シリコンフォトニクスに向けた Si 上への 自己組織的なナノ構造・ウエハレベル形成*

Wafer-scale Control of Self-assembling Nanostructures on Silicon for Silicon Photonics

尾身博雄** 俵 毅彦**

Hiroo OMI and Takehiko TAWARA

Key words silicon photonics, erbium compounds, nanostructure, photoluminescence

1. はじめに

発光素子、受光素子、光変調器をシリコン基板上にモノシリックに作製することを目指すシリコンフォトニクスの研究分野は大きく進展している¹⁾。このモノシリックを目指すシリコンフォトニクスでは、シリコン基板上の発光素子材料としてシリコン系の半導体を用いることが理想であるが、発光強度が化合物半導体などの直接遷移型の半導体材料に比べて非常に弱いことが問題になる。また、シリコン系の発光材料では、波長が $1.1\mu\text{m}$ 以下の光はシリコン自身に吸収されてしまうので、 $1.1\mu\text{m}$ 以上の波長であることが必要である。特に、将来的に光回路をもつシリコンチップと PC 外の光ファイバーネットワークを光で接続することを想定した場合、ファイバーの光損失が最小となる波長 $1.5\mu\text{m}$ の光（通信波長帯の C バンド）をシリコンフォトニクスで利用することが理想的である。

このような背景から、モノシリックを目指すシリコンフォトニクスでは、波長 $1.5\mu\text{m}$ で発光する Erbium (3+) イオンを添加した発光素子の開発が進められてきているが、シリコン中へのエルビウムの固溶限界のため十分な強度の発光が得られず実用化には至っていない。そこで、このようにシリコン系の比較的弱い発光でも、例えば光ファイバーで実現されているエルビウム添加ファイバー光増幅器 (Erbium-doped fiber amplifier: EDFA)²⁾ のような光増幅機能を付加できれば、通信波長帯でのシリコンフォトニクスが実現できる可能性がある。ところが、EDFA の場合光増幅を行うためのファイバー長は通常数十メートル必要であり、シリコン基板上に搭載することは物理的に不可能である。EDFA の光利得はガラス中に添加された希土類イオンの濃度（量）により決定され、EDFA には約 10^{19}cm^{-3} のエルビウムイオンが添加されている。この濃度はガラス中へのエルビウムイオンの固溶限界により決め

られ、それ以上にエルビウムの濃度を高めることができない。EDFA ではファイバー長を延すことで解決することができたが、シリコンフォトニクスへの適用は現実的でない¹⁾³⁾。

一方、自然界には希土類をイオンとして多量に含有する希土類化合物が存在する。特に、酸化物エルビウム (Er_2O_3) およびエルビウムシリケートの結晶材料はシリコンとの親和性が高いことから大きな注目を集めてきている⁴⁾。 Er_2O_3 およびエルビウムシリケートの結晶は、単位格子内に 10^{22}cm^{-3} の濃度の Erbium (3+) イオンを自然に内包している。この濃度は、EDFA の場合と比較した場合約 1000 倍に相当し、これを EDFA に当てはめると、EDFA の長さを 1/1000、すなわち数百 nm の長さまで短くしても同程度の光増幅の性能が得られることを意味している。したがって、 Er_2O_3 およびエルビウムシリケートはシリコン基板上に光増幅器を実現するためのキーマテリアルとなりえる^{4)~6)}。

本研究では、モノシリックなシリコンフォトニクスを通信波長帯で実現するため、アクティブ素子（発光および光増幅機能をもつ素子）を低コストで実現することを目指し、シリコン基板上でのエルビウム化合物の自己組織的な形成をウエハスケールで制御する技術を開発し、この技術で作製したエルビウム化合物の光基礎物性を明らかにしたので、その概要を解説する。

2. 実 験

Si(111)基板にナノからミクロンスケールの任意の凹凸パターンをリソグラフィ法により作製した。そのパターン基板を化学処理により清浄化した後、このパターン基板上に膜厚 100 nm の Er_2O_3 を RF スパッタリング法により室温で蒸着し、引き続き加熱炉により 1000°C で熱処理を施した。加熱時の雰囲気ガスには高純度アルゴンを用いた。成長膜の構造は放射光施設での X 線回折、光学顕微鏡および原子間力顕微鏡、光学特性は顕微フォトルミネッセンス (PL) 法で評価した。PL 測定の際の励起光源にはグリーンレーザーを用い、励起波長は 532 nm とした。また、PL

