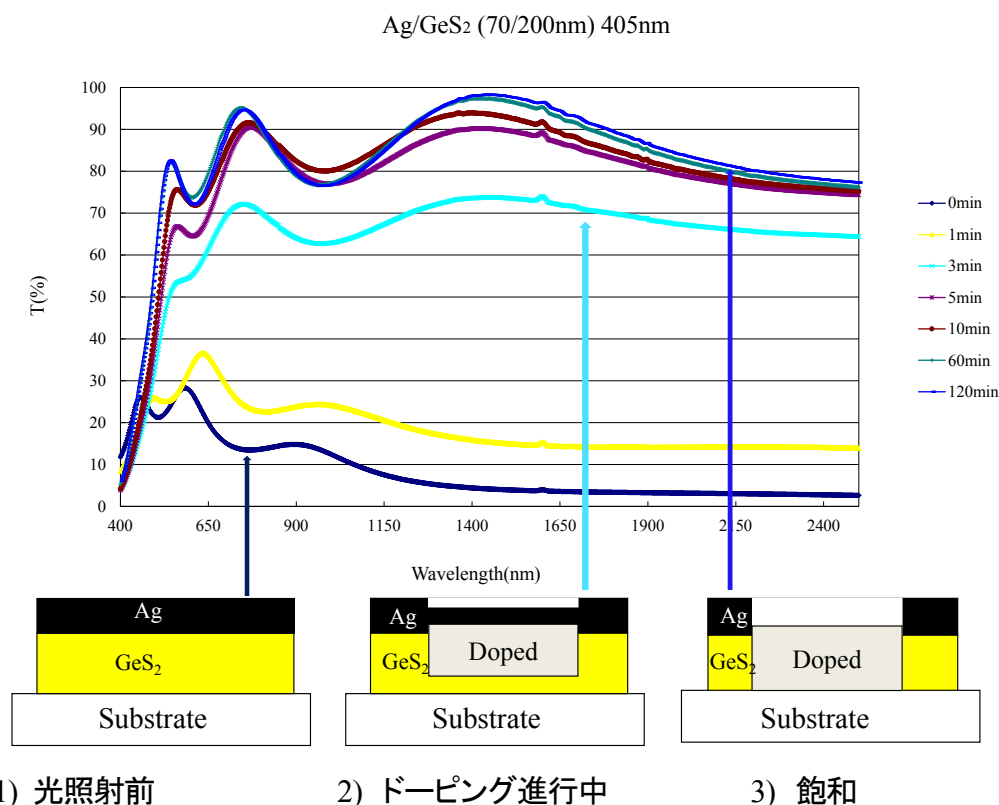


図 6-6 参照用二層膜 Ag/GeS₂ 構造でのドーピング機構の
推定模式図と実測透過スペクトルの時間推移

6-1-5. 3 種類の試料の比較(膜構成別)

三種類の膜構造と三種類の光源の組み合わせによる照射実験の結果について、透過スペクトルの時間変化が分かりやすい、波長 1400nm での透過率変化を基にして、膜構成別の比較検証を行った。

膜構成別の透過率変化では、三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ の特異性がよく分かる。オプティカルギャップ光に近い 405nm では非常にドーピングが速く進行するのに対して、445nm や 532nm ではドーピングの進行が非常に遅い。特に図 6-9 に示すように 532nm においては、三層膜 GeS₂/Ag/GeS₂ では、ドーピングがほとんど進行しない事が注目される。このドーピングしない原因は膜構成の違いだけなので、第 4 章で述べた金属側と基板側の光照射の方向性よりも複雑な要因が絡んでいることは推察される。二層膜では進行するが、三層膜で進行しないということは、金属を間に挟んだ系では、オプティカルギャップ光近傍の光のみがフォトドーピング現象を引き起こし、他の波長では、効率が非常に悪くなるという考え方も出来る。しかし、405nm でも 445nm でもドーピングは進行するため、532nm で、全くドーピングが進行しない理由が不明である。しかし、

