

フォトニック結晶と機能材料の融合及び超小型光回路素子への応用技術の研究（継続 7）

Research on technology for integrating functional materials into photonic crystals and its application to ultra-small optical circuit devices

花泉 修 群馬大学・工学部・電気電子工学科

Osamu Hanaizumi Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University

研究期間 平成 13 年度～平成 15 年度

研究費総額 18,222,000 円（間接経費、消費税を含む）

概要

発光材料で構成された 3 次元フォトニック結晶はフォトニックバンドギャップ効果により自然放出光による損失のないレーザ実現の可能性を持っており、フォトニック結晶の提唱以来、応用デバイスとしての研究対象の一つにあげられている。自己クローニング法は高周波(rf)バイアススパッタリングに基づく自己整形を利用した 3 次元フォトニック結晶の作製方法であり、非常に簡便であるため最も工業化に適した方法の一つである。本報告は、小型・高性能な発光デバイスの創成を目指し、自己クローニング法と活性材料との融合技術と超小型光回路素子への応用技術の開発に関する研究結果をまとめたものである。具体的には、①CdS 系 2 次元フォトニック結晶の作製技術の開発、②ⅢV 族化合物半導体発光層を自己クローニング型フォトニック結晶中に取り入れる技術の開発、及び③自己クローニング法と整合性の良い Si や Ti のナノクリスタル薄膜発光体の作製技術の開発、の 3 項目より成る。

Abstract

CdS two-dimensional photonic crystals were fabricated by using double-interference exposure and rf sputtering. A suppressed photoluminescence spectrum was observed normal to the surface in the wavelength range other than in-plane resonance. Si:SiO₂ films are promising for materials introduced into periodic structures as luminescent sources and we found that Si:SiO₂ films sputtered under a limited condition emit white or blue light without annealing

1. 研究目標

インターネットや光 CATV などの急速な普及により、光通信ネットワークを幹線系だけでなく加入者系まで拡張するという FTTH (Fiber To The Home) 計画が推進されており、小型・高機能、高密度集積が可能で、かつ、加入者系にも耐え得る安価で量産性に優れた光部品の開発が急務となっている。しかしながら、光ファイバに比べて光機能素子の量産化技術の確立は容易ではなく、十分な成果が挙がっていないのが現状である。一方でフォトニック結晶は屈折率の異なる 2 種類の透明材料をサブミクロン周期（光の波長のオーダー）で 3 次元的に配列させた周期構造で、ある波長帯の光波に対して 3 次元的な閉じ込めを可能とするフォトニックバンドギャップや大きな分散・異方性など特異な光学特性を有し、90° 曲り導波路による超高集積光回

路やゼロ閾値レーザ実現など、これまで想像もできなかった新規デバイス創生の可能性があるが、従来技術では作製が非常に困難であり、1980年代半ばの提案以来その作製方法が見つかっていなかった。ようやく1997年に東北大学電気通信研究所の川上彰二郎教授（現在同大未来科学技術共同研究センター 客員教授）により、条件を最適化された高周波バイアスパッタリング法によって基板の凹凸パターンを複製しながら多層膜が形成される現象（自己クローニング）が発見され、これによってサブミクロン周期3次元及び2次元フォトニック結晶を制御性良く作製することが初めて可能となった。申請者は川上教授の研究グループのメンバーとして自己クローニング効果の実証に携わり、2000年12月に群馬大学工学部に異動してからも3次元フォトニック結晶の作製及びデバイス応用技術の研究・開発を推進している。

本研究は、まず、発光・増幅・非線形などの効果を持った機能材料をフォトニック結晶と融合させる技術を開発し、サイズが光の波長オーダーであるような超小型光回路素子の実現を目指す。さらに、フォトニック結晶導波路と組み合わせることにより超高集積化を図り、光ネットワークデバイスとして実用化するための応用技術の研究を行う。すなわち、まず、2重干渉露光とスパッタリングによりCdS系2次元フォトニック結晶を作製し、狭窄化された発光スペクトルとしてピークの半値全幅（FWHM）50nm以下の実現を目指す。次に、InP基板上で、ドライエッチングによりSi:SiO₂系3次元フォトニック結晶に孔を形成し、InGaAs/InGaAlAs系多重量子井戸（MQW）を選択エピタキシャル成長させるプロセスを開発する。フォトニック結晶に形成する孔の直径として、20μm以下を目指す。さらに、自己クローニング法と整合性の良いSiナノクリスタル薄膜発光体の作製技術の創成を図る。

2. 研究内容

2.1. CdS系2次元フォトニック結晶の作製と評価

2.1.1. 作製

作製プロセスを以下に示す。

(1) 周期的レジストパターンの形成

熔融石英基板上にフォトレジスト（東京応化、THMR-iP3250）をスピンコートする。厚さはおよそ1μmで、屈折率はカタログ値で $n=1.68$ である。このサンプルに対して図1に示す系により二重干渉露光を行う。光源は波長 $\lambda=325\text{nm}$ 、ビーム直径1mmのHe-Cdレーザ（金門電気、IK3251R-F）を使用した。レーザ光はビームエキスパンダで40倍に拡大された後、ハーフミラーで二等分され、それぞれがミラーによって角度を調節され、サンプルに照射される。1回目の露光で1次元の周期構造が形成され、サンプルを回転させて2回目の露光を重ねて行うことにより2次元の周期構造が形成される。回転角が 90° なら正方格子、 60° なら三角格子が形成される。今回は三角格子を形成した。1回目の露光で形成される1次元周期構造の周期Dは

$$D = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 λ は真空中の波長で、ここでは $\lambda=325\text{nm}$ 、 n はレジストの屈折率で、ここでは $n=1.68$ 、 θ はレジスト中における光線の角度である。三角格子の格子間隔 Λ は

$$\Lambda = \frac{2D}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

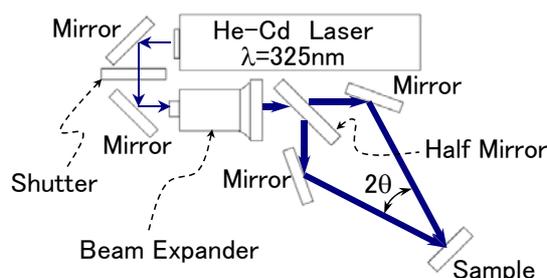


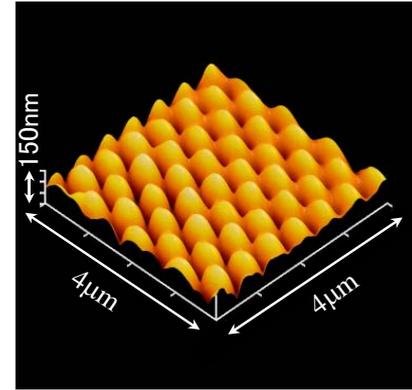
図1. 二重干渉露光系の概略図

で与えられる。

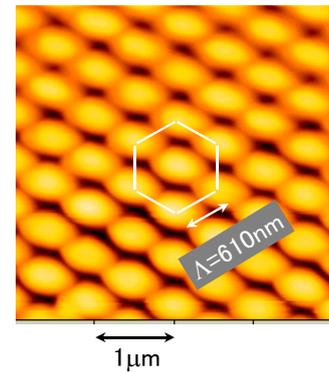
この方法で形成されたレジストパターンの原子間力顕微鏡(AFM) (セイコーインスツルメンツ、Nanopics 1000)像を図 2(a)、(b)に示す。2 回の干渉露光で三角格子を形成しているためレジストパターンの一つ一つの山は楕円形になっているが、配列は三角格子状になっていることが分かる。山の高さはおよそ 100nm、格子間隔は $\Lambda=610\text{nm}$ と測定された。

