

令和 4 年度研究開発成果概要書

採 択 番 号 03701

研究開発課題名 B5G 超低消費電力高効率ネットワーク構成に向けた高機能材料の研究開発

(1) 研究開発の目的

本研究開発は、テラヘルツの開拓による B5G システムの広帯域化/大容量化と光ファイバ網の省電力化を目的とする。テラヘルツデバイス/光通信デバイス向けの新規相変化材料を探索し、低損失材料を見出す。その利用例として、集積型光スイッチに装荷し、低消費電力動作を実証する。探索した新規相変化材料は、そのテラヘルツ域の誘電特性と通信波長帯の光学特性を評価し、用途に応じた材料の使い分けを判断するためのデータとして解析し整理する。さらに、応用上重要な相変化材料の初期化工程やテラヘルツ光源・受光器デバイス向けに相変化材料の構造最適化ツールを開発する。

(2) 研究開発期間

令和 3 年度から令和 5 年度 (3 年間)

(3) 受託者

国立研究開発法人産業技術総合研究所<代表研究者>
学校法人慶應義塾
国立大学法人東北大学

(4) 研究開発予算 (契約額)

令和 3 年度から令和 4 年度までの総額 80 百万円 (令和 4 年度 51 百万円)
※百万円未満切り上げ

(5) 研究開発項目と担当

研究開発項目 1 テラヘルツ帯機能材料及び自己保持型光スイッチ用相変化材料の研究開発

1-a) テラヘルツ帯光物性と相変化機構解明 (学校法人慶應義塾)

1-b) テラヘルツ帯及び光スイッチ用新規二元系相変化材料開発 (国立大学法人東北大学)

1-c) テラヘルツ特性・光通信波長特性評価と新規三元系相変化材料開発 (国立研究開発法人産業技術総合研究所)

研究開発項目 2 相変化材料を用いた省電力高密度光マトリックススイッチの研究開発

2-a) 相変化材料を装荷したシリコンフォトニクス光スイッチ製造技術 (国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2-b) 相変化材料を用いたシリコンフォトニクス光スイッチの設計と評価 (学校法人慶應義塾)

(6) 特許出願、外部発表等

		累計 (件)	当該年度 (件)
特許出願	国内出願	1	1
	外国出願	0	0
外部発表等	研究論文	2	2
	その他研究発表	32	26
	標準化提案・採択	0	0
	プレスリリース・報道	0	0
	展示会	0	0
	受賞・表彰	0	0

(7) 具体的な実施内容と成果

研究開発項目1：テラヘルツ帯機能材料及び自己保持型光スイッチ用相変化材料の研究開発

1-a) テラヘルツ帯光物性と相変化機構解明

(i) 相変化スイッチング安定化のための材料・光励起法の探索と最適化

実施内容 ①サブナノ秒パルス照射による GeSbTe (以下 GST) 薄膜の熱的広域アモルファス化を実施した。厚さ 50 nm の薄膜を対象とし、波長 532 nm のサブナノ秒パルスレーザーを使用した。集光スポット中心部で GST が融点に達するようフルエンスを設定し、試料を2次元走査することにより面状アモルファス化を誘起した。薄膜の厚さ方向全体にわたってアモルファス化するため、両面からのレーザー照射と、深部まで到達する波長 1064 nm のサブナノ秒パルスレーザー照射を試みた。

②フェムト秒パルス照射による GST 薄膜の非熱的広域アモルファス化を実施した。厚さ 50 nm の薄膜を対象とし、波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを使用した。集光スポット中心部でアモルファス化閾値を越えるようフルエンスを設定し、ビーム走査によって面状アモルファス化を誘起した。パルスピッカーを用いてパルスを任意の時間間隔で間引くことにより、繰り返し周波数を調節した。

③MnTe に対しフェムト秒パルス照射による β 相から α 相への相変化を試みた。厚さ 30 nm の MnTe (アズデポ膜) 上に厚さ 5 nm の SiO₂ を成膜した薄膜を測定試料として用いた。波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを使用した。 β 相の一光子吸収はほぼゼロであるため、二光子吸収を相変化の起点としたマルチパルス照射による段階的な相変化、さらにシングルパルスによる非熱的相変化を試みた。

