

平成22年 5月17日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760217
 研究課題名（和文） タantal酸化物系材料の発光機能とフォトニック結晶との融合技術の研究
 研究課題名（英文） Study on fabrication technology of photonic crystals composed of visible-light emitting tantalum-oxide thin films

研究代表者
 三浦 健太（MIURA KENTA）
 群馬大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：40396651

研究成果の概要（和文）：スパッタリング法によりエルビウムドープ酸化タンタル($\text{Er}:\text{TaO}_x$)薄膜を成膜し、アニール後、波長 550nm及び 670nm付近の2つの発光ピークが発現することを確認した。波長 550nm付近の発光ピークが優勢であり、肉眼では緑色発光として観察することができた。この $\text{Er}:\text{TaO}_x$ 薄膜を多層膜型フォトニック結晶の材料として適用すれば、フォトニック結晶固有の特性（フォトニックバンドギャップや高分散性など）を利用した新たな緑色発光デバイスの実現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Er-doped TaO_x films were prepared by using rf magnetron sputtering. Visible light emission was observed from the films after annealing under excitation with a He-Cd laser ($\lambda=325$ nm). Two peaks having wavelengths around 550 nm and 670 nm were observed from the films annealed at 800–1100°C. The strongest intensity of the 550-nm (green) peak was obtained from the film with 0.96 mol% of Er concentration after annealing at 900°C for 20 min. Such sputtered films which emit visible light can be useful as high-index materials for novel active devices using autocloned photonic crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：酸化タンタル、エルビウム、緑色発光、スパッタリング、フォトニック結晶

1. 研究開始当初の背景

酸化タンタル(TaO_x)は、よく知られているように、光波長多重通信用 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜フィルタなどに応用されている高屈折率材料（屈折率 $n > 2$ ）である。最近では、自己

クローニング法により作製される $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 系多層膜型フォトニック結晶デバイスの構成材料としても用いられており、その適用波長範囲は可視光域から近赤外域にまで及んでいる。その一方で、熱酸化により形成され

たアモルファス TaO_x 薄膜が、200~300°Cのアニール処理により、波長 600~650nm付近をピークに持つ赤色のフォトルミネッセンス (PL)を示すことが報告されて以来、 TaO_x は、パッシブデバイス用材料としてだけでなく、アクティブデバイスへの応用の可能性も検討され始めている。

研究代表者は、これまでに、高周波 (rf) スパッタリング法により TaO_x 薄膜を成膜し、600°C前後のアニール処理後に波長 400~430nm付近をピークとする青色のPLが得られることを実証してきた。更に、 TaO_x ベースの発光材料として、Erドープ TaO_x ($Er:TaO_x$)も多くの研究がなされており、ゾルゲル法やErイオン注入などの手法により作製された $Er:TaO_x$ が、光励起により、波長 550nm付近の発光 ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)及び波長 670nm付近の発光 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)を示すことが報告されている。この材料系では、特に波長 550nm付近の発光ピークが顕著に発現することから、緑色発光材料として応用可能である。これらの TaO_x 系薄膜を、自己クローニング型フォトニック結晶を構成する高屈折率材料として使用すれば、フォトニック結晶の特長であるフォトニックバンドギャップや高分散性と、 TaO_x 系薄膜からの発光機能との組み合わせによる、新たなアクティブデバイスの実現が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、 TaO_x 系薄膜の多層膜型 (自己クローニング型) フォトニック結晶への適用を目指し、 $Er:TaO_x$ 薄膜の作製を、 Er_2O_3 と Ta_2O_5 との同時スパッタによる手法で試みた。作製した $Er:TaO_x$ スパッタ薄膜からの緑色発光を観測するとともに、その発光強度が最大となるEr濃度及びアニール条件の特定を目指した。

3. 研究の方法

$Er:TaO_x$ スパッタ膜の形成には、rfスパッタリング装置 (ULVAC, SH350-SE) を用いた。 Ta_2O_5 焼結体プレート (フルウチ化学製、純度 99.99%, 直径 100mm) 上に Er_2O_3 タブレット (フルウチ化学製、純度 99.9%, 直径 21mm) を1~5個配置してスパッタリングターゲットとし、厚さ 1mmの熔融石英基板 (株式会社アトック製) 上に同時スパッタ成膜した。スパッタリングターゲットの配置例 (Er_2O_3 タブレットを3枚使用した場合) を図1に示す。 Ta_2O_5 ターゲット上の Er_2O_3 タブレットの数を変えることで、Er濃度を変えられる。即ち、スパッタリングターゲットにおける Er_2O_3 の面積比が大きいほど、Er濃度が高くなるものと予想される。

