平成 21 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　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

インターネットをはじめとする高度情報化社会の発展のために、通信容量の飛躍的増大を可能にする温度安定性に優れた波長 1.55μm の分布帰還型(DFB)レーザを実現することを目的として、バンドギャップの温度安定性が期待されている InN の高品質エピタキシャル薄膜成長法、InN の物性評価、エピタキシャル成長用の新しい基板結晶の材料探索および結晶成長法、DFB レーザ用回折格子の作製法について、以下に示す各テーマの研究を進めている。

(1) 「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ

薄膜エピタキシャル成長法として、発光ダイオードや半導体レーザの作製に広く用いられている有機金属気相成長(MOVPE)法を採用した。気相−固相間での高い窒素平衡蒸気圧 P_N に打ち勝つために、従来から保有していた縦型反応炉で問題となるガスの熱対流を避けるため、横型反応炉に改造し、成長可能条件を示す相図を作成した。縦型反応炉に較べ、高品質成長に有利な成長温度の高温化を図ることができ、結晶性を表すX線回折線幅が一桁低減し、結晶性を改善できた。また、成長速度も 20～30 倍向上した。この横型反応炉の特性を活かし、より高品質成長のため、加圧下で成長できる成長装置を新たに設計し、導入した。加圧下の成長により、高品質成長を可能にするファセットを有する結晶島の形成とその会合による平坦膜の実現に成功した。
デバイス化技術については、プロセス装置の整備が終了し、窒化物 LED 作製のための条件出しが進行中である。

(2) 「薄膜光学物性評価」グループ

InN 薄膜評価のため、四結晶 X 線回折装置、原子間力顕微鏡(AFM)、およびフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)を導入し、日常的な薄膜評価に用いている。平成 21 年度からは、京都工芸繊維大の播磨教授の参画によって、結晶学・電子物性学の観点から、ラマン散乱によるフォノン構造と構造特性の評価を行っている。加圧炉成長が従来の減圧炉成長に比べて結晶性の優れた InN 薄膜を再現性良く成長できること、加圧炉成長においては比較的低温域で、特に窒素とインジウムとの原料供給比(Ⅴ/Ⅲ比)が小さいときに、品質を向上できることを明らかにした。

(3) 「新基板結晶作製技術」グループ

新基板結晶育成技術に関しては、格子整合基板結晶として引き続き導電性 β-$FeSi_2$ と $REBGeO_5$ の単結晶育成を行った。β-$FeSi_2$ では3mmφ強の単結晶育成の再現性を確認、Ostwald-Miers 域での温度制御による Si 基板上への単結晶厚膜作製に展開したが、現状では条

件確立に至っていない。新格子整合基板 $LaBGeO_5$ の育成では育成条件、殊に引き上げ速度と育成意雰囲気を精査して、最大8mm 径×～50mm 長の単結晶育成に初めて成功した。$LaBGeO_5$ の{0001}面基板を作製、InN 薄膜成長 MOVPE における対アンモニア耐性、InN 薄膜堆積を「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループで検討して{001}InN 膜の成長を確認、基板としての可能性を明らかにした。また、非極性 InN 薄膜成長用基板の探索的育成に着手した。なお、当初検討した $REInO_3$ に関しては、新たに capillary-pulling を実施したが、結晶育成は困難であるとの結論に至った。今後、進めている3種の新結晶を取捨選択して、技術移転を視野に入れて「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループに提供する。

(4) 「回折格子作製技術」グループ
インプリントリソグラフィとドライエッチング技術を用いて、窒化物半導体をベースとした DFB レーザ用回折格子の作成技術を確立することを本研究グループの目的としている。GaN 結晶基板上への回折格子作製技術に関しては H21年前期までに確立し、結晶成長グループに提供できる状況まで達している。窒化物半導体は化合物半導体と比較して、エッチング耐性が大きいことから、H19年度には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。H20 年度にはUVインプリント技術によるウェハサイズでのパタン転写技術を立ち上げ、GaAs、InP、及びシリコン酸化膜付き各種基板にウェハサイズで回折格子を形成する技術を確立した。H21 年度には UV インプリント技術とドライエッチング技術を用いて、GaN 結晶基板上への回折格子作製技術を確立し、その回折格子上への InGaN/GaN 層の再成長にも成功し、レーザ構造作製の見通しも得られた。

§ 2. 研究実施体制

(1) 「薄膜結晶成長・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) 「薄膜光学物性評価」グループ

① 研究分担グループ長：播磨　弘（京都工芸繊維大学、教授）

② 研究項目

・InN 薄膜の光学物性を評価する。・素子設計に必要な屈折率や吸収係数を測定する。

(3) 「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 に格子整合する基板結晶材料の提示とその単結晶育成技術を構築してレーザ基板に提供を図る。本年は、(1)β-$FeSi_2$と(2)$LaBGeO_5$の単結晶育成を主に実施し、InN の MOVPE 成長基板への適応を図る。

(4)「回折格子作製技術」グループ

① **研究分担グループ長**：横山　士吉（情報通信研究機構、グループリーダー）

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。

§ 3. 研究実施内容

（文中に番号がある場合は(4-1)に対応する）

(1)「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ

(a) InN の相図

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加圧横型 MOVPE 装置を用いて、加圧下での InN 成長条件の探索の基本となる相図を作成した(図1)。比較のため、減圧縦型炉と減圧横型炉のデータも同時に示す。成長条件については、NH_3流量 15 slm を一定とし、成長圧力 650Torr(減圧炉)と 2400Torr(加圧炉)とで、サファイア基板上へ InN を直接成長した。加圧 MOVPE 装置を用いることによって、減圧炉より高温での成長が可能となり、単結晶成長領域を拡大できた。

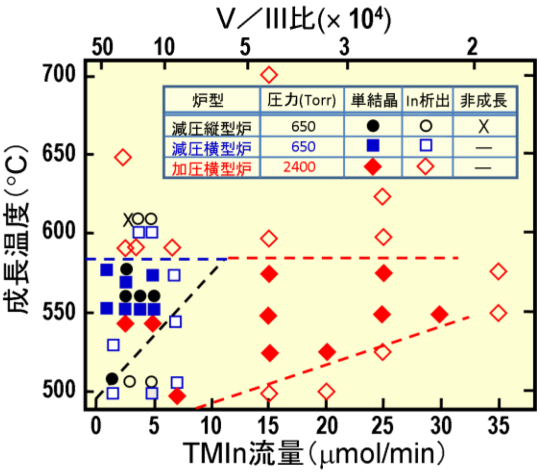
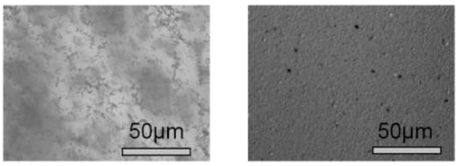


図1　InN 成長の相図

(b) 緻密性の改善

従来の炉圧 650 Torr および成長温度 600°C で成長した InN 膜の表面モフォロジを図2(a)に示す。サファイア基板の一部が露出しており、InN の被覆率が低く、結晶の緻密性が損なわれている。一方、図2(b)に示すように、2400Torr での加圧成長によって、サファイア基板が全面被覆されている。また、図3の走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した断面図から分かるように、2400Torr の加圧成長 InN は、緻密な構造となっている。