成果 ①アブレーションを回避する最大のフルエンスとして 54 mJ/cm²、再結晶を回避する走査速度として 20mm/s を見出し、2次元試料走査により均一なアモルファス化を実証した。ただし、深さ方向のアモルファス化が不十分であったため、両面からのレーザー照射によりアモルファス化を試み、膜厚全体のアモルファス化を実現した。また、波長 1064 nm のサブナノ秒パルスレーザー照射によってより深部までアモルファス化が進行することを確認した。

②前年度の結果 (厚さ 20 nm の GST のアモルファス化) をふまえ、フルエンスとパルスの繰り返し周波数の最適化を行い、それぞれ 34 mJ/cm²、100 Hz に設定することにより深さ方向全体にわたり、かつ2次元的に均一なアモルファス化を実現した。低フルエンス・高繰り返しパルス照射によって完全な再結晶化が可能であり、アブレーションが生じていないことを確認した。

③フルエンス 5.8~6.9 mJ/cm² のフェムト秒パルスを 1.6×10^5 回照射することにより、照射領域の中心部で α 相への相変化が確認された。続いてフルエンスを 25 mJ/cm² として、2~8 パルスを照射することにより同様に α 相への相変化が確認された。顕微ラマン測定を実施し、 α 相における E_{2g} モードフォノンに由来するピークと Te 結晶における A₁ モードと E_u モードに由来するピークが得られた。 α 相への相変化と同時に Te の偏析が生じていると考察した。

(ii) 相変化材料のテラヘルツ帯物性の解明とシステムティック材料設計

MnTe の異なる相の格子ダイナミクスに焦点を当てた研究を実施した。この結果は、ラマン散乱や赤外吸収など、異なる MnTe 相を実験的に特定するために用いられる主要な分光法に理論的に適用された。また、格子ダイナミクスは、温度の関数としての熱力学的自由エネルギーを決定する上で重要な役割を果たし、その結果、各相の相対的な安定性が決定される。最後に、 α 相から β' 相への遷移過程の原子論的モデルを提供するために、予備的な遷移状態計算を行った。

デバイス構造上、 α 相と β' 相を切り替える MnTe の領域は必然的に小さくなるため、MnTe の異なる相 (α 、 β 、 β' など) を区別できる分光法が重要である。特に相を区別するのに有効なのは、赤外吸収分光法とラマン分光法である。これらの結果を計算するためには、各相のフォノン (振動) スペクトルを計算し、理解することが必要である。MnTe のアクセス可能なすべての相について、フォノンスペクトルを計算し、それに対応するラマンおよび赤外スペクトルを計算した。これらの結果を2つの国際会議で発表した。

各相の熱力学的特性や相対的な安定性を理解するためには、各相の内部エネルギーの計算に加えて、歪みや温度の影響を説明する必要がある。これは、 β' -MnTe 相が α -MnTe マトリックスによって閉じ込められるという点で特に重要である。定圧環境で起こる相転移の場合、温度と歪みの関数として各相のエンタルピーを計算する必要がある。考慮すべきエントロピーは2つあり、ここでは無視できる

サイト乱れに起因するエントロピーと、格子（フォノン）寄与によるエントロピーである。異なる格子ひずみに対して、温度によるフォノンによる熱エネルギーへの寄与を考慮することで、転移過程のエネルギー論について調査した。

1-b) テラヘルツ帯及び光スイッチ用新規二元系相変化材料開発

実施内容 ①スパッタリング成膜装置を用いて、 $MnTe$ 、元素ドーピング型 $MnTe$ 、並びに、小さな k 値を持つと期待される新相変化材料薄膜（ $X-Te$ （ X ：遷移金属等））を作製する。基板には、ガラスや Si/SiO_2 基板を用い、膜厚さは $50\sim 200nm$ とする。

②作製した相変化材料薄膜について、分光光度計やエリプソメータを用いて、各相の吸収係数や反射率、屈折率などの各種光学物性を評価する。

③作製した相変化材料薄膜について、ホール効果測定や $I-V$ 、 $C-V$ 測定装置を用いて、各相の電気抵抗率やキャリア濃度、キャリア移動度などの各種電気物性を評価する。