*原稿受付 平成 26 年 2 月 26 日

**NTT ナノフォトニクスセンタ、NTT 物性科学基礎研究所、日本電信電話株式会社（神奈川県厚木市森の里宮 3-1）

図1 エルビウム化合物を成長した Si(111)パターン基板の光学顕微鏡像 (A) Line & Space 領域, (B) Daisy 領域, (C) Line 領域, (D) 平坦領域. 挿入図は白枠部の拡大図, (E) S 字状凹パターン領域.

図2 (a) 凹パターン, (b) 平坦領域からの $1.5\mu\text{m}$ PL スペクトル. 挿入図は Erbium ($3+$) イオンのエネルギーレベル. 矢印は発光遷移.

の時間分解測定には近赤外ストリークカメラ（浜松ホトニクス製 C11293S）を用いた⁷⁾⁽⁸⁾.

3. エルビウム化合物のナノ構造の自己組織的 形成とウエハスケール制御

ナノからミクロンスケールのさまざまな凹凸パターンを形成した Si(111) 基板の領域の中で、特に Line, Line & Space および Daisy の凹パターンに注目し、その領域でのナノ構造形成について述べる。図1 (A)–(D) は、成長後に得られた Si(111) 基板の光学顕微鏡像である。成長後の表面形態は、Line & Space の領域 (A)、Daisy の領域 (B)、Line の領域 (C)、および平坦領域 (D) に大別することができる。成長膜は、この図に見られるように、領域 (A)–(C) のパターンの凹部に優先的に形成され、結果的に成長膜がそれぞれのパターンの形状を反映して凹部と同じパターンでシリコン基板上に配置されている。凹部の近

傍にはデニューテッド領域が存在し、凹部に接する平坦な領域上の蒸着膜が凹部へ凝集したことを示している。一方、デニューテッド領域以外の平坦領域 (D) では、凹部とは異なり、ナノスケールの三角形状の島構造が成長している。結果的に、ナノ構造の集合体は凹部の逆パターンで Si(111) 基板上に選択成長する。図1 (E) は S 字状の凹パターンでも成長膜の配置をパターン化できることを示しており、直線状の光導波路構造あるいは曲率をもつリング状の共振器構造がシリコンウエハの所定の位置に自己組織的に作製できる可能性を示唆している。

4. 自己組織化エルビウムナノ化合物の発光特性

次にわれわれはこのような配置制御された自己組織化ナノ構造の光基礎物性を明らかにした。図2 (a) は、パターン化された凹部の自己組織化ナノ構造からの PL スペクトルである。このスペクトルはいずれの凹パターン部でも

図3 (a) 凹パターン領域に成長した Er_2O_3 からの PL 減衰曲線, (b) 平坦領域に成長したエルビウムシリケートからの PL 減衰曲線. PL 測定は室温で行い, 励起強度は 19 mW であった. 青線はホッピングモデルによるフィッティング曲線. 挿入図は Erbium (3+) イオン間のエネルギーマイグレーションを示す.

観測され, 2つの主ピーク (1535 および 1548 nm) はそれぞれピクシバイト構造の Er_2O_3 結晶の異なる格子サイトに存在する Erbium (3+) イオンの $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に起因した発光と一致している⁸⁾⁹⁾. 以上の結果は凹部に自己組織化ナノ構造が Er_2O_3 であることを示している. Line & Space, Daisy パターンの凹部以外のパターンの凹部でも同じスペクトルが観測され, 凹部には Er_2O_3 結晶が自己組織的に形成することを示している. また, Er_2O_3 結晶の存在は放射光による X 線回折でも確かめられた. 一方, 図 2 (b) は, 平坦部に形成されたナノ構造からの PL スペクトルである. 図 2 の (a) と (b) を比較すれば明らかに, この PL スペクトルは, ピーク位置と形状において凹部のそれとは異なっており, エルビウムシリケートの PL スペクトルと一致する. この結果は, 平坦部では Er_2O_3 ではなくエルビウムシリケートのナノ構造が形成されることを示している. このような凹部と平坦部でのナノ構造形成の違いは, 次のように説明できる. 凹部およびその周辺に蒸着された非晶質上の Er_2O_3 は熱処理により凹部で凝集し, 結晶化することでエネルギー的に安定化する. その結果, Er_2O_3 がシリコンウェハの凹パターンでデザインされた特定の位置に配置されることになる. 一方, 平坦部では, 凹部のような特定の優先的な凝集サイトがないため, アモルファスの Er_2O_3 とシリコン基板との界面反応によりエルビウムシリケートの島が形成したと考えることができる¹⁰⁾.

