

高次構造制御とその応用展開

(株)日立製作所 日立研究所

内藤 孝・山本 浩貴・平野 辰巳・加藤 明

Hyper-Organized Structure Control and its Applications

Takashi Naito, Hiroki Yamamoto, Tatsumi Hirano, Akira Kato

Hitachi, Ltd. Hitachi Research Laboratory

1. はじめに

ガラスは古くから研究開発されてきた材料ではあるが、ここ最近、ガラスが有するランダム構造中に nm レベルで何らかの規則性や周期性を持たせることにより、従来のガラスでは実現できなかった新規な機能を発現できる可能性がでてきた。これは将来の情報通信分野、環境・エネルギー分野、医療分野等での新材料の出現に期待される。この基本技術の開発、確立を平成 13 年度より 5 年間の計画で進められる国家プロジェクト「ナノガラス」で取り組むことになっている。

ここでは「高次構造制御とその応用展開」の他に「ナノガラス実現のための評価技術」についても報告する。

「高次構造制御とその応用展開」についてはナノガラスの域には達してはいないが、それに近いものとして当社で研究開発中のガラス系材料を紹介する。このガラス系材料とは、ガラス薄膜中に nm サイズの微粒子、すなわちナノ粒子を均一に分散、析出させ、レーザー照射の

ON/OFF により可逆的に屈折率が大きく変化する材料であり、将来の光メモリを大容量化するための超解像膜として期待している。超解像膜とは、光ディスクに形成され、レンズ系では絞り切れないレーザービーム径を更に絞り、高密度記録化を図るものである。

「ナノガラス実現のための評価技術」に関しては nm 領域における元素分布像と化学結合状態のリアルタイム評価技術、及び nm オーダーの積層薄膜における動的構造評価技術について当社の取り組み状況も合わせ報告する。ナノガラス実現のためには、このような評価技術の開発も大変重要である。

2. 高次構造制御とその応用展開

2-1 高次構造制御の位置づけと応用展開

図 1 にナノガラス構造制御の単位構造サイズと目標構造例を示す。なお、図 1 を作成するに当たっては、国家プロジェクト「ナノガラス」提案書で使用した図を引用させて頂いた。高次構造制御は原子・分子レベル構造制御や超微粒子構造制御の単位構造サイズより大きい領域にあり、高次周期規則構造、高次ヘテロ構造、無機・有機三次元立体構造の 3 つに分類される。

高次周期規則構造は直径が数 nm から数十

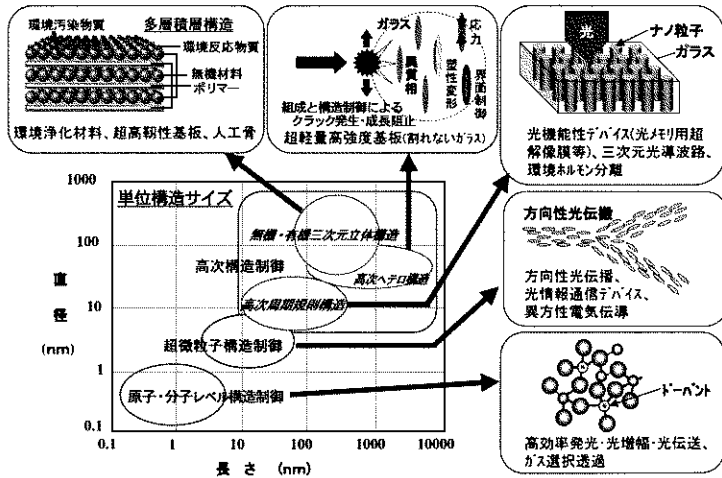


図1 ナノガラス構造制御の単位構造サイズと目標構造例

nm, 長さが十 nm から数百 nm の範囲にある単位構造からなる異質相がガラス中に周期的かつ規則的に配置, 配列したものを言う。この異質相としては結晶化や分相等が挙げられる。この高次周期規則構造により今までにない新しい光機能等の発現の可能性があり, 光機能性デバイス, 三次元光導波路, 環境ホルモン分離材料等への展開が期待される。この構造目標を達成するためには, 組成による制御の他にレーザー, 熱, 磁場, 電場等の外力により構造を制御する方法が導入される。

