戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」

研究課題 「温度安定性に優れた光通信用 InN半導体レーザの研究」

研究終了報告書

研究期間 平成18年10月~平成24年3月

研究代表者:松岡隆志

(独)東北大学 金属材料研究所、教授

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究チームの研究課題は、バンドギャップ・エネルギの温度安定性が高いことが期待され ている InN を用いて、現在の光通信において用いられている単一縦モード発振レーザである 分布帰還型(DFB)レーザの研究である。研究開始当初のチーム構成は、「薄膜結晶成長・デ バイス化技術」グループ(東北大)、「新基板結晶作製技術」グループ(早稲田大)、「回折格 子作製技術」グループ(情報通信機構)、および、「ヘテロエピタキシャル成長機構の解明と結 晶評価」グループ(日本電気 基礎・環境研究所)であった。各グループのミッションは、それ ぞれ、本研究の中心材料である InN 薄膜のエピタキシャル成長とその素子化、エピタキシャル 成長において基本となる格子整合基板材料の探索と基板作製、および、DFB レーザ用回折 格子の作製技術の確立である。19 年度途中で、会社都合により、日本電気 基礎・環境研究 所は離脱した。InN 薄膜の物性評価を強化するために、21 年度から新たに「薄膜光学物性評 価」グループ」(京都工芸繊維大)を加えた。中間評価の段階で InN エピタキシャル成長に関 する技術の進展が計画より遅れていたことから、本研究の最終目標であった DFB レーザの作 製から1.55 µ mで発光する LED の作製に減縮した。それに伴い、研究項目を絞るため、同じ 窒化物半導体である GaN エピタキシャル薄膜に回折格子を形成できる段階に至っていた「回 折格子作製技術」の研究を平成 21 年度末に中止した。

「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループでは、気相・固相間の窒素平衡蒸気圧に打ち勝ち、エピタキシャル成長に重要なステップ成長を促進できる加圧下でのエピタキシャル成長を行うために、20年来の窒化物半導体のエピタキシャル成長の経験を活かして、加圧型有機金属気相成長装置を開発した。成長時に気相から供給される窒素を捕獲しやすくするために、通常の窒化物半導体の世界で用いられているGa極性と逆のN極性成長を採用した。一般に、N極性成長は難しいとされているが、本グループではGa極性成長以上の結晶性のN極性GaN成長技術を実現できていることにより、初めてこの選択が可能となる。この結果、サファイア基板上に、表面がほぼ平坦なInN薄膜の成長が可能となった。

「薄膜光学物性評価」グループにおいて、ラマン散乱分光法の測定とその解析を詳細に行い、加圧雰囲気で成長することによって結晶性の向上を確認した。しかし、1~2気圧成長の場合に対して、3気圧成長では成長条件によっては立方晶 InN が混入しやすいことを確認した。高品質結晶を得やすい3気圧において、原料供給比(V/III比)、膜厚依存性および成長温度依存性を調べた結果、純粋な六方晶 InN は比較的高温域で成長しやすく、さらに窒素とインジウムとの原料供給比すなわち V/III比が高いとき、成長速度が遅いとき、立方晶が混入しにくいことを明らかにした。この評価に基づいて、成長条件を吟味し、六方晶だけからなるInN 薄膜成長に成功している。

「新基板結晶作製技術」グループでは、InN に対する格子不整が5%以下の新基板結晶材料として、研究開始当初、 β -FeSi₂とREInO₃(RE; La, Nd)を取り上げた。しかし、結晶成長上の種々の問題から、大型結晶成長の可能性を見出せなかった。これらに代えて、InN との格子不整合性1%以下を期待できる REBGeO₅(RE; La, Pr)を新たに発案し、単結晶育成を実施した。LaBGeO₅やPrBGeO₅を選定し、直径~10mmおよび長さ~50mmの単結晶育成に成功した。{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。

(2)顕著な成果

- 1. InN薄膜のエピタキシャル成長用加圧型有機金属気相成長装置の開発と、加圧成長の有効性に関する論文。
- 概要:気相・固相間の窒素平衡蒸気圧に打ち勝ち、かつ、格子不整基板上へのエピタキシャ ル成長時に重要な成長島のファセット成長に重要な加圧雰囲気での成長を可能にする 気相成長装置の開発と、本装置による高品質InN薄膜の成長を報告した。
- 2. InN薄膜の成長において条件によっては六方晶型結晶構造への立方晶の混入する場合が あることを指摘する論文
- 概要:純粋な六方晶 InN は比較的高温域で成長しやすく、さらに窒素とインジウムとの原料供給比すなわちV/Ⅲ比が高いとき、成長速度が遅いとき、立方晶が混入しにくいことを明らかにした。

