平成 19 年度
実績報告

「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」
平成 18 年度採択研究代表者

松岡　隆志

東北大学金属材料研究所先端電子材料学研究部　教授

温度安定性に優れた光通信用 InN 半導体レーザの研究

1. 研究実施の概要

気相−固相間での高い窒素平衡蒸気圧に打ち勝つ可能性を有する横型有機金属気相成長(MOVPE)装置を用いた InN 結晶成長の基本となる相図を作成した。昨年度まで使用していた縦型炉に較べ、単結晶成長温度を 50℃高くでき、**結晶性を表す X 線回折幅が一桁低減し、結晶性を改善できた**。また、**成長速度も、20〜30 倍向上した**。加圧下で成長できるよう設計し、今年度末導入の MOVPE 装置を用いると、より高温での成長が可能となり、結晶性の大幅な改善を期待できる。

InN を用いたレーザ構造作製に必要な結晶の存在を調べるため、結晶の混和性について熱力学的なシミュレーションを行い、レーザ構成に必要な結晶組成が混和領域にあることを明らかにした。

新基板結晶育成に関しては、昨年から進めている ε −FeSi 単結晶基板を用いた溶融塩不均化法(フラックス法)による β −$FeSi_2$ 膜基板作製を精査するとともに、β −$FeSi_2$ 上に InN を MOVPE 法で堆積し、β −$FeSi_2$ の基板としての可能性を明らかにした。並行して溶融塩不均化法の成長機構を考察した結果、β −$FeSi_2$ 単結晶膜の成長が難しいことが判明した。そのため、新フラックスを開発し β −$FeSi_2$ 単結晶を育成し、**1mm 径以上の β −$FeSi_2$ 単結晶を得ることに成功した**。また、新たな基板結晶材料である $LaInO_3$ 成長のため、基本物性である融点が約 1800℃であることを明らかにした。さらに、**溶融プロセス中に生じる In 蒸発抑制のため、過加熱を低減する二重ルツボ型チョクラルスキー成長を実施してその効果を確認したが、幾つかの課題も浮き彫りになった。**

回折格子作製のため、電子ビーム(EB)露光によるレジストマスクを用い、窒化物半導体のエッチング技術を検討した。**周期 200〜300nm、深さ 100nm の回折格子パタンを GaN 薄膜に形成することに成功した。**また、InN 薄膜については、そのエッチング速度が遅いことからレジストのエッチング耐性を高めるためにフラーレン入りレジストを用い、深さ約 40nm の回折格子を形成できた。**EB 露光より簡便なナノインプリント技術においては、DFB レーザへの適用を鑑み、λ/4 位相シフト付き周期 200〜300nm の回折格子を 3 インチ石英基板全面に形成する技術を確立した**。本方法は、窒化物半導体へ適用できる。

2. 研究実施内容

（文中にある参照番号は 4.（1）に対応する）

研究テーマ G 名：「薄膜結晶成長・デバイス化」グループ

気相−固相間での高い窒素平衡蒸気圧に打ち勝つ可能性を有する横型有機金属気相成長(MOVPE)装置を用いた InN 結晶成長の基本となる相図を作成した。昨年度まで使用していた縦型炉に較べ、単結晶成長温度を 50℃高くでき、**結晶性を表す X 線回折幅が一桁低減し、結晶性を改善できた**。また、**成長速度も、20〜30 倍向上した**。加圧下で成長できるよう設計し、今年度末導入の MOVPE 装置を用いると、より高温での成長が可能となり、結晶性の大幅な改善を期待できる。

InN の高品質化を図るためには、成長機構の解明も重要である。既に高品質結晶を得ている GaN について結晶成長機構の解明を図った（論文 1）。

InN を用いたレーザ構造構成に必要な混晶の存在を調べるため、結晶の混和性について熱力学的なシミュレーションを行い、図1に示すように、**レーザ構成に必要な結晶組成が混和領域にあることを明らかにした**。特に、ホウ素を微量に添加することで、選択できるバンドギャップ・エネルギの領域が拡大する（論文 1, 2）。