(2) rf スパッタリングによる CdS 層の形成

最終的にはレジストをマスクにしたエッチングにより石英基板に周期構造を形成することを狙っているが、今回は第一段階としてパターンニングしたレジストの上に rf スパッタリング装置 (エイコーエンジニアリング、ES-350) により CdS 層を 304nm 形成した。成膜条件は、ベース圧力 : $2.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、導入 Ar 圧力 : 1Pa、rf パワー : 80W、基板バイアス印加なし、基板加熱なし、である。CdS 層表面の AFM 像を図 3 に示す。基板バイアス印加などの積層の最適化を行っていないためにレジストパターンに比べると多少滑らかさが失われているが、振幅 50nm 程度の三角格子状の凹凸パターンが保存されており、2 次元フォトニック結晶が形成されていることが確認された。



(a) 鳥瞰図



(b) 平面図

図 2. レジストパターンの AFM 像

2.1.2. 評価

干渉露光と同じ $\lambda=325\text{nm}$ の He-Cd レーザで励起した時の、膜面に垂直な方向のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを図 4 に示す。黒線は平坦な基板上に積層した CdS 膜の PL スペクトルである。今回の実験の目的のために、あえて発光スペクトルがブロードになるようなスパッタ条件を選んで成膜した。赤線は 2 次元フォトニック結晶からの PL スペクトルであり、波長 525nm 近傍にピークを持ち、少なくとも 380~500nm の範囲の成分が抑圧されていることが分かった。ピークの半値全幅(FWHM)は 48nm であった。面内の共振波長が 525nm 近傍に存在し、これに対応

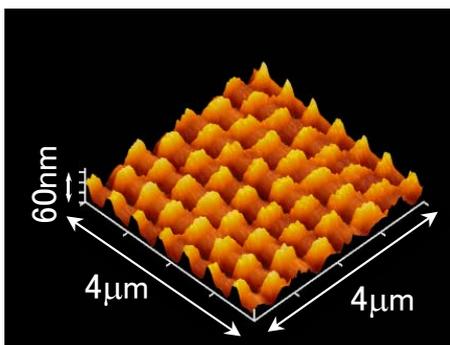


図 3. CdS 系 2 次元フォトニック結晶表面の AFM 像

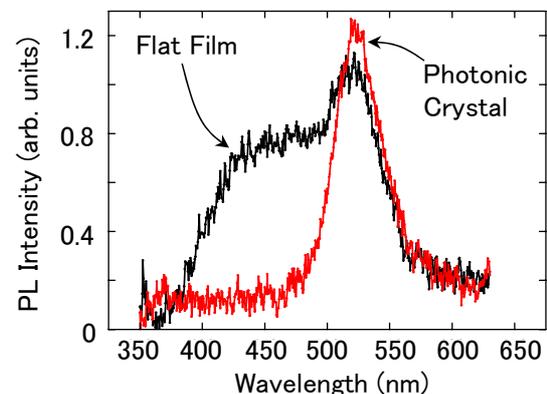


図 4. フォトルミネッセンススペクトルの測定結果

する成分が他の波長成分に対して増強されて観測された結果であると考えている。

2.1.3. 2.1節のまとめ

電子ビーム露光やエピタキシャル成長を伴わず、二重干渉露光と rf スパッタリングのみという非常に簡便なプロセスにより、CdS 系 2 次元フォトニック結晶を形成した。作製されたフォトニック結晶の面内のパターンは三角格子で、格子間隔は 610nm である。膜面に垂直な方向の PL スペクトルは 525nm 近傍にピークを持ち、FWHM が 48nm に狭窄化されていることが分かった。今後は、rf スパッタリングにおける基板バイアスを最適化し、自己クローニングによる CdS 系 3 次元フォトニック結晶の作製と発光特性の評価を行う予定である。

2.2. III V 族化合物半導体をフォトニック結晶中に取り入れる技術の開発

2.2.1. 作製プロセス

図 5 のような構造を作製するためのプロセスを以下に示す。

(A) 自己クローニング法による InP 基板上への Si/SiO₂ 次元フォトニック結晶の形成

EB露光とドライエッチングにより、面方位(100)の InP基板上に 0.7 μ mピッチの三角格子状に孔を形成する。この上に rf バイアススパッタリングにより Si/SiO₂交互多層膜を 10 周期（一層の厚さはいずれも 0.35 μ m、トータルの厚さは 7 μ m）積層する。この多層膜は、自己クローニング効果により 3 次元フォトニック結晶となっている。

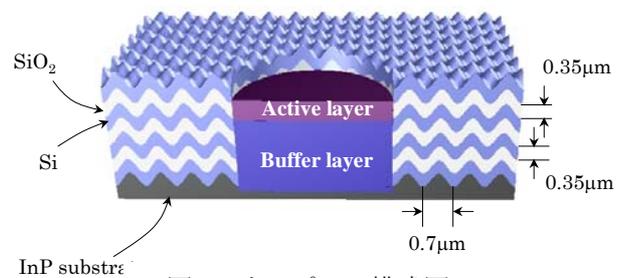


図 5. サンプルの模式図

(B) ドライエッチングによる InP 基板に達する孔の形成と III V 族化合物半導体活性層の選択成長

このプロセスの概略を図 6 に示す。各プロセスの詳細を以下に示す。

- 3 層レジストの形成：厚さ 7 μ m のフォトニック結晶層をエッチングするためのマスクとして、フォトニース (Toray、UR-3840、11 μ m^t)、Ti-Al(0.4 μ m^t)、フォトレジスト (TOK、OFPR8600、1.5 μ m^t) の順に付けた。Ti-Alは ECR ドライエッチング装置 (ANELVA、RIE210) による SID (Secondary Ion Deposition) により形成した。
- フォトレジスト (OFPR8600) を通常のフォトリソグラフィによりパターンニングする。
- ウェットエッチングにより、Ti-Al をパターンニング。エッチャントの組成は、HF:HNO₃:H₂O=1:1:50 である。
- O₂ ガスを用いた ECR エッチングにより、フォトニースをパターンニング。マイクロ波パワー 200W、加速電圧 400V、O₂ ガス流量 5sccm、ガス圧 0.3mTorr である。
- CHF₃ ガスを用いた ECR エッチングにより、Si/SiO₂ 次元フォトニック結晶層をパターンニング。本論文では、InP 基板に達する直径 50 μ m の孔を形成した。マイクロ波パワー 200W、加速電圧 400V、CHF₃ ガス流量 5sccm、ガス圧 0.3mTorr である。Si/SiO₂ 多層膜のエッチングレートは 90Å/min である。
- ヒドラジン水和物 (hydrazine hydrate) により残留フォトニースを除去する。