スパッタ条件は、導入 Ar ガス流量 10sccm, 成膜時チャンバ内圧力 1.1Pa, ターゲット印

加 rf 電力 300W とし、成膜中に基板を加熱しなかった。スパッタ成膜後、電気炉 (デンケン, KDF S-70) により大気中にて 600~1100°C で 10~40 分間のアニールを行った。

発光特性の測定 (PL 測定) には、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、モノクロメータ (ローパーサイエンティフィック, SpectraPro 2150i) 及び CCD 検出器 (ローパーサイエンティフィック, PIXIS:100B, -80°Cに電子冷却) を用いて発光スペクトルを観測した。

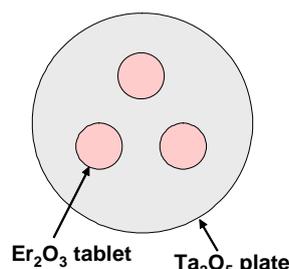


図 1. スパッタターゲットの概略図

4. 研究成果

まず、スパッタ時に使用する Er_2O_3 タブレットの個数により、 $Er:TaO_x$ 薄膜中のEr濃度がどのように変化するかを調べるため、電子線マイクロアナライザ (島津製作所, EPMA-1610) を用いて濃度分析を行った。この分析は、 Er_2O_3 タブレットの数を 1, 2, 3, 4, 5 個と変えてスパッタ成膜し、その後アニール処理 (900°Cで 20 分間) を施した5つの試料について行った。図2にその結果を示す。使用する Er_2O_3 タブレットの個数が増えるにつれ、膜中のEr濃度も増加する傾向が得られた。

Number of Er_2O_3 tablets on the Ta_2O_5 plate	1	2	3	4	5
Er concentration [mol%]	0.46	0.63	0.96	1.32	2.08

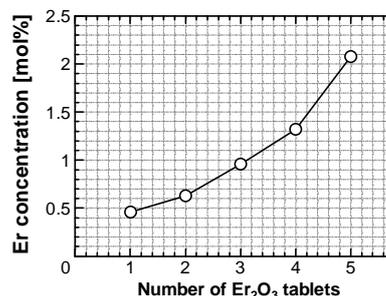


図 2. $Er:TaO_x$ 膜の成膜に使用した Er_2O_3 タブレットの個数と膜中のEr濃度との関係

図3は、 Er_2O_3 タブレットを3個使用し、成膜後には900°Cで20分間のアニールを行った試料のPLスペクトルの測定結果である。波長 550nm及び 670nm付近に発光ピークを観測

できた。2つのピークのうち、波長 550nm のピークの方が優勢であり、肉眼では緑色の発光として観察できた。図 4 は、薄膜中の Er 濃度と 2 つの発光ピーク強度との関係をプロットしたグラフである。各濃度において、いずれも波長 550nm 付近のピークが優勢であり、今回の我々の実験では、そのピーク強度は Er 濃度 0.96mol% の場合において最大となることがわかった。

