

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560316

研究課題名（和文）ナノ結晶シリコンの高密度形成法と光機能素子への応用技術の研究

研究課題名（英文）Study on fabrication technology of high-density silicon nanocrystals and its application to photonics elements

研究代表者

花泉 修 (HANAIZUMI OSAMU)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80183911

研究成果の概要（和文）：近年，量子閉じ込め効果を利用した Si 系発光材料に関する数多くの報告がなされている．その一種であるナノ結晶シリコン(Si)は，SiO₂媒質への Si イオン注入等の手法により作製できる．我々は，これまでに，熔融石英(SiO₂)基板に Si イオンを注入し，1150℃以上でアニールすることにより，波長 400nm 近傍の青色発光ピークを観測しているが，本研究では，熔融 SiO₂基板への Si イオンの照射量を変えると，波長 370nm 付近の紫外発光ピークが発現することを見出した．更に，フォトリソニック結晶を利用し，今回得られた紫外発光機能を光デバイスへと応用する取り組みも行った．

研究成果の概要（英文）：We observed ultraviolet (UV)-light emission from Si-ion-implanted fused-silica substrates under an implanting condition different from our previous work. A single UV-light photoluminescence (PL) peak has been achieved. The implantation energy was 80 keV, with the implantation dose 2×10^{17} ions/cm². The Si-ion-implanted samples were annealed in ambient air at 1100, 1150, 1200, and 1250°C for 25 min. UV-PL spectra having peaks around a wavelength of 370 nm were observed from all samples at room temperature under excitation using a He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm). The maximum intensity was observed after annealing at 1250°C, and the longer wavelength PL peak around 800 nm observed from the samples annealed at 1100 and 1150°C disappeared by annealing above 1200°C. We have successfully obtained only the UV-light emission peaks by selecting the proper annealing temperatures. UV-light emitting materials are expected to be useful as light sources for next-generation optical-disk systems whose data densities are higher than Blu-ray Disc systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：光エレクトロニクス

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：シリコン，ナノ結晶，イオン注入，発光，フォトリソニック結晶，光デバイス

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年，ポーラスシリコン(Si)やナノ結晶

Si(nc-Si)など，量子閉じ込め効果を利用した Si 系発光材料の研究が数多くなされてい

る。これまでに、Si と SiO₂ の同時スパッタリングにより、SiO₂ 中に Si ナノクラスターを含む薄膜を形成でき、アニール等の後処理無しでも青色発光することが既に示されている。更に、その青色発光の起源は、Si ナノクラスターとその周囲の SiO₂ との境界層 (SiO_x 層) にある可能性が高いことも実験から確認されている。

(2) その一方で、Si 基板上に SiO₂ スパッタ膜を成膜後、800°C から 1100°C でアニールすることによって nc-Si が形成され波長 370nm 付近の発光が得られるという報告がなされており、この紫外発光も、nc-Si とその周囲との境界層に存在する発光センターに起因し、nc-Si のサイズがその発光強度に影響を与えるとされている。

(3) 更にポーラス Si から、700°C から 1150°C で熱酸化後、波長 370nm 付近の発光が観測されており、この発光起源の説明として、やはり nc-Si の形成と、それと SiO₂ との境界層に存在する発光センターが重要であると述べられている。

(4) nc-Si とその周囲の境界層 (SiO_x) を積極的活制御性良く形成させられる構造として、Si と SiO₂ をナノメートルオーダーの厚さで交互に積層させた Si/SiO₂ 多層膜構造が考えられる。この構造では、1000°C を超える高温アニールによって、Si 層が凝集して nc-Si が形成されるものと考えられ、更には Si と SiO₂ との境界層が強調されて多層膜の層数分だけ境界層を導入できることから、この構造から高効率な紫外発光が得られる可能性が高い。

(5) 我々は、これまでに、高周波スパッタリング法を用いて一層あたりの厚さをナノメートルオーダーとした Si/SiO₂ 交互多層膜を成膜して 1150~1250°C の高温でアニール処理を行い、アニール温度 1200°C の試料から、目的の紫外域 (波長 370nm 付近) にシャープな発光ピークを得ている。

(6) 紫外発光材料は、高密度光記録ディスク用光源などへの応用が期待できる。Si 系材料から高効率な紫外発光が得られれば、LSI とのマッチング、低コスト化、環境問題への適応など、メリットは大きい。

2. 研究の目的

(1) しかしながら、第1項で述べた Si/SiO₂ 多層膜構造からは、紫外域だけでなく、赤色から近赤外域にかけての発光ピークも観測されている。我々は、発光デバイス用としての応用を考える場合は、単一波長帯の発光が得られることが好ましいと考えているため、紫外発光ピークのみが発現する手法の開発を進めてきた。その試みの一つとして、我々はイオン注入法に着目している。

(2) 我々は、これまでに、熔融石英 (SiO₂) 基

板に Si イオンを注入し、その後 1150°C 以上でアニールすることにより、波長 400nm 近傍の青色発光ピークを観測しているが、本研究では、熔融 SiO₂ 基板への Si イオンの照射量を変えると、波長 370nm 付近の紫外発光ピークが発現することを新たに見出した。

(3) 更に、フォトニック結晶を利用し、紫外発光機能を光デバイスへと応用する取り組みも行った。

3. 研究の方法

(1) 熔融 SiO₂ 基板への Si イオン注入は、日本原子力研究開発機構イオン照射研究施設 (TIARA) 内の 400kV イオン注入装置を用いて行った。Si イオン照射条件は、エネルギー 80keV、照射量 2×10^{17} ions/cm² とし、室温で照射を行った。使用した SiO₂ 基板のサイズは 10mm × 10mm × 1mm^t であり、基板全面に Si イオンを注入した。注入後、同一基板をダイヤモンドワイヤソーにて 5mm × 5mm の 4 つの試料に分割し、それぞれを 1100°C、1150°C、1200°C、1250°C でアニールした。アニール処理は、シリコニットヒーターを用いた電気炉により空気中で行った。アニール時間はいずれも 25 分間とした。

(2) 一方で、SiO₂ 薄膜に Si イオンを注入すると、深さ方向に緩やかな屈折率分布が生じ、それだけで深さ方向に対しては光閉じ込め効果が得られる。更に、その SiO₂ 薄膜に、図 1 のように周期的な円孔配列 (二次元フォトニック結晶と呼ばれる周期構造) を加工すると、ある波長帯の光の伝搬を禁止されるため、未加工の部分をコアとする三次元閉じ込め型の光導波路を構成することができる。二次元フォトニック結晶導波路の特長は、膜面方向に対して急峻な曲がり導波路を実現でき、これを配線とする光回路の高集積化を図れる点にあるが、更に図 1 の構造では、前述の深さ方向の緩やかな屈折率分布から、①導波光のモードフィールド径を比較的大きくできる (光の入出力が従来型より容易になる)、②深さ方向のコア/クラッド界面で生じ得る散乱損失を最小限にできる、といった特長が新たに加わる。

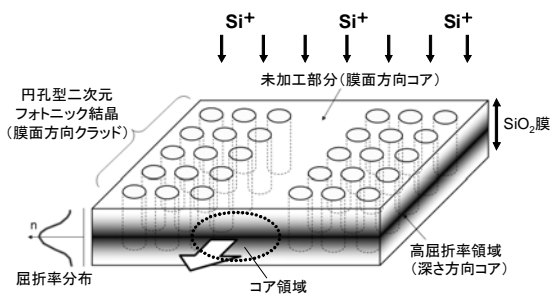


図 1. 新規二次元フォトニック結晶導波路の概念図。

4. 研究成果

(1) 第3項(1)の4つの試料の室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを測定した。励起光源としてHe-Cdレーザ(金門光波, IK3251R-F, 波長325nm)を使用し, 測定にはモノクロメータ(Nikon, P250), 光電子増倍管(浜松ホトニクス, R2658)及びロックインアンプ(NF回路ブロック, LI-572B)を使用した。また, 白色光を光スペクトラムアナライザ(アンリツ, MS9701C+MS9030A, 測定波長範囲: 350~1750nm)で測定したデータを基にして, モノクロメータと光電子増倍管の波長感度特性を補正した。PLスペクトルの測定結果を図2に示す。アニール温度によらず, 波長370nm付近をピークとする紫外発光ピークが観測された。そのピーク強度は, アニール温度1250°Cで最大となった。更なる高温アニールにより, ピーク強度が更に向上する可能性がある。また, 図2を見ると, アニール温度1100, 1150°Cの試料からは, 波長800nm付近をピークとする赤色から近赤外域にかけての長波長側の発光も観測されているが, アニール温度1200, 1250°Cの試料からは, この発光は見られない。前述のように, 我々は, スパッタ法で作製したSi/SiO₂多層膜からも, 波長370nm付近に紫外発光ピークを観測しているが, やはり長波長側にも発光ピークが現れ, これを抑制することは難しかった。今回得られた試料は, 新たな紫外発光材料・基板としての期待が持たれる。

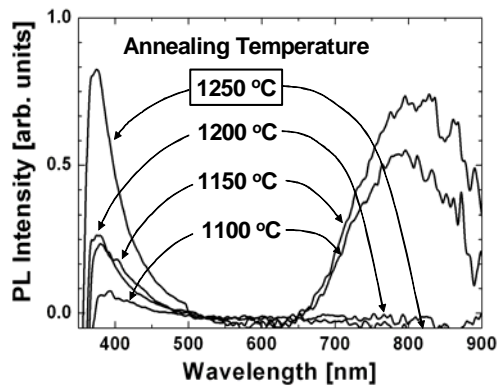


図2. PLスペクトルの測定結果.

(2) 更に本研究では, 図1のような新しいタイプのフォトニック結晶導波路の実現に向けて, Siイオンを注入したSi熱酸化膜(SiO₂薄膜)の加工プロセスの最適化を特に重点的に進め, 図3に示すような構造を安定して作製できるようになった。この構造は, 照射エネルギー80keV, 照射量 1×10^{17} ions/cm²でSiイオンを注入したSiO₂薄膜を, 700°Cで熱処理した後, 電子ビーム描画(ドーズ量を最適化)及び反応性プラズマエッチングにより加工した。円孔の間隔は, 比較的長波長の

1.55μmでの動作する660nm程度に設定している。更に, 作製した構造に対し, 我々が開発した有限時間差分領域法(FDTD法)の計算プログラムを用いて光伝搬シミュレーションを行ったところ, 直線状の導波路構造は低損失で導波し得るが, 60°曲がり導波路においては, 単純な線欠陥導入だけでは光パワーが十分に伝わらないことがわかった。今後は, このシミュレーション結果を踏まえ, 曲がり部分の円孔配置の工夫等により, 低損失な60°曲がり導波路の設計及び作製を進めていく予定である。

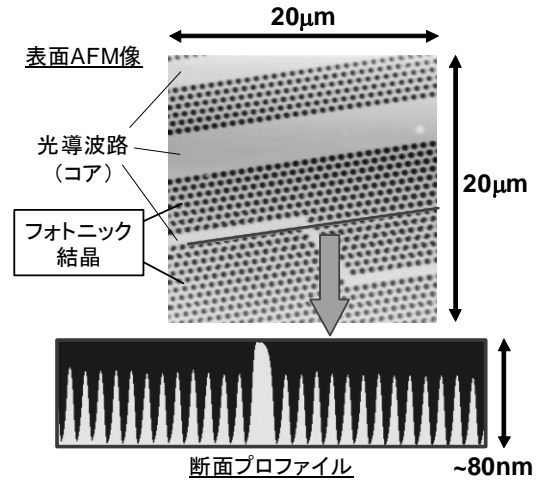


図3. 作製したフォトニック結晶導波路の表面の原子間力顕微鏡像及びその断面プロフィール.

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13件)

- ① T. Sasaki, K. Miura, O. Hanaizumi, A. Emoto, and H. Ono, Coupled-wave analysis of vector holograms. 2. Reflective gratings formed in photoanisotropic medium with uniaxial birefringence, Applied Optics, Vol. 50, No. 4, 2011, pp. 454-459. 査読有
- ② T. Sasaki, Y. Kondoh, O. Hanaizumi, and M. Goto, A novel thermoelectric system with conductive metal rods and its effective Seebeck coefficients, Key Engineering Materials, Vol. 459, 2011, pp. 235-238. 査読有
- ③ K. Miura and O. Hanaizumi, Demonstration of light-emitting two-dimensional photonic crystals composed of silicon-rich silicon-dioxide thin films, Key Engineering Materials, Vol. 459, 2011,

- pp.173-176. 査読有
- ④ A. V. Umenyi, M. Honmi, S. Kawashiri, T. Shinagawa, K. Miura, O. Hanaizumi, S. Yamamoto, A. Inouye, and M. Yoshikawa, Design and fabrication of novel photonic crystal waveguide consisting of Si-ion implanted SiO₂ layers, Key Engineering Materials, Vol.459, 2011, pp.168-172. 査読有
- ⑤ A. V. Umenyi, S. Kawashiri, K. Miura, and O. Hanaizumi, Theoretical analysis of photonic band gaps and defect modes of novel photonic crystal waveguides consisting of Si-ion implanted SiO₂ using the finite-difference time-domain method, Key Engineering Materials, Vol.459, 2011, pp.162-167. 査読有
- ⑥ O. Hanaizumi, K. Miura, Y. Hiratani, Y. Machida, and M. Uehara, Mach-Zehnder type thermo-optic switch with antenna-coupled Y-junction fabricated by selective photobleaching of polysilane films, Key Engineering Materials, Vol.459, 2011, pp.153-156. 査読有
- ⑦ J. P. Bange, M. K. Singh, K. Kano, K. Miura, and O. Hanaizumi, Structural analysis of RF sputtered Er doped Ta₂O₅ films, Key Engineering Materials, Vol.459, 2011, pp.32-37. 査読有
- ⑧ T. Sasaki, K. Miura, O. Hanaizumi, A. Emoto, and H. Ono, Coupled-wave analysis of vector holograms: effects of modulation depth of anisotropic phase retardation, Applied Optics, Vol.49, No.28, 2010, pp.5205-5211. 査読有
- ⑨ T. Sasaki, O. Hanaizumi, T. Iwato, A. Emoto, N. Kawatsuki, and H. Ono, Effects of recording wavelength on three-dimensional vector holograms in photoreactive liquid crystal composites, Optics Communications, Vol.283, No.4, 2010, pp.528-531. 査読有
- ⑩ M. K. Singh, G. Fusegi, K. Kano, J. P. Bange, K. Miura, and O. Hanaizumi, Intense photoluminescence from erbium-doped tantalum oxide thin films deposited by sputtering, IEICE Electronics Express, Vol.6, No.23, 2009, pp.1676-1682. 査読有
- ⑪ A. V. Umenyi, K. Miura, and O. Hanaizumi, Modified finite-difference time-domain method for triangular lattice photonic crystals, IEEE/OSA Journal of Lightwave Technology, Vol.27, No.22, 2009, pp.4995-5001. 査読有
- ⑫ K. Miura, H. Miyazaki, and O. Hanaizumi, Observation of blue-light emission from tantalum oxide films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, IEICE Transactions on Electronics, Vol.E91-C, No.10, 2008, pp.1669-1672. 査読有
- ⑬ K. Miura, Y. Kato, H. Hoshino, and O. Hanaizumi, Fabrication of ultraviolet-light emitting Si/SiO₂ multilayered films using radio-frequency magnetron sputtering and high-temperature annealing, Thin Solid Films, Vol.516, No.21, 2008, pp.7732-7734. 査読有
- [学会発表] (計35件)
- ① T. Sasaki, K. Miura, H. Ono, and O. Hanaizumi, Optically controlled light propagation in waveguides using dyedoped nematic liquid crystals with homogeneous alignment, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P34, Kiryu, December 10, 2010.
- ② S. Hashimoto, C. Jing, X. Wei, S. Hajar, Y. Hayakawa, T. Sasaki, K. Miura, and O. Hanaizumi, The relationship between rubbing direction and refraction index that affect liquid crystals waveguide, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P35, Kiryu, December 10, 2010.
- ③ J. P. Bange, Y. Machida, M. Uehara, A. V. Umenyi, K. Miura, and O. Hanaizumi, Design and analysis of single mode polymer waveguide using PBW technique, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P36, Kiryu, December 10, 2010.
- ④ M. Uehara, H. Kiryu, K. Miura, O. Hanaizumi, T. Satoh, Y. Ishii, K. Takano, T. Ohkubo, M. Kohka, A. Yamazaki, W. Kada, A. Yokoyama, T. Kamiya, and H. Nishikawa, Y-junction waveguides for 1.5- μ m band fabricated by proton beam writing, 6th

- International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P37, Kiryu, December 10, 2010.
- ⑤ T. Shinagawa, A. V. Umenyi, S. Kikuchi, M. Aiba, K. Inada, K. Miura, O. Hanaizumi, S. Yamamoto, K. Kawaguchi, and M. Yoshikawa, Fabrication and evaluation of light-emitting SiO₂ substrates implanted with Ge ions, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P38, Kiryu, December 10, 2010.
- ⑥ Y. Arai, K. Kano, M. K. Singh, J. P. Bange, K. Miura, and O. Hanaizumi, Improvement of light-emitting properties of erbium-doped tantalum-oxide films deposited by sputtering, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P39, Kiryu, December 10, 2010.
- ⑦ K. Kanou, Y. Arai, J. P. Bange, K. Miura, and O. Hanaizumi, Ytterbium-doped tantalum oxide thin films deposited by radio-frequency sputtering, 6th International Symposium on Silicon Science and 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2010), 2P40, Kiryu, December 10, 2010.
- ⑧ A. V. Umenyi, M. Honmi, S. Kawashiri, T. Shinagawa, K. Miura, O. Hanaizumi, S. Yamamoto, A. Inouye, and M. Yoshikawa, Silicon based novel photonic crystal waveguide fabrication and numerical characterization by Si-ion implantation and FDTD method, 15th Optoelectronics and Communications Conference (OECC 2010), 9E3-3, Sapporo, July 9, 2010.
- ⑨ M. K. Singh, G. Fusegi, K. Kano, J. P. Bange, K. Miura, and O. Hanaizumi, Fabrication and optimization of green light emitting Er-TaO_x films, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 2P25, Kiryu, December 11, 2009.
- ⑩ J. P. Bange, M. K. Singh, K. Kano, K. Miura, and O. Hanaizumi, Structural analysis of RF sputtered Er doped Ta₂O₅ films, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 2P26, Kiryu, December 11, 2009.
- ⑪ Y. Machida, M. Uehara, K. Miura, O. Hanaizumi, Y. Ishii, T. Satoh, K. Takano, T. Ohkubo, A. Yamazaki, A. Inouye, M. Koka, A. Yokoyama, T. Kamiya, T. Kojima, and H. Nishikawa, Fabrication of polymer optical waveguides using proton beam writing, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 2P27, Kiryu, December 11, 2009.
- ⑫ M. Tanaka, H. Miyazaki, K. Miura, and O. Hanaizumi, Fabrication and evaluation of wavelength-conversion devices composed of zinc oxide thin films, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 2P28, Kiryu, December 11, 2009.
- ⑬ K. Miura, K. Kano, G. Fusegi, M. K. Singh, and O. Hanaizumi, Visible-light emitting tantalum-oxide films produced by radio-frequency sputtering, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 2P29, Kiryu, December 11, 2009.
- ⑭ O. Hanaizumi and K. Miura, Application of Si/SiO₂ materials to photonic devices, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 1I1L01, Kiryu, December 10, 2009 (invited).
- ⑮ S. Kawashiri, M. Honmi, A. V. Umenyi, T. Shinagawa, K. Miura, O. Hanaizumi, S. Yamamoto, A. Inouye, and M. Yoshikawa, Novel photonic crystal waveguides utilizing Si-ion implantation, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 1P19, Kiryu,

- December 10, 2009.
- ⑯ A. V. Umenyi, S. Kawashiri, K. Miura, and O. Hanaizumi, FDTD analysis of fused-silica substrates fabricated by Si-ion implantation for photonic crystals devices, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 1P20, Kiryu, December 10, 2009.
- ⑰ N. Hirasawa, K. Miura, and O. Hanaizumi, Study on fabrication and conversion-efficiency improvement of ZnO thin film solar cells, 5th International Symposium on Silicon Science and 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (ISSS&AMDE2009), 1P26, Kiryu, December 10, 2009.
- ⑱ J. P. Bange, O. Hanaizumi, L. S. Patil, and D. K. Gautam, TiO₂-doped SiO₂ films deposited by flame hydrolysis deposition system for waveguide applications, International Conference on Optics and Photonics (ICOP-2009), BIII-1.6, Chandigarh, India, October 31, 2009.
- ⑲ A. V. Umenyi, M. Honmi, K. Miura, O. Hanaizumi, S. Yamamoto, A. Inouye, and M. Yoshikawa, UV and visible light emitting fused-silica substrates fabricated by Si-ion implantation, 16th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB2009), PA-24, Tokyo, September 14, 2009.
- ⑳ M. K. Singh, G. Fusegi, K. Kanou, K. Miura, and O. Hanaizumi, "Light emission from Er-doped Ta-oxide films fabricated by RF-sputtering," The International Conference on Physics of Optical Materials and Devices

(ICOM2009), Poster 166, Herceg Novi, Montenegro, August 28, 2009.

- ㉑ A. V. Umenyi, K. Miura, and O. Hanaizumi, Simple finite-difference time-domain method for triangular lattice photonic crystals, 14th Optoelectronics and Communications Conference (OECC 2009), WS5, Hong Kong, July 15, 2009.
- ㉒ K. Miura, H. Miyazaki, and O. Hanaizumi, Fabrication of blue-light emitting tantalum oxide films by radio-frequency sputtering, IEEE Photonics Global 2008, PA-04, Singapore, December 10, 2008.
- ㉓ K. Miura, T. Hayakawa, and O. Hanaizumi, Improvement of emission efficiency of Si:SiO₂ sputtered films by introducing two-dimensional periodic structures, 6th International Conference on Optics-photonics Design and Fabrication (ODF'08), 10PS-089, Taipei, Taiwan, June 10, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花泉 修 (HANAIZUMI OSAMU)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80183911

(2) 研究分担者

三浦 健太 (MIURA KENTA)
群馬大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40396651

(3) 連携研究者

吉川 正人 (YOSHIKAWA MASAHITO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：40354948