

平成22年 6月10日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560322

研究課題名（和文）次世代弾性波および光デバイスを目指した多機能薄膜形成技術の研究

研究課題名（英文）Study on fabrication techniques of high performance thin films for future ultrasonic and/or photonic devices.

研究代表者

宇野 武彦 (UNO TAKEHIKO)

神奈川工科大学・工学部・教授

研究者番号：50257408

研究成果の概要（和文）：(1)シリカガラスに不純物を周期的に添加した薄膜の可視発光現象について、形成条件と発光スペクトルの関係を求め、400nm 付近の短波長帯における光増幅の可能性を確認した。圧電性については水晶に近い定数値が得られたが、1年以上の長期にわたる圧電性の保持は艱難であった。(2)結晶性薄膜のシリカ基板上での結晶方位制御技術を検討し、酸化物単結晶薄膜形成の可能性を明らかにした。再現性改善のため温度センシング技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：(1) Luminescence characteristics from silica glass thin films containing periodic doped impurities have been investigated. Capability of the films for optical amplification in short wavelength band around 400nm was clarified. Piezoelectricity similar to quartz crystal was observed in the films with periodic structure, however it almost disappeared after one year. (2) Growth technique of single crystal films of oxides on silica substrate was proposed. Signs of epitaxial growth of oxides on silica were observed. However, reproducibility was not so high. A temperature sensing technique during the crystallization process was developed to improve it.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：機能性薄膜、ルミネセンス、誘導放出、シリカガラス、光増幅、圧電性、

1. 研究開始当初の背景

(1) 圧電性を利用した弾性波デバイスは高周波化が進んでおり、圧電性薄膜の利用が不可

欠である。

(2) 圧電性薄膜としては、ZnO が利用されているが、さらに圧電性の大きな圧電性薄膜、

あるいは半導体プロセスと適合性のよい材料等、多様な材料開発が望まれる。

(3) 光デバイスにおいても、薄膜を用いた集積光デバイスが進展しているが、やはり多様な光薄膜の開発が望まれていた。

(4) 上記状況に対応して、報告者らはシリカ系材料で、超構造と名付けた構造の薄膜において、分極処理により圧電性を付与できることを確認している。

(5) さらに上記構造のシリカ薄膜で、紫外光照射により比較的強い可視光ルミネセンスを観測し、シリカガラスによるアクティブ光デバイスの可能性が考えられた。

(6) 薄膜の結晶方位を制御する方法として、コンタクトエピタキシャル法を報告者らは提案し、磁気光学材料であるセリウム置換 YIG について検討をすすめていた。

2. 研究の目的

(1) 将来の弾性波デバイス、光デバイスあるいは光・弾性波の複合デバイスへの適用を目指して、新しい機能性薄膜の形成技術を開発する。

(2) 対象とする材料としては、シリカ系薄膜および磁気光学薄膜としてセリウム置換 YIG をとりあげ、さらにニオブ酸リチウムについても薄膜結晶方位制御の可能性を検討する。

(3) シリカ系薄膜については、光活性（発光）特性の把握と向上、およびデバイスに向けた光導波路形成技術を確立する。

(4) 周期構造シリカ薄膜の圧電性の向上の可能性を明確化。

(5) 基板に依存しないで結晶薄膜の方位を制御さらには単結晶薄膜形成技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) シリカ系薄膜については、不純物 (Ge, Ti, Sn などの 4 価金属) を周期的にドーピングした構造（シリカ超構造）の薄膜を対象とし、RF スパッタリング形成条件と発光特性の関係を調べ、適用可能な波長範囲を明確にする。