このことは逆に言えば、膜構成と照射光によってフォトドーピング現象の進行を制御する可能性を示しているため、光スイッチのようなものに応用できる可能性も考えられる。

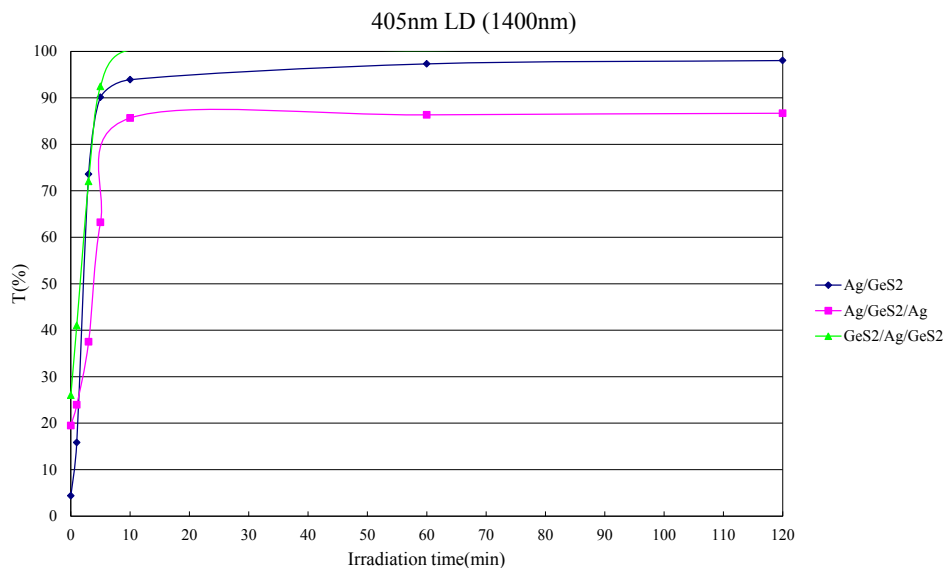


図 6-7 405nm LD 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化

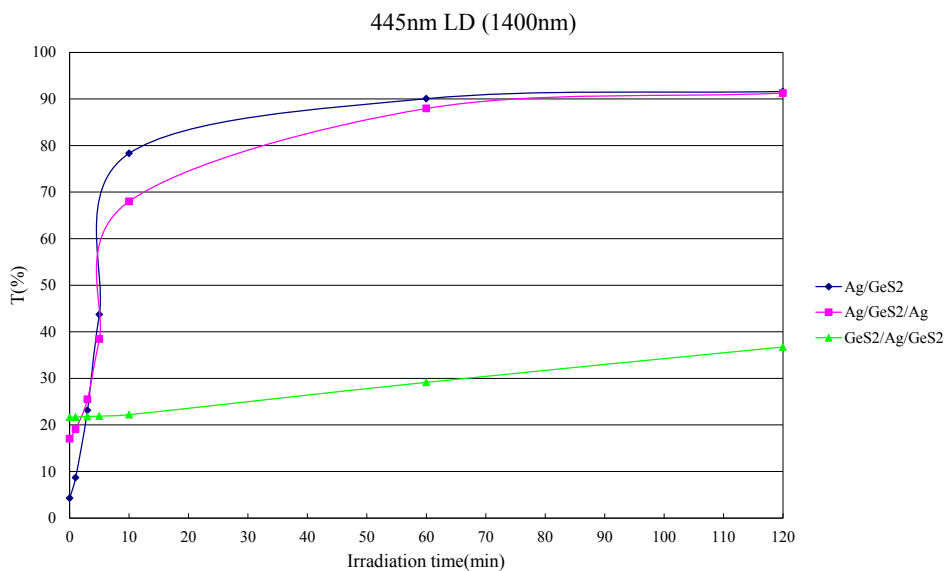


図 6-8 445nm LD 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化

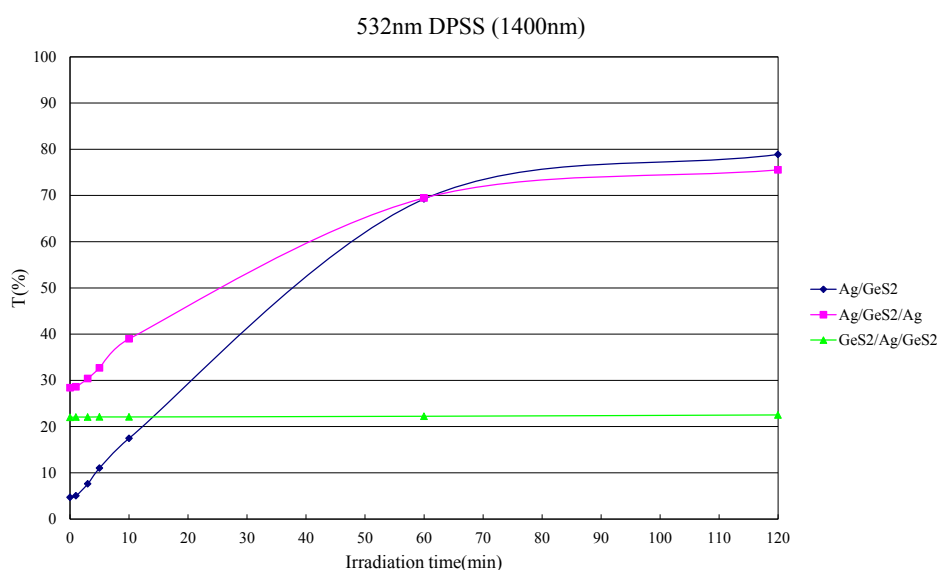


図 6-9 532nm DPSS 光照射による膜構成別 1400nm における透過スペクトルの時間変化

以上の結果から、多層膜のフォトドーピングでは、その膜構成や照射光によってフォトドーピングの進行を制御できる可能性を示唆することができた。

6-2. 光導波路への応用