④ XRD や透過電子顕微鏡を用いて、得られた膜の結晶構造や配向性、結晶組織の評価を行う。

⑤ ①～④の知見を他の開発項目と共有し、光スイッチ应用到最適な材料組成を決定する。

成果 ① $MnTe$ 薄膜の $NiAs$ 型（ α 相）あるいはウルツ鉱型構造（ β 相）を安定化する目的で、 Cr および Zn のドーピングを行った。期待通り、相安定性が変化する一方で、二元系薄膜に比して複雑な相変化挙動を示すことが明らかとなった。また、四種の新規二元系 XTe 薄膜について調査を行った結果、成膜ままにてアモルファス相を呈することが明らかとなった。

②作製した薄膜について、新規二元系薄膜はいずれもアモルファス相を呈する結果となった。その中でも、特に物性変化が大きい $Nb-Te$ 薄膜についてテラヘルツ領域での相変化に伴う透過率変化を調査したところ、アモルファスはほぼ透明、結晶化後は透過率が減少することが分かった。更に、 Cr ドープ型 $MnTe$ 薄膜では、相変化に伴う多段階に物性が変化することが分かった。テラヘルツ領域においても相変化に伴う光学物性変化が観察された。

③各薄膜の電気物性を評価した。電気抵抗変化や光学特性を評価した。 $Nb-Te$ 薄膜は結晶化に伴い抵抗が上昇する事が分かった。 Cr ドープ型 $MnTe$ 薄膜では、多段階に大きく電気物性が変化することを見出した。

④新規二元系薄膜は、成膜ままはいずれもアモルファス相であることを XRD 回折や透過電子顕微鏡により確認した。 $Nb-Te$ 薄膜では層状構造へと結晶化することを確認した。 Cr ドープ型 $MnTe$ 薄膜では多段階の電気物性変化を示したが、XRD 回折や透過電子顕微鏡より、結晶構造は変化していないにもかかわらず、物性が大きく変化していることを明らかにした。

①～④の結果より、新規二元系薄膜については変態温度の観点（耐熱性や相変化エネルギー）より、現時点では $Nb-Te$ 薄膜、ドープ型 $MnTe$ については $Cr-MnTe$ が有望である。

1-c) テラヘルツ特性・光通信波長特性評価と新規三元系相変化材料開発

(i) 低損失三元テルライド相変化材料の開発

三元テルライドとして、 $Si-Sb-Te$ 及び $Al-Sb-Te$ を検討した。 $Si-Sb-Te$ においては、 $SiTe$ と Sb_2Te_3 ターゲットの同時スパッタ法により、スパッタ出力比が成膜・結晶化挙動に及ぼす影響を調査した。条件を最適化することで、アモルファスと結晶相で大きな n の変化が得られる組成を見出したが、 $1500nm$ 波長帯における k が大きいことがわかった。 $Al-Sb-Te$ の検討に先立ち、 $Al-Te$ と $Al-Sb$ の二元合金に着手した。 $Al-Te$ は所望の Al_2Te_3 が形成せず、経時変化による変色が見られた。 $Al-Sb$ においては、 Sb の成膜出力を最適化することで k がほぼ 0 で、かつ n の変化が見られる組成を見出した。これまで可視～赤外域の光学特性を高精度で予測できるよう、第一原理計算を実施し、その精度向上に取り組んできた。同じアプローチをテラヘルツ波帯にまで拡大し、適切な計算方法を模索した。

(ii) テラヘルツ帯における誘電特性や変調・受光デバイスへの展開

テラヘルツ波時間領域分光（THz-TDS）法による相変化材料の評価を実施した。 $MnTe$ は通信波長帯において優れた相変化特性を示すが、テラヘルツ波帯では α 相、 β 相ともにおよそ透明で、相変化に伴う変化が極めて小さいという興味深い事実を明らかにした。 Cr などの遷移金属のドーパントを添加することで結晶相の吸収が増加することが確かめられた。結晶相ではドーピングによってフェルミ準位近傍