図 3.1 に対象とするシリカ超構造薄膜の断面構造を示す。

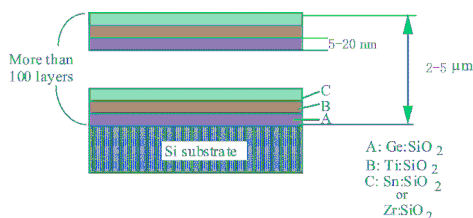


図 3.1 対象とする薄膜の構造

光・弾性波用の機能性薄膜の可能性を明らかにするため、下記の検討をすすめた。

① 熱処理の発光スペクトルに対する効果を調べるとともに、スパッタリング形成条件にフィードバックすることにより、熱処理の不

要な形成条件を探る。

② 誘導放出（光学能動素子としての可能性）確認

③ 光導波路形成とその光学特性の評価

(2) 薄膜結晶の方位制御技術としてのコンタクトエピタキシャル法の可能性を明確にする。

① プロセスの概要

図 3.2 にコンタクトエピタキシャル法の基本的な概念を示す。

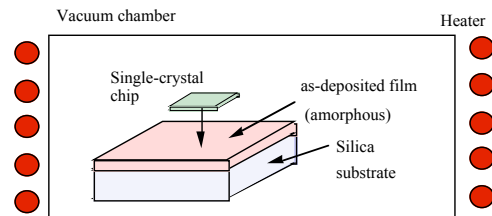


図 3.2 コンタクトエピタキシャル法

基板には汎用性を考慮してシリカガラスを対象とし、目的とする薄膜の非晶質膜を形成しておく。その表面に目標薄膜の単結晶の薄片をコンタクトした状態で加熱・結晶化を行う。これにより、コンタクト結晶片によりエピタキシャル成長を促進する。

対象とする膜は、大きなファラデー回転をもつセリウム置換 YIG (Ce:YIG) および、ニオブ酸リチウム (LiNbO₃:LN) とした。

② 処理プロセス

実際のプロセスではコンタクト面を清浄面とすることが必要であるため、(a) プラズマによるリフレッシュ、(b) リフレッシュ面のコンタクト、(c) は加熱結晶化の順ですすめる。専用装置を作製した。

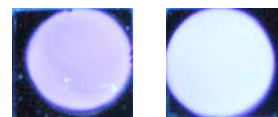
このプロセスによる結晶膜の評価を行い、問題点の抽出・改善を図る。特に温度条件、押圧に重点をおいて検討した。

4. 研究成果

(1) 超構造の発光スペクトルと形成条件、熱処理効果

① 紫外励起発光スペクトルとバンド構造

シリカ超構造薄膜において、紫外光励起により強い可視ルミネセンスを観測した (図 4.1)。



(a) As depo. (b) Annealed

図 4.1 シリコン基板上超構造薄膜の発光

600-700°C の熱処理により発光強度は数倍に向上した。また、形成時の酸素濃度を上げることなどにより、熱処理を施さなくとも強

い発光が得られるようになった。

図 4.2 に蛍光分光測定結果の例を示す。400nm 付近にルミネセンスピークがあり、励起波長については250nm 付近にピークが存在する。

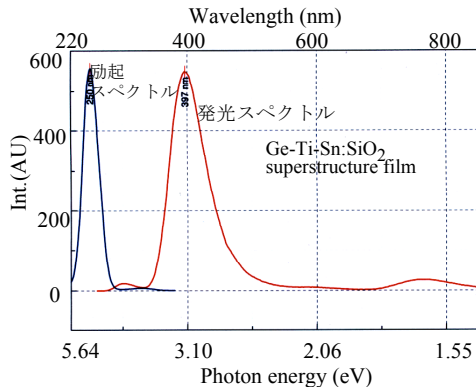


図 4.2 蛍光分光測定結果

複素エリプソメータ法により屈折率と光吸収を求めた。屈折率はシリカガラスよりも3-4%大きく、光減衰は、400nm で10dB/m 以下であり cm では0.1dB 以内で比較的小さい。

蛍光分光および吸収測定結果をもとに、シリカ超構造薄膜のバンド構造として、図 4.3 のように推測した。

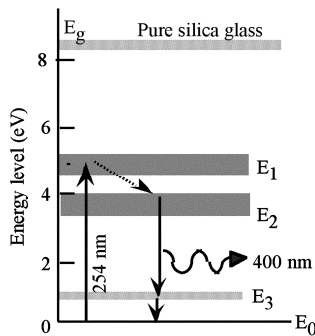


図 4.3 バンド構造

ルミネセンスの量子効率室温において約5-8% ($t=3\mu\text{m}$) で改善の必要がある。なお、図 4.4 に示すように、低温では著しく上昇することが分かった。

