

平成 22 年 6 月 3 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19760033

研究課題名（和文） フッ化物を用いた深紫外高感度光伝導素子の開発

研究課題名（英文） Development of Deep-Ultraviolet Photoconductive detector using Fluorides

研究代表者

小野 晋吾（ONO SHINGO）

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40370126

研究成果の概要（和文）：フッ化物材料に紫外光を照射することにより電流が流れやすくなる特性があることを発見し、この特性を利用した紫外線検出器を開発した。その際、小型デバイス化に必要なフッ化物材料を薄い膜にする技術を開発した。また、フッ化物材料の種類を選択することにより、フィルターなどの機構を付加することなく、検出器の応答領域の制御を可能にした。

研究成果の概要（英文）：We developed photoconductive detectors based on fluoride thin films in ultraviolet region. Fluoride thin films were grown by pulse laser deposition. The sensitivity spectrum of detector shows the response in deep-ultraviolet region without any filter.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	570,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学・

キーワード：紫外線検出器、フッ化物、ソーラーブラインド、光伝導

1. 研究開始当初の背景

有害物質検出等の産業用途での要求を満たすため、高感度紫外センサの開発が推し進められている。なかでも太陽光の波長にตอบสนองしない太陽光ブラインド紫外検出素子は、日中の戸外においても利用可能な実用センサなどに用いられる。硫化カドミウムや硫化亜鉛を用いた光伝導素子の場合には、太陽光の波長をさえぎるフィルタが必要であるが、ダイヤモンドのように非常に大きなバンドギャ

ップを持つ材料を用いることによって、フィルタ作成プロセスの不要な深紫外光検出用光伝導素子の開発が急速に進められている。このようなワイドギャップ材料を用いた紫外線検出に特化した太陽光ブラインド光伝導素子は、紫外光と可視光の感度比の非常に大きく、紫外光に対して検出感度が高く雑音が少ないという特性を有する。

また最近では、フッ化アルゴンエキシマレーザーやフッ素レーザー、重水素ランプ等の深

紫外領域よりもさらに短波長領域である真空紫外領域の光源が、表面改質、半導体リソグラフィ、殺菌・浄化等の様々な用途に使用されており、これに伴い、真空紫外放射を安定に長時間測定できるモニタが必要とされている。可視から深紫外領域の光には応答せず、この真空紫外光のみ検出可能な素子開発には、ダイヤモンドよりもワイドギャップな材料が用いなければならない。このダイヤモンドを上回る特性が期待できる材料は、固体の中で最大のバンドギャップをもつフッ化物であることは間違いない。

これまでに申請者はダイヤモンドよりもバンドギャップの大きく、深紫外から真空紫外領域での動作が期待できる複合フッ化物を用いたダブルヘテロ構造を有する発光素子の設計に関する報告を行っている【研究業績・論文5】。そこで本研究では、この複合フッ化物を発光素子の材料としてではなく光伝導素子の材料として用いることにより、可視光に対する検出感度比がより高く、ノイズの低減された高感度深紫外及び真空紫外光伝導素子が期待できる。さらにダイヤモンドとは異なり、数多くの種類の存在するフッ化物を用いることも可能であり、また組成比を制御することによって感度特性の制御も可能である。

このような素子開発にはフッ化物の成膜技術が必要不可欠な要素技術であるが、その開発状況に目を向けると、主に光導波路や反射防止膜などの屈折率と透過特性のみを利用した研究開発のみがなされているのが現状であり、フッ化カルシウムやフッ化バリウムなど数種類のフッ化物をゾルゲル法や分子線エピタキシー法で成長した例があるのみである。また伝導性制御の研究に関しても、申請者の調査の結果、フッ化カドミウムに関する研究以外にはほとんど報告がなされていない。そのためにまずフッ化物の薄膜形成技術やドーピング技術開発による膜質の制御技術を確認しなければならぬが、これはフッ化物による素子開発に関しては未開拓領域であり、これまでにない検出素子の実現の可能性が極めて大きいと言える。