に準位が生じ、吸収が生じたことが考えられ、材料開発のための重要な知見が得られた。アンテナのギャップ部に相変化材料を配置し、パルス光照射によって非熱的相変化を起こし、テラヘルツ波を発生するデバイスを検討した。パルス光の最適なビーム径を求める手順を含め、特許出願した。慶應大学齋木研究室での実証実験に向けて、デバイスの試作と実験の準備を進めた。有限要素法のシミュレーションを実施し、アンテナ構造の最適設計に向けた取り組みに着手した。

(iii) 光通信波長帯における光学特性の評価

東北大学の MnTe 薄膜と、以下 2-a) のシングルターゲット薄膜について、分光エリプソメトリを行い、 α 相と β 相の両相に対し、光通信波長帯を含む波長範囲で光学特性を求め、両薄膜を比較することができた。東北大学の他の XTe、さらに 1-c)-(i) で形成した三元系材料についても分光エリプソメトリを行った。

研究開発項目 2 相変化材料を用いた省電力高密度光マトリックススイッチの研究開発

2-a) 相変化材料を装荷したシリコンフォトリクススイッチの研究開発

産総研でのオンサイト成膜が装荷に必要なとの判断に基づき、シングルターゲットによる MnTe 薄膜の作製を目指した。XRD による構造解析、EDX による組成分析、RBS による深さ方向の組成分析などを通し、シングルターゲットによる MnTe 成膜に成功した。1-c) — (iii) で求めた光学特性と一部の熱物性特性をシミュレーションに導入し、光スイッチ上の MnTe 膜に対し、加熱によってどのように結晶相が変化するか、またシリコン導波路内の光の伝搬について、知見を得た。これにより、実際のスイッチ作製における MnTe のサイズ（面積、厚さ）を決定することが可能となった。

前年度に慶應大学が設計したシリコンフォトリクスの試作を実施し、シリコン光回路への相変化材料の装荷を試みた。装荷プロセス中に、相変化材料が酸化され変質しやすいことが判明し、CVD による SiO₂ 膜による保護が必要と分かった。保護膜に電極開口部を形成するためのプロセスの追加検討を行った。

2-b) 相変化材料を用いたシリコンフォトリクス光スイッチの設計と評価

クロスポイント型光スイッチの検討を行った。クロスポイント型では、導波路の交差部に相変化材料の円形薄膜を装荷する。マッハツェンダー光回路に複数の交差部を設けて、二つのアームを伝搬する光において 180 度の位相差が得られるようにする。プッシュプル動作のためにマッハツェンダー光回路の二つのアームには、90 度の位相差を与えている。GST の場合は一つの交差、GSST の場合は二つの交差をマッハツェンダーのアームに設ければ光スイッチ動作することを明らかにした。

前年度に設計した光スイッチを構成するためのシリコン光回路の試作を研究開発項目 2-a) と共同で実施した。また、相変化材料を装荷するプロセスの後工程について、研究開発項目 2-a) と共同で検討し、後工程用フォトマスクを製造した。pin 構造による加熱部による相変化、TiN ヒータ加熱部による相変化、および、光照射による相変化を利用する様々な構成の相変化光スイッチを作製可能である。デバイス構成には、1 入力 1 出力の透過率変化測定用デバイス、非対称 MZI 構造による位相変化測定用デバイス、対称 MZI による 2 × 2 単位スイッチ、4 × 4 スイッチ単位スイッチ、3 平行導波路型スイッチ、クロスポイント型ゲートスイッチ、クロスポイント型非対称 MZI スイッチがある。また、光ファイバに接続することを想定したモジュール化用光回路も構成した。

(8) 今後の研究開発計画

(1) 研究開発項目 1 テラヘルツ帯機能材料及び自己保持型光スイッチ用相変化材料の研究開発

テラヘルツデバイス/光通信デバイス向けに新規相変化材料を探索し、低損失材料を見出す。そのテラヘルツ域の誘電特性と通信波長帯の光学特性を評価、用途に応じた材料の使い分けの指針を得る。応用上重要な相変化材料の大面積初期化工程とテラヘルツデバイス向けの電子構造最適化ツールを開発する。

(2) 研究開発項目 2 相変化材料を用いた省電力化高密度光マトリックススイッチの研究開発

探索の結果見出された新規相変化材料を、シリコンフォトリクスの光スイッチに装荷し、その

低消費電力動作を実証する。