

IV 族窒化物によるシリコンフォトンクス非線形光学材料の バンドエンジニアリング

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気・電子情報工学系 石川靖彦

Band Engineering of Nonlinear Optical Materials in Silicon Photonics
Based on Group-IV Nitrides

Yasuhiko Ishikawa

Department of Electrical and Electronic Information Engineering,
Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology

非線形光学効果を増強するための材料選択の指針を構築し、その指針に基づいてシリコンフォトンクス波長変換デバイスの高性能化を実現することを目標に研究を進めている。様々な誘電体・半導体材料について非線形屈折率 n_2 (3次非線形性) の従来報告値をまとめた結果、 n_2 が材料のバンドギャップ E_g の -4 乗にほぼ比例することが明らかとなった。すなわち非線形光学特性は E_g^{-4} でスケーリングできる。シリコンフォトンクスでは主に SiN_x が波長変換デバイスに使用されてきたが、 SiN_x よりも E_g が小さい材料を利用することでデバイスの高性能化が期待できる。 E_g が小さいことに加えて、シリコンプロセス技術との親和性、ならびに光通信波長帯 (1.3–1.6 μm) で光吸収 (二光子吸収) が発生しない観点で GeN_x が有望と判断し、反応性スパッタ法による堆積を行った。堆積条件を最適化することで高品質な GeN_x の堆積に成功した。波長変換デバイスへ応用できる見通しを得た。

The purpose of this work is to establish a guideline for selecting materials that can enhance nonlinear optical effects, and to develop high-performance wavelength-conversion devices in silicon photonics based on the guideline. By summarizing previously reported nonlinear refractive index n_2 (third-order nonlinearity) for various dielectric and semiconductor materials, it is found that n_2 is approximately proportional to the -4 th power of the bandgap E_g . Namely, nonlinear optical properties can be scaled by E_g^{-4} . While SiN_x has been used for the wavelength-conversion devices in silicon photonics, higher-performance devices should be realized using materials with smaller E_g . GeN_x is a promising material because of the smaller E_g as well as the compatibility with silicon process technology and the absence of optical absorption (two-photon absorption) at the optical communication wavelengths of 1.3–1.6 μm . The deposition of GeN_x is performed using reactive sputtering. By optimizing the deposition conditions, high-quality GeN_x film is successfully realized. This provides a promising outlook for developing the wavelength-conversion devices.

1. はじめに

シリコンフォトンクスはシリコン微細加工プロセスを利用した光デバイス集積技術である。光送受信チップが実用化されており、データセンタにおける大容量かつ低電力な光ファイバー通信の実現に貢献している。生成 AI 需要により、データセンタ内での情報通信は一層の大容量化と低電力化が求められている。ラック間だけでなく、ボード上での通信や IC チップのパッケージ内での通信にシリコンフォトンクス技術による光集積回路が応用される見通しであり [1]、世界的に研究開発が活発となっている。

シリコン系材料は間接遷移型であるため高効率な発光素子が実現されておらず、シリコンフォトンクスではオンチップ光源の実現が課題として残っている。III-V 族化合物半導体レーザーの集積技術 (貼り合わせ) が進展している一方で、単一波長のレーザー光源

から様々な周波数・波長の光を生み出す非線形光学（波長変換）技術への期待も大きい。典型的なデバイスはマイクロリング光共振器を利用した光周波数コムである[2,3]。光強度を共振器を利用して高めることで、3次非線形光学効果（Kerr効果）により波長変換が発生する。共振波長への変換により楕状のスペクトルを有する光周波数コムを実現できる。主にSiN_xがリング光共振器の材料に用いられている[3]。約5 eVの大きなバンドギャップエネルギーをもつため、光通信波長帯（1.3–1.6 μm）でバンド間遷移による光吸収がないだけでなく、非線形デバイスで使用する高強度光に特有の非線形な光吸収（二光子吸収）も発生しない。ただし、非線形光学係数が小さく、波長変換には10⁵を超える高いQ値をもつリング光共振器が必要である。高精度な加工技術が要求される。

一方で、SiN_xに比べて非線形光学係数が大きいシリコン系材料を利用できれば、より効果的な波長変換を実現できる。しかし材料選択の指針が明確でない。本研究では、非線形光学効果を増強する材料選択の指針を構築し、指針に基づいてシリコンフォトニクス波長変換デバイスを高性能化することを最終目標に研究を進めている。GeN_xが有望な材料と判断し、反応性スパッタ法による堆積を試みた。高品質なGeN_xの堆積に成功し、非線形光学デバイスへ応用できる見通しを得た。