このように、フッ化物薄膜を用いたより高感度な太陽光ブラインド真空紫外光伝導素子開発を行うことにより、有害物質検出センサや火災センサはもちろん、放射光施設などにおける真空紫外分光研究に用いることが期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「フッ化物薄膜を用いた真空紫外高感度光伝導素子」を実現することであり、研究期間内にこのフッ化物光伝導素子作製技術を確認する。もちろんその過程において、フッ化物薄膜形成技術開発、素子作製

技術、光電効果評価技術、表面状態の制御技術の確立が必要である。

まずフッ化物薄膜形成技術開発に関しては、パルスレーザー堆積法による薄膜作製を考えているため、ターゲット作製にフッ化物パウダーを圧縮し、焼結するプロセスが必要であり、高品質な薄膜作製のためには、このプロセスにおける技術開発を行う。このターゲットを用いた成膜技術に関しては、成膜温度、雰囲気ガス圧、ターゲットと基板間距離などの最適条件探索を行う。この最適条件探索は、作製した薄膜の光伝導特性評価結果を見ながら行う。次に作成した薄膜上にマスク蒸着技術によって楕形電極を作製するが、ここでも膜質に影響を与えない真空蒸着条件を見つけ出す。光伝導効果の評価に関しては、検出対象である光の波長範囲が真空紫外から深紫外領域であるため、計測は真空中で行う必要があり、そのための装置作製が必要である。

このように、研究期間内にフッ化物成膜技術を含めた真空紫外高感度光伝導素子作製技術を確認する。

3. 研究の方法

本研究の目的である「フッ化物を用いた紫外領域で動作する高感度光伝導検出器」を実現するためには、フッ化物薄膜作成、素子作製、素子評価が必要である。これを行うために、具体的に下記の要領で研究を進めた。

(1) フッ化物薄膜成長

フッ化物薄膜成長はパルスレーザー堆積法により行う。まずフッ化物パウダーの焼成によるターゲット作製を行う。その際の問題点となるのが、フッ化物への水分の混入である。以前フッ化物単結晶成長を行った際にも同様の問題が起これり、CF₄ ガス雰囲気中もしくは真空中でパウダーを処理することによりこれを回避した。そのため、今回も真空中で熱処理を行った。また同様の理由で、レーザーアブレーションも、真空中で行った。その際、成膜温度、ターゲットと基板間距離などのパラメータを制御し、最適条件を見出した。薄膜評価に関してはX線回折装置、電子顕微鏡、膜厚計測装置を用いて行った。

(2) 光伝導素子作製及びその評価

次にフッ化物薄膜上にアルミニウムを真空蒸着することにより、図1のようなくし型電極を形成し、光伝導素子を作製する。評価は、作製した素子に、重水素ランプを照射した場合と照射しない場合の電流-電圧特性を測定することによって行う。さらに長時間連続してランプを照射して素子の耐久性を調べる。電流-電圧特性評価及びランプの長時間露光は、真空紫外から深紫外領域において行う必要があるため、真空チャンバーと重水素ランプを用いたシステムを構築した。波長ごとの

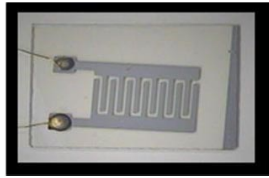


図1 フッ化物薄膜光伝導素子

感度特性評価は、真空紫外分光光度計を利用して行った。

(3) 薄膜の改質

次に膜質の改善による光伝導素子の高感度化を目指し、フッ化物薄膜成長後にアニール処理を行うことによる膜質の改質を試みた。評価は、X線回折装置と電子顕微鏡によって行った。