光通信システムや光測定器などにおいて小型化、安定化、高性能化を図る光集積回路の研究開発が盛んに進められている。光集積回路を構成する要素の中で光導波路は必須な基本素子である。光導波路の加工方法として、これまでドライエッチング加工法や熱拡散法、イオン注入法などが主要な方法として知られている。[1,2]

フォトドーピングにより屈折率が大幅に増加することが得られており、ドーブ領域を光導波路として応用することが期待できる。

ここでは、Ag/GeS₂ 二層膜によるフォトドーピング現象を光導波路作製に応用することを検討する。フォトドーピング現象を利用することにより、光導波路作製時に、マスクレスで直接露光することで作製が可能となれば、作製時間やコストの低減、高機能化等、新たな展開の可能性がある。そこで、Ag/GeS₂ による光導波路の導波実験を行い、光導波路適用性を検討することとした。

6-2-1. 光導波路形成

図 6-10 に Ag/GeS₂ 二層膜のフォトリソングによる光導波路の形成行程を示す。マスクレスでの作製を目指しているため、レーザー光で直接露光を行う。

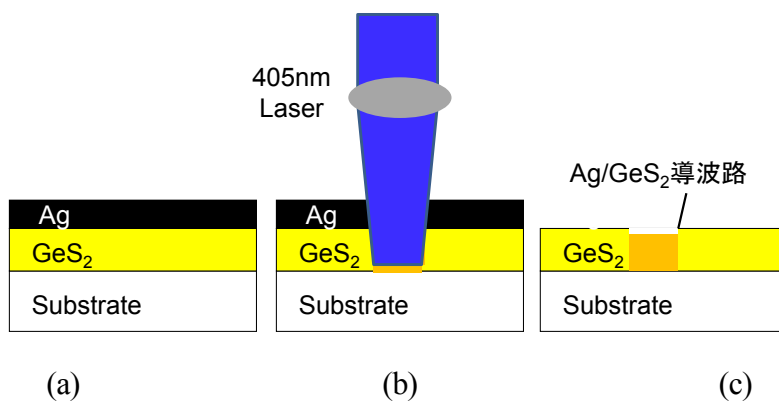


図 6-10 導波路作製の工程

(a)試料作製

真空蒸着法: GeS₂/Ag (200nm/35nm)蒸着

(b)光照射

Laser LD 405nm (50mW/cm²)

光照射中にステージを移動させスキャンし、直線上に露光

(c)導波路形成

不要な Ag を HNO₃ で除去

Ag/GeS₂ の屈折率が、GeS₂ の屈折率より大きいいため、前者がコアで、後者がクラッドとなり、光導波路が形成される。

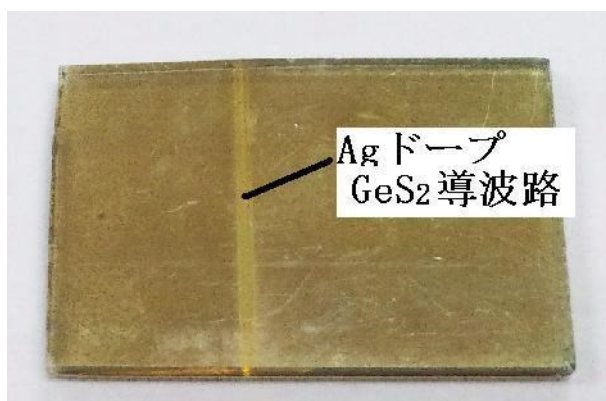


図 6-11 作製された光導波路

この条件で、実際に形成された光導波路を図 6-11 に示す。

色が少し薄い縦の線状の部分がフォトドーピングで形成された Ag/GeS₂ ドープ層で、光導波路を示す。導波路幅は約 700 μ m であった。残りの部分はドーピングされていない GeS₂ を示す。余分な Ag は既に除去されている。

