

「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  
電子材料物性学研究部門 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

InN 薄膜成長に関しては、気相-固相間の高い窒素平衡蒸気圧に打ち勝つことと横方向成長の促進を目的として昨年度末に導入した、従来にはない加圧下での成長が可能な有機金属気相成長装置を立ち上げ、結晶成長の基本となる相図を成長圧力2気圧の条件で作成した。高品質成長を可能とするファセットを有する結晶島の形成とその凝集に成功した。また、ヘテロエピタキシャル成長において高品質化のために必須の緩衝層を低温で成長できた。この低温緩衝層の導入と成長条件の最適化によって、高品質 InN 成長の見通しを得た。

新基板結晶育成に関しては、熔融塩不均化法(フラックス法)による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>膜( $\epsilon$ -FeSi 基板)上に InN を MOVPE 法で堆積し、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の InN 用基板としての可能性を確認した。また、フラックス法の成長機構を考察した結果、現状のフラックスでは $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶膜の成長が難しいことが判明した。そこで、新フラックスを開発し、約3.5mm 径の $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶を大気中で得ることに成功した。極めて育成が難しい La(In, Y)InO<sub>3</sub> に代えて、新たに格子整合基板材料として REBGeO<sub>5</sub> (RE; La, Pr)の単結晶化に着手した。一部で指摘されているボロン(B)の蒸発は二重ルツボ構成で抑制できることと、融液の過冷却がかなり大きくガラス化しやすい材料であることを実験的に明らかにし、単結晶化への見通しを得た。

DFBレーザ用回折格子作製に関しては、インプリントリソグラフィとドライエッチングによる窒化物半導体への回折格子作製技術の確立のため、GaAs、InP、および、シリコン酸化膜付き基板を用いて、UVインプリント技術によるウェハサイズでのマスク形成技術を確認した。窒化物半導体に関しては、エッチング耐性が大きいことから、エッチング技術の確立を目的として、パタン形成を電子ビームリソグラフィで行い、ドライエッチング条件を明らかにした。これらの成果から、インプリント技術を組み込んだ窒化物半導体へ回折格子形成の技術的見通しが得られた。

### 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

## 研究テーマ G 名:「新基板結晶作製技術」グループ

InN との格子不整合率約5%以下と、従来の基板結晶(サファイアや ZnO 等)に較べてはるかに小さい基板結晶を検討した。

### (a) 導電性 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 厚膜結晶成長技術の検討と InN 系薄膜エピ基板としての可能性探求

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜用基板材料として、導電性  $\epsilon$ -FeSi 単結晶を育成した。種々の面方位の  $\epsilon$ -FeSi においても、熔融塩不均化反応によって成長した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 層は多結晶であった。作製した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 厚膜基板を図 4 に示す。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<sub>3</sub> 雰囲気への耐性と、エピタキシャル成長にとって重要な InN との「濡れ性」を確認できた。以上から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は InN 用 MOVPE 成長基板として期待できると判断した。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の単結晶化のため成長機構と課題を抽出し、大気中で育成すべく新フラックス (Ga-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>) を開発した。Ostwald-Miers 域に則って温度制御し世界最大の約3.5mm 径の {101}面が発達した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶を得ることに成功した(図 5)。



図4  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 研磨基板

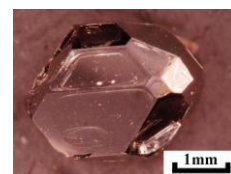


図5  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単結晶

### (b) 希土類インジウム酸化物 REInO<sub>3</sub> (RE: La, Nd) 1”径単結晶育成と新基板結晶材料の探索

引上げ育成用チヨクラルスキー炉を H19.12 月に導入し、La(In<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> 結晶育成の課題抽出の結果、危惧していた原料蒸発が著しく、示差熱分析などから In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と金属 In の蒸発を明らかにした。蒸発抑制のオリジナルな手法として「二重ルツボ構成」を考案し、蒸発を軽減できることは確認できたが、ルツボの損傷や炉材などとの反応の問題が残り、育成法を再考している。現在、毛細管現象利用の新たな結晶育成るつぼ構成の設計を検討している。

## 研究テーマ G 名:「回折格子作製技術」グループ

### (a) ドライエッチング技術

薄膜結晶成長グループが成長した InN 薄膜に電子線描画レジストパターンをマスクにし、塩素系ドライエッチング技術を用いて、世界で初めて InN の回折格子形成に成功した[発表: 原著論文②-1、国際学会3](図 6)。高エッチング耐性とするためにレジストにはフラーレン(C60)を混入させた。その結果、InN 結晶表面に凹凸が存在するにもかかわらず、極めて良好な所望する周期の回折格子を形成することができた。この結果は DF Bレーザとして必要な回折格子形状作製のためには、アスペクト比の大きなエッチングマスクが重要であることを意味している。

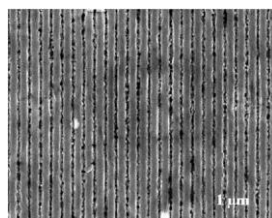
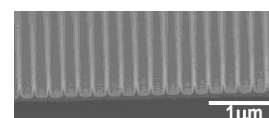


図 6 InN 結晶の回折格子(周期 224nm)



(a) UV レジストパターン



(b) GaAs パターン

図 7 UV インプリント回折格子

#### (b) UV インプリント技術

ドライエッチング耐性の大きな窒化物半導体用にアスペクト比の大きなマスクを形成できる技術として、押し型(モールド)でナノサイズパターンを形成できる UV インプリント技術の立ち上げを行っている。本年度はパターン転写技術を確立するために GaAs 基板を用いて実験を行い、極めて均一性の良い回折格子形成に成功した(発表:国際学会4、8)。まず、電子ビーム描画技術で表面に深さ 100~200nm、周期 150~250nm の凹凸パターンを形成した3インチ石英基板をモールドとし、紫外線硬化樹脂を塗布した GaAs 基板に圧力約1kNの印加状態で60秒間紫外線を照射した。モールドを剥離して UV 樹脂パターンを作製し、モールドの押し付け部分に残る厚さ数十 nm の UV 樹脂を酸素でドライエッチングした(図 7(a))。次に、この UV 樹脂パターンをエッチングマスクにし、塩素系ドライエッチングにより回折格子パターンを GaAs 基板へ転写した(図 7(b))。3インチ GaAs 基板に極めて均一性の良い(50mm 角内の深さ分布 130nm±4nm)回折格子を形成できた。この技術を項目(a)の結果と融合することにより、UV インプリントとドライエッチングによる窒化物半導体への回折格子パターン形成を実現できる見通しを得た。次年度以降の研究加速のために高性能な UV インプリント装置を導入した。

### 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新たな単結晶材料を探索し、その単結晶育成技術を確立し、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、研究企画部長)

#### 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. 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).
2. M. Nakao, T. Shimada, M. Wakaba, N. Motegi, A. Gomyo, S. Mizuno, and T. Matsuoka, "1.5- $\mu\text{m}$  Emission of Slightly Oxidized InN Crystals Grown by MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, 5(9), pp. 3063-3065 (2008).
3. T. Matsuoka, "Mysterious Material InN in Nitride Semiconductors, What's the Bandgap Energy and its Application?", *The 2007 IEEE Intern. Conf. Indium Phosphide and Related Mat. (IPRM) in Proceedings*, pp. 372-375 (2008) (Invited).
4. M. Nakao, T. Kimura, Y. Liu, S-Y Ji, and T. Matsuoka, "Grating Fabrication on Nitrides Grown by MOVPE for DFB Lasers", to be published in *phys. stat. sol. (c)*, 6(4), p NA(2009).
5. Y. Liu, T. Kimura, T. Shimada, M. Hirata, M. Wakaba, M. Nakao, S-Y. Ji, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth of InN: A Comparison between a Horizontal and a Vertical Reactor", to be published in *phys. stat. sol. (c)*, 6(4), p NA(2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)