(a) 650 Torr　(b) 2400 Torr

図2　600℃成長 InN 膜表面の光学顕微鏡像

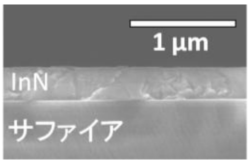


図 3　600℃成長 InN 膜の SEM 像

(c) 残留キャリア濃度と成長温度の相関

発光デバイスへの応用に向け、残留キャリア濃度 n_e の低減は、重要な課題である。残留キャリア濃度の測定には、非破壊測定が可能であり、面内分布の測定も可能な赤外反射率測定法を用いる。測定に用いた試料は、成長圧力 1600Torr および 2400Torr において V/III 比 25,000 の条件下でサファイア基板上に直接成長した InN 薄膜である。成長温度を 500° C から 700° C まで変化させたときの n_e/m_e*の変化を図4に示す。ここで m_e*は電子の有効質量と静止質量の比を表し、キャリア濃度が 10^{19}～$10^{20}cm^{-3}$ のときには約 0.1～0.15 の値をとることが知られている。成長温度の高温化とともにキャリア濃度が減少している。

高温では、気相から結晶表面に飛来してきたIn原子の運動エネルギが大きく、In原子は結晶表面上を移動しやすく最も安定なサイトに吸着され、高品質結晶が成長していると考えられる。成長温度 700° C において、最もキャリア濃度が低下し、$10^{19}cm^{-3}$ 台と見積もることができる。加圧および高温条件化でさらなる低キャリア濃度実現の可能性を示唆している。

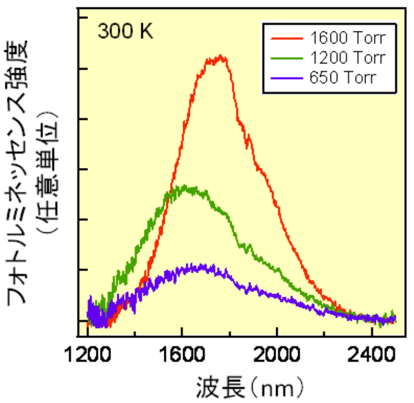


図 4 残留キャリア（電子）濃度の成長温度依存性

(d) 加圧成長と光学特性の相関

InN薄膜のフォトルミネッセンスの成長圧力依存性を図5に示す。試料は、いずれも、成長温度625°Cでサファイア(0001)基板上に直接成長されており、室温で測定した。成長圧力が高いほど、発光強度が増加し、発光波長が長波長化している。これは、加圧成長により成長時の窒素脱離を抑制することで、光学特性が向上したことを示している。減圧成長では残留キャリア(電子)の源となる構造欠陥密度が高く、バンドフィリングによる効果が観測されるのに対し、加圧ではこれらの欠陥密度を低減でき、本来のInNのバンド端での発光が観測されるようになったと考えられ、加圧成長の優位性が示された。

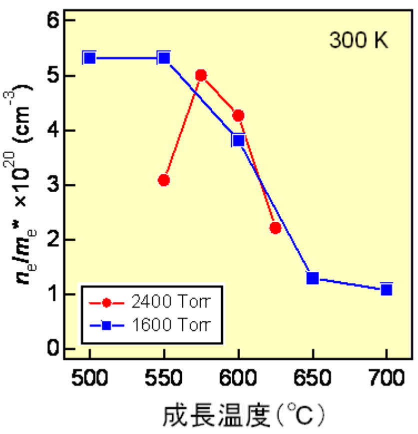


図5 フォトルミネッセンススペクトルの成長

(e) 立方晶InNの混入

「薄膜光学物性評価」グループによるラマン散乱の測定から、六方晶相の中に立方晶相が混入する場合があることが判明した。立方晶相が混入する条件は下記の通りである。

- 成長圧力 1600Torr：成長温度 500～550℃
- 成長圧力 2400Torr：成長温度 500℃

以上のことから、低温成長では立方晶相が出やすいと考えられる。純粋な六方晶相を成長するためには、高温で成長する必要がある。この意味でも、高温成長に有利な加圧型 MOVPE 装置は有効である。

(f) 格子整合基板 $LaBGeO_5$ 上への InN 成長

「新基板結晶作製技術」グループが InN に格子整合する基板として発案し、バルク成長し、その結晶を切断・研磨して基板化した $LaBGeO_5$(LBGO)上に InN のエピタキシャル成長を手始めにサファイア基板と同様の条件下で試みた。MOVPE 成長炉中での NH_3 耐性試験を行ったところ、エッチングなどによる表面形態の変化は認められず、耐性があることがわかった。本基板上に成長した InN の X 線回折巣スペクトルを図6に示す。金属インジウムの析出は認められるが、InN のc面が基板面に平行に成長していることを確認した。今後、成長条件の最適化を図り、高品質化を進めていく。

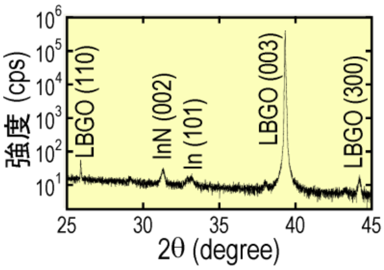


図6 LBGO基板上に成長したInNのX線回折スペクトル

(2)「薄膜光学物性評価」グループ

顕微ラマン散乱測定による InN 薄膜評価を行った。結晶性に対応する E_2(high)フォノンモードの半値幅の成長圧力依存性を図7に示す。減圧成長試料のフォノン半値幅は成長条件に大きく依

存するが、加圧成長試料ではその依存性が小さく、良質な試料がより広い成長条件において得られることがわかった。加圧成長試料 A～H について、E_2(high)フォノンピーク幅の成長温度依存性を図8に示す。同じ V/III 比で成長した系列（A・B・C・D および G・F）について比較すると、600°C から成長温度が上昇するとともに半値幅が増大しており、結晶性の悪化が起きている。同一試料のX線回折測定結果から、高温成長試料ほど In 偏析と回折線幅の悪化が見受けられることから、1600Torr という加圧成長においてもなお、成長温度が高すぎる場合は表面から N が脱離し、構造品質が悪化することがわかった。一方、図9には加圧成長試料について、E_2(high)フォノンピーク幅の V/III 比依存性を示す。ここで同じ成長温度で成長した系列(C・G・H および D・E・F）に注目すると、V/III 比の増加に伴い単調に半値幅が増加し、高 V/III 比では構造品質が悪化することを示している。これは過剰なアンモニア原料の供給が In 原子の表面マイグレーションを抑制し、構造品質の悪化を招いたことを示唆している。ただし、このとき、V/III 比の変化とともに成長速度も変化して