図 3 (a) は, Si(111) 基板の凹部に凝集した Er_2O_3 からの 1535 nm PL 発光の減衰曲線である. この図に見られるように, 減衰曲線は指数関数ではなく, Burshtein により提唱された Erbium (3+)–Erbium (3+) イオン間 (図 3 (a) の挿入図を参照) のエネルギーマイグレーションを考慮したホッピングモデルとよく一致している. このホッピングモデルでは, 時間 t に対する PL 強度は $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_R - \gamma t^{1/2} - Wt)$ と表すことができる¹¹⁾. ここで, τ_R は Erbium (3+) イオンのポピュレーション

の遷移寿命, γ はドナーとアクセプター間のエネルギー移動にかかわるパラメータ (エネルギーマイグレーションが起こらない場合での直接移動) である. W はドナー間のエネルギーマイグレーションに支援されたアクセプターとドナー間のエネルギー移動の頻度係数であり, この値はドナーとドナー間のエネルギーマイグレーションにより増加する. 図 3 (a) の減衰曲線をこのモデルでフィッティングすると, $\tau_R = 7.4 \text{ ms}$ ⁹⁾ のとき, $\gamma = 176.6 \text{ s}^{-1/2}$, $W = 1.458 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と求めることができる.

一般に, ドナーとアクセプター間とドナーとドナー間のエネルギー移動のパラメータ (C_{DA} , C_{DD}) には次の関係が成立する¹¹⁾.

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}}$$

$$W = K_d = \pi \left(\frac{2}{3} \pi \right)^{5/2} N_A N_D \sqrt{C_{DA} C_{DD}}$$

$$K_d = [16\pi^2 / (3 \times 2^{3/4})] N_A N_D C_{DA}^{1/4} C_{DD}^{3/4}$$

N_A と N_D は Er_2O_3 中のアクセプターとドナーの濃度, K_d は拡散とランダムウォークに伴った移動の頻度を表している. そこで, この関係式を用いてエネルギー移動がホッピング機構であることを検証する. エネルギー移動が拡散機構かあるいはホッピング機構かを区別する指標として $S = W/K_d$ が有効であることが知られている¹²⁾. 拡散機構では指標 S の値は C_{DD}/C_{DA} の値に依存せず常に 1 になり, ホッピング機構では指標 S は C_{DD}/C_{DA} に対する減少関数で常に 1 より小さい値になる. 図 3 (a) に示すフィッティングの結果は, $C_{DD}/C_{DA} = 15$ のとき $S = 0.16$ (すなわち $S < 1$) となり, Er_2O_3 中の Erbium (3+) イオン間のエネルギーマイグレーションはホッピング機構で, ドナーとドナー間のエネルギー移動がドナーとアクセプター間のそれよりも大きいことを示している.

同様の解析を平坦面上のエルビウムシリケート構造からの PL 発光に対して行った結果 (図 3 (b)) は, C_{DD}/C_{DA}

$=1.32$ のとき $S=0.58$ となり、エルビウムシリケート構造でも Er_2O_3 の場合と同様にドナーとドナー間のエネルギーマイグレーションによる濃度消光が起こっていることが分かる。

今後これらエルビウム化合物発光材料をシリコンフォトニクスのアクティブ素子として応用するためには、混晶形成あるいはさらに高度な結晶成長技術を用いて、この濃度消光の課題をウエハスケールで解決する必要がある。

5. ま と め

シリコンフォトニクスの発光材料の開発を目的として、通信波長帯で発光する Er_2O_3 およびエルビウムシリケートのナノ結晶をシリコンウエハの所定の位置に自己組織的に選択成長することに成功した。凹パターンでの Er_2O_3 、平坦部でのエルビウムシリケートの優先成長がウエハスケールでの自己組織化制御を可能とした。また、シリコン基板上に選択成長した Er_2O_3 およびエルビウムシリケートのフォトルミネッセンスは、結晶の構成元素である Erbium ($3+$) イオン間でのホッピング機構によるエネルギーマイグレーションで濃度消光を起こしていることが明らかになった。本研究で得られた知見が、今後、低コストでハイパフォーマンス（高発光効率、狭線幅・広帯域発光、低ノイズ、高い熱的安定性）な通信波長帯発光素子および導波路型光増幅器を備えたモノシリックなシリコンフォトニクスの実現に大きく寄与することを期待している。

謝 辞

本研究に的確な助言をいただいた NTT 物性科学基礎研究所の牧本俊樹様（現所属早稲田大学）に感謝します。なお、本研究の一部は JSPS 科研費 24360033 の助成を受けた。

参 考 文 献

- 1) 金光義彦, 深津晋: シリコンフォトニクス, オーム社, (2007) 89.
- 2) 須藤昭一他: エルビウム添加光ファイバ増幅器, オプトロニクス社, (2001) 3.
- 3) A.J. Kenyon: Erbium in Silicon, *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (2005) R65.

- 4) H. Isshiki and T. Kimura: Toward Small Size Waveguide Amplifiers Based on Erbium Silicate for Silicon Photonics, *IEICE Trans. Elect.* **E91, C** (2008) 138.
- 5) J.D. Bradley and M. Pollnau: Erbium-doped Integrated Waveguide Amplifiers and Lasers, *Laser & Photonics Rev.*, **5** (2011) 368.
- 6) C. Grivas and R.W. Eason: Dielectric Binary Oxide Films as Waveguide Laser Media: A Review, *J. Phys.: Cond. Matter*, **20** (2008) 264011.
- 7) H. Omi, T. Tawara and M. Tateishi: Real-time Synchrotron Radiation X-ray Diffraction and Abnormal Temperature Dependence of Photoluminescence from Erbium Silicates on SiO_2/Si Substrate, *AIP Adv.*, **2** (2012) 012141.
- 8) H. Omi and T. Tawara: Energy Transfers between Er^{3+} Ions Located at the Two Crystallographic Sites of Er_2O_3 Grown on Si(111), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 02BG07.
- 9) J.B. Gruber, K.L. Nash, D. K. Sardar, U.V. Valiev, N. Ter-Gabrielyan and L.D. Merkle: Modeling Optical Transitions of Er^{3+} ($4f^{11}$) in C_2 and C_3 Sites in Polycrystalline Y_2O_3 , *J. Appl. Phys.*, **104** (2008) 023101.
- 10) H. Ono and T. Katsumata: Interfacial Reactions between Thin Rare-earth-metal Oxide Films and Silicon Substrates, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1832.
- 11) B. Henderson and C.F. Imbusch: Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford Univ. Press, (1989) 445.
- 12) F.H. Jagosich, L. Gomes, L.V.G. Tarelho, L.C. Courrol and I.M. Ranieri: Deactivation Effects of the Lowest Excited States of Er^{3+} and Ho^{3+} Induced by Nd^{3+} Ions in LiYF_4 Crystals, *J. Appl. Phys.*, **91** (2004) 624.

尾身博雄

1993 年早稲田大学助手嘱任, 1995 年早稲田大学学位 (博士) 取得. 1997 年 NTT 物性科学基礎研究所に入社. 2012 年から NTT ナノフォトニクスセンタを兼務. 「半導体表面上でのナノ構造制御」の研究開発に従事.

俵 毅彦

2001 年北海道大学学位 (博士) 取得. 同年 NTT 物性科学基礎研究所に入社. 2012 年から NTT ナノフォトニクスセンタを兼務. 「通信波長帯量子光デバイス」の研究開発に従事.