4. 研究成果

(1) フッ化物薄膜成長

パルスレーザー堆積法を用いて、CeF₃、NdF₃、YbF₃、CaF₂の薄膜化に成功した。図2はCeF₃薄膜の電子顕微鏡像である。基板温度600度で作製した薄膜表面は、400度で作製した薄膜に比べて多数のドロップレットが堆積していることが分かる。また、図3は薄膜のX線回折パターンを示しており、この結果からも400度の基板温度で成膜した薄膜の結晶性が最も良いことが分かる。このように成膜条件がその膜質を大きく左右する。本研究では各材料における最適条件を見出した。

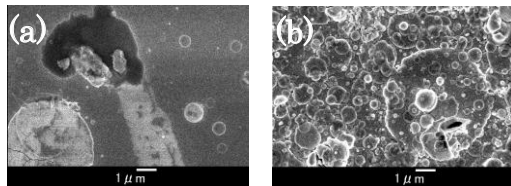


図2 CeF₃薄膜の電子顕微鏡像。基板温度(a)400度(b)600度で成膜。

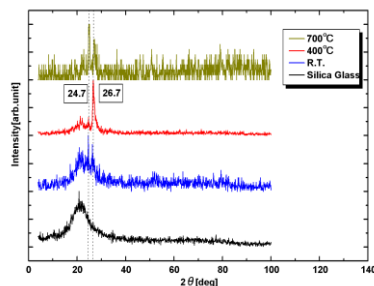


図3 CeF₃薄膜のX線回折パターン

(2) 光伝導素子作製及びその評価

基板温度400度で作製したCeF₃薄膜上に図1のようなアルミニウムのくし型電極を真空蒸着法により作製し、素子化した。図4にこの素子の紫外線照射時、及び非照射時における電圧-電流特性を示す。水銀ランプ(中

心波長365nm)を用いて、紫外線を照射した結果、非照射時と比べて電流量が増加しており、CeF₃が光伝導性を持つことを示している。また、基板温度400度で作製した薄膜から最も大きな光電流を観測した。

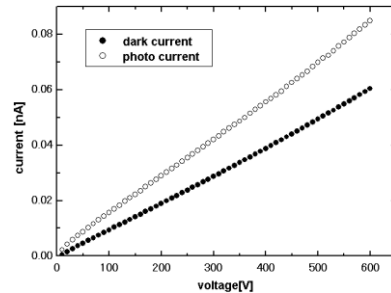


図4 CeF₃光伝導素子の電圧-電流特性

次に素子の応答波長の評価を行った。照射する光源には200nmから赤外までの波長領域で発光するキセノンランプを用い、これを分光器を用いて分光する。分光された光は、およそ3nmのスペクトル幅(半値全幅)を持つ。これをCeF₃薄膜光伝導素子に照射し、各波長の光を照射した際に流れる光電流を計測した。図5に、各波長における光電流と薄膜の透過率を示す。その結果、310nmより短い波長領域においてのみ光電流を観測した。この応答特性は、CeF₃薄膜のバンドギャップに対応しており、薄膜の透過端もほぼ310nmであった。このことから、作製した素子が、可視光には反応せず、紫外光のみに応答するソーラーブラインド光検出器として利用可能であることを実証した。

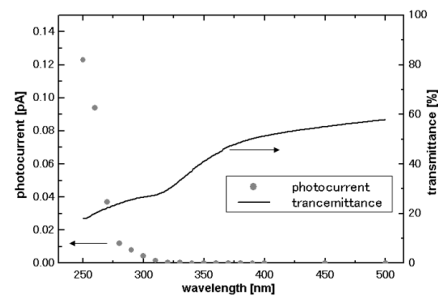


図5 CeF₃光伝導素子の波長応答特性と透過スペクトル

また、これ以外のフッ化物材料に関しても同様の測定を行っている。図6に基板温度400度で作製したNdF₃薄膜を用いた光伝導素子の電圧-電流特性を示す。図7に各波長における光電流と薄膜の透過率を示す。薄膜の透過特性から、NdF₃の透過端は160nm付近にあることが見て取れる。さらに、光電流の波長依存性から、作製した光伝導素子は深紫外光には反応せず、180nmより短い真空紫外領域でのみ応答していることが分かる。

このように我々は、PLD法によって作製したフッ化物薄膜が紫外領域においてのみ光伝導特性を示すことを見出した。

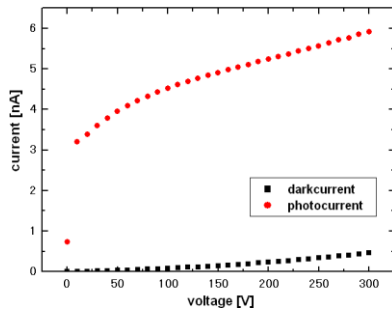


図 6 NdF3 光伝導素子の電圧-電流特性

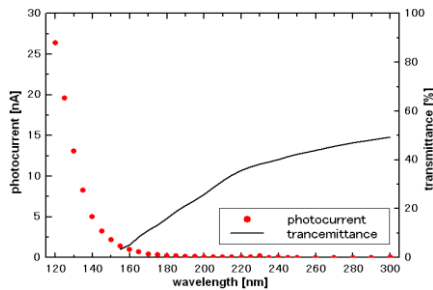


図 7 NdF3 光伝導素子の波長応答特性と透過スペクトル

(3) 薄膜の改質

図 8 に LaF3 薄膜のアニール前後の X 線回折パターンを示す。この結果から、薄膜の結晶性改善にアニールの効果が高いことが分かる。

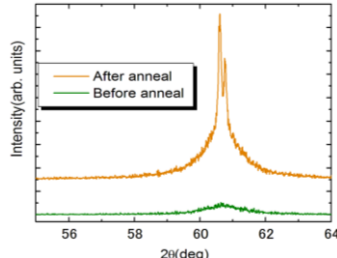


図 8 LaF3 薄膜のアニール前後での X 線回折パターン

以上に示したように本研究において、我々はフッ化物材料が光伝導特性を示すことを見出し、これを用いた光伝導型紫外線検出器が実現可能であることを示した。さらにその検出器はフィルターを用いることなく、材料のバンドギャップに応じた感度特性を有することも合わせて示した。

またその素子開発の過程において、パルスレーザー堆積法を用いたフッ化物材料の薄膜化技術も確立しており、検出器に限らない幅広いデバイス応用の可能性を示した。

これまでフッ化物は主に紫外及び赤外における反射防止膜や光導波路材料などの光学材料として、もしくはその絶縁特性を利用した絶縁体材料として用いられてきた程度

であった。しかし、本研究により紫外光伝導素子への応用が可能であることが分かり、半導体リソグラフィやレーザー微細加工におけるレーザーの短波長化競争が激化する中、今後必要とされるであろう真空紫外領域で使用可能な簡易で高感度な検出器である光伝導素子は、それらのプロセスにおけるモニタとして重要な役割を果たすことが期待される。また放射光施設における基礎研究から、戸外で使用可能な実用的センサ開発や光触媒との併用による環境汚染物質の分解に関する研究の要素技術としてなど、環境安全分野など基礎研究だけではなく実用的な分野も含んだ極めて広範囲な領域での応用が期待されているという点においても非常に意義深い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①M. Cadatal, Y. Furukawa, S. Ono, M. Pham, E. Estacio, T. Nakazato, T. Shimizu, N. Sarukura, K. Fukuda, T. Suyama, A. Yoshikawa, and F. Saito, "Vacuum ultraviolet luminescence from a micro-pulling-down method grown Nd³⁺:(La_{0.9}Ba_{0.1})F_{2.9}," J. Lumin. (査読有) 129 (2009) 1629-1631.

②M. Cadatal, Y. Furukawa, Y. Seo, S. Ono, E. Estacio, H. Murakami, Y. Fujimoto, N. Sarukura, M. Nakatsuka, K. Fukuda, R. Simura, T. Suyama, A. Yoshikawa, and F. Saito, "Vacuum ultraviolet optical properties of a micro-pulling-down-method grown Nd³⁺:(La_{0.9}Ba_{0.1})F_{2.9}," J. Opt. Soc. Am. B (査読有) 25 (2008) B27-B31.

③M. Cadatal, Y. Seo, S. Ono, Y. Furukawa, E. Estacio, H. Murakami, Y. Fujimoto, N. Sarukura, M. Nakatsuka, T. Suyama, K. Fukuda, R. Simura, and A. Yoshikawa, "Nd³⁺:(La_{1-x}Ba_x)F_{3-x} Grown by Micro-Pulling Down Method as Vacuum Ultraviolet Scintillator and Potential Laser Material," Jpn. J. Appl. Phys. (査読有) 46 (2007) L985-L987.

④N. Sarukura, H. Murakami, E. Estacio, S. Ono, R. El Ouenzerfi, M. Cadatal, T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, T. Fukuda, "Proposed design principle of fluoride-based materials for deep ultraviolet light emitting devices," Opt. Mater. (査読有) 30 (2007) 15-17.

〔学会発表〕(計9件)

- ①小野晋吾” Ultraviolet Photoconductive detector using CeF₃ Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition,” 27th SPP Physics Congress, 2009年10月29日, Tagaytay, Philippines.
- ②上坂 浩司 “パルスレーザー堆積法によるCaF₂ 薄膜の作製と発光特性評価” 2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月9日, 富山大学.
- ③小野 晋吾 “Ultraviolet Photoconductive detector using CeF₃ Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition,” The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO PR), 2009年9月2日 Shanghai, China.
- ④田端 一善 ” パルスレーザー堆積法により作製した CeF₃ 薄膜の光伝導特性評価と紫外線センサー応用” 平成21年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月1日, 筑波大学.
- ⑤桑名 祐希 “パルスレーザー堆積法による紫外発光材料 Ce³⁺:LiCaAlF₆ の薄膜化と光学特性評価” 平成21年電気学会全国大会, 2009年3月18日, 北海道大学.
- ⑥益川 陽平” PLD法により作製したCeF₃ 薄膜の光伝導特性評価” 平成21年電気学会全国大会, 2009年3月18日, 北海道大学.
- ⑦小野 晋吾 “Ultraviolet Photoconductive detector using Cerium Fluoride Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition,” 2008 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, 2008年12月3日, Boston.
- ⑧桑名 祐希 “パルスレーザー堆積法による紫外発光材料 Ce³⁺:LiCaAlF₆ の薄膜化と光学特性評価” 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月3日, 中部大学.
- ⑨益川 陽平 “パルスレーザー堆積法によるNd³⁺:LaF₃ 薄膜作製とその光学特性評価” 平成20年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月30日, 日本大学

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

- ① 名称: 真空紫外発光デバイス
発明者: 小野晋吾, 須山敏尚, 福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 長見知史, 吉川彰, 柳田健之, 横田有為
権利者: 松井信行, 中原茂明
番号: 特願2009-206052
出願年月日: 2009年9月7日
国内外の別: 国内
- ② 名称: 殺菌用光源
発明者: 小野晋吾, 須山敏尚, 福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 長見知史, 吉川彰, 柳田健之, 横田有為
権利者: 松井信行, 中原茂明
番号: 特願2009-206053

出願年月日: 2009年9月7日
国内外の別: 国内

- ③ 名称: 紫外受光素子及び紫外線量の測定法
発明者: 小野晋吾, 河口範明, 福田健太郎, 須山敏尚
権利者: 松井信行, 中原茂明
番号: 特願2008-195618
出願年月日: 2008年7月30日
国内外の別: 国内
- ④ 名称: 紫外受光素子及び紫外線量の測定法
発明者: 小野晋吾, 河口範明, 福田健太郎, 須山敏尚
権利者: 松井信行, 中原茂明
番号: PCT/JP2009/63495
出願年月日: 2009年7月29日
国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等
http://thinfilm.web.nitech.ac.jp/research/UV_detector.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 晋吾 (ONO SHINGO)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40370126

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし