

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3341361号
(P3341361)

(45)発行日 平成14年11月5日(2002.11.5)

(24)登録日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00 N K
C 2 3 C 14/24 16/30		C 2 3 C 14/24 S 16/30

請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-163054	(73)特許権者	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(22)出願日	平成5年7月1日(1993.7.1)	(72)発明者	常友 啓司 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日 本板硝子株式会社内
(65)公開番号	特開平7-16451	(72)発明者	大塚 俊介 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日 本板硝子株式会社内
(43)公開日	平成7年1月20日(1995.1.20)	(72)発明者	小山 正 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日 本板硝子株式会社内
審査請求日	平成12年4月3日(2000.4.3)	(74)代理人	100069084 弁理士 大野 精市
		審査官	新居田 知生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超微粒子分散材料の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 超微粒子の原料となる材料を不活性ガス中で加熱蒸発し、不活性ガスとの衝突により該蒸気を急冷することにより超微粒子を形成し、該超微粒子を基板上に付着させる工程と、該基板上にマトリックスを形成させる工程を交互に行う超微粒子分散材料の製造方法において、該マトリックスを形成させる工程は、有機化合物またはシリコン水素化合物の気体が化学反応に関与する化学的気相堆積法による工程であることを特徴とする超微粒子分散材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高速光スイッチなどに利用される非線形光学効果の大きい超微粒子分散材料の製造方法に関し、さらに詳しくは、超微粒子を、気相

2

中で合成したマトリックス中に閉じ込めて分散させることにより製造する超微粒子分散材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体や金属の超微粒子は、バルクとは異なった性質をもつことが知られており、機能性材料としての応用が期待されている。たとえば、CdSなどの化合物半導体超微粒子は、大きな非線形光学効果をもつことも知られており、超高速の光スイッチや光論理素子などの非線形光学効果を用いた光制御素子への応用が期待されている。

10

【0003】このような超微粒子に特有な性質を有効に利用するためには、各々の超微粒子が凝集せず独立していなければならない。そのために超微粒子をなんらかのマトリックス中に分散固定することが必要不可欠であ

る。

【0004】特に、非線形光学効果を利用する光制御素子へ応用するためには、超微粒子が大きな非線形光学効果を示す光波長域において、マトリックスの光透過性が高いことが必要である。したがって、マトリックスとしては、絶縁体であるガラスや炭化硅素、窒化硅素といった大きな光学ギャップをもつ半導体が適している。

【0005】最も一般的に使用されているマトリックスはガラスである。硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)またはその混晶の超微粒子をガラスマトリックス中に分散させた超微粒子分散材料は、光の特定の波長範囲を遮光する機能をもつシャープカットフィルターとして溶融急冷法により製造され、既に実用化されている。

【0006】溶融急冷法による半導体超微粒子分散ガラスの一般的な製法は、超微粒子原料をガラス原料とともに溶融した後急冷することにより、超微粒子の原料となる元素が均一に分散したガラスを作り、その後このガラスを適当な温度で再熱処理することによって超微粒子をガラス中に析出させる方法である。この方法により、直径数nmの半導体超微粒子を含有する超微粒子分散ガラスが作製できる。

【0007】溶融急冷法以外の超微粒子分散材料の作製方法としては、超微粒子とマトリックスを交互に基板上に堆積させる、いわゆる交互堆積法がある(たとえば、S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo, H. Nagata and S. Tanaka, Applied Physics Letters, 61, (1992) pp. 2953-2954)。

【0008】交互堆積法では、超微粒子を基板上に堆積させる工程と、マトリックスを基板上に堆積させることによって超微粒子を覆う工程とを交互に繰り返すことにより、超微粒子がマトリックス中に分散固定された材料を作製する。

【0009】交互堆積法による超微粒子分散材料における超微粒子層では、超微粒子同士が接触しないことが必要なので、超微粒子層の厚さは作製した超微粒子の直径とほぼ等しくなる。一方、マトリックス層の厚さは、基板表面に垂直な方向で微粒子が接触しないという条件さえ満たしていれば、任意の厚さに設計することができる。したがって、超微粒子分散材料の光学吸収係数をマトリックス層の厚さを変えるという簡便な方法により制御することができる。さらに、溶融急冷法に比べて、作製できる超微粒子の種類が多く、比較的低温での作製が可能である。