- (g) ダメージを受けた InP 層を Br メタノールにより除去。(e)のプロセスで露出した InP 基板表面はエッチングガスによりダメージを受けている。良質のエピ成長を行うためにこのダメージ層を除去する。同じ条件でダメージを与えた InP 基板の PL ピーク強度の変化から、除去すべき厚さを見積もった。0.1% の Br メタノールでエッチングした時間と PL ピーク強度の関係を図 7 に示す。60-70 秒以上のエッチングで損傷が回復していることが分かる。我々はエッチング時間を 80 秒とした。これは約 480nm の厚さの InP 層を除去することに相当する。
- (h) MBE装置 (VG、V80H Mk II) により $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.27}\text{As}$ バッファ層 ($E_g=1.16\text{eV}$ 、厚さ $3.5\mu\text{m}$) を選択成長
- (i) 引き続き、20 周期の MQW 活性層 (well : $\text{In}_{0.62}\text{Ga}_{0.38}\text{As}$ 、 $E_g=0.66\text{eV}$ 、厚さ 14.9nm 、barrier : $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.31}\text{Al}_{0.24}\text{As}$ 、 $E_g=1.21\text{eV}$ 、厚さ 9.6nm 、トータルの厚さ 490nm) を選択成長。予備実験として、フォトニック結晶ではなく Si/SiO₂ の平坦な多層膜を用いて選択成長を行ったサンプルの断面図の SEM 写真を図 8 に示す。Si/SiO₂ 多層膜の壁面と上面には、化合物半導体がアモルファス状に堆積されている。選択エピタキシャル層はメサ状に成長し、活性層の端面と Si/SiO₂ 多層膜壁の間隔は約 $3\mu\text{m}$ である。選択エピタキシャル層の PL のうち、面に垂直な方向に放射する成分のスペクトルを図 9 に示す。ピーク波長は 1646nm 、半値全幅 (FWHM) 130nm であり、平坦な InP 基板上に成長させた半導体層からの PL スペクトルとほぼ同じであった。Si/SiO₂ 次元フォトニック結晶を用いて選択成長させたサンプルの SEM 写真を図 10 に示す。Si/SiO₂ 多層膜の壁面と上面には、化合物半導体がアモルファス状に堆積されている。

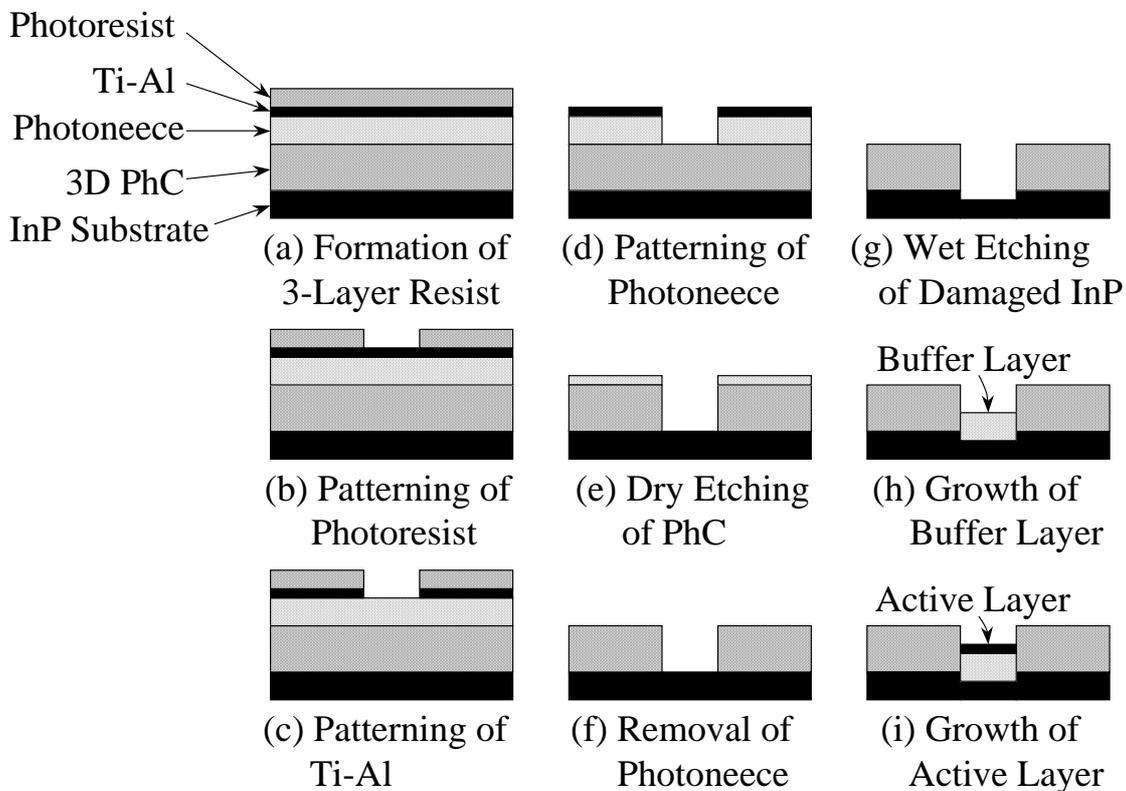


図 6. 作製プロセスの概略図

2.2.2. 発光スペクトルの評価

フォトニック結晶中を基板面に平行な方向に伝搬する自然放出光のスペクトルを観測する。発光スペクトルの評価のため、図 11(a)に示すように選択成長領域から $75\mu\text{m}$ のところでサンプルをへき開した。概略図を図 11(b)に示す。膜面に平行な成分を TE、垂直な成分を TM と定義する。

発光スペクトルの測定系を図 12 に示す。先球ファイバにより波長 $0.98\mu\text{m}$ の LD 光を MQW 層に照射する。フォトニック結晶層を x 方向に $75\mu\text{m}$ 伝搬した自然放出光のスペクトルを観測する。TE、TM 各成分のスペクトルの測定値を図 13 に示す。TE 成分は TM 成分に比べてより大きく、ピークの位置は 50nm 程度短波長側に存在することが分かった。フォトニック結晶がない場合は偏波依存性が観測されなかったことから、フォトニック結晶の面内透過率の偏波依存性が反映されたものと考えられる。現在、数値解析を進めている。