この光導波路の試作品の評価を行った。はじめに端面を研磨して導波実験を行う。

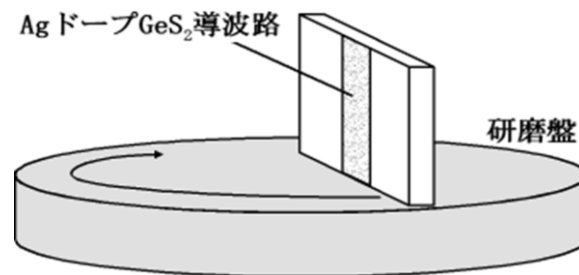


図 6-12 端面研磨の模式図

導波路の端面を研磨して表面を磨く。

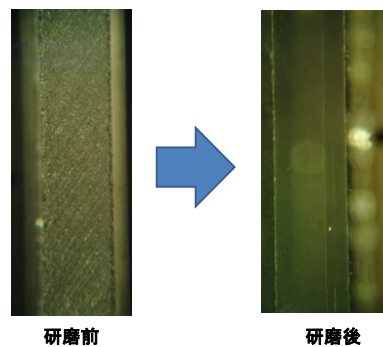


図 6-13 端面研磨の様子

この研磨した光導波路を利用して導波実験を行った。

6-2-2. 導波実験

図 6-14 のような配置図で、導波実験を行った。

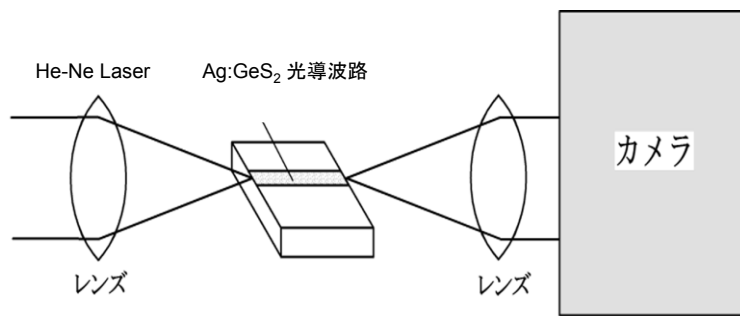


図 6-14 導波実験配置図

この時の実験系の写真を図 6-15 に示す。

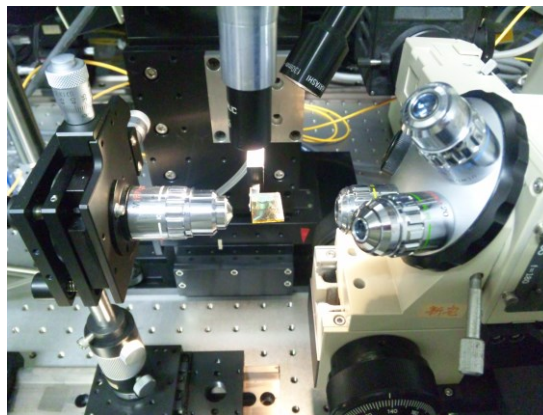


図 6-15 導波実験の様子

写真左手のレンズから He-Ne Laser (632.8nm)を照射し、右手のレンズ(カメラ)で観察する。
得られた導波の様子を図 6-16 に示す。

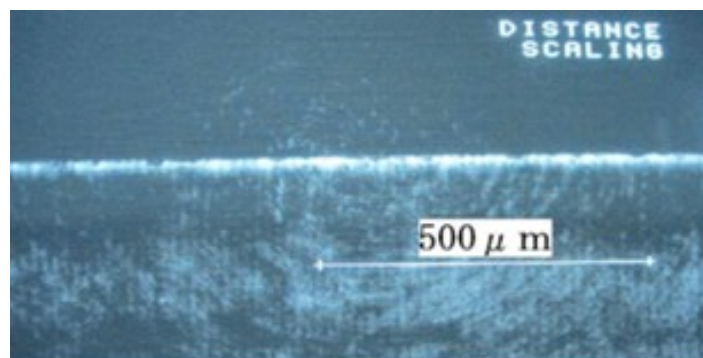


図 6-16 出射端で観察した導波の様子

He-Ne Laser (632.8nm) の縦方向の光の閉じ込めが観察され導波したが、横方向の光の閉じ込めが観察されなかった。しかし、マスクレスでこのような光導波路が、簡易に作製できることは、フォトドーピング現象を活用した事例として有意義なことであると思われる。

今後は、導波路の精度と膜厚の調整が課題である。これらを制御することで、様々なレーザー光が利用でき、特に 1550nm のような半導体レーザーに応用できれば活用範囲も大いに広がるものと期待される。

6-3. まとめ

本章では、フォトドーピングの応用について検討を行った。第一に、従来から行われてきた、二層膜のフォトドーピングに代わり、多層膜におけるフォトドーピングを初めて提案し、 $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ の二種類の三層膜についてのフォトドーピングを検討した。それぞれの膜構成による波長依存性などが明らかとなり、光スイッチなどへの応用が期待された。

第二に、レーザーを用いたフォトドーピングを行うことで、マスク無しで作製可能なフォトニック素子等への基礎研究として、光導波路を試作し導波実験を行った。今後の展開として、フォトドーピングを利用した様々なフォトニックデバイスへの応用が期待される。

第 6 章の参考文献

- [1] 西原浩、裏升吾: 光エレクトロニクス入門(改訂版), コロナ社(2005 年 3 月).
- [2] 山下真司: 光ファイバ通信のしくみがわかる本, 技術評論社(2002).
- [3] Y.Murakami, T.Iijima and M.Wakaki, “Study on photodoping properties for the multilayered films $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ and $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ ”, Proceeding of SPIE Photonics West 2011, Vol.7934, pp.793412-1~793412-7 (2011).

第7章 結論

7-1. 本論文のまとめ

本論文は、光機能性材料における、材料科学の中でカルコゲナイドガラスの光誘起反応の一つであるフォトドーピング現象について、メインのマトリックスを GeS_2 とし、 Ag/GeS_2 のフォトドーピング現象について、その物性を制御することを目指して、メカニズム等を定量的に取り扱い、その応用も含めて様々な研究を行った。

本研究を通して得られた成果を以下にまとめる。

1. 研究の意義(第1章)

日本の工業界における光機能性材料の位置づけと、その材料科学における光誘起反応について概覧し、その中の光添加反応(フォトドーピング)について概略を述べた。

2. $\text{Ag/As}_2\text{S}_3$ のフォトドーピング研究の概覧(第2章)