【0010】交互堆積法における超微粒子の作製法としては、ガス中蒸発法やスパッタ法などの製造方法が用いられている。

【0011】たとえば、ガス中蒸発法では、不活性ガス中で抵抗加熱法、誘導加熱法またはレーザー加熱蒸発法

により超微粒子原料を蒸発させ、その蒸発物を不活性ガスと衝突させ急冷することにより超微粒子を製造する。超微粒子の原料としては、アルミニウム(Al)やマグネシウム(Mg)、金(Au)、銀(Ag)等の金属をはじめ、硅素(Si)、テルル化カドミウム(CdTe)、硫化カドミウム(CdS)、砒化ガリウム(GaAs)等の半導体化合物が使用される。一方、交互堆積法におけるマトリックスの作製法としては、SiO₂ターゲットを用いたスパッタ法や、SiOターゲットを酸素雰囲気中でレーザーにより加熱蒸発させる方法が従来用いられてきた(たとえば、レーザ加熱蒸発法については本出願人による特開平5-96154)。

【0012】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、SiO₂ターゲットを用いたスパッタ法や、SiOターゲットを酸素雰囲気中でレーザー加熱蒸発させる方法は、それぞれ以下の問題点をもっている。

【0013】SiO₂ターゲットを用いたスパッタ法では、マトリックス作製時に基板が加熱されるので、基板上に既に付着した超微粒子は、加えられた熱により凝集成長してしまう。したがって、最終的に作製された超微粒子分散材料では、基板に近い部分と表面に近い部分で超微粒子の粒径にある程度の差が生じてしまう。粒径分布のバラツキが大きいと、超微粒子単位濃度あたりの非線形光学効果が減少するため、光制御素子等の用途には望ましくない。

【0014】SiOターゲットを酸素雰囲気中でレーザー加熱蒸発させる方法は、作製したマトリックスの内部応力が大きく、数μm以上の厚膜を作製すると膜はがれが発生しやすいという問題点をもっている。そのため、マトリックス層の厚さをなるべく薄くする、または交互堆積を行う回数を少なくするの必要があり、交互堆積法の特徴を十分に生かしたマトリックス作製方法であるとは言いがたい。

【0015】また、レーザ加熱蒸発法で作製したマトリックスガラスは交互堆積を繰り返すうちに表面に凹凸が発生し、この凹凸は交互堆積を繰り返すうちに次第に大きくなってゆく。この凹凸は、作製した超微粒子分散材料を光制御素子として使用する際の光散乱の原因となり、非線形光学効果を見かけ上減少させてしまう。

【0016】本発明は、上記従来のマトリックス形成法がもつ問題点を解決し、光学吸収係数の調整等に優れた交互堆積法を用いながらも、超微粒子の粒径分布のバラツキがマトリックスを作製する工程の影響を受けて大きくならず、数μm以上の厚膜を作製しても膜はがれがなく、しかも光散乱が少ない超微粒子分散材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【問題点を解決するための手段】本発明の上記目的は次の構成により達成される。

【0018】すなわち、超微粒子の原料となる材料を不活性ガス中で加熱蒸発し、不活性ガスとの衝突により該蒸気を急冷することにより超微粒子を形成し、該超微粒子を基板上に付着させる工程と、該基板上にマトリックスを形成させる工程を交互に行う超微粒子分散材料の製造方法において、該マトリックスを形成させる工程は、有機化合物またはシリコン水素化物の気体が化学反応に関与する化学的気相堆積法による工程であることを特徴とする超微粒子分散材料の製造方法である。

【0019】

【作用】本発明の製造方法によれば、交互堆積法による超微粒子分散材料作製中に、マトリックスを形成する方法としてスパッタ法を用いたときのように、基板が加熱されることがないため、超微粒子が凝集成長して粒径分布のばらつきを大きくすることはない。

【0020】また、マトリックスを形成する方法としてSiOターゲットを酸素雰囲気中でレーザー加熱蒸発させる方法を用いたときのように、マトリックスの内部応力が大きくなることはなく、マトリックス層の厚さを十分厚くすることが可能である。マトリックス層を厚くすることができるため、表面がなめらかで凹凸が小さく光散乱の少ない超微粒子分散材料を製造することができる。

【0021】さらに、交互堆積法を用いることにより、マトリックスの厚さをさまざまな値に設定できるので、材料の設計が非常に容易である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0023】図1に超微粒子分散材料を作製するために用いた製造装置を示す。本装置は、真空容器1中に、レーザー加熱蒸発用のターゲット2、プラズマ発生用平行平板電極3、基板5を保持する基板ホルダー4を具備した構成となっている。さらに、真空容器1は、原料ガス導入管6、Arガス導入管7およびレーザー光導入用の石英製窓8を具備している。排気は真空容器1の下部からポンプ13、ゲートバルブ14を通して行う。平行平板電極3の陰極側には整合回路9を通して高周波電圧を印加する構成となっている。基板ホルダー4には基板ホルダー回転機構16がついており、基板ホルダー4を真空容器1の外部から回転させることができるようになっている。

【0024】まず、図1の装置構成を用いて超微粒子を基板上に堆積させる工程について説明する。

【0025】本実施例では、超微粒子原料としてCdTeを用い、レーザー加熱蒸発用のターゲットとして、直径5cm厚さ0.5cmのディスク状の多結晶CdTeを使用した。レーザー光源として、Nd:YAGパルスレーザーの第2高調波を使用した。このときのレーザー光波長は532nm、パルス幅は10nsであり、

ターゲット表面でのレーザー光強度は 25 J/cm^2 であった。ターゲット2はターゲット回転機構15によって、毎分24回転の速度で回転させた。

【0026】この状態で真空容器1に、Arガス導入管7を通してArガス18を導入し真空容器1内の圧力を0.5 Torrに調節しながら、レーザー光導入窓8を通して、上記レーザー光17を導入し、ターゲット2表面に照射した。この操作により基板ホルダー4上にCdTe超微粒子が付着した。実際に、基板ホルダー4上に電子顕微鏡観察用のメッシュを置き、この上に超微粒子を付着させて、電子顕微鏡により微粒子を観察すると、直径が3~4nm程度の球形のCdTe微粒子が作製できていることが確認できた。

【0027】本実施例では、超微粒子の作製にガス中レーザー加熱蒸発法を用いており、この場合の基板ホルダー上に付着する超微粒子の密度や大きさは、超微粒子を作製する際に導入する不活性ガスの圧力や、照射するレーザー光強度および照射するパルス数（以下ではショット数と呼ぶ）あるいはターゲットから基板ホルダーの距離等に依存する。

【0028】交互堆積法においては、超微粒子層内で超微粒子同士の接触が起きないことが重要であるので、上記の超微粒子作製条件を最適化する必要がある。本実施例では、Ar圧力0.5 Torr、レーザー光強度 25 J/cm^2 、ショット数30、ターゲットから基板ホルダーまでの距離2cmのとき、超微粒子同士の接触が起きていないことを、電子顕微鏡観察により確かめた。

【0029】上記の超微粒子作製条件は、CdTe超微粒子についてのものであるが、この条件は当然ながら作製する超微粒子の種類によって異なってくる。ガス中レーザー加熱蒸発法では、CdTe以外にもCdSe、Si、GaAs、ZnSなどの半導体をはじめ、Au、Agなどの金属においても、その超微粒子製造が可能であり、これらの材料を用いた超微粒子も作製できる。

【0030】本実施例では、レーザー加熱により超微粒子原料の蒸発を行ったが、超微粒子の製造にはこの他にも誘導加熱や抵抗加熱あるいはアーク放電加熱等のさまざまな原料加熱法があり、本発明の超微粒子分散材料の作製法における超微粒子を製造する工程には、これらの原料加熱法を用いることができる。

【0031】原料加熱法に用いられる装置構成の例を図2に示す。この装置構成では、基板ホルダーは、装置下部にある超微粒子原料蒸発源11に基板5の表面を向ける位置4Aまたは平行平板電極3に基板5の表面を向ける位置4Bのいずれかを選択できるように可動式となっている。

【0032】次に、図1の装置構成を用いて化学的気相堆積法によりマトリックスを作製する工程について説明する。

【0033】本実施例では、反応ガスとしてテトラメト

キシラン (T M O S) 19 と酸素 20 の混合ガスを使用した。それぞれのガスは、原料ガス導入管 6 から真空容器 1 内に導入される。T M O S は常温、大気圧下では液体であるが、これを密閉した容器に入れ減圧することで気化させることができる。この T M O S ガス 19 と酸素ガス 20 は導入管 6 の直前で混合され真空容器 1 内に導かれる。

【0034】圧力の調整は、本実施例では導入ガス流量により調整したが、場合によっては、真空容器 1 と排気ポンプの間にコンダクタンス可変バルブを挿入し、これを調整して圧力を変化させることも可能である。

【0035】反応ガスを導入し、真空容器圧力を 0.05 Torr に調整した状態で、平行平板電極 3 の陰極側に高周波電圧を印加すると、電極間にプラズマが発生し、このプラズマにより T M O S ガスと酸素ガスが反応して S i O₂ ガラス膜が基板 5 上等に堆積する。

【0036】このときのガラス膜厚は、印加する電力や導入した反応ガスのガス圧、T M O S ガスと酸素ガスの混合比、電極間距離、電極と基板ホルダーの距離などに依存する。

【0037】本実施例では、さまざまな作製条件下でガラス膜を作製し、その堆積速度や内部応力を評価した上で、ある程度堆積速度が大きく、しかも内部応力が小さくなるように作製条件を設定した。本実施例で採用したマトリックス作製条件は、T M O S 流量 200 s c c m、酸素流量 10 s c c m、真空容器圧力 0.05 Torr、印加電力 50 W、電極間距離 2 cm、電極の端と基板ホルダーの距離 2 cm である。このときの基板ホルダー上でのガラス膜堆積速度は、0.5 nm / 秒であった。また、使用した高周波電源の周波数は 13.56 M H z である。

【0038】本実施例では、化学的気相合成法の原料ガスとして、T M O S と酸素の混合ガスを用いた場合についてのみ述べたが、これに限ることなく、他のシリコンアルコキシド、シランやジシランなどの種々のシリコン水素化物、またはシラノールを含む化合物等も用いることができる。ただし、高濃度のシランやジシランなどは、酸素との混合で直ちに反応して S i O₂ を形成することがある。したがって、この場合には、それぞれのガスの希釈度や希釈後の混合の割合などを検討する必要がある。

【0039】また、本実施例では、高周波電圧印加によって T M O S が分解し S i O₂ を生成する反応を用いてガラスを作製したが、これに限ることなく、熱や光によって同様の作用をもたらしてもよい。たとえば、光により反応室の T M O S と酸素の混合気体を励起して S i O₂ を成長させる場合は、その光源として、キセノンランプをはじめ、大きな光パワー密度が得られるエキシマレーザを併用することも可能である。

【0040】さらに、マトリックスの材料としても S i

O₂ に限らず、炭化硅素 (S i C)、窒化硅素 (S i₃N₄) などの半導体や、酸化チタン (T i O₂)、酸化ジルコニウム (Z r O₂)、酸化アルミニウム (A l₂O₃) などの酸化物をはじめ、化学的気相堆積法で作製できる種々の材料について、本発明の超微粒子分散材料の作製方法を適用することができる。この場合のマトリックス原料としては、水素化硅素ガスとアンモニアや炭化水素の混合ガスや、金属アルコキシドと酸素の混合ガスなどを使用することができる。

10 【0041】以上の2つの工程、すなわち、超微粒子を基板上に堆積させる工程と、化学的気相堆積法によりマトリックスを作製する工程を交互に繰り返すことにより、超微粒子分散材料を作製することができる。

【0042】以下では、図1の装置を用いたレーザ加熱蒸発を利用する C d T e 超微粒子分散ガラスの具体的な作製手順について説明する。

20 【0043】基板5として溶融石英板を用い、基板ホルダー4に固定した。C d T e 超微粒子を基板上に付着させる際には、基板5の表面が C d T e ターゲット2の方向に向くように、真空容器1の外部から基板ホルダー4を回転させた。この状態で、真空容器内に A r ガスを導入し、ターゲット2にレーザー光17を照射することで、C d T e 超微粒子を作製し、これを基板5に付着させた。このときのガス圧等の作製条件は、既述の超微粒子作製の工程で説明したとおりである。

【0044】ここで、導入していたガスを停止し、残留ガスがある程度減少するように真空引きを行った。本実施例では、真空容器1内の圧力が、 5×10^{-6} Torr 以下になるまでこの真空引きを行った。

30 【0045】次に、基板の表面が平行平板電極3の方向に向くように基板ホルダー4を基板ホルダー回転機構16によって回転させた。この状態で、原料ガス導入管6から T M O S ガス19 と酸素ガス20 の混合ガスを導入し、上記のマトリックス作製条件下で電極3間に高周波電圧を印加し、基板ホルダー4上にガラス膜を成膜した。放電時間は1分間とした。この結果、基板上に先に付着していた C d T e 超微粒子は、およそ 30 nm のガラスマトリックス層で覆われた。ここで導入していた原料ガスを停止し、超微粒子作製終了時と同様に、真空容器1内の圧力が、 5×10^{-6} Torr 以下になるまで真空引きを行った。

【0046】以上の、超微粒子を基板上に堆積させる工程と、化学的気相堆積法によりマトリックスを作製する工程を交互に繰り返すことにより、図3に示す構造をもつ超微粒子分散材料を作製した。

50 【0047】本実施例では、2つの工程の繰り返し回数は40回とし、C d T e 超微粒子の大きさが約 3 ~ 4 nm、ガラスマトリックス層の厚さが約 30 nm、材料全体の厚さが約 1.3 μm となるように材料を設計したが、これとは異なる構造の超微粒子分散材料も作製でき

る。たとえば、繰り返し回数を1回あるいは2回とし、ガラスマトリックス層を数 μm にすれば、非常に吸収係数の小さい材料が作製できる。逆に、ガラスマトリックス層を薄くして、繰り返し回数を増やせば、非常に吸収係数の大きい材料を作製できる。このように、材料の吸収係数を容易に制御できることが、交互堆積法の特徴である。

【0048】本実施例により作製したCdTe超微粒子分散材料の断面構造および平面構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、作製した材料が確かに図3の構造をとっており、しかも、CdTe超微粒子の大きさやマトリックス層の厚さが設計の数値になっていることが確かめられた。

【0049】作製した材料の光学吸収スペクトルを図4に示す。CdTeバルクの光学吸収端は820nm付近にあるが、作製した材料では、吸収端が高エネルギー側（短波長側）にシフトしており、しかも吸収端の高エネルギー側に吸収の肩が観測される。このような吸収端の変化は、超微粒子が凝集することなく、独立にマトリックス中に分散していなければ観測されない現象である。したがって、本実施例で作製したCdTe超微粒子分散材料においては、CdTe超微粒子が十分分散した状態で、マトリックス中に保持されていることがわかる。また、吸収端付近に観測される肩は、超微粒子の粒度分布が小さい場合にのみ観測されるものであり、このことから、本発明により作製した超微粒子分散材料では、超微粒子の凝集成長などが生じていないことがわかる。

【0050】作製した材料の表面構造を走査型電子顕微鏡で観察すると、その表面構造が非常になめらかで、50nm以上の高低差を持つ凹凸は全く観測されなかった。普通、光波長と同程度かあるいはそれより大きい凹凸が、材料の光散乱に影響する。したがって、本発明により作製した超微粒子分散材料では、たとえば、SiOターゲットを酸素雰囲気中でレーザー加熱蒸発させる方法で作製した材料に比べて、格段に光散乱が減少していることがわかった。

【0051】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、交互堆積法による超微粒子分散材料作製中に、超微粒子が凝集成長*

* するような影響を受けることがないため、粒径分布のバラツキの小さい超微粒子分散材料を作製することができる。

【0052】また、マトリックスの内部応力が小さいため、マトリックス層の厚さを十分厚くできることから、マトリックス層の選択範囲を広くとることができる。したがって、超微粒子分散ガラスの光学吸収係数の調整範囲も広くなり、さらには、層の厚さを厚く取り得る効果から、表面の凹凸を減少させることも可能である。

10 【0053】以上より、超微粒子単位濃度あたりの非線形光学効果が高く、非線形光学効果が光の散乱により見かけ上減少することもなく、超微粒子の濃度も容易に調整可能である超微粒子分散材料の製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例である超微粒子分散ガラスを製造するための装置の模式図である。