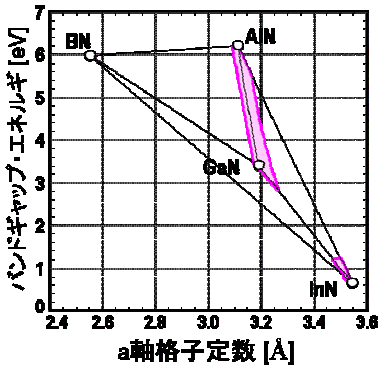

図1 混晶の混和領域とバンドギャップ・エネルギ

結晶の評価として、c面 GaN における a 軸の回転（twist）に関する X 線回折による評価方法について面指数との関係を実験的に理論的に考察した。正確な評価のためには、回折角が 60 度以下でなければならないことを明らかにした（論文3）。

InN 試料の耐久性について、大気中に５年間保存していた InN を調べた。フォトルミネッセンス波長は、1.55μm 付近にシフトしていた。組成分析をしたところ、自然酸化されていた。以前の InN は結晶の密度が低く、酸化されたと考えられる（論文4）。今後、高品質 InN についても調査する。

研究テーマ G 名：「新基板結晶作製技術」グループ

格子不整合率が大きな従来の基板結晶（サファイア、ZnO 等）に比べてはるかに小さい約5%以下の基板結晶として、以下の2点を検討した。

(a) 導電性 β−$FeSi_2$ 厚膜結晶の成長技術の検討と、InN 系薄膜エピ基板としての可能性探求

β−$FeSi_2$ 膜の基板材料として、導電性 ε−FeSi 単結晶を育成した。幾つかの面方位を持つ ε−FeSi 単結晶基板を作製し、溶融塩不均化反応によって β−$FeSi_2$ を成長した。最適面方位と考えられる ε−FeSi(110)面方位においても、成長した β−$FeSi_2$ 層は多結晶であった。図 2 に作製した β−$FeSi_2$ 基板を示す。この基板上に MOVPE 法によって InN 膜を成長した結果、この基板は、InN 成長時の高温 NH_3 雰囲気に耐性があることを確認した。また、エピタキ

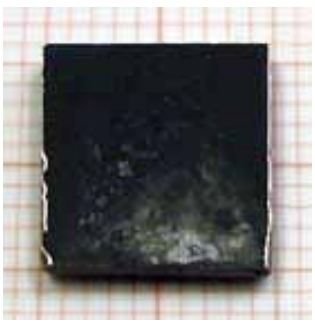

図2 β−$FeSi_2$研磨基板

シャル成長にとって重要な「濡れ性」を確認するためにInNを膜厚約200nm成長した。基板研摩条件およびMOVPE成長条件を最適化していないため島状成長した。

β-$FeSi_2$の単結晶化を図るために成長機構を考察した結果、Si不均化反応によるε-FeSi基板からのFe拡散が律速となることから、用いた不均化反応ではβ-$FeSi_2$単結晶膜の実現が難しいことが判明した。そこで、β-$FeSi_2$単結晶育成に向けて新フラックスを開発し、1mm径以上のβ-$FeSi_2$単結晶を得ることに成功した。β-$FeSi_2$がInNのMOVPE成長基板として期待できると判断し、H20年度はこの手法を確立して、径5mm以上のβ-$FeSi_2$単結晶取得を目標とし、InNエピ成長用の最適格子面を検討する。

(b) 希土類インジウム酸化物 $REInO_3$(RE:La, Nd)1”径単結晶育成と、新基板結晶材料の探索

フローティングゾーン(FZ)法を用いた$NdInO_3$単結晶育成の成功していることから、今年度、結晶品質向上と大形化を期待できるチョクラルスキー(Cz)炉を新たに設計・作製し、12月に導入し、育成の課題抽出を行った。$LaInO_3$の融点が不明であるので、FZ法での溶融実験から約1800℃でコングルエント溶融することを初めて明らかにした。一方、危惧していたインジウムの蒸発が生じ、示差熱分析による解析等からIn_2O_3と金属Inが蒸発することを明らかにした。蒸発抑制のためオリジナルな手法として二重坩堝の設計を実験的に進め、蒸発をある程度抑制できることを確認したが、炉材などとの反応が課題となった。H20年度では、引き続き二重坩堝法の課題を検討するとともに、単結晶育成を行いInN用基板としての評価を行う。