圧縮歪みを持つ MQW 層の端面からの自然放出光には本来偏波依存性が存在するはずであるが、我々の測定では偏波依存性は観測されなかった。MQW の well と barrier の組成はそれぞれ単層膜の X 線回折ピークから求めた格子定数をもとに算出している。作製された MQW の組成がずれている可能性もあり、MQW の膜質は今のところ完全ではないと考えている。現在、膜質改善の研究を行っている。

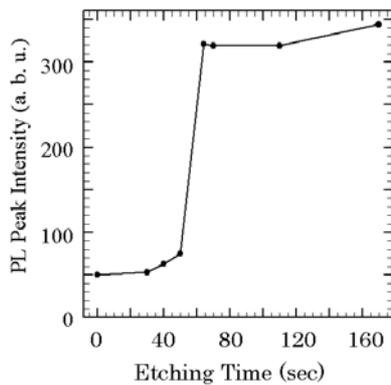


図 7. Br メタノールによるエッチング時間と PL ピーク強度の関係 (測定値)

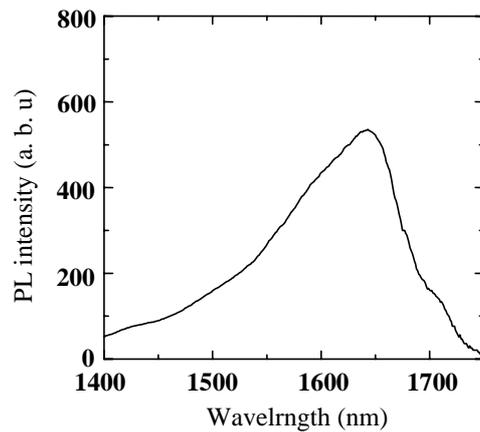
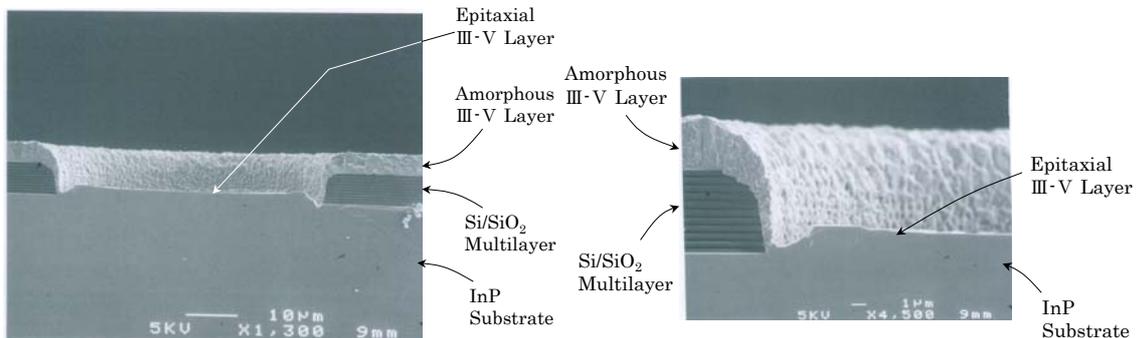


図 9. 面に垂直な方向の PL スペクトル



(a) 外観図

(b) 拡大図

図 8. 平行な Si/SiO₂ 多層膜を用いて選択成長したサンプルの断面の SEM 写真

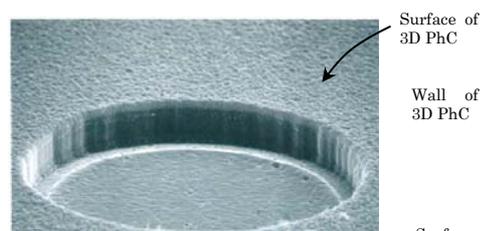


図 10.

図 11.

図 13.

図 12.

2.2.3. 2.2 節のまとめと今後の展開

機能材料から成る 3D フォトニック結晶構造を実現するための第一のステップとして、InP 基板上で、横方向を 3 次元フォトニック結晶で閉じ込められた領域に半導体活性層を選択エピタキシャル成長させるプロセスを開発した。すなわち、InP 基板上で、ドライエッチングにより 3 次元フォトニック結晶に孔を形成し、そこに InGaAs/InGaAlAs 系 MQW 活性層を選択エピタキシャル成長させた。また、主にフォトニック結晶層を横方向に伝搬した自然放出光のスペクトルを測定し、偏波依存性があることを確認した。

自己クローニングで形成されたフォトニック結晶にフルバンドギャップを持たせるための設計は既になされ、作製プロセスの研究も進行しているので、フルバンドギャップを有するフォトニック結晶を使用し、直径のより小さい孔に活性層を選択成長させることにより、横方向への放射が抑圧され、面垂直方向への発光が増強された発光素子を形成することができる。本研究では、最初のステップとして通常の自己クローニング型フォトニック結晶を使い、面内方向における偏波による透過率の違いを利用した。現実的なデバイスへ応用が可能な機能材料から成る 3D フォトニック結晶構造を実現するための第二のステップは、より狭い領域に活性層を選択エピ成長させること、及びフォトニック結晶中の機能材料を取り入れた領域に光が局在す

る構造を形成することである。我々はフォトニック結晶中に直径 $5\mu\text{m}$ 程度の孔を形成する技術は既に確立しており、そこに選択エピタキシャル成長させる実験、及び微細加工と自己クローニングの併用により発光層を z 方向にも閉じ込める手法の検討を進めているところである。また、フォトニック結晶共振器において、フルバンドギャップが存在しなくとも完全に光が局在する場合があることが理論的に証明されたので、これを応用した最適設計を行っているところである。

2.3. 白色や青色に発光する Si ナノクリスタル薄膜の作製と評価

2.3.1. 作製

$\text{SiO}_2(65\text{mm}^{\phi})$ 上に 1~3 枚のSiタブレット(20mm^{ϕ})をのせたものをターゲットとし、rfスパッタ装置(Eiko、ES-350)で熔融石英基板($20\text{mm}\times 20\text{mm}$)上に成膜する。スパッタ条件は、ベース圧力： $2.7\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、導入Ar圧力： 1 Pa 、rfパワー： 200 W 、基板加熱なし、である。これまでの実験ではターゲットの冷却を行っていなかったが、今回の実験では、Siクラスターのサイズの均一化を狙ってターゲットの水冷を行った。

我々の装置では SiO_2 ターゲットに対するSiターゲットの成膜レートの比はおよそ 0.28 であり、膜中の SiO_2 に対するSiの体積比を、(ターゲットの面積比) \times (成膜レートの比=0.28) により、サンプルごとに見積もった結果を表 1 に示す。サンプル番号とSiタブレットの数は、従来の実験と同じである。表 1 には触針式段差計 (ULVAC、Dektak 3ST) により測定した膜厚も示した。成膜後のアニールなど、後処理は一切行わない。サンプルの写真を図 14 に示す。Sample 1 はほとんど透明で、Siの体積比が増えるほど色が濃くなっているのが分かる。

表 1. ターゲットの面積比と膜中の Si の体積比の推定値

サンプル番号	Si タブレットの枚数	ターゲットの面積比 (Si)/(SiO ₂)	膜中の Si の体積比の推定値 (Si)/(SiO ₂)	膜厚(μm)
1	1	0.11	0.031	1.36
2	2	0.23	0.064	1.14
3	3	0.40	0.11	1.01

2.3.2. 評価

He-Cd レーザ光(波長 $\lambda=0.325\mu\text{m}$ 、金門電気、IK3251R-F)を当てると、室温でも、Sample 1 では青色の、Sample 2 と 3 では白色の発光が肉眼で確認できた。Sample 1 の青色発光の写真を図 15 に示す。石英基板をレファレンスとして膜の透過率を分光光度計(Shimadzu、UV-3101PC)で測定した結果を図 16 に示す。図 17 は、透過率を $T=\exp(-\alpha d)$ (d : 膜厚) にあてはめて求めたパワーの吸収係数 α の平方根を光子エネルギーに対してプロットしたものである。Sample 1 については値を 3 倍して描いている。直線によく近似でき、間接遷移的な吸収が依然として支配的であることを示している。これらを外挿して横軸と交わる光子エネルギーは、

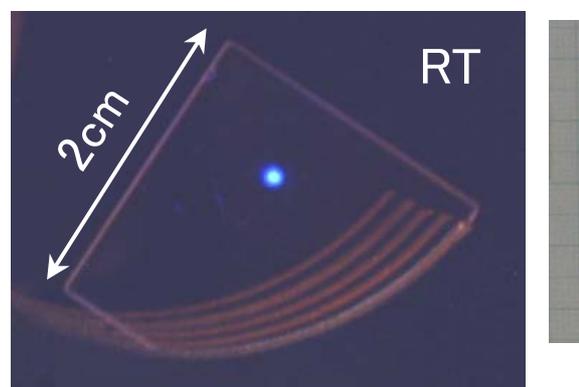


図 14. サンプルの写真
図 15. 青色発光の様子

Sample 1、2、3 に対してそれぞれ、3.31eV、2.30eV、2.21eV である。これらは、従来の実験における Sample 1-3 の値と比較的良く一致しており、ターゲットの水冷を加えたことが吸収スペクトル特性には大きな影響を与えなかったことが分かる。

フォトニック結晶などの微小共振器中に埋め込まれた構造を設計するために、発光材料の屈折率を知ることが重要である。透過率より見積った屈折率を図 18 に示す。この方法における吸収による誤差 $\Delta n/n$ は 0.2% 以下と見積られた。Si の組成比が増えるほど屈折率が高くなっていることが確認された。

He-Cd レーザ ($\lambda=0.325\mu\text{m}$) を励起光源として室温で測定したフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを図 19 に示す。モノクロメータ (Nikon、P250)、フォト

マル (Hamamatsu、R3896)、ロックインプ (NF、LI-572B) が使用された。黒と赤の矢印は、それぞれ Sample 1、2 の吸収端エネルギーを示している。

Sample 1 が最も強い発光を示し、スケールを 1/50 に縮小して描いている。短波長側のピークは 3.10eV にあり、従来の実験における Sample 1 と殆ど同じである。半値全幅 (FWHM) は 0.38eV である。長波長側のピークは 1.60eV にあり、FWHM は 0.20eV である。

長波長側のピーク強度は短波長側の 3.4 倍であり、従来の実験における Sample 2 のピーク値の 11.3 倍である。水冷によってターゲットの温度が安定した結果、ターゲットから飛び出す Si 原子のエネルギーがより均一になり、マイグレーションなどによって形成される Si 微粒子のサイズがより均一になったものと考えられる。また、2 つの発光ピークがクリヤーに分離しており、発光の起源が Si と SiO₂ 界面の状態が寄与する 1.7eV 近傍の発光と、量子閉じ込め効果によって可視域にシフトしたバンドギャップエネルギー近傍の発光が同時に起きているという仮説と矛盾しない結果が得られた。Sample 2 や 3 では Sample 1 のような発光強度の増強は観測されなかった。これは、Si ターゲットの面積比が大きいほど形成される Si 微粒子のサイズが大きくなるため、発光に寄与するサイズの微粒子が十分に形成されていないためであると考えている。

2.3.3. 2.3 節のまとめ

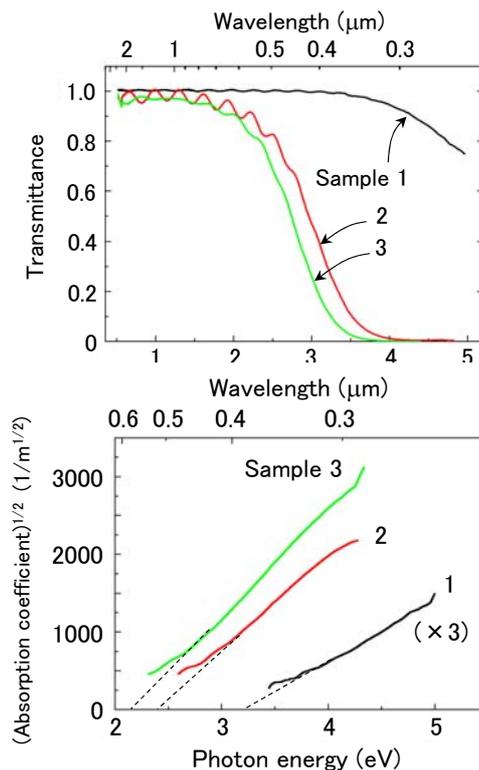


図 17. 吸収係数の測定結果

Sample 2 や 3 では Sample 1 のような発光強度の増強は観測されなかった。これは、Si ターゲットの面積比が大きいほど形成される Si 微粒子のサイズが大きくなるため、発光に寄与するサイズの微粒子が十分に形成されていないためであると考えている。

アニールをしないSi:SiO₂スパッタ薄膜のバンドギャップエネルギー近傍において、半値全幅が 0.38eVで、発光強度が従来の 11.3 倍に増強されたPLスペクトルを観測した。青色発光が肉眼でも観測された。極めて一般的な材料で、かつ熱処理が不要なrfスパッタという極めて一般的なプロセスで発光素子が作製できる可能性があるため、光記録やLSIチップ間の光インターコネクション用の光源などとしての応用が期待できる。現在、

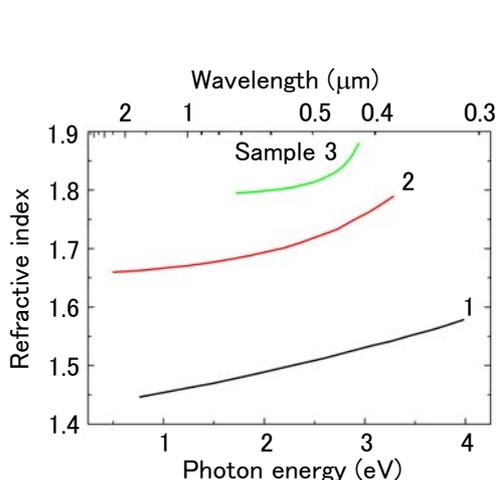


図 18. 屈折率の測定結果

自己クローニング法で形成されたフォトニック結晶との融合、及びEL化の研究を進めている。

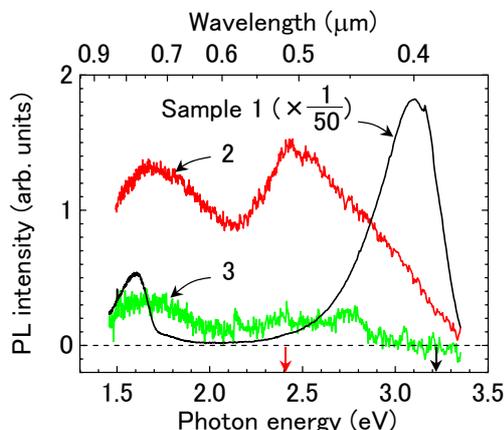


図 19. PL スペクトルの測定結果。黒（赤）の矢印はそれぞれサンプル 1、2 の吸収端エネルギーを示す。サンプル 1 の値は 1/50 に縮小している。

2.4. 青色発光するTi:SiO₂共スパッタ膜の作製と評価

2.4.1. 作製

SiO₂(65mm^φ)上に 1~2 枚のTiタブレット(20mm^φ)をのせたものをターゲットとし、rfスパッタ装置(Eiko、ES-35)で熔融石英基板(20mm×20mm)上に成膜する。Tiタブレットの数をサンプル番号に対応させた。スパッタ条件は、ベース圧力：2.7×10⁻⁵Pa、導入Ar圧力：1Pa、rfパワー：200W、基板加熱なし、である。表 2 に、作製したサンプルにおいてTiとSiO₂のデポジションレートとターゲット面積比から見積もった膜中のTi体積比を示す。サンプル 1.5 は、タブレットをワイヤーソーで半分に切断したものを加えてタブレット数 1.5 個とした。

2.4.2. 評価

石英基板をレファレンスとして分光光度計（島津、UV-3101PC）で測定した透過率を図 20 に示す。Ti の混合比が増加するほど透過率は小さくなる。また、透過率が急激に低下する箇所が紫外域に存在する。これから求めた吸収係数を図 21 に示す。吸収係数の平方根はフォトンエネルギーに対して直線で近似できる領域があり、外挿した直線と横軸の交点はサンプル 1、1.5、2 に対してそれぞれ 3.73eV、3.53eV、3.00eV となり、

表 2. ターゲット面積と膜中の Ti の体積比の推定値

サンプル番号	Ti タブレットの枚数	ターゲットの面積比 (Ti)/[(Ti)+(SiO ₂)]	膜中の Ti の体積比の推定値 (Ti)/[(Ti)+(SiO ₂)]
1	1	0.0947	0.128

1.5	1.5	0.142	0.189
2	2	0.189	0.247

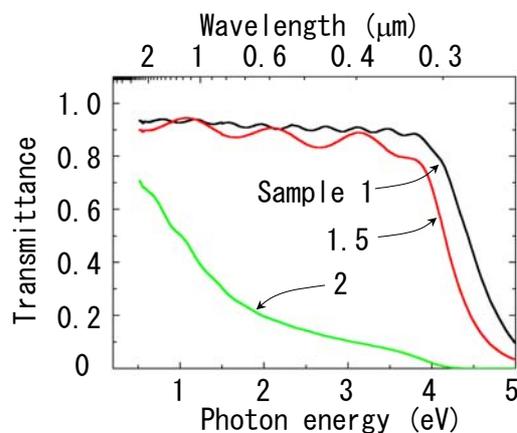


図 20. 透過率の測定値

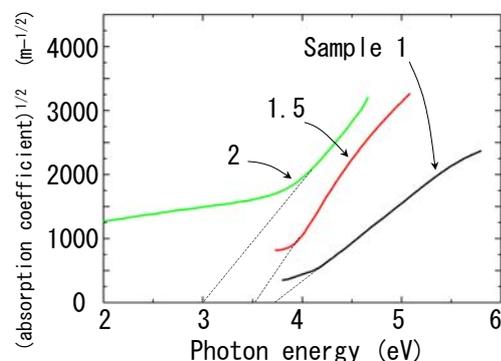


図 21. 吸収係数の測定値

Tiの混合比が増えるほど低エネルギー側にシフトしている。これらの膜の吸収のメカニズムを厳密に説明するのは現段階では容易ではないが、Ti微粒子とそれを囲むSiO₂媒質の界面に存在するTiO_xあるいはSiO_xが関与した吸収端がスパッタ条件によってシフトしている可能性が考えられる。

室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルの測定値を図 22 に示す。He-Cd レーザ (波長 325nm) を励起光として用いた。サンプル 1 と 1.5 は肉眼で青色発光が観測されたが、サンプル 2 では発光は確認できなかった。サンプル 1 が最も強く発光し、サンプル 1.5 の PL ピーク強度はサンプル 1 のおよそ 1/4 であった。PL ピークの位置と半値全幅(FWHM)は、サンプル

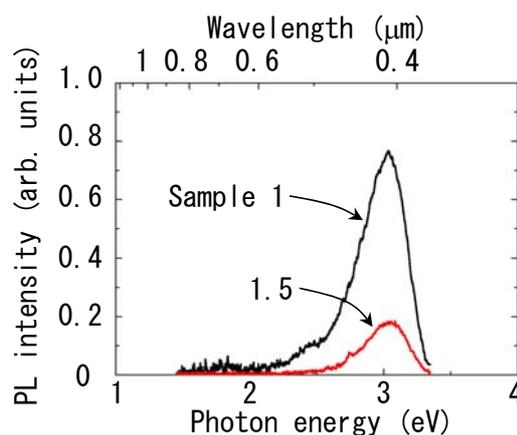


図 22. PL スペクトルの測定値

1 で 3.03eV と 0.40eV、サンプル 1.5 で 3.05eV と 0.38eV であり、サンプルによる大きな違いはなかった。

2.3 節で述べた、青色発光するSi:SiO₂共スパッタ膜においては、PLピーク 3.10eV、半値全幅 0.38eVが得られており、本実験のサンプル 1 や 1.5 の結果はこれに比較的良く一致していることが分かった。両者が同じ発光起源を持つと仮定すれば、青色発光はSiやTiの周囲のSiO_x層の寄与によっている可能性がある。

2.4.3. 対照実験と議論

この実験だけではTiパーティクルとSiO₂媒質の境界に存在するTiO_xが発光に寄与している可能性が否定できない。そこで対照実験として、Ti:TiO₂薄膜を同様のスパッタ装置で作製した。直径 65mmのTiO₂板の上に直径 20mmのTiタブレットを1枚から3枚載せたものをターゲットとした。スパッタ条件はTi:SiO₂膜の場合と全く同じである。この系では、Ti微粒子、TiO_x、SiO_x、SiO₂媒質が形成される。PLスペクトルの測定を試みたが、いずれのサンプルにおいても発光は観測されなかった。すなわち、今回の実験ではTi微粒子やTiO_x層は発光に寄与しないことが示された。

Ti ターゲットから飛び出した Ti 原子は、膜中では、原子のまま存在するか、あるいはマイグレーションによってクラスターを形成するかのどちらかである。もしもターゲット面積比によらず、原子のまま存在するか、あるいは形成される Ti クラスターのサイズが同じであると仮定すると、吸収性物質の密度だけが違うことから、サンプルは共通の吸収端エネルギーを持つはずである。しかしながら、ターゲット面積比の異なるサンプルでは明らかに吸収端エネルギーは異なっているので、我々のサンプルでは異なるサイズの Ti クラスターが形成されていると考えられる。基板上で Ti 原子のマイグレーションによって形成されるクラスターのサイズは、必然的に Ti 原子密度が高いほど大きくなるため、我々の実験においては、3つのサンプルの中で Ti クラスターのサイズは、サンプル 1 が最も小さく、サンプル 2 が最も大きいと考えられる。

Ti:SiO₂膜をアニールすると、周囲のSiO₂層から酸素の供給を受けてTiクラスターが表面酸化によりサイズが小さくなる可能性がある。さらに、これは発光に寄与する最適なサイズを持ったTiクラスターの数を増やす可能性がある。そこで、サンプル 1 をN₂雰囲気中で 400°C×30 分、及びこれに引き続き 800°C×30 分でアニールし、それぞれの状態でのPLスペクトルの変化を測定した。その結果を図 23 に示す。アニールによる発光強度増強は見られなかった。400°C及び 800°CのアニールによりPLピーク強度はそれぞれアニール前の 48%及び 31%に低下した。すなわち、今回の実験では、アニールをしないサンプル 1 のTiクラスターのサイズが発光に最も適していることが示された。

一方、アナターゼ構造のTiO₂も可視域で発光することが知られている。例えば、ゾルゲル法 (750°Cでアニール) で形成したTiO₂:SiO₂膜のPLスペクトルはピーク 2.82eV、半値全幅 0.48eVを持ち、発光波長領域が我々のサンプルと比較的近い位置に存在することが知られている。我々の実験ではアニールによってTi微粒子と周囲のSiO₂媒質との境界におけるTiO₂層は拡大する傾向があると考えられるが、我々の実験ではアニールによってPL強度が減少していることから、我々のサンプルにおいては、アナターゼ構造を持つTiO₂層が形成されてそれが発光に寄与しているものではないと考えられる。

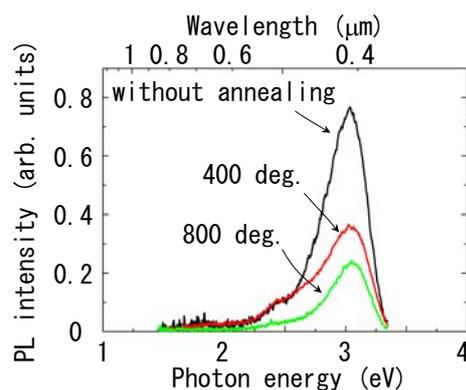


図 23. アニールによる PL スペクトルの変化

2.4.4. 2.4 節のまとめ

Si:SiO₂スパッタ膜以外のTi:SiO₂スパッタ膜においても、アニールなしで室温・青色のPLを観測した。発光素子としての応用が期待される。スパッタで形成できることから他の光受動素子との組み合わせも容易で、自己クローニング型フォトニック結晶との整合性も良いという利点を持つ。

2.5. 全体のまとめ

発光素子の材料として確立されたIII V族化合物半導体エピタキシャル発光層を自己クローニング型フォトニック結晶と融合する技術が原理的に可能であることが示されたので、共振器構造の小型化によって実用に耐える高効率発光素子の実現が可能となった。このような、異種材料・異種プロセスの融合に対して、自己クローニング技術のみで構成できる発光素子は、プロセスが簡便であるという大きな特長を持つ。CdSを材料とする実験により、EB露光を用いなくとも二重干渉露光法によって自己クローニングプロセスの出発点

となる基板への周期パターン形成が可能であることが示された。その一方で、Siナノクリスタルを含むSiO₂スパッタ膜がアニールなしで青色発光することが発見された。スパッタのみで形成されることから自己クローニング法との整合性は非常に良いので、高効率な青色発光素子の実現が期待できる。光記録用の光源として使用されれば、実用化の意義は非常に大きいと言える。特に、スパッタという極めて簡便なプロセスで、SiとSiO₂という極めて一般的な材料系で環境問題にも適合するので、そのメリットは非常に大きいと言える。

3. 研究結果

まず、電子ビーム露光やエピタキシャル成長を伴わず、二重干渉露光と rf スパッタリングのみという非常に簡便なプロセスにより、CdS 系 2 次元フォトニック結晶を形成した。作製されたフォトニック結晶の面内のパターンは三角格子で、格子間隔は 610nm である。膜面に垂直な方向の PL スペクトルは 525nm 近傍にピークを持ち、FWHM が 48nm に狭窄化されていることが分かった。非常に簡単な構造で、詳細な設計や調整なしに、意外にも、目標であった FWHM が 50nm 程度の狭窄化が実現できた。当初の目標レベルが低かったということもあるが、この部分に関する達成度は 90%程度と言える。しかしながら、発光素子の実用化には、適切な材料系の選択や 3 次元フォトニック結晶の実現など、より困難な課題があるのも事実であり、これは今後の課題である。

次に、機能材料から成る 3D フォトニック結晶構造を実現するための第一のステップとして、InP 基板上で、横方向を 3 次元フォトニック結晶で閉じ込められた領域に半導体活性層を選択エピタキシャル成長させるプロセスを開発した。すなわち、InP 基板上で、ドライエッチングにより 3 次元フォトニック結晶に孔を形成し、そこに InGaAs/InGaAlAs 系 MQW 活性層を選択エピタキシャル成長させた。また、主にフォトニック結晶層を横方向に伝搬した自然放出光のスペクトルを測定し、偏波依存性があることを確認した。現実的なデバイスへ応用が可能な機能材料から成る 3D フォトニック結晶構造を実現するための第二のステップは、より狭い領域に活性層を選択エピ成長させること、及びフォトニック結晶中の機能材料を取り入れた領域に光が局在する構造を形成することである。当初の目標は、直径 20 μ m 以下の領域に活性層を選択成長させることであったが、今のところ、20 μ m 以下では発光自体が得られていない。従って、この部分に関する達成度は 50%程度であると考えられる。我々はフォトニック結晶中に直径 5 μ m 程度の孔を形成する技術は既に確立しており、そこに選択エピタキシャル成長させる実験、及び微細加工と自己クローニングの併用により発光層を z 方向にも閉じ込める手法の検討を進めているところである。

最後に、自己クローニング法と整合性の良い新しい発光材料の開発を行った。これは、結果が予想されていたものではなく、本研究遂行中に偶然発見されたものである。すなわち、自己クローニング法と同じ rf スパッタでアニールなしのプロセスで Si ナノクリスタルを形成し、白色や青色の発光を得ることができた。予想されなかった成果が得られたので、この部分に関する達成度は 95%程度であると言える。

以上をまとめると、全体としての達成度は 80%程度であると考えている。

4. 今後の展開と波及効果

本研究の結果、フォトニック結晶と機能材料の融合素子として、現時点で最も有効なものは、Siナノクリスタルで形成された自己クローニング型フォトニック結晶であると言える。特に、Si系の青色レーザが実現できる可能性を示すことができた点が最大の成果である。現在、これの実現に向けた研究を進めているところである。光記録用の光源として使用されれば、実用化の意義は非常に大きいと言える。特に、スパッタという極めて簡便なプロセスで、SiとSiO₂という極めて一般的な材料系で環境問題にも適合するので、波及効

果は極めて大きいと言える。

5. 誌上发表リスト

- [1] O. Hanaizumi, K. Ono, Y. Ogawa, T. Koga, Y. Hasegawa, A. Ogihara, and G. Saito, "Fabrication and assessment of Si:SiO₂ sputtered films emitting white light without annealing," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 41, no. 10A, pp. L1084-L1087 (2002. 10)
- [2] 花泉修、小野和孝、小川祐一、"アニールをしないSi:SiO₂スパッタ膜からの青色発光," 電子情報通信学会論文誌 C、vol. J85-C、no. 11、pp. 1036-1037 (2002. 11)
- [3] O. Hanaizumi, K. Ono, and Y. Ogawa, "Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing, Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 4, pp. 538-540 (2003. 1)
- [4] O. Hanaizumi, Y. Sakurai, Y. Aizawa, S. Kawakami, E. Kuramochi, and S. Oku, "Fabrication of structures with III-V semiconductors embedded into 3D photonic crystals," Thin Solid Films, vol. 426, no. 1/2, pp. 172-177 (2003. 1/2)
- [5] 花泉修、古賀丈浩、長谷川祐造、"高周波スパッタリングによるCdS系2次元フォトニック結晶の作製と評価," 照明学会誌、vol. 87、no. 2、pp. 133-135 (2003. 2)
- [6] 花泉修、小野和孝、小川祐一、松本敏明、"Ti:SiO₂スパッタ膜からの青色発光の観測," 電子情報通信学会論文誌 C、vol. J86-C、no. 11、pp. 1218-1219 (2003. 11)
- [7] 花泉修、古賀丈浩、武井修、小野和孝、小川祐一、松本敏明、平谷雄二、"Si:SiO₂スパッタ膜におけるバンドギャップエネルギーに依存しない青色発光帯," 照明学会誌、vol. 88、no. 2、pp. 91-93 (2004. 2)
- [8] O. Hanaizumi, K. Ono, Y. Ogawa, T. Matsumoto, H. Yoda, and K. Shiraishi, "Blue-Light Emission from Sputtered Ti:SiO₂ Films without Annealing," Appl. Phys. Lett., vol. 84, no. 19, pp. 3843-3845 (2004. 5)

6. 口頭発表リスト

- [1] 小野和孝、小川祐一、古賀丈浩、長谷川祐造、荻原淳、斉藤豪、花泉修、"アニールなしで白色発光するSi:SiO₂スパッタ膜の光学特性の評価" 電子情報通信学会総合大会、C-3-134、2002年3月
- [2] 小川祐一、小野和孝、古賀丈浩、長谷川祐造、荻原淳、斉藤豪、花泉修、"アニールなしで白色発光するSi:SiO₂スパッタ膜の形成" 応用物理学関係連合講演会、29p-YG-1、2002年3月
- [3] 小川祐一、小野和孝、花泉修、"アニールをしないSi:SiO₂スパッタ膜の青色発光," 第63回応用物理学学会学術講演会、25a-ZD-13、2002年9月.
- [4] 古賀丈浩、長谷川祐造、花泉修、"rfスパッタリングによるCdS系フォトニック結晶の作製とPLスペクトルの評価," 第63回応用物理学学会学術講演会、25a-YA-10、2002年9月.
- [5] 小野和孝、小川祐一、古賀丈浩、松本敏明、武井修、花泉修、"半導体や金属を分散したSiO₂スパッタ膜の発光特性," 信学会ソサイエティ大会、C-4-16、2003年9月25日.
- [6] O. Hanaizumi, K. Ono, and Y. Ogawa, "Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing," The European Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/Europe 2003), Munich, Germany, CG6-4-THU (2003. 6)
- [7] C. Chaudhari, O. Hanaizumi, A. Ogihara, T. Koga, O. Takei, and Y. Tashiro, "Optical gain in as-grown sputtered Si-nanocrystal doped SiO₂ films," Proceedings of the International Conference on Optoelectronics Technology (ICOT-2004), pp. 50-55, Jalgaon, India (January 2004)

7. 申請特許リスト

- [1] 花泉修、白色発光Si:SiO₂膜およびそれを具備した白色発光素子、日本、特願2002-009247 (2002年1月17日).
- [2] 花泉修、青色発光Si:SiO₂膜とそれを具備し

た青色発光素子ならびに青色発光Si:SiO₂膜の製造方法、日本、特願 2002-246686 (2002 年 8 月 27 日)

8. 登録特許リスト

なし

9. 受賞リスト

第 6 回横山科学技術賞「フォトニック結晶と機能

材料の融合及びデバイス応用技術の研究」(2003 年 3 月 8 日)

10. 報道発表リスト

[1] “非シリコン系スパッター膜 室温青色発光に成功”、日刊工業新聞、平成 15 年 1 月 15 日