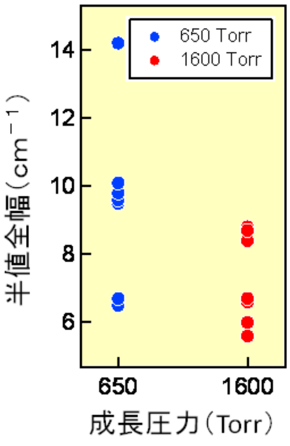


図7　E_2 (high)フォノン線幅の成長圧力依存性

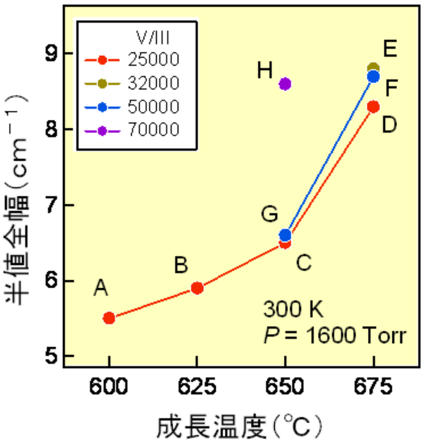


図8　E_2 (high)フォノン線幅の成長温度依存性

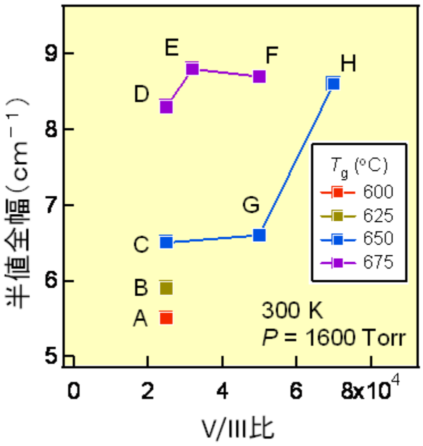


図9　E_2 (high)フォノン線幅の V/III 比依存性

いることから、成長機構の解明には更に成長実験が必要である。

V/III 比 25000、圧力??Torr、および、温度？？℃で成長した InN のラマンスペクトルを図10に示す。六方晶のフォノンスペクトルに加えて、明瞭な立方晶 InN のフォノンスペクトルを観察した。このことから、575℃以下の低温成長では、立方晶 InN 相が混入することを明らかにした。

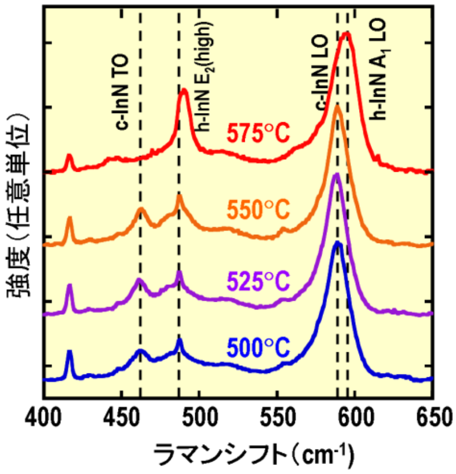


図10　圧力 1600Torr および V/III 比 25000 で成長した InN のラマンスペクトル

顕微ラマン散乱による InN 薄膜のフォノンスペクトルピーク診断結果を以下にまとめる。

- 加圧成長により、従来の減圧成長に比べて結晶性の優れた InN 薄膜を得ることができる。
- InN 薄膜の品質は、低温・低 V/III 比により、品質向上を図ることができる。
- 成長圧力 1600Torr では成長温度 550℃以下で、成長圧力 2400Torr では成長温度 500℃以下の低温成長で立方晶 InN 相が混入することがある。

(3) 「新基板結晶作製技術」グループ

InN をベースとした 1.55μm 帯 DFB レーザを実現する上で、高品質な InN-InGaN エピタキシャル成長薄膜作製成長には、格子整合性の高い基板単結晶が必須である。本研究では、格子不整合率5%以下の基板結晶として、以下の結晶材料を取り上げ、特に(a)と(b)ついて結晶技術開発を実施した。

(a) Si 基板上での導電性 β-$FeSi_2$ の厚膜結晶成長技術の構築
(b) 希土類インジウム酸化物 $LaInO_3$ 単結晶の育成技術開発
(c) 格子不整合率 1%弱の $REBGeO_5$ (RE:La, Pr)の単結晶育成技術開発
(d) InN 非極性面成長用基板結晶の探索的育成

当初計画の材料(a)と(c)に関しては、新たな育成方法の模索と発想をする必要があり、結晶育成の問題点や課題抽出を第一とした。InN と格子整合する新しい結晶種(c)の単結晶育成を継続実施した。加えて、(d)非極性 InN 薄膜成長用基板材料の探索を開始した。基板としての評価検討は「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループとともに行った。ただし、基板に必須の基板面方位を定めての結晶切断は大学内に設備が無いことから、研磨の外注予算で対処することにした。

(a) β-$FeSi_2$ 関係；新たに単結晶育成法として Ga+B_2O_3 をフラックスとした溶液成長における Ostwald-Miers 域の制御により最大3.5mm 径を得た(図11)。母原料である $FeSi_2$ の Fe/Si 比が単結晶成長の facet 形態に影響を与えることが判明し、より大型育成を目指して、また Ostwald-Miers 域の温度制御で継続実施している。この育成技術を活用した GF-SG(Gradient-Freeze Solution Growth)結晶育成法を着想して Si や SiC 基板上への厚膜作製を試行しているが、育成条件の確立には至っていない。