高次ヘテロ構造は高次周期規則構造より大きな単位構造サイズを持ち, ガラス中に直径が数十 nm から百 nm, 長さが百 nm から数千 nm の範囲にあるヘテロ状異質相を方向性を持たせ, 配置, 配列したものである。たとえば, この方向性異質相の生成による塑性変形, 界面状態, 応力等の制御によってクラックの発生やその成長を阻止できる可能性がある。これにより大変割れにくいガラス, すなわち薄型高強度ガラス基板を開発することが可能である。また, 高強度化による薄型化が可能ことから, 同時に軽量化も図ることができる。このようなガラス基板は太陽電池基板, ディスプレイ用パネル基板, 車両用窓ガラス, ストレージ用ディスク

基板等への展開が期待される。

無機・有機三次元立体構造では, 高次ヘテロ構造より更に大きな直径を有する単位構造サイズを持ち, その直径と長さがほぼ同サイズの範囲にある。たとえば, 図1に示すような無機材料とポリマー (有機材料) の多層積層構造からなり, 無機材料粒子に環境反応性を付加することによって, 環境汚染物質を吸着することが可能となり, 環境浄化材料として期待される。また, このような多層積層構造を達成することによって超軽量高靱性材料, 生体材料等を開発できる可能性がある。超軽量高靱性材料はディスプレイ用超軽量パネル基板, 生体材料は高性能人工骨への展開が期待される。

次に高次周期規則構造に属すると考えられる, ナノ粒子を分散したガラス薄膜についてより詳しく報告する。このガラス薄膜は先にも述べたが, レーザー照射の ON/OFF により可逆的に大きな屈折率変化が発現されることから, 光機能性デバイスの一つである大容量光メモリの超解像膜としての展開が期待されている。

2-2 ナノ粒子分散型ガラス薄膜の構造と新光機能発現

図2に国家プロジェクト「ナノガラス」で取り組む一つであるナノ粒子分散型ガラス薄膜の

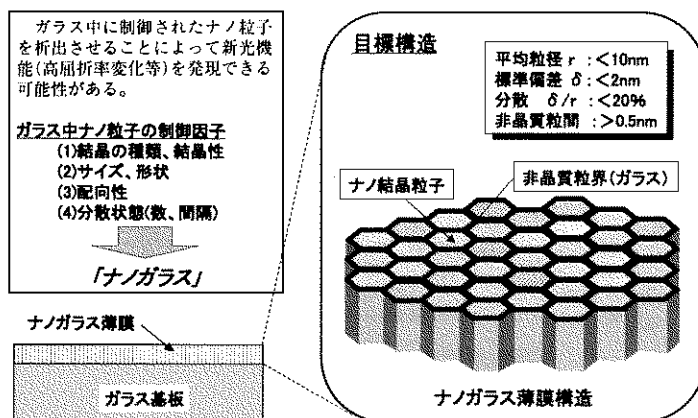
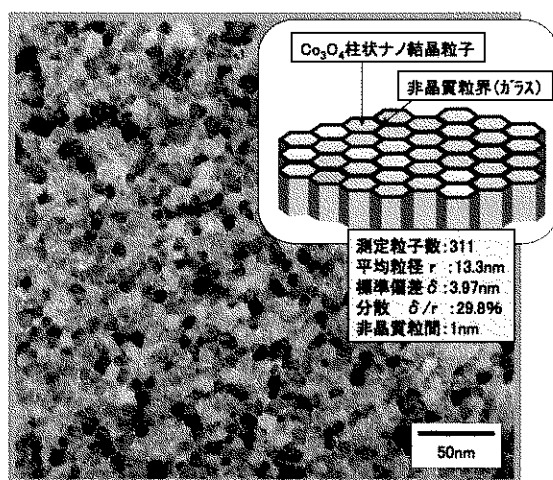


図2 ナノ粒子分散型ガラス薄膜の目標構造

図3 Co_3O_4 -ガラス系薄膜のナノ構造 (平面 TEM 写真)

目標構造を示す。このような目標構造を達成するには、ガラス薄膜中ナノ粒子の結晶の種類・結晶性、サイズ・形状、配向性、分散状態(数、間隔)を高度に制御する必要がある。このような目標構造を達成できれば、今までにない新規な光機能等の発現が期待できる。まだナノガラスの領域には達してはいないが、それを目指しているナノ粒子分散型ガラス薄膜を以下に紹介する。

図3に Co_3O_4 -ガラス系薄膜のナノ構造を示す。このナノ粒子分散型ガラス薄膜は、粒径

(直径)が大変整った Co_3O_4 柱状ナノ結晶粒子が1nmの非晶質粒界(ガラス)を介して密に充填、配向した構造を有している。このナノ構造は組成や成膜条件等により制御される。また、柱状ナノ結晶粒子の長さは、膜厚により制御可能である。図4に図3で示した Co_3O_4 -ガラス系薄膜のレーザー照射による屈折率変化と応答速度を示す。ここでは膜厚は60nmとし、レーザーには波長650nmの赤色半導体レーザーを用いた。レーザー照射のON/OFFにより応答速度が十nsecオーダーで、屈折率が可逆

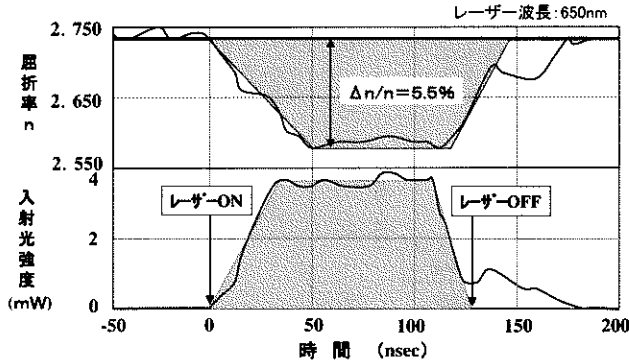


図4 Co_3O_4 -ガラス系薄膜のレーザー照射による屈折率変化と応答速度

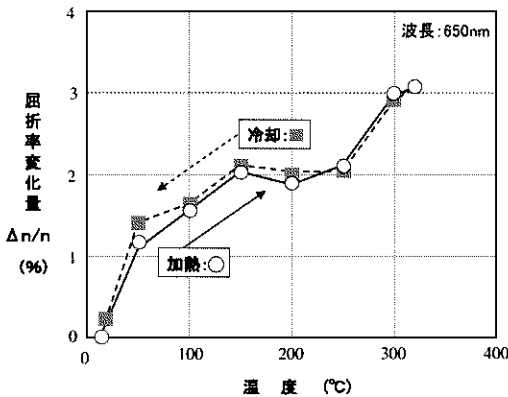


図5 Co_3O_4 -ガラス系薄膜の加熱エリプソメーターによる屈折率の温度変化

的に5.5%と大変大きな変化を示した。ここでは詳しくは述べないが、この屈折率変化量や応答速度はガラス薄膜中の柱状ナノ結晶粒子の直径や長さ、分散状態、非晶質粒間、密度等、ナノ構造に強く依存することが分かっている。

図5に図3と4で示した Co_3O_4 -ガラス系薄膜の加熱エリプソメーターによる波長650 nmでの屈折率の温度変化を示す。屈折率変化量は温度上昇とともに著しく増加し、温度下降とともに著しく減少した。また、温度の上昇下降による屈折率変化はほぼ同一であった。このようにレーザー照射と同様に熱によっても可逆的に屈折率が大きく変化することが分かったが、応

