

ポーラスシリカ紫外光用トゥルーゼロオーダー波長板

志智慎介^A、藤井稔^A、林真至^A、ヨーヒムディーナー^B

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻^A

ミュンヘン工科大学^B

Porous silica true zero-order wave plate operating in the ultraviolet range

S. Shichi^A, M. Fujii^A, S. Hayashi^A, and J. Diener^B

Department of Electrical and Electric Engineering, Kobe University^A

Technische Universität München^B

Electro-chemical etching of (110) oriented silicon wafers results in porous silicon layers that exhibit a strong in-plane optical anisotropy (birefringence). Birefringent porous silicon is considered to be a quasicontinuous optical medium because of the reduced size of Si nanowires and voids smaller than several tenth of nms. Several types of planar polarizing elements operating in the near- to mid-infrared range have been produced by using the birefringent porous silicon. The purpose of this work is to extend the wavelength range of the birefringent-porous-Si-based devices to ultra-violet (UV). To increase the transmittance in the UV range, we oxidize the porous Si and convert it to porous silica. The degree of birefringence ($\Delta n = n_{[1\bar{1}0]} - n_{[001]}$) depend on the temperature. The degree of birefringence in the UV range can thus be controlled by the oxidation conditions. In this work, by using the birefringent porous silica, we produced a true zero-order wave plate operating in the UV range.

1. はじめに

Si結晶の陽極化成により作製されるポーラスシリコンは微細孔とSiナノワイヤーで構成されるナノ構造体である。微細孔及びナノワイヤーのサイズは数nmから数十nmと小さく、紫外～赤外光に対して均質媒質として機能する。ポーラスシリコンの膜厚はエッチング時間と電流密度に依存し、エッチング時間により膜厚の制御が可能である。ポーラスシリコンの屈折率は空隙率に依存し、空隙率は陽極化成時の電流密度によって制御可能である。エッチング電流密度と時間を制御し、深さ方向に任意の屈折率構造をもつポーラスシリコンを作製することが可能である。これらの特徴を利用し、ポーラスシリコンを用いたルゲートフィルター[1]やマイクロキャビティ[2]等の光学素子が作

製されている。面方位が(110)のSiウェハーを用いて作製した(110)ポーラスシリコンは、陽極化成が<100>方向に対して優先的に進むため、微細孔が[100]、[010]結晶軸方向に形成される[3]。その結果、面内に光学異方性を示す。この異方性の度合い($\Delta n = n_{[1\bar{1}0]} - n_{[001]}$)は陽極化成時の電流密度及びSiウェハーの不純物濃度を変化させることで0.01～0.3の範囲で制御可能である[4]。これらの特性を利用し、可視から近赤外領域で機能する偏光素子が実現されている[5-6]。

本研究では(110)ポーラスシリコンを用いた偏光素子の機能領域を紫外領域まで拡張することを目的とする。そのために(110)ポーラスシリコンを酸化し、複屈折性ポーラスシリカを作製した。本研究では、まずポーラスシリカの透過率及び Δn

の酸化条件依存性を明らかにし、その後ポーラスシリカ偏光光学素子の例として紫外領域で機能するトゥルーゼロオーダー波長板を作製した。

2. 試料と実験方法

p型、基板抵抗率1-5mΩcmの(110)シリコンウェハをフッ酸溶液中で陽極化成し、ポーラスシリコンを作製した。ポーラスシリコン層作製時の電流密度は20mA/cm²で、最後に電流密度300mA/cm²のパルス電流を1.6sec流し、シリコン基板から分離した試料を得た。これらの処理は室温下で行った。ポーラスシリコンは、まず空气中、600 hで酸化した。この段階ではほとんど酸化は起こらず、ポーラスシリコン表面の水素が除去されるだけである。次に700-1000 nmでポーラスシリコンを酸化した。透過率の測定は紫外可視赤外分光光度計を用いた。偏光方向に依存した透過率の測定は図1のような測定系を用いた。試料光学軸に対して45°傾けた直線偏光I₀に対し、平行な偏光成分I_{||}と垂直な偏光成分I_⊥を測定した。

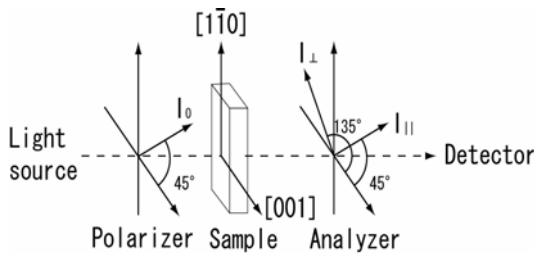


図1 偏光方向に依存した透過率測定の測定系。試料光学軸に対して45度の直線偏光を入射し、検光子を偏光子に対して平行 (I_{||})、直交 (I_⊥) させて透過率を測定する。

図2に(110)ポーラスシリコンのI_{||}/I_⊥の

波長分散の一例を示す。図2において上もしくは下にピークを持つ波長の位相差は0.5+0.5m (mは正の整数) であり、I_{||}/I_⊥ = 1となる波長の位相差は0.25+0.5mとなる。短波長側ほどm、位相差は大きくなる。位相差、膜厚、波長からΔnは次式を用いて求められる。

$$\delta = \frac{\Delta n d}{\lambda} \quad (1)$$

(1)式においてδは位相差、dは膜厚、λは波長である。

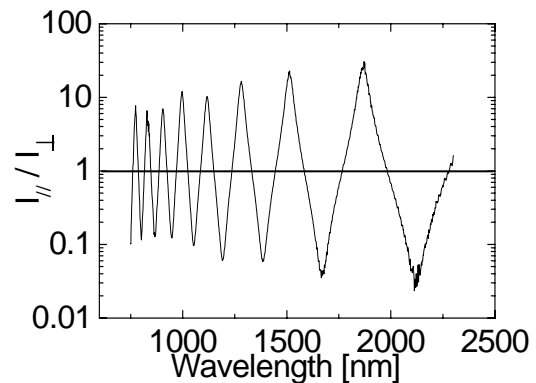


図2 (110)ポーラスシリコンのI_{||}/I_⊥ スペクトルの一例。短波長側ほど位相差は大きくなる。

3. 実験結果と考察

3.1 ポーラスシリカの特性評価

図3に(110)ポーラスシリコンの波長363.5 nmにおける透過率及びΔnの酸化温度依存性を示す。試料膜厚は100 μmである。ポーラスシリコンは酸化温度800 nm以上において完全に酸化され、その透過率は90%以上に達している。酸化温度800 nm以上の領域では透過率の大きな変化は確認できない。同図においてΔnは酸化温度に依存し、700 nm付近において急激に減少し、800-950 nmにおいてはほぼ一定、950 nm以上で再び減少し、1000 nmで消滅する。

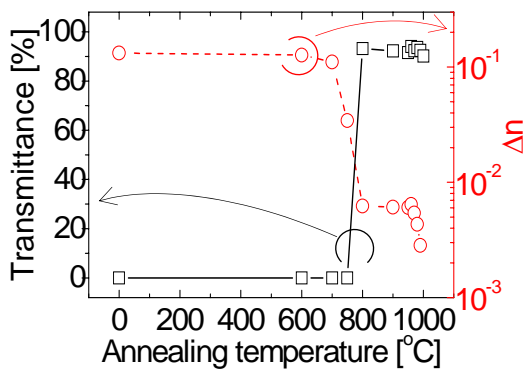


図3 ポーラスシリコンの透過率 (□) 及び Δn (○) の酸化温度依存性。測定波長はともに363.5 nmである。

ポーラスシリコンにおいて、同じ構造を持ったままSiがSiO₂に置き換わったと仮定すると Δn はおよそ0.013となる。800-950 °Cでの Δn は0.006程度なので異方性構造の変化が起こっていると考えられる。950 °C以上で異方性構造が変形し、等方的な構造に近づき Δn が減少、1000 °Cで完全に等方的になると考えられる。これらの結果は酸化条件により Δn を制御できることを示す。

図4にポーラスシリカのランダム偏光の入射に対する透過率スペクトルを示す。

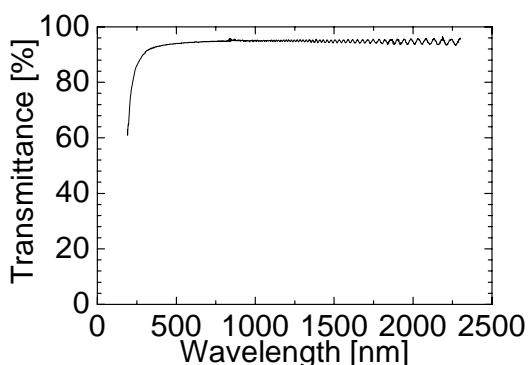


図4 ポーラスシリカの紫外から赤外領域における透過率スペクトル。吸収端は290 nmになる。

紫外から赤外領域にかけて高い透過率

を有しており、紫外領域において透過率が90%を下回るのは波長290 nm以下である。ポーラスシリコンは10 μm 程度の薄膜まで作製可能である。そのため、ポーラスシリカの Δn と膜厚を制御すると、290 nm以上の波長領域では偏光素子の作製が可能である。

