

アップコンバージョン利用基板埋め込み型

ニオブ酸リチウム発光素子の開発

高橋 誠

鈴木浩文 (中部大学), 梶谷尚史 (山寿セラミックス㈱)

将来の光信号を用いた LSI システムで必要となる LSI チップ間の光配線で必要となる赤外光⇄可視光変換光素子を Er イオンと Yb イオンのアップコンバージョンを利用した基板埋め込み型ニオブ酸リチウム発光素子をゾルゲル法を用いて開発する. ゾルゲル法を用いることによって種々希土類濃度の $Ti:(Er+Yb)co-doped LiNbO_3$ 薄膜を z-cut $LiNbO_3$ 基板上にエピタキシャル成長させアップコンバージョン発光が可能であることを明らかにした.

1. 序

近年, インターネットやスマートフォンでの高精度の動画の配信・受信などによって, ネットワークシステムで処理する情報量が急激に増加している. この情報量の増加に対応して LSI の集積度およびサーバなどの情報処理システムで使用する LSI のチップ内の素子集積度の増加や使用する LSI の個数を増加させて対応している. しかし, LSI チップ内部の素子数の集積度を増加させるに伴い, 電気信号伝送用の電気配線幅の超微細化とその素子内での総配線距離の増加は, 電気抵抗 (R) と電気容量 (C) の増加を伴い, また, 同じことが情報処理システム内での LSI チップ間でも起こる. その結果, 伝送信号は配線距離の 2 乗に比例した RC 遅延の影響を大きく受けることになる. また, 集積度の増加に伴い, 伝送信号はノイズの影響も大きく受けるようになる. この様な電気信号の RC 遅延による問題が顕著化し電気では対応できなくなるのは, データ伝送速度 1 Tbit/sec, 信号周波数 50 GHz 以上と言われている. そのため, 数年前より多く企業, 大学, および公立の研究機関において, 電気配線に代わる光配線に関する研究が盛んに行われ, その成果が多数発表されている. この光配線に関する研究は, 2 つに大別できる.

(1) LSI チップ内の光配線

(2) LSI チップ間の光配線

(1) の LSI チップ内の光配線は, これまでに培ってきた LSI 作製技術をベースとするもので, 伝送用信号に赤外光を用いて, 光配線材料には Si, SiO_2 , $SiON$ などを, また, 受光素子材料には Ge を利用することができ, これまでの Si 系 LSI 作製技術で十分対応できると考えられている. この場合, 大きな問題は, 赤外光発光光源の開発にある. Si 基板上に多数の超小型発光素子の作製が可能と考えられる Si 発光光源の研究が盛んに行われているが, その発光効率は低く, また, 消費電力の低減化にはまだまだ多くの課題が残されている. そのため実績のある III-V 族化合物半導体発光素子の搭載利用も検討されている.

(2) の LSI チップ間の光配線は, 現在石英ガラスファイバーまたは SiO_2 利用光導波路の利用が考えられているが, LSI 搭載基板上への配線の自由度およびシステムの小型化等を考慮すると, アクリル系プラスチックファイバーの利用が有望と考えられる. しかし, プラスチックファイバ

ーを用いる場合、赤外光の伝搬損失が大きいため、プラスチックファイバーでの伝搬損失の少ない波長 580 nm 光に赤外光を変換する必要がある。

本研究は、赤外光の 580 nm 光へ変換を、Yb イオンから Er イオンへエネルギー移動によるアップコンバージョン発光を利用した Si 基板埋め込み型 Ti : Er : Yb 共ドープ LiNbO₃(LN) 光導波路型発光素子の作製・開発に関するものである。本研究は、申請研究期間 (2 年間) で Si 基板に種々寸法 (縦 : 0.2 ~ 約 5 μm, 幅 : 5 ~ 50 μm, 奥 : 50 ~ 100 μm) の溝を超精密研削 (中部大学・機械工学科・鈴木研究室の協力・指導) で作製し、前駆体溶液組成・焼成条件などと作製した光導波路のアップコンバージョン特性、結晶性などとの関係を総合的に評価し、埋め込み型 Ti : Er : Yb 共ドープ LiNbO₃ 光導波路型発光素子の実現に必要な基礎技術の確立を行う。

アップコンバージョン (UC) とは、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換するもので本研究では Yb イオンから Er イオンへのエネルギー移動を利用し、Er イオンの励起電子をさらに高エネルギー準位へ励起させて発光させる。この現象を薄膜固体試料で起こさせるためには固体試料の結晶性と、膜中の Yb イオン濃度と Er イオン濃度比も UC 発光効率にとって非常に重要となる。従って、平成 28 年度の研究では、ゾルゲル法による Ti : (Er+Yb) co-doped LiNbO₃ 薄膜のエピタキシャル成長条件と UC 特性に及ぼす希土類総濃度依存性について検討を行った。

2. 実験

Ti : (Er+Yb) co-doped LiNbO₃ 薄膜作製に

用いた前駆体の合成手順を Fig. 1 に示す。

合成に使用した試薬は全て試薬特級以上の純度である。また、使用した水はミリポア社製の超純水製造装置で製造した。

成膜に使用した基板は、山寿セラミックス社製の z-cut LN ウエハーで前駆体溶液を塗布する前にクロロホルムとエタノールで脱脂して使用した。今回の研究では、最適

希土類濃度を検討するため Ti 濃度を 1.50 mol%

一定として、Er イオンと Yb イオン濃度を同じにして、その総濃度を 0.5, 1.0, および、1.5 mol% の 3 水準で

変化させた。また、膜の焼成は赤外線イメージ路を用い酸素ガス気流下、700°C で 60 分間行った。

今回、各種評価に用いた膜は前駆体の塗布・焼成を繰り返し 10 回行った試料である。

膜生成物および結晶性の評価には、薄膜 X 線回折装置 (Rigaku Co. Ltd., Mini Flex) を、表面モフォロジーの評価には SEM/EDX (日本電子製 JSM-6510LA) 装置を、透過率の測定には紫外可視分光光度計 (榊島津製作所, UV-2500PC) を用いた。フォトルミネッセンスの測定には PL 測定装置 (西進商事株, PL 測定装置) (励起光源 : He-Cd レーザー, λ = 325nm, at 10K) を用いた。アップコンバージョンの観測は、暗室内で赤外線レーザー (SANCTITY LASER, MODEL SSL-LM-PS-03-1000, λ = 980nm, 出力 : 500mW) を照射して行った。

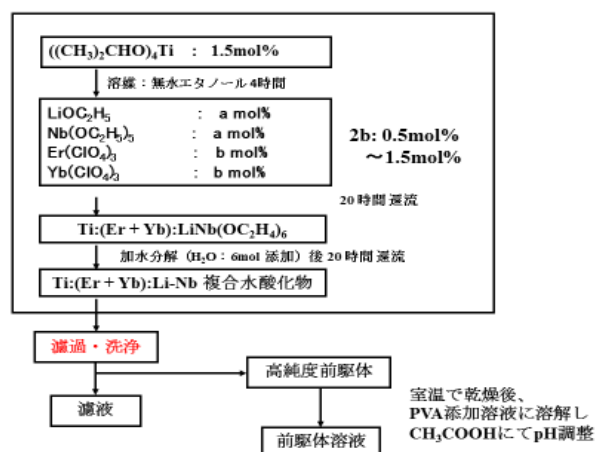


Fig. 1 前駆体合成手順のフローチャート

3. 結果と考察

3.1 前駆体粉末の焼成と評価

Fig. 1 の手順に従って合成した前駆体（金属複合水酸化物）が Er イオンと Yb イオンを含んだ LN 前駆体かを確認するため、合成した試料を乾燥後、酸素ガス気流下、700°C で 60 分間焼成した。

Fig. 2 は、焼成粉末の X 線回折パターンである。この結果から 12 本の LN の各結晶面に対応する回折線ピークのみが観測され、合成した前駆体溶液を用いることによって LN 薄膜が作製できることが分かった。

Fig. 3 は、焼成した前駆体粉末を錠剤成型機でタブレット状にした試料の PL スペクトルである。この結果から、波長 550 nm と 560 nm に Er³⁺ イオンの (⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) 遷移と (⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}) 遷移による発光が観測され、この前駆体中には Er イオンが含まれていることが分かる。なお、Yb イオンは可視光領域に発光するエネルギー準位が無いいため、PL スペクトルからその存在を知ることができない。なお、この試料に暗室内で赤外線レーザーを照射すると淡い緑色の発光、すなわちアップコンバージョンが観測された。この事は、この焼成した前駆体粉末中に Yb イオンも取り込まれていることを意味している。

3.2 Ti:(Er+Yb)co-doped LiNbO₃ 薄膜の作製と評価

Fig. 4 は希土類総濃度(Er+Yb)を 0.5, 1.0, および 1.5mol% と変化させて合成した前駆体溶液を z-cut LN 基板上に塗布・焼成して作製した薄膜と使用した LN 基板の X 線回折パターンである。この結果から、作製した全ての膜で 2θ=38.88° に使用した z-cut LN 基板と同じ LN の(006)面に対応した回折線ピークのみが観測され、作製した膜が基板の面方位に強く配向していることが分かる。

Fig. 5 は希土類総濃度(Er+Yb)を 0.5, 1.0, および 1.5 mol% と変化させて作製した薄膜の SEM 写真である。

この結果から分かるように、膜には大きなクラックや粒界が観測されない非常に平坦な膜であることが分かる。

Fig. 6 は希土類総濃度(Er+Yb)を 0.5, 1.0, および、1.5 mol% と変化させて作製した薄膜の可視光領域での透過スペクトルである。

この結果から、全ての膜において波長 400nm~700nm の範囲における平均透過率が 60%以上で、また干渉パターンが観測されていることから、基板とは屈折率の異なる厚さが一定な膜ができていくことが分かる。

以上の結果から、今回我々が用いたゾルゲル法によって基板の面方位に強く配向し、クラックや結晶粒界の観測されない単結晶的な Ti:(Er+Yb)co-doped LiNbO₃ 薄膜 (エピ

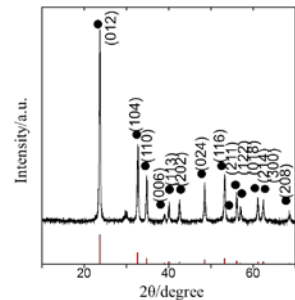


Fig. 2 前駆体焼成粉末のX線回折パターン
前駆体: 1.5mol%:1.5mol%(Er+Yb) co-doped LiNb(OH)₅
焼成条件: 700°C, 60min in O₂ gas

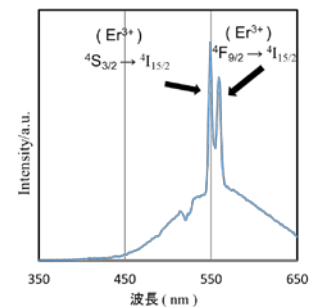


Fig. 3 前駆体焼成粉末のPLスペクトル
前駆体: 1.5mol%:1.5mol%(Er+Yb) co-doped LiNb(OH)₅
焼成条件: 700°C, 60min in O₂ gas
励起光源: He-Cd レーザー at 10K

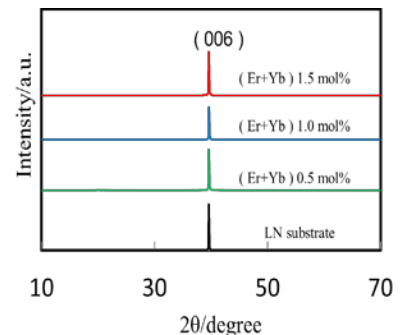


Fig. 4 種々希土類総濃度で作製した薄膜のX線回折パターン
前駆体: 1.5mol%:(Er+Yb) co-doped LiNb(OH)₅
希土類総濃度: 0.5, 1.0, and 1.5 mol%
焼成条件: 700°C, 60min in O₂ gas

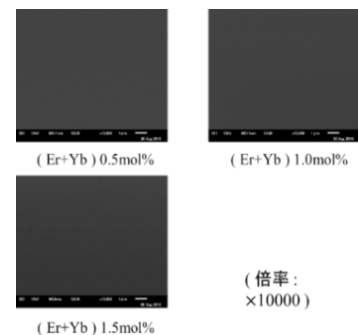


Fig. 5 種々希土類総濃度で作製した薄膜のSEM写真
前駆体: 1.5mol%:(Er+Yb) co-doped LiNb(OH)₅
希土類総濃度: 0.5, 1.0, and 1.5 mol%
焼成条件: 700°C, 60min in O₂ gas
励起光源: He-Cd レーザー at 10K

タキシカル薄膜) を作製できることが明らかとなった。

Fig. 7 は希土類総濃度(Er+Yb)を 0.5, 1.0, および, 1.5

mol%と変化させて作製した薄膜の PL スペクトルである。

全ての試料において波長 550nm および 560nm に Er イオンの ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 遷移および ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 遷移による発光が観測され、

また、その発光強度が希土類イオンの仕込み濃度に比例して

増加して行くことが分かる。これは膜中の希土類イオン濃度を

前駆体合成時における希土類イオンの仕込み濃度によって制御

できることを意味している。なお、暗室内でこれらの薄膜試料に

赤外線レーザーを照射しても強いアップコンバージョン発光は

観測されなかった。その原因として、試料の膜厚が薄く発光源の数が少ないことが考えられる。

そこで膜厚を約 2 倍以上に増加させるため 24 回塗布焼成を繰り返した膜を作製しアップコンバージョン

発光の観測を行った。

Fig. 8 は 1.5mol%Ti:1.0mol%(Er+Yb) co-doped LN 薄膜 (24 回繰り返し成膜) の赤外線レーザー照射

前後の写真である。この結果から、赤外線レーザー光を照射した部分のみが強く発光している

ことが分かる。この事から、アップコンバージョン発光を肉眼で観測するためには、ある程度膜

厚を厚くする必要がある事が分かった。

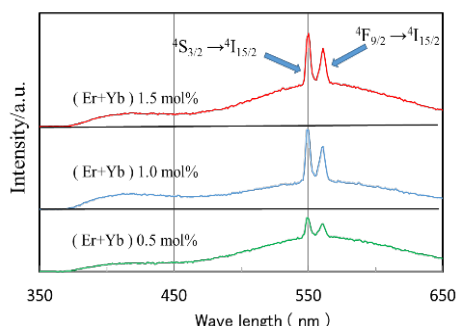


Fig.7 種々希土類濃度で作製した薄膜のPLスペクトル
試料 1.5 mol% Ti : (0.5~1.5 mol%(Er+Yb) co-doped LN
(成膜繰り返し回数: 10回)

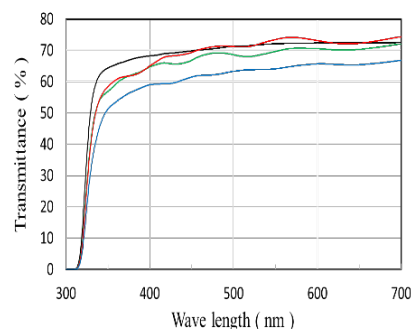


Fig.6 種々希土類濃度で作製した薄膜の透過スペクトル
前駆体: 1.5mol%(Er+Yb) co-doped LN(GH_2)
希土類総濃度: 0.5, 1.0, and 1.5 mol%
焼成条件: 700°C, 60min in O_2 gas

— LN substrate — (Er+Yb) 0.5 mol%
— (Er+Yb) 1.0 mol% — (Er+Yb) 1.5 mol%

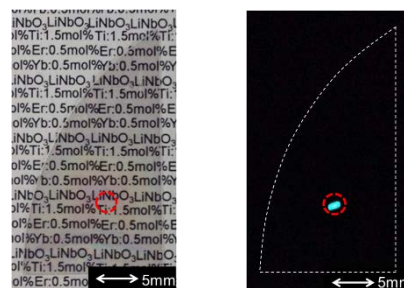


Fig.8 アップコンバージョン発光写真
試料 1.5 mol% Ti : 1.0 mol%(Er+Yb) co-doped LN
(成膜繰り返し回数: 24回)
(a) 試料の外観写真 (b) 赤外線レーザー照射時の写真

4. まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

- (1) ゴルゲル法によって種々希土類総濃度の LN 薄膜のエピタキシカル薄膜を作製できる。
- (2) 膜中の希土類濃度は前駆体合成時における希土類仕込み濃度によって制御できる。
- (3) アップコンバージョン発光を肉眼で観測できる結晶性の高い厚膜を作製できる。

また、今回の研究では前駆体濃度を 0.1mol/L として成膜を行ったが、この前駆体濃度でアップコンバージョン発光を肉眼で観測できる膜厚の試料を作製するのに 1 週間以上かかり、本手法を用いて将来光部品を作製するにはコスト面で非常に大きな障害となる。従って、次年度は成膜 1 回当たりの膜厚を現在の値よりも数倍以上向上させる方法を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 山田浩治, 賣野豊, 中村隆宏, 荒川泰彦, “電子回路システムの省電力化・高速化・小型化に向けたシリコン光配線集積回路”, NTT 技術ジャーナル, pp. 37-41 (2012. 12)
- 2) 相曾景一, 田代至男, 鈴木恒夫, 八木健, “高出力光増幅用 Er, Yb 共添加ファイバの開発”, 古川電工時報, 第 107 号, pp. 35-39 (平成 13 年)
- 3) 松岡康信, 足立光一郎, 李英根, 浮田茂也, 小森和弘, 井戸立身, “ポリマー光配線ボードを用いたチップ間高速光インターコネクションの検討”, 第 26 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会, 公演番号 9C-05, pp. 277-279 (平成 24 年 3 月)