【図2】本発明の実施例である超微粒子分散ガラスを製造するための別装置の模式図である。

20 【図3】本発明の実施例で作製したCdTe超微粒子分散ガラスの模式図である。

【図4】本発明の実施例で作製したCdTe超微粒子分散ガラスの光学吸収スペクトルである。

【符号の説明】

1：真空容器、2：ターゲット、3：平行平板電極、

4：基板ホルダー

5：基板、6：原料ガス導入管、7：Arガス導入管、

8：石英製窓

30 9：整合回路、10：高周波電源、11：微粒子原料蒸発源

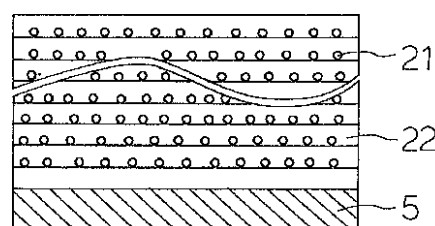
12：マスフローコントローラ、13：ポンプ、14：ゲートバルブ

15：ターゲット回転機構、16：基板ホルダー回転機構、17：レーザー光

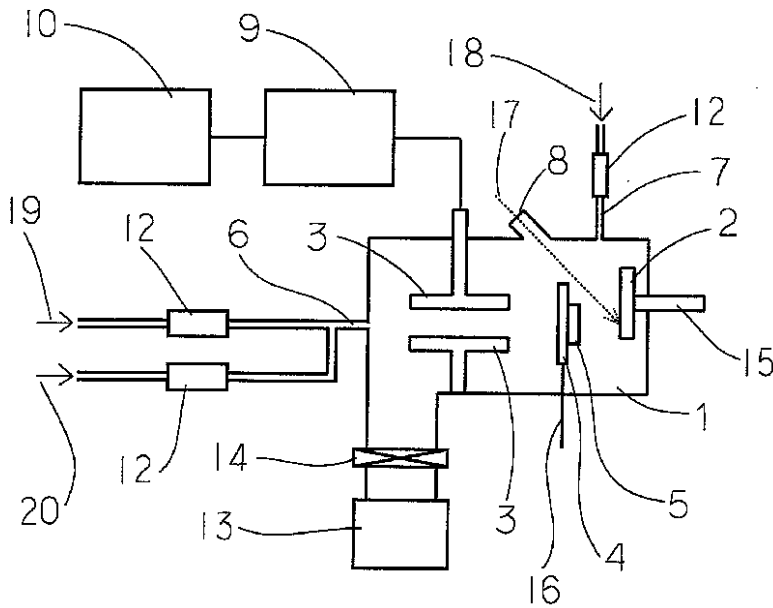
18：アルゴンガス、19：TMOSガス、20：酸素ガス

21：CdTe超微粒子、22：SiO₂ ガラスマトリックス

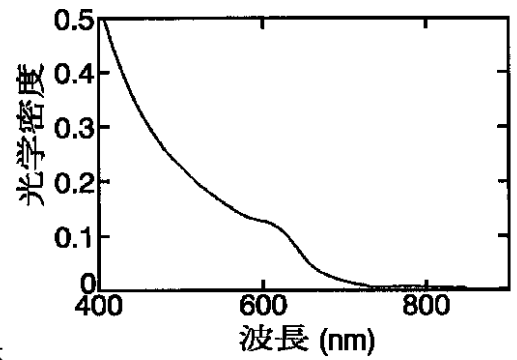
【図3】



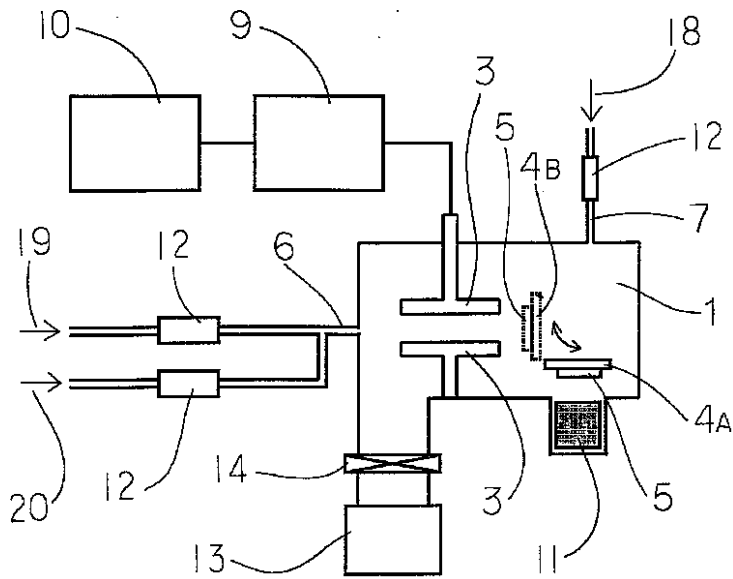
【図1】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 修平
 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日
 本板硝子株式会社内

(56)参考文献 特開 平3 - 294829 (JP, A)
 特開 平5 - 96154 (JP, A)
 特開 平6 - 222411 (JP, A)
 特開 平5 - 254883 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 B01J 19/00 - 19/32