3.2 ポーラスシリカ波長板の作製

直線偏光に対し所定の位相差を与える素子として波長板がある。その中でも0次の位相差を与えるのがトゥルーゼロオーダー波長板である。トゥルーゼロオーダー波長板は高次の波長板と比べ、波長シフトや温度変化、斜入射に対する位相差の安定性が高いという利点がある。トゥルーゼロオーダー波長板は機能領域が短波長になるほどより低い Δn と薄い膜厚が必要となる。例えば波長400 nmで偏光素子の構成材料として一般的な水晶を用いると、 $\lambda/4$ 板を実現するのに必要な膜厚は10 μm 程度となり、薄膜加工の点で作製は困難である。 Δn の低いポリマーを用いた紫外光用トゥルーゼロオーダー波長板は存在するが、レーザー耐性が低いなどの問題が残る。これらから、現在用いられている波長板の構成材料に対し、ポーラスシリカは高い優位性を持っていると考えられる。

ポーラスシリカの偏光特性を利用し、紫外領域で機能するトゥルーゼロオーダー $\lambda/4$ 板を設計、作製した。図5に作製した試料の I_{\parallel}/I スペクトルを示す。作製した試料の条件は膜厚33.5 μm 、酸化温度990 °Cである。波長363.5 nmにおいて $I_{\parallel}/I = 1$ となっており、このときの位相差は0.25となる。そのため作製した試料は波長363.5 nmに

においてトゥルーゼロオーダー $\lambda/4$ 板として機能する。

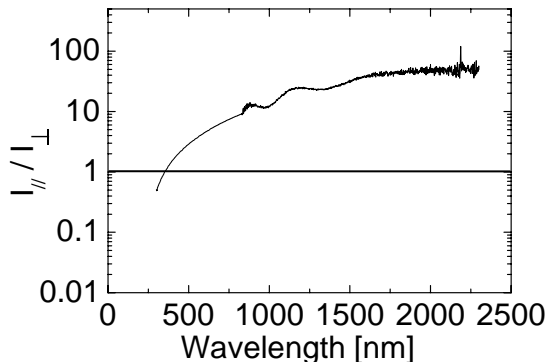


図5 ポーラスシリカの I_{\parallel}/I_{\perp} スペクトル。
波長363.5 nmにおいて $I_{\parallel}/I_{\perp} = 1$ となっている。

紫外領域での波長板特性を確認するため、直線偏光の入射に対して透過光の検光子の角度依存性を測定し、偏光パターンを求めた。図6に波長363.5 nmにおける透過光および入射光の偏光パターンを示す。透過光に検光子角度依存性はなく、どの角度に対しても透過率45%程度の一定の値を示している。この結果から、入射光の直線偏光に対し、透過光が円偏光となっており、作製したポーラスシリカが $\lambda/4$ 板として機能していることが確認できる。

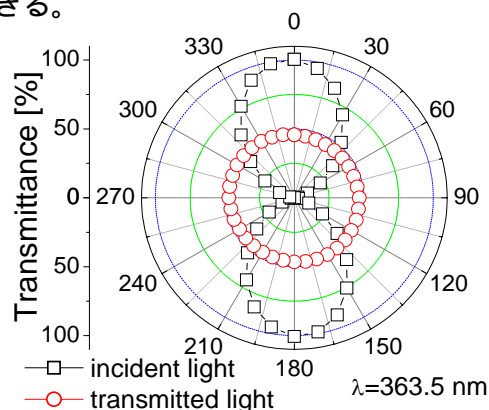


図6 波長363.5 nmにおける入射光(□)及び透過光(○)の偏光パターン。

4. まとめ

本研究では(110)ポーラスシリコンの酸化によりポーラスシリカを作製し、その特性を評価した。その結果、波長290 nm以上の紫外-赤外領域にかけて高い透過率が得られた。 Δn は酸化温度に依存し、高温において低い Δn が得られた。これらの結果を元に紫外領域で機能する $\lambda/4$ 板を作製、評価した。

参考文献

- [1] N. Ishikura, M. Fujii, K. Nishida, S. Hayashi, J. Diener, M. Mizuhata and S. Deki, *Optical Materials*, **31**, 102-105 (2008)
- [2] P. J. Reece, G. Lerondel, W. H. Zheng and M. Gal, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4895-4897 (2002)
- [3] S. F. Chuang, S. D. Colins and R. L. Smith *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675-677, (1989).
- [4] N. Kunzner, J. Diener, E. Goross, D. Kovalev, V. Yu. Timoshenko and M. Fujii, *Phys. Rev. B* **71**, 195304 (2005)
- [5] N. Ishikura, M. Fujii, K. Nishida, S. Hayashi and J. Diener, *Optics Express* **16**, 15531 (2008).
- [6] J. Diener, N. Kunzner, E. Gross, D. Kovalev and M. Fujii, *Optics Letters* **29**, 195 (2004).