2. 非線形光学係数のスケーリング

誘電体・半導体の屈折率は、非線形光学効果を考慮すると、 $n = n_0 + n_2 I$ のように書ける。 n_0 は通常の屈折率（線形屈折率）であり、単位面積あたりの光パワー I に対する係数が非線形屈折率 n_2 である。 n_2 は3次の光学非線形性と関連しており、3次非線形光学係数 $\chi^{(3)}$ を用いて $n_2 = [3/(4n_0^2 \epsilon_0 c)] \text{Re}\{\chi^{(3)}\}$ （ ϵ_0 ：誘電率、 c ：光速）と書ける。SiN_xの n_2 は $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ 程度[4]であり、III-V族化合物半導体に比べて桁違いに小さい。非線形性が高いとは言えない。

従来の理論的な検討[5]によると、 n_2 が誘電体・半導体のバンドギャップ E_g の4乗に比例することが示唆されている。しかしその妥当性は明らかでなかった。そこで、様々な材料に対する n_2 の報告値[6]を E_g をパラメータとしてまとめた。結果を図1に示す。理論検討と同様に、 n_2 が E_g の4乗にほぼ比例することがわかる。すなわち非線形性は E_g^{-4} でスケーリングできることを示している。

n_2 を増大するには E_g の小さな材料を選択すれば良いことになる。ただし、使用波長（ここでは光通信波長の1.3–1.6 μm）においてバンド間遷移による光吸収が発生しないことに加え、高強度光で発生する二光子吸収（非線形な光吸収）も防ぐ必要がある。 E_g を光子2個のエネルギーよりも大きい約2.0 eV以上とする必要がある。さらにシリコンプロセスとの親和性が高いことも重要である。周期表においてSiの下段に位置するGeはシリコンプロセスと互換性がある。Geの窒化物であるGe₃N₄（結晶）の E_g は、理論的には2.3–3.2 eVと報告されている[7]。光通信波長帯で二光子吸収が発生せず、非線形光学効果を効率的に利用できることが示唆される。シリコンフォトニクスにおける非線形光学デバイス・波長変換デバイスの材料として有望である。なお、Ge₃N₄の線形屈折率 n_0 は2.2–2.5との計算結果があり[8]、SiN_xの約2.0と比較的近い値である。したがって、SiN_xを利用したリング光共振器の設計をおおむね踏襲できる。一方、デバイスの実現に必要なGe₃N₄（GeN_x）の薄膜堆積を実施した例は少なく[9,10]、バンド

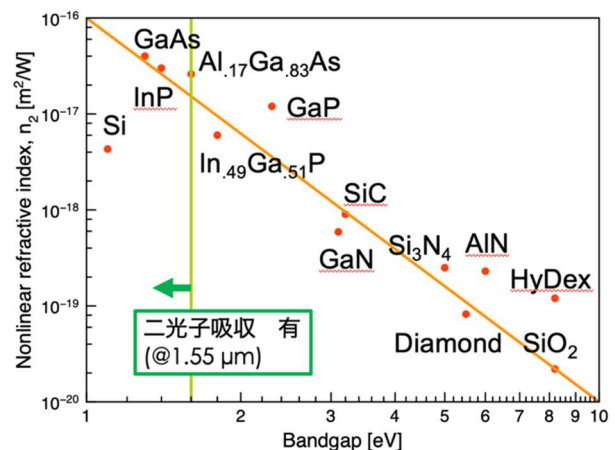


図1 様々な誘電体・半導体材料に対する n_2 と E_g の関係

ギャップや光学物性の報告はほとんどない。以下では、 GeN_x 薄膜を反応性スパッタリングにより堆積し、分光エリプソメトリにより光学特性を評価した。また、微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) による結晶質・非晶質の評価も行った。

3. 反応性スパッタ法による GeN_x の堆積

3.1 堆積条件

我々のグループでは、 SiN_x の堆積に反応性スパッタ法を適用し、低損失な光導波路デバイスへ応用できることを報告している[11]。シリコンプロセスの後工程で要求される低温 ($< 400^\circ\text{C}$) での堆積が可能である。プラズマ化学気相堆積も低温堆積が可能な手法であるが、 $1.5\ \mu\text{m}$ 帯で光吸収損失が発生する問題がある。原料ガス (SiH_4 、 NH_3) に水素が含まれるため、堆積膜中に N-H 結合が存在することに原因がある。反応性スパッタ法では、原料に Si ターゲットと Ar および N_2 ガスを使用する。水素が含まれないため、低損失化が可能である。本研究では、 GeN_x の堆積に Ge ターゲットと Ar および N_2 ガスを使用する反応性 RF スパッタ法を検討した。堆積条件を最適化することで、光通信波長において、光吸収・二光子吸収が発生しない GeN_x の実現を目指した。

従来の SiN_x に対する堆積条件[11]を参考にして、堆積温度 200°C 、 N_2/Ar ガス流量比 0.5、圧力 0.5 Pa、RF パワー 600 W の条件で堆積したところ、Ge が過剰な GeN_x 膜が堆積された。N 組成を増加させるため、表 1 に示したように N_2/Ar ガス流量比を増加、RF パワーを減少させた条件で GeN_x の堆積を行った。圧力は 0.5 Pa を基本としたが、装置の都合上、一部の条件で 0.37 Pa とした。基板には 4 インチ(100)Si ウェーハを用い、 GeN_x の膜厚は約 100 nm とした。

表 1 GeN_x の堆積条件

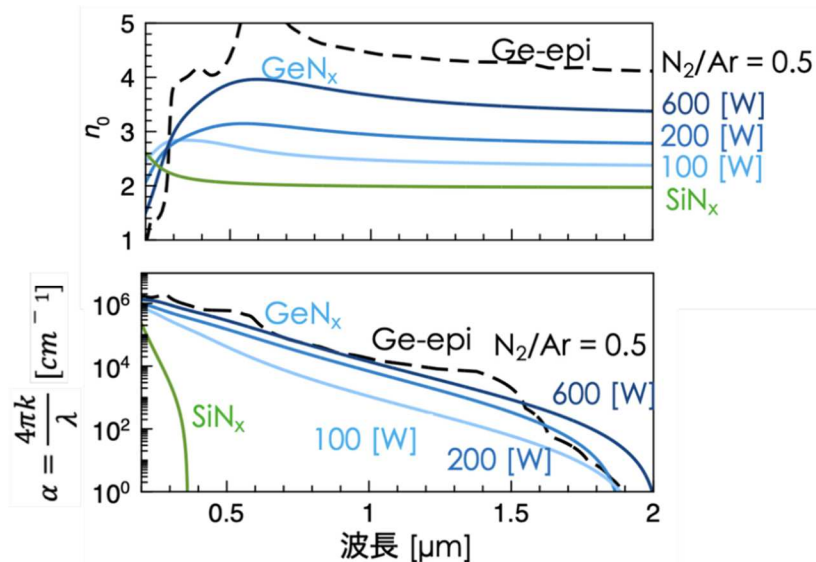
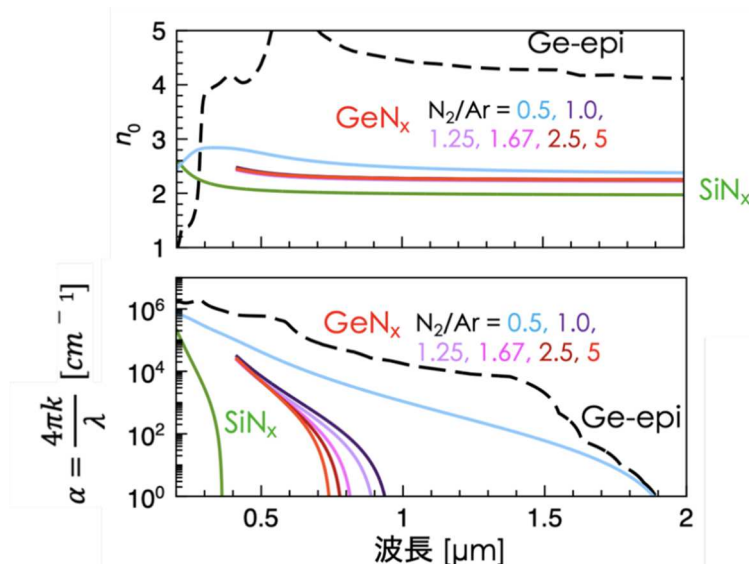
	SiN_x [11]	GeN_x
堆積温度	200°C	
ターゲット	Si	Ge
ガス	N_2 および Ar	
N_2/Ar 流量比	0.5	0.50 – 5.00
圧力	0.50 Pa	0.37 – 0.50 Pa
RF パワー	600	50 – 600

3.2 堆積結果と考察

(a) 分光エリプソメトリ

線形屈折率 n_0 および光吸収係数 α を分光エリプソメトリにより評価した。 N_2/Ar 流量比を 0.5、圧力を 0.5 Pa で固定し、RF パワーを変化させた際の評価結果を図 2 に示す。比較のために Si 基板上単結晶 Ge エピタキシャル層も評価した。図 2 に示すように RF パワーを 600 W から 100 W に低下することで線形屈折率 n_0 が低下し、理論計算の 2.2 ~ 2.5 [8] に近い値が得られた。RF パワーの低下により膜中への窒素導入が高まったためと解釈できる。光吸収係数 α も低減した。しかし、可視から近赤外に広い範囲で光吸収が見られた。

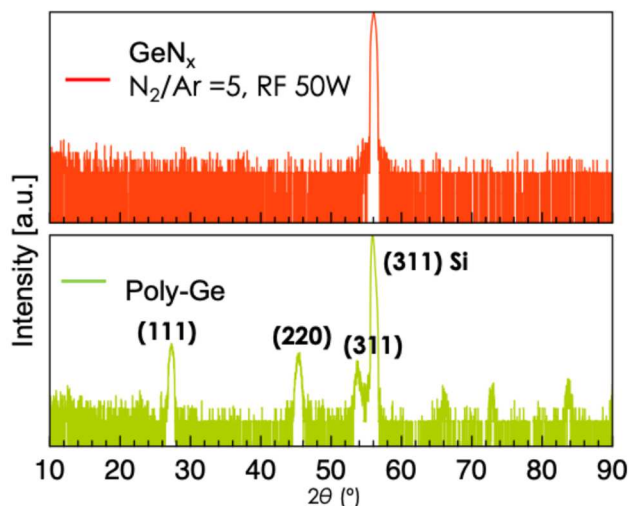
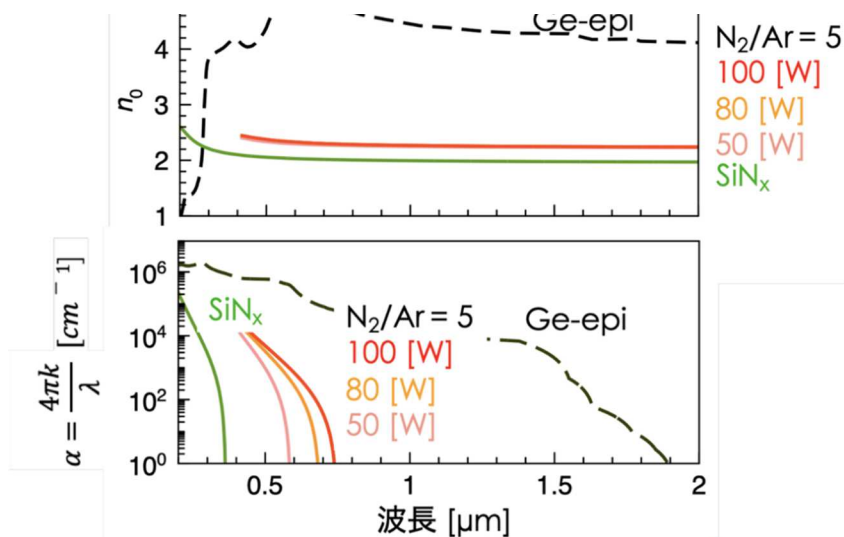
光吸収係数を低減するため、RF パワーを 100 W に固定し、 N_2/Ar 流量比を 0.5–5.0 の範囲で変化させた際の n_0 および α を図 3 に示す。 N_2/Ar 流量比を 1.0 以上に増加するとことで光吸収端が短波長側に大きくシフトした。 N_2/Ar 流量比が 5.0 のときの吸収端波長は約 750 nm、光エネルギーに換算すると約 1.7 eV となった。 Ge_3N_4 結晶の E_g の計算結果[7]は 2.3–3.2 eV であり、吸収端波長に換算すると 390–540 nm である。吸収端をさらに短波長化できる可能性があるため、RF パワーを一層低下させた場合を調査した。

図2 線形屈折率および光吸収係数の RF パワー依存性 (N_2/Ar 流量比 0.5)図3 線形屈折率および光吸収係数の N_2/Ar 流量比依存性 (RF パワー 100 W)