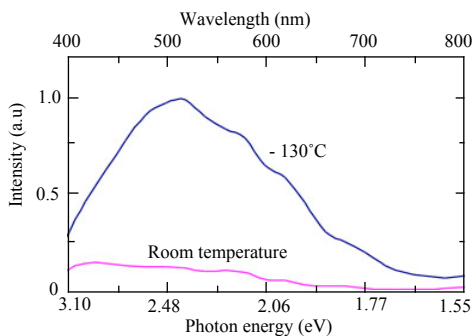


図 4.4 ルミネセンスの温度変化

(2) 超構造薄膜による光増幅の可能性

図 4.5 に誘導放出実験の光学系を示す。シリカガラスに形成した超構造薄膜をスラブ導波路とし、波長 405nm の信号光の UV 励起の有無による強度変化を測定した。

図 4.6 に実験結果を示す。1cm あたり 2.2dB 程度光強度が増大した。この値は光吸収 (8-9dB/m) に比べて十分大きく、400nm 付近における光増幅の可能性が明らかとなった。励起パワーと増幅率の間には、ほぼ正比例の関係が得られた。

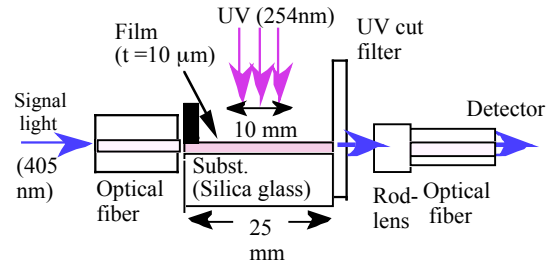


図 4.5 誘導放出検出実験系

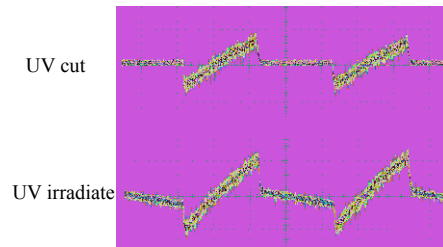


図 4.6 誘導放出の観測 (励起 $20\text{mW}/\text{cm}^2$)

上記実験では石英ガラス基板を用いたが、より汎用性の高いシリコン基板、およびポッケルス効果の大きなニオブ酸リチウム (LN) 基板に形成したシリカ超構造膜について誘導放出の観測を行い、同様の結果を得た。

さらに、シリカ超構造薄膜の光導路形成の検討を行い、ストリップ導波路形成技術を確立した。シリカ光導波路による増幅実験の結果は、スラブ導波路に比べて増幅度はかなり小さい。原因として表面荒れなどによる光散乱が大きく影響していると考えられ、プロセス条件のさらなる検討が必要である。

なお、励起方法としては UV 照射について検討してきたが、電子線励起も可能であるが (図 4.7)、具体的な方法は課題として残されている。

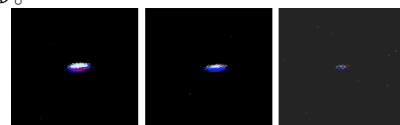


図 4.7 電子線励起発光

(3) シリカ超構造薄膜の圧電性

シリカ超構造薄膜では、分極処理により圧電性やポッケルス効果が付与できる。

膜形成条件（主にドーパ量）と圧電性の関係を検討し、ドーパ量 7% 付近で最も大きな圧電性を観測した（水晶 x 軸方位圧電定数とほぼ同程度）。図 4.8 に圧電応答の観測結果を示す水晶（X カット）と比較して示す。水晶の 90% 以上の圧電応答が得られている。

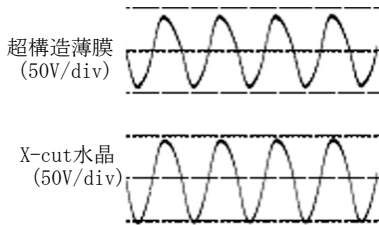


図 4.8 分極シリカ超構造膜の圧電応答

シリカ超構造薄膜では、分極処理による圧電性の付与と、UV 励起によるルミネッセンスを与えることが大きな特徴である。これらのドーパ量依存性を図 4.9 に示す。最大値が得られるドーパ量は異なるため、同じドーパ量で最大の発光と圧電性は得られないが、7% 程度のドーパ量によりいずれも最大値の 70% 程度が得られる。圧電性と光学活性を兼備した薄膜としての可能性が明らかとなった。