従来から行われてきた $\text{Ag/As}_2\text{S}_3$ のフォトドーピング研究について、様々な研究結果を概覧し、その問題点を明らかにするとともに、 Ag/GeS_2 のフォトドーピング研究との差異を明確にして、両者の比較を行った。

3. 試料作製法の確立(第3章)

フォトドーピング効果のマトリックス材料である非晶質カルコゲナイドガラス GeS_2 について、試料作製法が確立されているマトリックス材料 As_2S_3 との比較検討を行い、安定したマトリックスを得るための作製法の確立を行った。蒸着速度による特性の変化や成膜後に行う熱アニール処理・光アニール処理について、構造、光物性評価を通じて成膜過程を検討し、安定して再現性の良い膜の生成に成功した。

4. Ag/GeS_2 のフォトドーピング現象(第4章)

Ag/GeS_2 の二層膜のフォトドーピング現象について、その光学特性を検証した。

第1に、フォトドーピング現象の照射方向依存性を明らかにした。フォトドーピング現象はカルコゲナイドガラス側と金属側からのいずれでからの光照射でも進行するが、照射方向による差異を詳細に検証し、明らかにした。

第2に、光照射を幾つかの波長でレーザーを用いて定量的に行い、フォトドーピングに関しての量子効率を GeS_2 おいて初めて算出した。

第3に、照射光の強度依存性を計測し、ドーピング速度はある照射強度までは照射強度に比例することを明らかにした。大きな照射強度では、促進効果が見られることを示した。

第4に、ドーピングの飽和時における Ag と GeS_2 の組成比を確定し、その結果得られる屈折率などの光学定数を求めた。

第5に、熱によるドーピングについても検証し、フォトドーピングとの差違を明確にした。

第6に、原子間力顕微鏡(AFM) を用いて、初めてフォトドーピング過程の表面観察を行い、ドーピングの微細的挙動について詳細な知見を得た。

5. フォトドーピング現象の微視的観察(第5章)

Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象のメカニズムについて、偏光解析法を用いて、 $\text{Ag}/\text{As}_2\text{S}_3$ 系との比較検証を行い、両者のフォトドーピング過程の差異を明確にした。特に観察困難なドーピング過程における内部のドーブ層の変化などを明らかにした。また、原子間力顕微鏡の観察結果を偏光解析法のモデルに反映し、有効媒質近似を導入し、改良したフィッティングを行うことで、 Ag/GeS_2 系フォトドーピングのメカニズムについての新しいモデルを提案することに成功した。

6. フォトドーピング現象の応用(第6章)

これまでに得られた知見から、 Ag/GeS_2 系フォトドーピング現象の応用例を提案した。

第1に多層膜におけるフォトドーピングを初めて提案し、 $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ の二種類の三層膜についてのフォトドーピングを検討した。膜構成による波長依存性などが明らかとなり、光スイッチなどへの応用が期待される。

第2に、レーザーを用いたフォトドーピングを行うことで、マスク無しで作製可能なフォトニック素子等への基礎研究として、光導波路を試作し、導波実験を行った。

これらの手法から、フォトドーピング現象を利用したナノフォトニックデバイスへの応用が期待され新しい光デバイス創成に役立つものと期待される。

7-2. 今後の研究課題と展開

フォトドーピングに利用されるメインのマトリックスとして、従来からの As_2S_3 に比べて毒性が少なく、熱的に安定で、側方拡散も少ないという特徴を持つ GeS_2 は、フォトドーピングに必要な光源が短波長であったことから、研究例も少ない状態が続いたが、本研究で得られた知見を基に

より精密な光学素子、例えば高解像度リソグラフィーや光導波路などの工学的応用が期待される。また、多層膜のフォトリソングにおいて見られたような、光源と膜構成の選択性による光スイッチなどへの応用も期待される。さらに、多層膜では、三層以上の多層膜や、異種金属による多層膜などの応用例を計画している。

一方、光学特性を精査して、フォトリソングメカニズムの微視的な解明や金属の動向を精密にとらえるための検証も必要であろう。

今後、フォトリソング現象が従来の定性的な研究から定量的で応用性に富んだ様々な研究に発展することが期待される。

謝辞

東海大学 理学部 物理学科 教授 鄭 和翊先生には、指導教員を引き受けて頂き、助言を賜りご指導を頂いた。ここに感謝の意を表する。

東海大学 理学部 物理学科 教授 山口 滋先生には、主査として学位論文審査において、多くのご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