研究テーマG名:「回折格子作製技術」グループ

(a) 回折格子作製ドライエッチング技術

エッチングマスクパタンを電子ビーム(EB)露光装置を用いて形成した。窒化物半導体へのパタン転写のために、窒化物半導体は湿式エッチングが難しいことと、回折格子のような微細パタンの形成にも湿式エッチングが適さないことから、ドライエッチング(ICP-RIE)装置を採用した。また、反応ガスとして、塩素ガスを用いた。サファイア基板上に成長したGaNに形成した回折格子パタンの原子間力顕微鏡を図3に示す。エッチング条件は塩素流量2sccm、アルゴン流量6sccm、および、基板温度100℃である。深さ300nmのレジストパタンをマスクとして、20秒のエッチングにより周期200～300nmの回折格子パタンを深さ約100nmで良好に転写できている。次に、InN結晶への回折格子パタンの形成を行った結果を図4に示す。一般にIn系化合物半導体はドライエッチングが難しくレジストのドライエッチング耐性を要するので、20%フラーレン入りEBレジストを用い、GaNと同一条件でエッチングした。エッチング時間40秒で約40nmの楔形の回折格子パタンが得られた。

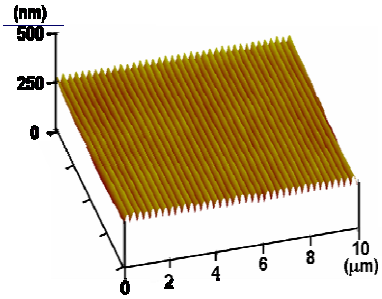

図3 MOVPE成長GaN薄膜上に形成した回折格子

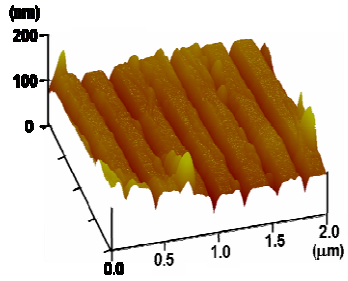

図4 MOVPE成長InN薄膜上に形成した回折格子

(b) ナノインプリント技術

簡便なエッチングマスクパタン形成技術として、押し型(モールド)でナノサイズパタンを形成できるナノインプリント技術を検討している。実際の DFB レーザの回折格子への適用を目的とし、周期200～300nm のλ/4 位相シフト付き回折格子パタンを試みた。3“石英ウェハに回折格子パタンを形成し、モールドとした。モールドを紫外線硬化樹脂に押し付け、エッチングマスクを形成し、3”Si基板全面に形成した回折格子パタンの作製に成功した。

3. 研究実施体制

(1)「結晶成長・デバイス化技術」 グループ

①研究分担グループ長:松岡　隆志(東北大学、教授)

②研究項目

・InN薄膜エピタキシャル成長技術を確立する。

・InNの物性を明らかにする。

・InNを用いて、温度安定性に優れたDFBレーザを作製する。

(2)「新基板結晶作製技術」グループ

①研究分担グループ長:中江　秀雄(早稲田大学、教授)

②研究項目

・InN に格子整合あるいは擬似格子整合する材料を探索し、その単結晶成長技術を確立し、基板を作製する。

(3)「回折格子作製技術」グループ

①研究分担グループ長:益子　信郎(情報通信研究機構、センター長)

②研究項目

・DFBレーザ作製のために必要とする回折格子を、窒化物半導体や新単結晶基板上に容易に作製する技術を確立する。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. T. Matsuoka, "**New Possibility of MOVPE-Growth in GaN and InN, - Polarization in GaN and Nitrogen-Incorporation in InN -**", *Proceeding of SPIE, "Gallium Nitride Materials and Devices II"*, **6473**, pp.1-12 (2007).
2. T. Kimura and T. Matsuoka, "**Calculation of Phase Separation in Wurtzite $In_{1-x-y-z}Ga_xAl_yB_zN$**", *Jpn. J. Appl. Phys*., **46**, 24, pp. L574-L576 (2007).
3. K. Nakashima and T. Matsuoka, "**A Simple Method for Analyzing Peak Broadening due to Tilt and Twist Distributions in X-ray Diffraction Measurements of Materials of Arbitrary Type**", *J. Appl. Crystallography*., 41, pp. 191-197 (2008).
4. M. Nakao, T. Shimada, M. Wakaba, N. Motegi, A. Gomyo, S. Mizuno, and T. Matsuoka, "**1.5-μm emission of naturally-oxidized InN crystals grown by MOVP**E", to be published in phys. stat. sol.