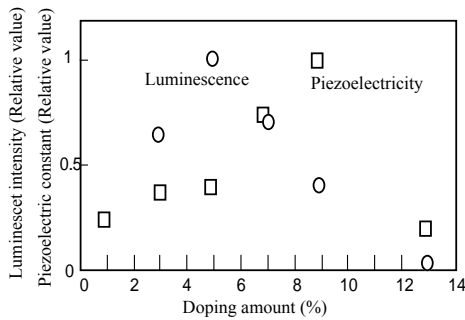


図 4.9 ルミネッセンス強度および圧電定数 (d_{33}) のドーパ量依存性

圧電性（分極）の長期安定性の測定例を図 4.9 に示す。室温放置状態で数ヶ月は保たれるが、その後急激に圧電性が消失した。分極維持のため直流電圧（数 $V/\mu m$ ）を印加する必要があり、実用上の制約となる。

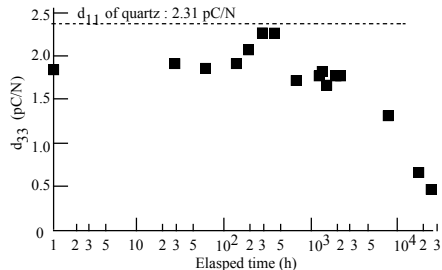


図 4.10 圧電性の経時変化

分極による別の効果として、ポッケルス効果も確認したがその効果は極めて小さく、定量測定はできなかったが、水晶と同程度以下と推測される。

(4) シリカ超構造膜の位置づけと展望

シリカ超構造膜により、紫外光励起による発光と励起スペクトル、および屈折率を明らかにするとともに、光吸収の小さな膜を得ることが可能となった。誘導放出実験により、波長 400nm 付近において膜材料の光吸収に比べて十分大きな光の増大が得られた。このことは、シリカ系薄膜において、短波長帯での光増幅用薄膜としての可能性があることを意味する。

シリカ材料は、従来光伝搬路用の材料として用いられ、アクティブな現象はあまり直目されていなかった。本課題による結果はシリカの新しい可能性を開くものであり、学術、実用両面にわたり意義あるものと考えられる。デバイス化に向けた検討をすすめたい。

(5) コンタクトエピタクシー法

薄膜結晶方位の制御技術として、コンタクトエピタクシーの検討をすすめた。

① セリウム置換 YIG (Ce:YIG) 薄膜

Ce:YIG は、YIG のイットリウムの一部をセリウムで置換したものであるが、極めておおきなファラデー回転定数を持ち、かつ近赤外域の光伝搬損失が小さい材料で、導波路形非相反光回路材料として期待される。

石英基板、シリコン基板上への Ce:YIG 薄膜の結晶方位制御を検討した。

図 4.11 に石英基板上に (100) 方位成長を試みたサンプルの XRD パターンとサンプル写真を示す。コンタクト結晶は GGG (100) 基板を用い、結晶化処理は 650°C で行った。膜面を面内回転させることにより、(400) の応答が変化することから、(100) 成長の単結晶膜であることが強く示唆される。また、(400) 付近の回折は GGG 基板上的エピタキシャル成長膜の応答と同様の鋭い回折が観測された。

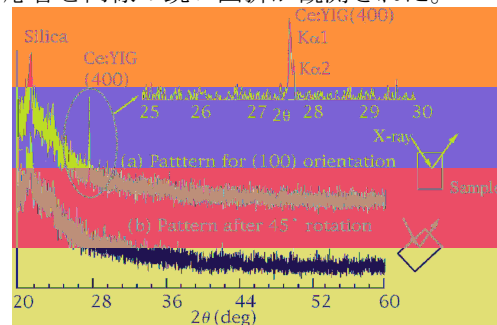


図 4.11 Ce:YIG (100) 成長膜による XRD

図 4.12 の左側写真は (111) 方位成長の膜の例である。中央部分は結晶コンタクト部分で、

コンタクト結晶の周辺部で結晶化がすすんでいる。右図のように一部を残してアルミホイルで覆いXD観測した結果を図4.13に示す。(444)に対応する大強い応答が観測され、ほぼ(111)方位成長となっている。全面での(111)成長を得るには至っていないが、コンタクトエピタクシー法による薄膜単結晶化の可能性は大きいものと考えられる。

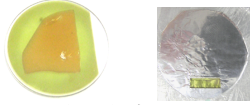


図 4.12 (111)成長 Ce:YIG 膜

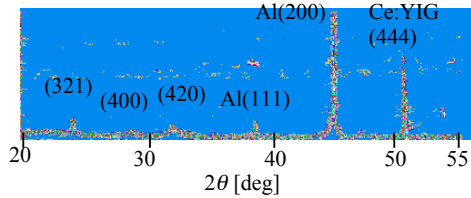


図 4.13 (111)成長膜の XRD

なお、ファラデー回転は GGG 基板上的のエピタキシャル成長膜と同様の特性が得られた。

②ニオブ酸リチウム(LN)薄膜

LN 薄膜にコンタクトエピタクシー法を適用した結果を図 4.14 および図 4.15 に示す。LN 単結晶の 70%程度の圧電定数が得られた。

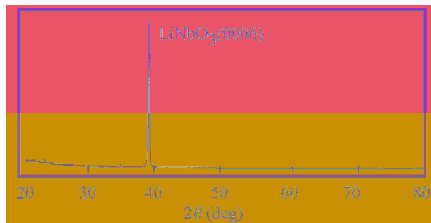


図 4.14. LNC 軸成長膜の XRD

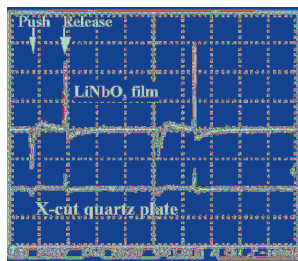


図 4.15 LN C 軸成長膜の圧電応答

a 軸、b 軸等の他の軸ではそれぞれ異なる XRD が観測されたが、方位を同定するには至っていない。また、RHEED 観測でも結晶性を確認することはできなかった。

LN 薄膜では再現性も十分ではなく、検討の結果熱処理における温度分布とその再現性に問題があるように考えられた。すなわち、熱処理用ホルダ部分の温度、特に温度分布を高精度で測定すること、および温度分布を制御する技術の確立が重要な課題であること

が明らかとなった。このため、ワイヤレス化が可能なβ相の水晶を用いた温度センサを開発した。

③β水晶温度センサ

573°C以上の高温相(β相)水晶は利用が見あたらないが、大きな温度係数を持つことが明らかとなり、温度係数の測定と無電極かつワイヤレス温度センサを実現した。

共振は 580°C~1300°Cまで観測され、600°Cを基準として次の温度特性式を得た。

$$\Delta f / f_0 = 120.7\Delta T - 0.111(\Delta T)^2 + 5.53(\Delta T)^3$$

[ppm/°K]

周波数測定精度 1ppm に対応する温度は 0.008°Cで、高精度な温度センサとなる。

コンタクトエピタクシーの試料ホルダ部に適用可能な構造を検討し、無電極かつワイヤレスのセンサアレーを実現した。図 4.16 は試料の温度分布測定結果である。温度勾配が大きく、加熱法の改善の指針が得られ、今後の装置改善に活かすことになる。

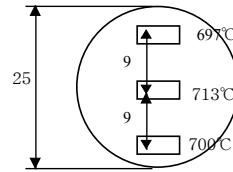


図 4.16 温度分布測定例

(6)コンタクトエピタクシー法の位置づけと展望

シリカ基板に形成した非晶質膜に単結晶の薄片をコンタクトさせて熱処理結晶化する方法は、結晶膜の方位制御に有効であることを確認した。この方法は、機能性酸化物薄膜の方位制御、さらには薄膜単結晶の形成に有効であるものと期待される。通常のエピタキシャル成長とは異なり、基板に依存しないで結晶方位を制御可能な技術は、世界的に見てもこれまで開発されていない。その可能性を開く本研究の意義は大きく、さらにすすめる必要がある。

現状では再現性に乏しく、熱処理時の温度分布が不適切であったことが要因として考えられる。このため、温度分布をワイヤレスで正確に測定する技術を開発した。β相水晶を利用するものであるが、コンタクトエピタクシー以外にも多くの用途が考えられる。これは、本課題直接目標とするものではなかったが、新たな技術開発につながるものである。