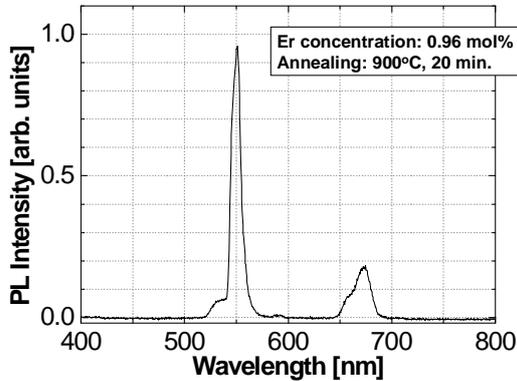


図 3. Er:TaO_x膜のPLスペクトルの測定結果

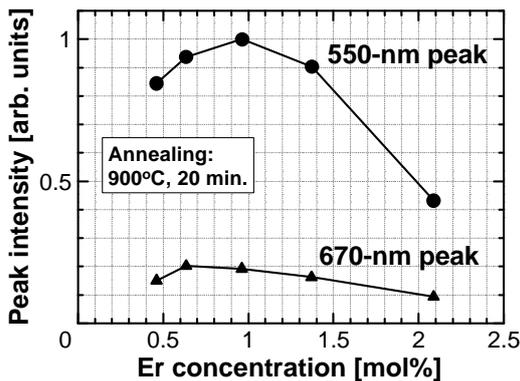


図 4. Er 濃度と発光ピークの強度との関係

更に、波長 550nm 付近の発光ピーク強度をより高めるべく、アニール温度及びアニール時間をパラメータとして最適条件の探索を行った。今回、この検討には、Er₂O₃ タブレットを 2 枚使用して成膜した Er:TaO_x 薄膜を用いた。図 5 は、アニール時間を 20 分に固定し、アニール温度を 600～1100℃ の範囲（100℃ 刻み）で変えた場合の、発光ピーク強度の変化をプロットしたグラフである。アニール温度 600℃ 及び 700℃ の場合においては、波長 670nm 付近のピークは観測されず、波長 550nm 付近のピークのみが現れた。アニール温度 800～1100℃ の範囲では、2 つの発光ピークはほぼ同様の強度変化傾向を示し、どちらもアニール温度 900℃ の場合において、その強度が最大となることがわかった。図 6 は、反対に、アニール温度を 900℃ に固定し、アニール時間を 10～40 分間の範囲（10 分刻

み）で変えた場合の、発光ピーク強度の変化をプロットしたグラフである。アニール時間の増加に伴い、2 つの発光ピークの強度は同様の变化傾向を示していることがわかる。また、今回の実験では、どちらのピークも、アニール時間 20 分の場合において、その強度が最大となった。しかしながら、アニール時間 30～40 分の範囲では、2 つの発光ピーク強度がどちらも増大傾向を示しているため、今後、アニール時間を更に長くした試料を作製し、その発光特性を評価する必要があると思われる。

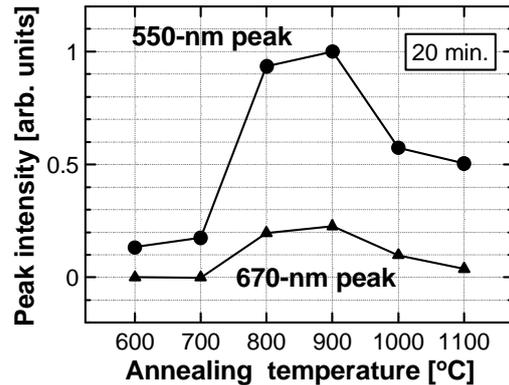


図 5. 発光ピーク強度のアニール温度依存性

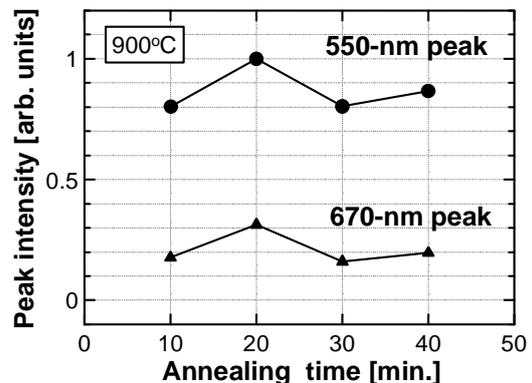


図 6. 発光ピーク強度のアニール時間依存性

以上のように、本研究では、rfスパッタリングにより Er:TaO_x 薄膜を成膜し、アニール処理後、波長 550nm 付近及び波長 670nm 付近の 2 つの発光ピークが発現することを確認した。作製方法としてスパッタリング法を用いた Er:TaO_x 薄膜では、研究代表者が知る限り初めての例である。今回の実験では、Er 濃度 0.96mol% 程度、アニール温度 900℃、アニール時間 20 分とした場合が、優勢な波長 550nm 付近のピーク強度が最大となることがわかった。本研究成果は、この材料系を緑色発光材料として考える場合、作製条件を決定する上での重要な指針となるものと思われる。今後も、更なる発光強度の向上を目指し、最適

な作製条件の探索を、より詳細に進めていく予定である。

今回作製したEr:TaO_x薄膜は、工業用途として一般的なスパッタリング法と簡単なアニール処理のみで形成できることから、他のパッシブデバイスと組み合わせてアクティブデバイスへと発展させることも容易である。例えば、本研究のEr:TaO_x薄膜を、前述のように自己クロニング型フォトニック結晶の高屈折率材料として適用すれば、アニール処理のみで、緑色発光するフォトニック結晶デバイスを容易に作製できるものと思われる。