図11 新フラックス法で育成したβ-$FeSi_2$単結晶

(b) $LaInO_3$ は当初危惧した InOx の蒸発が予想以上に激しく、るつぼや耐火物を損傷させることから昨年度中断したが、Ir 製毛細管ダイを設置した特殊るつぼによる capillary 引上げ法を新たに着想して試行した。しかし、激しい蒸発のために育成困難であると判断し、本材料の結晶育成計画を中止した。

(c) $LaBGeO_5$ は育成中に B の蒸発が激しいとされているが、新発想の「二重るつぼ」構成で課題をクリアし、直径～8mm 径、長さ～50mm の[001]軸単結晶育成に国内で初めて成功した(第12図上)。大型化の一貫として[100]軸育成を試行し、種子結晶の工夫が必要であることが判った。また、「薄膜結晶成長・デバイス化技術 G」で研究を進めている加圧 MOVPE の進捗に併せて、InN 成長温度に対処できる $(La_{1-x}Pr_x)BGeO_5$ 混晶の基礎データの取得を進めている。基板としての有効性確認のために、研磨加工して作製した結晶基板を「薄膜結晶成長・デバイス化」G に提供し、MOVPE 成長炉中での NH_3 耐性試験と InN 薄膜成長を、サファイア基板と同様の条件下で実施し、InN{001}膜の堆積を確認した。

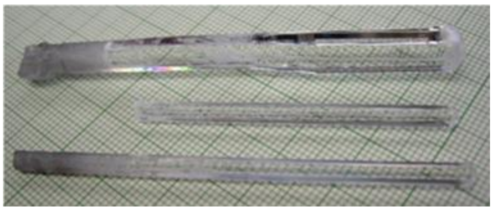


図12 Cz育成した$LaBGeO_5$単結晶

(d) 非極性 InN 膜成長用として $YBa_3B_9O_{18}$ を選択して結晶合成を試行したが極薄膜形態をしており、大型化に難点がある。一方、(a)の Si 基板上のβ-FeSi2 では、結晶構造上、{100}面 InN 膜成長を期待できることから、GF-SG 法での厚膜成長を進めている。また、(c)の $LaBGeO_5$ を非極性 InN 薄膜成長基板としての可能性を精査する。

(4) 「回折格子作製技術」グループ

次世代リソグラフィと目されるインプリントリソグラフィ技術と高精度なパタン形成が可能なドライエッチング技術を用いて、DFB レーザ用回折格子作製技術を確立し、その技術を InN ベースの窒化物半導体による DFB レーザの実現に応用する。

周期 300nm の回折格子を作製するためには、従来からある Si や III-V 族半導体に較べてエッチングが難しいとされている窒化物半導体のエッチング技術と、エッチング耐性の大きな材料のエッチングのためには高アスペクト比のマスク形成技術が必要である。ここでは、ドライエッチング技術とマスク形成技術、並びに回折格子埋め込み技術について述べる。

(a) マスク形成技術

エッチング耐性の大きな窒化物半導体に対して用いるアスペクト比の大きなマスクを形成できる技術として、微細な凹凸の形成された金型（モールド）でナノサイズパタンを形成できるインプリント技術を立ち上げた。インプリント技術の中でも、マスク材を紫外線で硬化できる UV インプリント技術を採用した。GaN 基板への回折格子の作製工程は以下の通りである。表面に深さ 150nm、DFB レーザ発振波長 1.55μm に相当する周期 320nm の凹凸パタンを石英基板に形成し、モールドとする。UV レジストをスピン塗布した GaN 基板とモールドを UV インプリント装置に設置し、真空下で、モールドと基板を 1.1kN で加圧密着させ、60 秒間 UV 照射する。図13にモールド剥離後に GaN 結晶基板上に形成された UV レジストパタンの断面(A)および表面(B)の SEM 像を示すが、良好なパタン転写が窺える。モールドの押し付け部分に残る厚さ数十 nm の UV レジストの残膜を 20 秒の酸素ドライエッチングで除去し、モールドの深さとほぼ同程度の厚さ 150 nm の UV レジストパタンが形成された。次に、この UV レジストパタンをエッチングマスクとし、(a)で述べた塩素系ドライエッチングを 90 秒行うと、GaN 基板に深さ 150 nm の回折格子が、図14に示すように形成される。同様の工程で 3 インチ GaAs 基板への DFB レーザ用回折格子の一括形成にも成功しており、極めて均一性の良いパタン転写技術であることを確認している。用いた UV レジストは GaN に対してエッチングの選択比が 1.5 以上あり、エッチング時間を制御することにより、200 nm までの任意の深さの回折格子を GaN 基板に形成できる。同様の工程で 3 インチ GaAs 基板全面への DFB レーザ用回折格子の一括形成にも成功しており、極めて均一性の良いパタン転写技術であることも確認している。

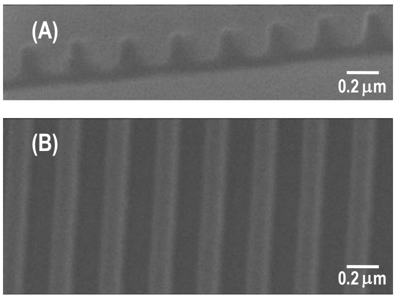


図13 GaN 結晶基板上回折格子の断面 (A)と表面(B)のレジストパタン （周期 320nm）

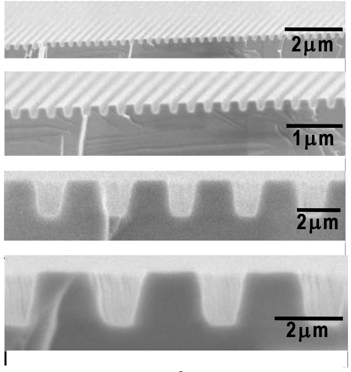


図14 UV インプリントにより形成した GaN 回折格子パタン

(b) 回折格子埋め込み成長技術

DFB レーザにおいては、回折格子は結晶層によって埋め込まれる。ここでは、サファイア基板上に MOVPE 法で成長した GaN 基板に、UV インプリント技術によって形成した深さ 100nm・周期 320nm 回折格子を、埋め込みを試みた。埋め込みに当たっては将来のデバイス化を念頭におき、はじめに回折格子を厚さ 250nm の InGaN で埋め込み、その上に厚さ 850 nm の GaN を成長した。図15に回折格子を埋め込んだ試料を壁開によって形成した断面 SEM の鳥瞰像を示す。なお、GaN 回折格子は、結晶成長温度で変形しないことを事前に確認している。この結果か

図15 回折格子埋め込み成長後の鳥瞰 SEM 像

ら、回折格子を内蔵したダブルヘテロ（DH）構造の作製に見通しが得られた。フィルター特性などの光学的な評価、さらには完全なレーザ構造の作製が残された研究課題となる。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- **論文詳細情報**

1. M. Nakao, T. Kimura, Y. H. Liu, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Grating Fabrication on Nitrides Grown by MOVPE for DFB Lasers", *phys. stat. sol.* (c), **6**(S2), pp. S893-S896 (2009).
2. Y. H. 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", *phys. stat. sol.* (c), **6**(52), pp. 5381-5384 (2009).
3. S. Shingubara, S. Maruo, T. Yamashita, M. Nakao, and T. Shimizu, "Reduction of pitch of nanohole array by self-organizing anodic oxidation after nanoimprinting", *Microelectronic Engineering*, **87**, pp. 1451-1454 (2010).

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数（国内 1件）

② CREST 研究期間累積件数(国内 1件)