3. InNへ格子整合する基板材料として LaBGeO₅ 結晶の提案、単結晶育成技術の構築、およ び、InNの有機金属成長への適用性に関する論文、特許申請および育成技術指導。

概要:InNに対する格子不整合率1%以下となる上記結晶の単結晶育成技術を構築し、直径約10mm および長さ約50mmの単結晶育成に成功。本結晶を基板に加工し、その上にInN薄膜をエピタキシャル成長し、成長環境に対する基板の耐性と有効性を確認した。

§2. 研究構想

(1)当初の研究構想

本研究の目標は、光ファイバ通信用光源として、低密度波長分割多重通信方式(CWDM)の 低価格化のためにペルチェ素子による冷却を必要としない uncooled laser と、高密度波長分割 多重通信方式(DWDM)の高密度化のために波長間隔の狭小化を可能にする波長に関して温 度安定性に優れたレーザとを、実現することである。狙いとする具体的な素子は、現在光通信 用光源として主に用いられており、単一縦モードで発振する分布帰還型(DFB:Distribute Feed Back)レーザである。現用の DFB レーザでは、発光層と導波路層の材料は InGaAsP であり、そ の他の層構造は InP からなっている。これに対して、本研究では、InN を中心とする窒化物半導 体を用いてレーザを作製する。

InN エピタキシャル成長

本研究の目標達成のために最も重要な課題は、高品質 InN 薄膜を得ることである。結晶成長 法には、大量生産が可能であり、組成制御が容易な有機金属気相成長法(MOVPE: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)を用いる。気相成長においては常に気相・固相間の平衡蒸 気圧に注意をする必要がある。InNの窒素の平衡蒸気圧を、他の窒化物半導体、および、従来 からある III-V 族半導体材料における V 族の蒸気圧と比較して図1に示す。 図から明らかなよう に、InN の窒素平衡蒸気圧は極めて高い。気相・固相間における高い窒素平衡蒸気圧に打ち 勝つために、既設の縦型の成長炉からなる MOVPE 装置に横型炉に変更する。成長条件を探 索するとき、成長炉内でのガス対流のない横型炉では、成長条件に科される制限が少ないため、 InN 成長に適すると考えられるためである。InN 成長用の相図を作成し、既に得ている縦型炉で の相図と比較し、高品質 InN 成長条件のガイドラインを得、高品質 InN 成長につなげる。成長に おいては、気相から供給される窒素を固相中に捕獲しやすい窒素極性を用いる。基板には、研 究当初はサファイアを用いる。気相から供給される窒素を結晶中に取り込むために、六方晶系 特有の極性を考慮する。図2に示すように、c 軸方向に成長するとき、ln 極性では、1 個の窒素 原子は1個の ln 原子で捕獲される。これに対して、N 極性成長では、1 個の窒素原子は3 個の In 原子で捕獲されることになる。通常の GaN の成長においては、Ga 極成長が用いられている。 通常、窒素極性成長では、結晶表面が荒れ、p型も得られないとされてきた。しかし、我々は独 自の技術を確立しており、N 極性成長 GaN においても、Ga 極性と同等以上の結晶性と表面の 平坦性を確保できており、p型も実現できている。この技術を活かし、本課題に挑戦する。





単結晶基板作製

InN に適した基板結晶についての報告はほとんどなく、基板結晶材料の検討から始める必要 がある。提案者がこれまでに経験している多くの材料から着目したのは、ペロブスカイト (GdFeO3)構造系材料である。多くのGdFeO3構造系結晶は斜方晶系に属し、その(011)と(101) 面は六方系表面格子となり、ウルツ鉱構造である InN 層の基板として構造の類似性および極性 を有する点から適している。そこでこのペロブスカイト構造を有し、InN の格子定数に近い REInO3 に着目した(RE:希土類元素)。一方、デバイス面からは導電性基板が強く望まれること から、金属性 FeSiを基板にして半導体 β-FeSi2 のエピ成長を追求する。その{101}/{011}面格子 の格子定数は 7.405 Åで InN (3.537 Å)との格子不整合率は約 4.5% であり。 InN に整合する材 料として期待できる。単結晶育成の可能性は、その化合物が単相で溶融・結晶化によって決め られる。上記 REInO3 は、少なくとも文献上では単相溶融系である。これまで REInO3 (RE:La, Nd, Sm)の結晶育成の実例は見当たらない。浮遊帯溶融(Floating Zone; FZ)法では結晶直径として せいぜい5mm øしか望めないため、大形結晶成長に適した溶融引上げ(チョクラルスキー Czochralski:Cz)法に移行する。これにより1~1.5インチ径の単結晶を実現する。結晶育成で危 惧されることは、これら化合物の融点が 1500℃以上であることから、成長中に起こると思われる InOxの蒸発である。そのため、育成装置はできるだけ密閉系を採用する。基板 FeSiは Cz 法で 単結晶を育成し、β-FeSi2 は溶融塩(フラックス)の選定により FeSi 基板上に厚膜を成長させる 手法を進める。