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4件)

- ① 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, pp. 1676-1682, December 2009. 査読有
- ② 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, pp. 4995-5001, November 2009. 査読有
- ③ 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, pp. 1669-1672, October 2008. 査読有
- ④ 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, pp. 7732-7734, September 2008. 査読有

[学会発表] (計23件)

- ① 三浦健太, 町田裕貴, 上原政人, 花泉修, 石井保行, 佐藤隆博, 高野勝昌, 大久保猛, 山崎明義, 井上愛知, 江夏昌志, 横

山彰人, 神谷富裕, 小嶋拓治, 西川宏之, "プロトンビーム描画による波長1.5μm帯用PMMA導波路の試作(II)," 2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚, 18p-P6-3, 2010年3月18日.

- ② 三浦健太, 町田裕貴, 上原政人, 花泉修, 石井保行, 佐藤隆博, 高野勝昌, 大久保猛, 山崎明義, 井上愛知, 江夏昌志, 横山彰人, 神谷富裕, 小嶋拓治, 西川宏之, "プロトンビーム描画による波長1.5μm帯用シングルモードPMMA導波路," 電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, 東京, OPE2009-165, 2009年12月18日.
- ③ 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.
- ④ 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.
- ⑤ 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.
- ⑥ 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.
- ⑦ 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.
- ⑧ 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), 11L01, Kiryu, December 10, 2009 (invited).
- ⑨ 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.
- ⑩ 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.
- ⑪ 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.
- ⑫ A. 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.
- ⑬ 三浦健太, 狩野一総, 伏木巖穰, シン マヤンク, 花泉修, “スパッタリング法で作製したEr:TaO_x薄膜の可視発光特性,” 第70回応用物理学会学術講演会, 富山, 10p-ZB-18, 2009年9月10日.
- ⑭ 三浦健太, 町田裕貴, 上原政人, 花泉修, 石井保行, 佐藤隆博, 高野勝昌, 大久保猛, 山崎明義, 井上愛知, 江夏昌志, 横山彰人, 神谷富裕, 小嶋拓治, 西川宏之, “プロトンビーム描画による波長1.5μm帯用PMMA導波路の試作,” 第70回応用物理学会学術講演会, 富山, 8a-ZN-6, 2009年9月8日.
- ⑮ 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.
- ⑯ 三浦健太, 本美勝史, 花泉修, 山本春也, 井上愛知, 吉川正人, “Siイオン注入により発現する熔融石英基板からの紫外発光,” 第42回照明学会全国大会, 札幌, 講演番号113, 2009年8月28日.
- ⑰ 三浦健太, 狩野一総, 伏木巖穰, シン マ

ヤンク, 花泉修, “スパッタリング法によるErドーパTaO_x薄膜の作製とその発光特性,” 電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, 仙台, OPE2009-101, 2009年8月21日.

- ⑱ A. V. Umenyi, K. Miura, and O. Hanaizumi, “Simple finite-difference time-domain method for triangular lattice photonic crystals,” The 14th Optoelectronics and Communications Conference (OECC 2009), WS5, Hong Kong, July 15, 2009.
- ⑲ アマラチュク ウメイニ, 三浦健太, 花泉修, “A new approach to simple and easy FDTD method for triangular lattice photonic crystals,” 第56回応用物理学関係連合講演会, つくば, 31p-ZN-15, 2009年3月31日.
- ⑳ アマラチュク バレンタイン ウメイニ, 三浦健太, 花泉修, “Modified FDTD method for triangular lattice photonic crystals,” 電子情報通信学会光エレクトロニクス研究会, 東京, OPE2008-137, 2008年12月19日.
- 21 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.
- 22 三浦健太, 花泉修, 山本春也, 高野勝昌, 杉本雅樹, 吉川正人, “SiO₂媒質中に分散形成されたナノ結晶シリコンが実現する青色発光体,” 第3回高崎量子応用研究シンポジウム, 高崎, 2-1, 2008年10月9日. (招待講演)
- 23 K. Miura, T. Hayakawa, and O. Hanaizumi, “Improvement of emission efficiency of Si:SiO₂ sputtered films by introducing two-dimensional periodic structures,” The 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

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: