フォトニック結晶構造の導入による Si:SiO₂ スパッタ膜の発光効率向上

正会員 三浦 健太 (群馬大学)

非会員 早川 崇志 (群馬大学)

正会員 花 泉 修 (群馬大学)

Improvement of Emission Efficiency of Si:SiO₂ Sputtered Films by Introducing 2-D Photonic Crystals

Member Kenta Miura (Gunma University), Non Member Takashi Hayakawa (Gunma University)
and Member Osamu Hanaizumi (Gunma University)

KEYWORDS : Si, SiO₂, sputtering, photoluminescence, photonic crystal

1. まえがき

これまで、ポーラスシリコン(Si)^①やナノ結晶 Si^②, Si/SiO₂ 超格子^③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。これらのうち、ナノ結晶 Si(nc-Si)においては、既に三原色の発光が観測されるに至っている^④。nc-Si の代表的な作製方法としては、Si と SiO₂ の同時スパッタリング法^⑤やレーザーアブレーション法^⑥、石英(SiO₂)板への Si イオン注入^⑦などが挙げられる。同時スパッタリング法による Si:SiO₂ スパッタ膜においては、アニール等の後処理無しでも SiO₂ 中に Si ナノクラスターが形成され青色や白色に発光することが既に示されている^{⑧⑨}。しかしながら、Si:SiO₂ スパッタ膜の発光デバイス用材料としての応用を考慮した場合、その発光効率の改善が大きな課題となっている。

一方で、最近、LED にフォトニック結晶(Photonic Crystal: PhC)構造^⑩を導入して光取り出し効率を向上させる試みがなされている^⑪。LED からの発光は、空気との境界で全反射される成分が存在するため、これが観測される発光強度の低下につながるが、境界に PhC (周期構造すなわち広義の回折格子)を付与することによって、全反射される成分の一部が回折波として透過するようになり、光取り出し効率を向上させることができる^⑫。この手法は、Si:SiO₂ スパッタ膜からの発光に対しても有効と考えられる。そこで我々は、その初期検討として、簡便な干渉露光法とプラズマエッチングを用いて二次元 PhC 構造を Si:SiO₂ スパッタ膜に加工し、発光効率の向上を試みた。その結果、PhC 構造の効果により、約 1.5 倍の発光ピーク強度(ピーク波長~800nm)の観測に成功したので、報告する。

2. Si:SiO₂ スパッタ膜の作製と評価

2.1 Si:SiO₂ スパッタ膜の成膜

まず、高周波マグネトロンスパッタリング装置(エイコーエンジニアリング, ES-350)を用いて Si:SiO₂ スパッタ膜を成膜した。SiO₂ プレート(直径 80mm)上に Si タブレット(直径 20mm)を 4 枚のせてスパッタリングターゲットとし、基板には溶融石英板(11.5mm×24.5mm×1mm^⑬)を用いた。スパッタ条件は、ペース

圧力約 2×10⁻⁶Torr, 導入 Ar ガス流量 10sccm, 成膜時チャンバ内圧力 1×10⁻²Torr, ターゲット印加電力 200W とし、成膜時に基板を加熱しなかった。この条件下で 3 時間のスパッタ成膜をし、膜厚を触針式段差計(ULVAC, Dektak 3ST)にて測定したところ、約 905nm の厚さであった。スパッタレートは、約 50Å/min と見積もられる。その後、シリコニットヒーターを用いた電気炉により空気中にて 1000℃で 20 分間のアニールを行った。

2.2 Si:SiO₂ スパッタ膜の光学特性の評価

作製した Si:SiO₂ スパッタ膜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(波長 325nm)を使用し、測定にはモノクロメータ(ニコン, 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。その結果、波長 650nm 付近から、光電子増倍管の測定限界波長 850nm までの範囲において発光スペクトルが観測された。発光ピークは波長 800nm 付近であった。

この試料の透過スペクトルを分光光度計(島津製作所, UV-3101PC)により測定し、その干渉リップルと膜厚の測定値から、屈折率特性を求めたところ、波長 800nm 付近における屈折率は約 1.75 であった。

3. フォトニック結晶構造の設計

今回、この Si:SiO₂ スパッタ膜からの光取り出し効率の向上を目指し、二次元 PhC 構造の設計を行った。2.2 節の結果から、設計波長は発光ピーク波長の 800nm とし、Si:SiO₂ スパッタ膜の屈折率を測定値の 1.75 とした。図 1 のような波数空間を考えると^⑭、Si:SiO₂ スパッタ膜からの発光成分は、図 1 (a) のように境界への入射角が小さい場合は空気側への透過波が生じるが、図 1 (b) のように入射角が大きい場合は、空気との境界で全反射されるため、これが光取り出し効率の低下につながる。一方で、境界に回折格子(周期構造即ち PhC)を付与すると、図 1 (c) のように、全反射される成分の一部が回折波として透過するようになり、観測される発光強度の向上が期待できる。

今回は、簡単のため PhC を一次元周期構造として設計を行った。この場合、PhC は通常の回折格子と同様に考えることができる。図 1 (c) において、波数 k_1 の発光成分が、入射角 θ_1 が全反射条件を満たす範囲で Si:SiO₂ スパッタ膜と空気の境界に入射すると、透過波（空気側への出射する成分）は生じず、波数 k_2 の反射波となる。この時、 $k_1 = k_2$ 、 $\theta_1 = \theta_2$ で、それぞれの接線成分 $k_{1//}$ 、 $k_{2//}$ も等しく、

$$k_{1//} = k_{2//} = k_1 \sin \theta_1 \quad \cdots (1)$$

である。この境界に、周期 Λ の回折格子を導入することを考える。一次回折ベクトル G を

$$k_{2//} \geq |G| \quad (\text{ここで } |G| = 2\pi / \Lambda)$$

となるよう設定すれば、図 1 (c) のように、全反射成分の一部が回折波として透過し、観測される発光強度が向上するものと思われる。今回は、

$$k_{2//} = |G_{\max}| = 2\pi / \Lambda_{\min} \quad \cdots (2)$$

を満たす $\Lambda_{\min}$ を PhC の周期として考えた。(1)、(2)式より、

$$\Lambda_{\min} = 2\pi / k_{2//} = 2\pi / k_{1//} \quad \cdots (3)$$

更に、 k_0 を真空中の波数、 n_1 を Si:SiO₂ スパッタ膜の屈折率、 λ を波長とすると、

$$k_{1//} = n_1 k_0 \sin \theta_1 = n_1 k_0 \sin \theta_1 = 2\pi n_1 \sin \theta_1 / \lambda \quad \cdots (4)$$

であるから、(3)、(4)式より、

$$\Lambda_{\min} = \lambda / (n_1 \sin \theta_1) \quad \cdots (5)$$

となり、(5)式を用いて $\Lambda_{\min}$ を求めることができる。ここで $\lambda = 800\text{nm}$ 、 $n_1 = 1.75$ である。また、この時の θ_1 は、Si:SiO₂ スパッタ膜と空気との境界における全反射臨界角で、それぞれの屈折率 1.75 と 1.0 を用いて θ_1 を計算すると、約 35° となる。これらの値を(5)式に代入すると、 $\Lambda_{\min} \sim 800\text{nm}$ と算出できる。そこで今回は、この周期を持つ三角格子型二次元 PhC の形成を試みた。

4. Si:SiO₂ スパッタ膜へのフォトニック結晶構造の形成

次に、成膜した Si:SiO₂ スパッタ膜に二次元 PhC 構造を加工した。以下では、その加工プロセスについて述べる。

4.1 二重干渉露光によるレジストパターンの形成

Si:SiO₂ スパッタ膜上にフォトレジスト（東京応化、THMR-iP3500）を、スピコート（ミカサ、1H-D7）を用いて塗布した。レジストの厚さは約 500nm とした。ドライオーブンにて 90°C で 90 秒間のプリベークを行った後、二重干渉露光を行った。光源には前出の He-Cd レーザ（金門光波、IK3251R-F、波長 325nm）を使用した。レーザビーム径は約 1mm であるが、ビームエキスパンダで 40 倍に拡大し、ハーフミラーで二等分した後、それぞれをミラーによって角度調整して試料に照射した。一回目の露光で一次元周期構造が形成され、試料を回転させて二回目の露光を二重に行うことで、二次元周期構造を形成できる。試料の回転角を 90° とすれば正方格子、 60° とすれば三角格子の周期構造となる。今回は、格子定数 800nm の三角格子状二次元 PhC 構造が形成されるよう、ミラーの角度および試料の回転角を調節した。なお露光時間は、一回目、二回目ともに 20 秒間とした。露光後、再びドライオーブンにて 110°C で 90 秒間のポストベークを行い、自然冷却後、現像してレジストパターンを形成した。

4.2 ECR プラズマエッチング

4.1 節で露光・現像したレジストパターンをマスクとし、ECR(Electron Cyclotron Resonance)エッチング装置（アネルバ、RIB-300）を用いてドライエッチングを行った。エッチングガスとして CHF₃ を流量 5sccm でチャンバ内に導入し、マイクロ波電力を 200W とした。Si:SiO₂ スパッタ膜およびフォトレジスト単独のエ

ッチングレートは、それぞれ約 $117\text{\AA}/\text{min}$ 、約 $65\text{\AA}/\text{min}$ であり、このレートの差によって、Si:SiO₂ スパッタ膜に二次元周期構造が転写される。今回は、エッチング時間を 90 分間とした。

エッチング後の試料表面を、原子間力顕微鏡(AFM)（セイコーインスツルメンツ、Nanopics1000）にて観察した結果を図 2 に示す。三角格子状の二次元周期構造が形成されていることがわかる。格子定数は $805 \sim 820\text{nm}$ と測定され、ほぼ狙い通りの構造を作製できた。また凹凸の深さは、平均で 50nm 程度であった。

5. フォトニック結晶構造を形成した Si:SiO₂ スパッタ膜の発光特性の評価

2.2 節と同様の系を用い、二次元 PhC 構造を形成した Si:SiO₂ スパッタ膜の PL 特性の評価を行った。PL スペクトルの測定結果を図 3 に示す。図 3 中には、同一試料において PhC 構造が形成されていない領域の PL スペクトルも示してある。この領域も、4 節の露光とエッチングプロセスを経ているため、PhC 構造が形成された領域と同程度の表面粗さを有しており、PhC 構造の有無による違いを発光強度の直接の比較で議論しても差し支えない。図 3 の結果を見ると、どちらの領域からでも、波長 650nm から 850nm 付近までの範囲において発光スペクトルが観測され、その強度は、PhC 構造が形成された領域からの方が明らかに強いことがわかる。発光ピーク付近で PL 強度を比較したところ、約 1.5 倍であった。また発光ピーク波長も変わらず、波長 800nm 付近であった。これらの結果は、今回導入した PhC 構造が、設計通り、全反射成分を透過成分へと変換する構造として機能していることを示している。このように、Si:SiO₂ スパッタ膜への PhC 構造の導入により、その光取り出し効率を向上させることができた。

6. まとめ

可視域から近赤外域にかけての発光を示す Si:SiO₂ スパッタ膜に対し、二次元 PhC 構造を設計、加工することによって、約 1.5 倍の発光ピーク強度を観測した。この強度向上の割合は、青色 LED に PhC 構造を加工した場合の光出力向上の割合と同程度であることから、Si:SiO₂ スパッタ膜の発光デバイスへの応用を考える上で、PhC 技術の導入が有効であることが示された。

赤色 LED や青色 LED などの発光素子の高効率化には、表面を荒らして光取り出し効率を向上させる方法が提案されているが¹⁰⁾¹¹⁾、ランダムな凹凸構造の設計・制御は容易ではないと思われる。その一方で、今回の実験のように、周期性の高い PhC 構造を利用すれば、ランダムな凹凸構造に比べ、素子設計が容易となると思われ、発光特性の再現性・制御性の向上が期待できる。

今回作製した Si:SiO₂ スパッタ膜からの発光は、波長 800nm 付近がその強度のピークとなっており、形成する PhC を発光波長も限定できる構造とすれば、光インターコネクション用光源としての応用が期待できる。更に、PhC 構造の格子定数を変えれば、我々が作製に成功している青色や白色発光を示す Si:SiO₂ スパッタ膜⁹⁾の発光効率を向上させることも可能と思われ、ディスプレイや照明などへの応用も期待できる。

今後は、PhC 構造の格子定数や凹凸の深さと、光取り出し効率が向上する波長帯との関連性を更に詳しく調べ、設計技術の確立を目指していく予定である。

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B)、特定領域研究、若手研究(B)、カシオ科学振興財団、矢崎科学技術振興記念財団、

岩谷直治記念財団, 村田学術振興財団, および文部科学省連携融合事業「ケイ素を基軸とする機能性材料の開拓」の援助を受けた。

参考文献

- (1) N. Koshida and H. Koyama : Visible electroluminescence from porous silicon, Appl. Phys. Lett., 60-3, pp.347-349 (1992).
- (2) 和泉富雄: シリコンナノ粒子からの3原色発光, バリティ, 19-4, pp.20-25 (2004).
- (3) Z. H. Lu, D. J. Lockwood and J. -M. Baribeau : Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices, Nature, 378-6554, pp.258-260 (1995).
- (4) Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama and T. Yoshida : Optical properties of silicon nanocrystallites prepared by excimer laser ablation in inert gas, Jpn. J. Appl. Phys., 35-2B, pp.1361-1365 (1996).
- (5) L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo : Optical gain in silicon nanocrystals, Nature, 408-6811, pp.440-444 (2000).
- (6) O. Hanaizumi, K. Ono and Y. Ogawa : Blue-light emission from sputtered Si:SiO₂ films without annealing, Appl. Phys. Lett., 82-4, pp.538-540 (2003).
- (7) 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., 41-10A, pp.L1084-L1087 (2002).
- (8) 例えば, 川上彰二郎 監修: フォトニック結晶技術の新展開, シーエムシー出版 (2005).
- (9) 折田賢児: 青色発光 LED の発光効率向上, フォトニック結晶技術の新展開, シーエムシー出版, 第6章, pp.50-61 (2005); K. Orita, S. Tamura, T. Takizawa, T. Ueda, M. Yuri, S. Takigawa and D. Ueda : High-extraction-efficiency blue light-emitting diode using extended-pitch photonic crystal, Jpn. J. Appl. Phys., 43-8B, pp.5809-5813 (2004).
- (10) I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter and A. Scherer : Appl. Phys. Lett., 63-16, pp.2174-2176 (1993).
- (11) T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura : Appl. Phys. Lett., 84-6, pp.855-857 (2004).

(受付日 2007 年 1 月 9 日 / 採録日 2007 年 4 月 17 日)

図 1 回折格子導入による光取り出し効率向上の波数空間での考え方
Fig. 1 Effect of introducing of a photonic crystal into an Si:SiO₂ film.

図2 試料表面のAFM観察結果 (a)上面像, (b)鳥瞰像
Fig. 2 AFM images of the surface of the Si:SiO₂ film with a 2-D photonic crystal.

図3 フォトルミネッセンススペクトルの測定結果
Fig. 3 Measured photoluminescence spectra.

三浦健太 (正会員)

群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

昭和 50 年 6 月 27 日生まれ. 平成 10 年 3 月東北大学工学部通信工学科卒. 平成 15 年 3 月同大学院博士後期課程修了, 博士 (工学). 平成 15 年 4 月～平成 16 年 9 月科学技術振興機構研究員, 平成 16 年 10 月群馬大学工学部助手, 平成 19 年 4 月より同大学院工学研究科助教, 現在に至る. 電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本光学会各会員.

早川崇志 (非会員)

平成 18 年 3 月群馬大学工学部電気電子工学科卒. 現在, 同大学院博士前期課程電気電子工学専攻在学中. スパッタリングによる光デバイスの作製と評価の研究に従事.

花泉 修 (正会員)

群馬大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1

昭和 36 年 2 月 11 日生まれ. 昭和 58 年 3 月東北大学工学部通信工学科卒. 昭和 63 年 3 月同大学大学院博士後期課程単位満了. 昭和 61～63 年日本学術振興会特別研究員, 昭和 63 年東北大学電気通信研究所助手, 平成 8 年同助教授, 平成 12 年群馬大学工学部助教授, 平成 15 年同教授. 平成 19 年 4 月より同大学大学院工学研究科教授. 工学博士. 電子情報通信学会, 応用物理学会, IEEE LEOS, OSA 各会員.