答速度が十nsecオーダーと速いことから熱だけが原因とは考えにくい。通常知られている熱的高屈折率変化材料では、屈折率が可逆的に変化する応答速度がmsecオーダーであり、しかもその屈折率が大きく変化したとしてもせいぜい1%程度である。これに比べると、ナノ粒子を分散させた Co_3O_4 -ガラス系薄膜はかなり速い応答速度で屈折率が著しく変化する新材料である。現在、この現象に関しては発現メカニズムを究明中である。このメカニズム究明とより高度なナノガラス構造制御によって更なる特性向上が期待される。

2-3 ナノ粒子分散型ガラス薄膜の応用展開 「大容量光メモリ用超解像膜」

レーザー照射のON/OFFにより可逆的に屈折率が大きく変化するナノ粒子分散型ガラス薄膜は、その応用展開の一つとして大容量光メモリ用超解像膜が挙げられる。光スイッチ、光センサー等、その他の展開もいろいろと考えられるが、ここでは光メモリに絞って報告する。

図3で示した赤色レーザーに反応するナノ粒子分散型 Co_3O_4 -ガラス系薄膜を現行のDVDに形成してその超解像効果を実証した。図6に検討したDVD膜構成と、記録ビット長とC/N比の関係を示す。 Co_3O_4 -ガラス系薄膜はポリカーボネート基板と保護膜/記録膜の間に形成した。 Co_3O_4 -ガラス系薄膜を形成した

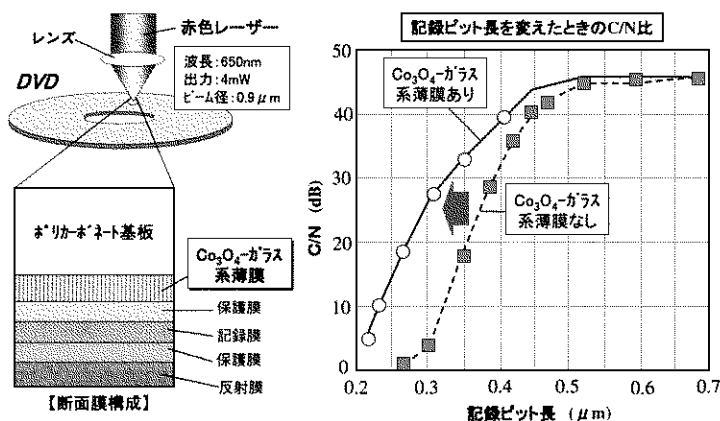
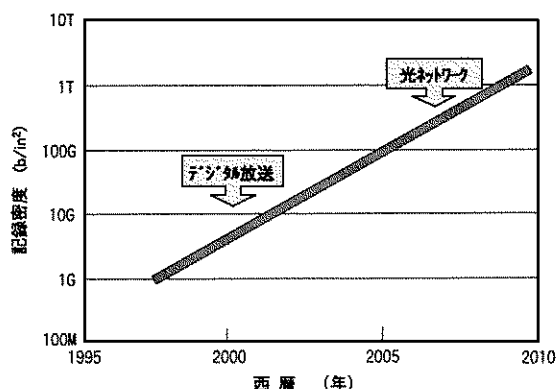
図6 Co_3O_4 -ガラス系薄膜の光メモリ (DVD) への搭載検討

図7 光メモリの高密度記録化への推移

場合には、形成しない場合に比較して記録ビット長が小さい領域でのC/N比が高く、より細かい領域での読み書き、すなわち高密度記録化が可能であることが分かった。この結果よりナノ粒子を分散した Co_3O_4 -ガラス系薄膜は超解像効果を発現できることが確認された。

図7に光メモリの高密度記録化への推移を示す。デジタル放送の導入、光ネットワークの完備等により光メモリには著しい高密度記録化が要求されるようになる。2007～2009年ごろには、高速大容量光ネットワークに対応した1 Tb/in²級の超大容量光メモリの出現が期待されている。図8に現状におけるDVD大容量化技術を示す。製品化されているDVDでは、赤

色レーザーを使用し、外径120mmの円盤に記録膜片面一層4.7GBを達成している。両面ではその倍の9.4GBとなる。次に製品化が計画されているDVDでは、レーザーの短波長化、すなわち青色レーザーの適用とレンズの高NA化によりレーザービーム径を縮小し、記録膜片面一層20GB、両面では40GBを達成しようとしている。更なる大容量化には記録膜を2層にする等の計画がある。

図9には、更に将来の1 Tb/in²級の超大容量光メモリの膜構成例と超解像膜の開発目標を示す。1 Tb/in²級の超大容量光メモリでは、レーザービーム径の縮小に有効な近接場光とそのビーム径を更に絞る超解像膜等の採用が考え

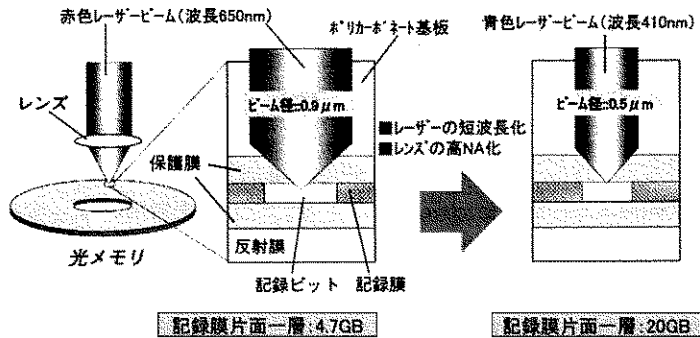


図8 現状におけるDVD大容量化技術レベル

超高密度記録対応超解像膜：可逆的超高屈折率変化材料

可逆的超高屈折率変化により解像度を飛躍的に向上 → 超大容量化(目標:1Tb/in²級)

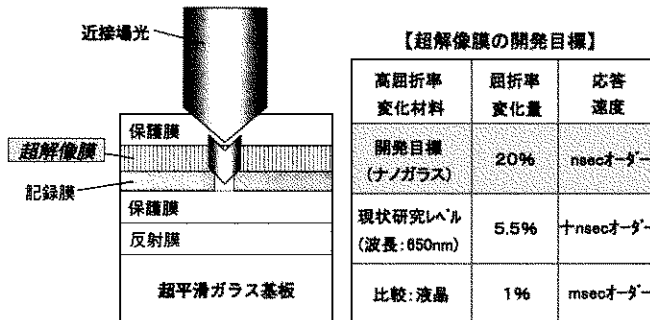


図9 超大容量光メモリの膜構成例と超解像膜の開発目標

られており、それらの開発が大変重要となっている。また、近接場光の採用に当たっては、ビーム径の広がりを極力抑えるために、近接場光ヘッドと記録膜との距離を小さくする必要がある。そのため、ディスク構造はDVDのように基板の内側に膜が構成されるのではなく、磁気ディスクのように基板の表面に膜が形成される構造が有利と考えられている。基板としては近接場光ヘッドの低浮上化を図るため、磁気ディスクと同様に超平滑なガラス基板が必要となる。しかし、一方では光学的なトラックの形成も必要である。DVDでは、基板の内側に凹凸を形成し、これをトラックとしている。このため、1Tb/in²級の超大容量光メモリでは、凹凸トラックが不要な磁気との融合等も考えられ

ている。

1Tb/in²級の超大容量光メモリの超解像膜としては、図9に示すように屈折率変化量が20%、応答速度が数nsecオーダーを目標とした。先に述べたナノ粒子分散型Co₃O₄-ガラス系薄膜（現状研究レベル）でも、可逆的高屈折率材料として従来から知られている液晶材料に比べると超解像特性は優れているが、目標値はそれを更に上回っている。非常に高い機能目標ではあるが、国家プロジェクト「ナノガラス」で取り組むナノガラス構造制御技術の開発により実現可能な機能目標であると考えられる。この機能目標を達成するには、少なくとも図2で示した目標構造を達成する必要がある。

3. ナノガラス実現のための評価技術

ナノガラスを実現するには、ナノ構造及びその構造から発現する新機能を高度に評価、計測する技術・装置の開発が不可欠である。原子・分子レベルで構造を制御するには、ドーパント近傍での配位数、結合角等の局所構造の評価が必要である。超微粒子の構造制御には、nm領域での素子構造や元素分布像の観察が重要である。また、高次構造制御には、外部環境（光、熱、磁場等）による構造の動的変化の評価や、多層膜の密度・膜厚・界面幅・界面凹凸形状等の非破壊評価が必要である。さらに、2-2節で述べたナノ粒子を高度に分散させたガラス薄膜における高屈折率変化の発現機構の解明も重要である。以下に、評価技術の現状と開発課題を述べる。

3-1 nm領域の元素分布像/化学結合状態のリアルタイム評価技術

図10に従来の走査型透過電子顕微鏡の特徴と課題を示す。この電子顕微鏡は、去年、当社で開発した新製品であり、操作が簡便で、軽元素や遷移金属の元素分布像を1nmという高分解能で、しかもリアルタイムでの観察が可能となっている。しかし、nm領域での化学結合状態を高度に計測するには、スペクトル観察にお

けるエネルギー分解能が3eVと悪い点が問題となっている。このエネルギー分解能が1eV以下になれば、ドーパント近傍の局所構造の評価が可能となる。図11に従来の透過型電子顕微鏡と高分解能EELS装置での測定結果を示す。これらの併用によってSi-L端におけるエネルギーロススペクトルでのケミカルシフトから、Siに配位する元素の同定がnm領域で可能となっている。さらに、計算科学によるスペクトルの解析技術の開発により、詳細な配位構造が解明できる可能性がある。ただし、この場合には上記nm領域での元素分布像を同時に計測できていないという問題がある。ナノガラス実現のためには、スペクトル解析技術の開発とともに高エネルギー分解能でリアルタイムでナノ構造を分析可能な走査型の透過電子顕微鏡の開発が大変重要である。

3-2. nm オーダの積層薄膜/動的構造評価技術

図12に従来のX線反射率法の特徴と課題を示す。この手法は表面及び各界面で反射したX線を計算シミュレーションで詳細に解析することにより、膜構造を決定するものであり、積層薄膜の膜厚・密度・界面幅等を非破壊的に評価することができる。このX線反射率法を磁気ディスク装置のヘッドに適用した例を図13

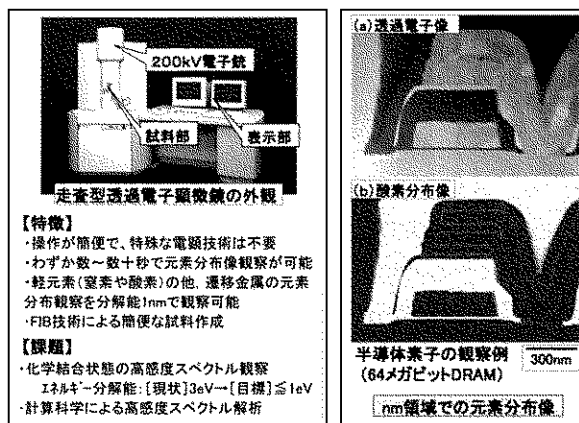


図10 従来の走査型透過電子顕微鏡の特徴と課題

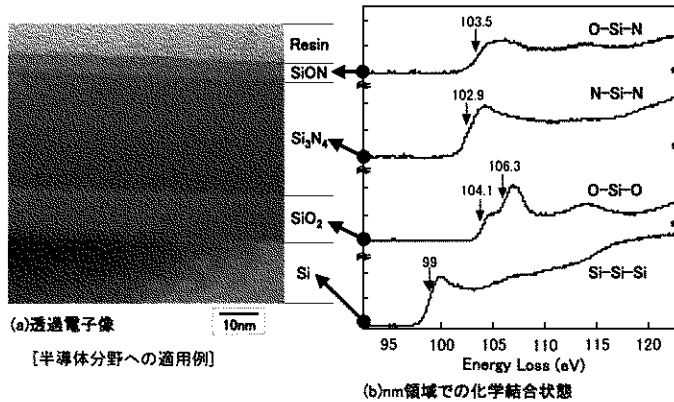


図 11 従来の透過型電子顕微鏡と高分解能 EELS 装置での測定結果

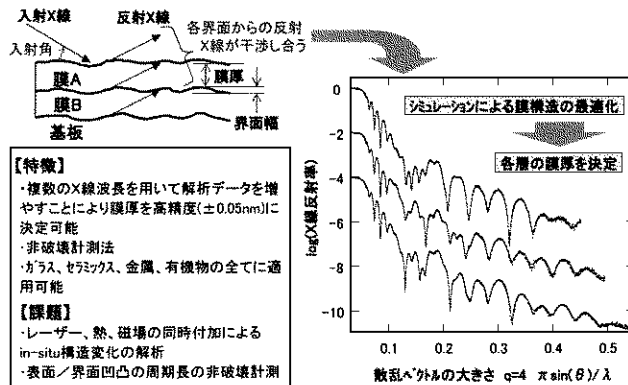


図 12 従来の X 線反射率法の特徴と課題

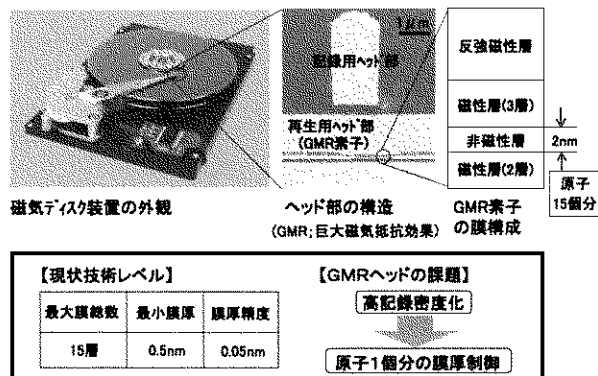


図 13 X 線反射率法の磁気ヘッド (GMR 素子) への適用例

に示す。高感度なヘッドは、数 nm 或いはサブ nm の磁性層及び非磁性層を 10 層程度、積層した構造からなり、これらの膜厚を高精度に評価する必要がある。当社では、特別な X 線波長を利用し、しかも複数の波長で測定した反射率を同時に解析する等の計測技術を開発することによって、通常の反射率法では達し得なかった最小膜厚 0.5 nm（原子 4 層分）、精度 ± 0.05 nm の解析が可能となっている。本解析手法は、ナノガラスの高次構造の制御に非常に有効な評価法になるものと期待している。しかし、表面/界面凹凸の高さや周期長の確立した非破壊計測技術がないことや、レーザ、熱、磁場等を同時に付加可能な in-situ 構造変化の適切な追跡評価装置がないという問題がある。ナノガラス実現のためには、このような計測技術と装置の開発も大変重要であるものと考えられる。

4. おわりに

光メモリ用超解像膜を例に、ナノ粒子を分散させた Co_3O_4 -ガラス系薄膜を報告したように、高度に構造制御されたガラス材料は新機能発現の可能性があり、大変興味深い。次世代の光通信、光メモリ、ディスプレイ等の製品分野では、もはや従来技術の延長だけでは対応が難しく、新しいデバイスやこれを構成する新材料の出現が必要となっている。将来の各種光デバイスの開発においては、新しい光機能発現の可能性のあるナノガラスへの期待が特に大きい。ナノガラス実現のためには、ランダム構造を有するガラスの構造を nm レベルで高度に制御する技術、及びそのナノ構造を正確に評価、計測する技術が必要であり、これらの技術開発には国家プロジェクト「ナノガラス」の役割は非常に重要であると考えられる。当社としては、ユーザーとしてもナノガラス実現に大きな期待を寄せている。