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 3 件)

① Takehiko Uno, Satoru Noge, Kei Kasa

- hara, Observation of Stimulated Emission in Short Wavelength Band from Silica-based Superstructure Films, I EICE Transactions on Electronics, 査読有, Vol.E92-C, 2009, pp.1454-1459
- ② Takehiko Uno, Satoru Noge, New Fabrication Technique of LiNbO₃ Thin Film on a Silica Substrate, Ferroelectrics, 査読有, Vol.367, 2008, pp. 73. -81
- ③ 宇野武彦, 野毛悟, 藤塚俊, 分極処理した4価金属ドーパシリカ薄膜における圧電性と可視発光, 電気学会論文誌 C, 査読有, 127 巻, 2007, 1147-1154

[学会発表] (計 14 件)

- ① 笠原慧, 宇野武彦, 野毛悟, シリカ薄膜における短波長発光と誘導放出の観測, 第 57 回応用物理学関係連合講演会 2010.3.18(平塚)
- ② 田代博之, 宇野武彦, 高温相水素における無電極ワイヤレス温度センサの検討, 圧電材料・デバイスシンポジウム, 2010.2.2(仙台)
- ③ Kei Kasahara, Takehiko Uno, Satoru Noge, SAW Prpaagation Characteristics of Buried Type Optical-waveguides on LiNbO₃ Substrates, The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2009.11.19(京都)
- ④ Hiroyuki Tashiro, Takehiko Uno, Satoru Noge, High Temperature Sensor Using b-Phase Quartz, The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2009.11.19(京都)
- ⑤ 笠原慧, 宇野武彦, 野毛悟, 超構造薄膜光導波路の形成と特性, 電子部品・材料研究会 (電子情報通信学会), 2009.8.10(弘前)
- ⑥ 田代博之, 宇野武彦, 野毛悟, β相水素の圧電特性と高温センサへの応用について, 日本学術振興会弾性波デバイス第150委員会 研究会, 2009.7.31(東京)
- ⑦ 田代博之, 宇野武彦, 野毛悟, β水素による高温用温度センサの検討, 電子情報通信学会総合大会, 2009.3.20(松山)
- ⑧ 笠原慧, 宇野武彦, 野毛悟, シリカ超構造薄膜における電子線発光, 電子情報通信学会総合大会, 2009.3.18(松山)
- ⑨ Hiroyuki Tashiro, Satoru Noge and Takehiko Uno, Fabrication of Magneto-optic Thin Films on LiTaO₃ and/or LiNbO₃ substrates by Contact epitaxy, The 29th Symposium on Ultrasonic Electronics,

2008.11.11(仙台)

- ⑩ 笠原慧, 宇野武彦, LiNbO₃ 基板に形成したシリカ超構造薄膜の光学特性, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティサマーミーティング, 2008.6.27(東京)
- ⑪ 宇野武彦, 野毛悟, LN 薄膜における方位制御の検討, 圧電材料・デバイスシンポジウム 08, No.A-1, 2008.1.24(仙台)
- ⑫ Takahiko Uno, Satoru Noge and Kei Kasahara, Silica Based Superstructure Films on Piezoelectric Substrates for Light Amplification Use, 第 28 回超音波エレクトロニクスシンポジウム, No. 2-04P-24, 2007.11.15(つくば)
- ⑬ Takahiko Uno, Satoru Noge and Takehiko Adachi, Control of LiNbO₃ Thin Film Orientation by Crystal Contact Epitaxy, 第 28 回超音波エレクトロニクスシンポジウム, No. 2-01P-06, 2007.11.15(つくば)
- ⑭ Takahiko Uno, Satoru Noge, Fabrication Technique of Single Crystal Thin Films on Silica Substrate, 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, No. IB-07I, 2007.6.20(長野)

[図書] (計 1 件)

監修・中村徳良, (著者 宇野武彦他分担執筆), サイエンス&テクノロジー株式会社, 圧電材料の高性能化と先端応用技術, 2008, 508 ページ(179-187 を担当)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇野 武彦 (UNO TAKEHIKO)
神奈川工科大学・工学部・教授
研究者番号: 50257408

(2) 研究分担者

野毛 悟 (NOGE SATORU)
沼津工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授
研究者番号: 10221483