また、学位論文審査において、東海大学 工学部 電気電子工学科 教授 犬島 喬先生、同教授 沖村 邦雄先生、同 教授 庄 善之先生には、幅広いご専門分野の視点で有益な議論と学位論文の細部にわたるご指導を戴いた。ここに感謝の意を表する。

東海大学 工学部 光・画像工学科 教授 若木 守明先生には、本研究に対して、熱心なご指導・ご助言を賜った。ここに感謝の意を表する。

研究遂行に当たり、日頃より有益なご助言を戴いた東海大学 工学部 光・画像学科 教授 渋谷 猛久先生、また、エリプソメトリーに関して多くの助言を頂いた、東京工芸大学 工学部 基礎教育研究センター 教授 川畑 州一先生、導波路に関して多くの助言と実験を行ってくださった、東京工芸大学 工学部 電子機械学科 教授 新宅 敏宏先生、諸氏感謝の意を表する。

また、レーザー顕微鏡に関して、多くの助言と実験を協力してくださった、株式会社ジェネシアの金井美一博士に感謝の意を表する。

さらに、東海大学 工学部 光・画像工学科 若木研究室において、フォトドーピング関連の研究を行うに際して協力をして頂いた多くの諸氏に御礼申し上げます。また、東京工芸大学 工学部の諸氏にも感謝申し上げます。

最後に、この研究をはじめるに当たり、多くの助言と手引きをして頂いた、前筑波大学 物理工学系 教授 故 小川 力先生に心からの御礼を申し上げます。

業績一覧

公表論文

- 1) Y.Murakami and M.Wakaki, “Observation of Ag photodoping phenomena in GeS₂ chalcogenide glass films by spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy”, Thin Solid Films, Vol. 542, pp.246–250 (2013)
- 2) Y.Murakami, T.Iijima and M.Wakaki, “Study on photodoping properties for the multilayered films GeS₂/Ag/GeS₂ and Ag/GeS₂/Ag”, Proceeding of SPIE Photonics West 2011, Vol.7934, pp.793412-1~793412-7 (2011)
- 3) 村上佳久、佐田康幸、若木守明「非晶質 GeS₂ 薄膜への Ag フォトドーピング現象に関する研究」東海大学 紀要 工学部 Vol.48, No.1, pp33-40, Sep 2008
- 4) Y.Murakami, M.Wakaki and S.Kawabata, ”In-situ observation of photodoping phenomena in chalcogenide glass by spectroscopic ellipsometry”, physica status solidi (c), Vol. 5, Issue 5, pp. 1283–1286 (2008)

学会発表

- 1) “In-situ Observation of Photodoping Phenomena Using Spectroscopic Ellipsometry”, EPIOPTICS-12, Erice, Sicily (2012)
- 2) "Study on photodoping properties for the multilayered films $\text{GeS}_2/\text{Ag}/\text{GeS}_2$ and $\text{Ag}/\text{GeS}_2/\text{Ag}$ ", SPIE Photonics West, 7934-37 (2011)
- 3) “Laser processing and monitoring of Ag photodoped patterns in GeS_2 amorphous films by dual functional laser scanning micro-processing / micro-scope system utilizing UV / VIS confocal laser scanning microscope”, SPIE Photonics West, 7927-40 (2011)
- 4) "Microscopic Observation of Photodoping Process in Multilayer Ag/GeS_2 ", OSA Annual Meeting, JWC22 (2009)
- 5) “Microscopic Observation of Photodoping Process in Ag/GeS_2 films”, OSA Annual Meeting, FWI2 (2007)
- 6) “Microscopic Observation of Photodoping Process in Ag/GeS_2 film”, SAS Intelligent symposium (2007)
- 7) “In situ observation of photodoping phenomena in chalcogenide glass by spectroscopic ellipsometry”, ICSE-4, ThP.61, (2007)