N_2/Ar 流量比を 5.0 に固定し、RF パワーを 50–100 W の範囲で変化させた際の n_0 および α を図 4 に示す。RF パワーを 50 W まで低下することで吸収端は約 600 nm まで短波長化した。 $E_g \sim 2.1$ eV に相当し、計算結果[7]に近い値となった。光通信波長帯において二光子吸収が発生しない条件を満足している。高品質な GeN_x の堆積が可能となった。

(b) GI-XRD

良好な膜質の GeN_x の堆積に成功したが、非線形光学定数の測定や非線形光学デバイスへ応用する観点では結晶質も需要である。多結晶の場合は光散乱損失が高いため有用でない。単結晶もしくは非晶質が好ましい。光吸収端が最も短波長となった GeN_x 膜を GI-XRD を用いて評価した。比較として多結晶 Ge も同様に評価した。図 5 に結果を示す。下地 Si(100)基板の[011]方向から角度 2.823° で入射することで、Si 基板の 311 回折ピークが測定できるように配置した。比較の多結晶 Ge 層では複数のピークが観測され、確かに多結晶であることがわかる。一方で GeN_x 膜ではピークが観測されず、非晶質となることが示唆される。したがって、今回得られた GeN_x 膜を利用することで、吸収損失ならびに多結晶粒界に起因する散乱損失のない光導波路・リング光共振器を作製すること

図 5 GeN_xおよび多結晶 Ge の GI-XRD パターン図 4 線形屈折率および光吸収係数の RF パワー依存性 (N₂/Ar 流量比 5.0)

が可能となる。今後は、リング光共振器を作製し、非線形光学特性を評価する予定である。

4. まとめ

非線形光学定数を増大できる材料選択の指針を構築し、その指針に基づいてシリコンフォトニクス波長変換デバイスの高性能化を実現することを最終目標に研究を進めた。様々な誘電体・半導体材料について n_2 の従来報告値をまとめた結果、 n_2 が材料のバンドギャップ E_g の -4 乗にほぼ比例することを明らかにした。すなわち非線形光学特性は E_g^{-4} でスケーリングでき、 E_g が小さい材料を利用することで高効率な波長変換デバイスの実現が期待できる。シリコンフォトニクスで用いられてきた SiN_x に比べて GeN_x が有望と判断し、反応性スパッタ法による堆積を行った。堆積条件を最適化することで高品質な GeN_x の堆積に成功した。非線形光学定数の測定や非線形光学デバイスへ応用できる見通しを得た。

5. 謝辞

本研究は令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の助成を受けて実施した。

分光エリプソメトリの測定に協力いただいた堀場テクノサービス・和才容子氏に感謝

する。

6. 文献

- [1] C. Minkenberg, R. Krishnaswamy, A. Zilkie, and D. Nelson, IET Optoelectron. 15, 77 (2021).
- [2] P. Del'Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, Nature 450, 1214 (2007).
- [3] V. Brasch, M. Geiselmann, T. Herr, G. Lihachev, M. H. P. Pfeiffer, M. L. Gorodetsky, and T. J. Kippenberg, Science 351, 357 (2015).
- [4] K. Ikeda, R. E. Saperstein, N. Alic, and Y. Fainman, Opt. Express 16, 12897 (2008).
- [5] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, Phys. Rev. Lett. 65, 96 (1990).
- [6] D. J. Wilson, K. Schneider, S. Hönl, M. Anderson, Y. Baumgartner, L. Czornomaz, T. J. Kippenberg, and P. Seidler, Nature Photon. 14, 57 (2020).
- [7] M. Yang, S. J. Wang, Y. P. Feng, G. W. Peng, and Y. Y. Sun, J. Appl. Phys. 102, 013507 (2007).
- [8] B. H. D. Jayatunga and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B. 102, 195203 (2020).
- [9] D. M. Hoffman, S. Prakash Rangarajan, S. D. Athavale, D. J. Economou, J.-R. Liu, Z. Zheng, and W. -K. Chu, J. Vac. Sci. Technol. A13, 820 (1995).
- [10] T. Maruyama, and M. Ichida, J. Electrochem. Soc. 146, 1186 (1999).
- [11] R. Tsuchiya, R. Oyamada, T. Fukushima, J. A. Piedra-Lorezana, T. Hizawa, T. Nakai, and Y. Ishikawa, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 28, 4400109 (2022).