DFB レーザに内蔵される回折格子の作製

ナノインプリント技術を用いる。結晶基板へのパタン形成において、レジストを介した転写を重 点的に実施し、低価格な研究開発型装置の開発と関連する技術蓄積を目標とする。その際、大 面積(2 インチ目標)、高均質、及び再現性ある回折格子形成技術を確立することを本研究計画 の主要課題とする。具体的には現行装置で行っている熱転写方式に加えて、比較的低圧力印 加で転写可能な光転写方式にも適用できるよう装置改造を行う。また、デバイス化に対応するた めに、結晶方位と回折格子方位との合わせを数度以内の精度で可能にするアライメント機構を 検討する。本計画では、光デバイスの研究開発用途を念頭にして、パタン転写時の高精度位置 あわせが可能なアライニング機構を設計し、既存DFBレーザにも適用可能な普遍的な回折格 子作製技術を確立する。また、ナノインプリントと結晶成長を直接結びつけた新しい回折格子作 製技術についても検討を行う。

初年度は成長装置、評価装置、プロセス装置、及び設計手法の立ち上げを中心に行い、2年 度に成長技術の向上と、新材料の作製と結晶評価に関する技術の充実を図り、3年度以降にデ バイス化を行う。最終的には、新しく開発する格子整合基板上に InN を発光層とする DFB レー ザを作製する。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

InN エピタキシャル成長

加圧型有機金属気相成長装置を用いてInNエピタキシャル成長を行ったところ、計画通り、 高品質化に大きな効果があることを確認した。結晶品質の詳細な評価のために 21 年度に新 たに参加してもらった参画した「薄膜光学物性評価」グループ」によるラマン散乱分光法を用 いた評価によって、基本結晶構造である六方晶に立方晶が混入する場合があることを、初め て分かった。これに伴って、成長条件の詳細な吟味の必要性が生じ、この点を考慮して研究 を推進した。

新基板結晶作製

研究進捗とともに、当初計画の結晶種の大型化や育成の難度が高いことが判明した。そこで、InNと格子整合する新しい結晶種の探索的育成を行った。候補として LaBGeO₅の単結晶育成開発に着手した。なお、中間報告以降、それまで進めた4種の新結晶を取捨選択して、

技術移転を視野に入れて β -FeSi2とLaBGeO5の2種に集中して進展を図った。

最終目標の変更

中間評価の段階で InN エピタキシャル成長に関する技術の進展が計画より遅れたことから、本研究の最終目標であった DFB レーザの作製から1.55 µm で発光する LED の作製に減縮した。

チーム構成の変更

19年度:年度途中で、会社都合により、日本電気 基礎・環境研究所が離脱。

21年度:InN 薄膜の物性評価を強化するため、新たに「薄膜光学物性評価」グループ」(京都 工芸繊維大)を追加。最終目標の減縮に伴い、同じ窒化物半導体である GaN エピタ キシャル薄膜に回折格子を形成できる段階に至っていた「回折格子作製技術」の研 究を中止。研究結果を活かすべく、担当者は本研究課題と同じ領域の研究課題 「230-350nm 帯 InAlGaN 系深紫外高効率発光デバイスの研究」に移行。

§3 研究実施体制

(1)「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ(東北大学)

氏名	所属	役職	参加時期
松岡 隆志	東北大学 金属材料研究所	教授	H18.10~24.3
片山 竜二	東北大学 金属材料研究所	准教授	H21. 4~24.3
劉玉懐	東北大学 金属材料研究所	助教	H19.7~23.6
張 源涛	東北大学 金属材料研究所	産官学連携研究員	H20.8~24.3
木村 健司	東北大学 金属材料研究所	MC1~D2	H18.10~21.3
木村 健司	東北大学 金属材料研究所	D3	H21.4~22.3
木村 健司	東北大学 金属材料研究所	D4, D5	H22.4~24.3
柳沼 智子	東北大学 金属材料研究所	事務補助員	H18.10~24.3
中尾 正史	東北大学 金属材料研究所	産官学連携研究員	H18.10~19.6

①研究参加者 (東北大)

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、1.55 µm で発光するレーザダイオードを作製し、その温度安定性を明らかにする。

(2)「薄膜光学物性評価」グループ

①研究参加者

京都工芸繊維大学:H21年度参画

氏名	所属	役職	参加時期
播磨 弘	京都工芸繊維大学 工芸科学研究科	教授	H21. 4~24.3
蓮池 紀幸	京都工芸繊維大学 工芸科学研究科	助教	H21. 4~24.3
金 廷坤	京都工芸繊維大学 工芸科学研究科	D3	H21.4~24.3

日本電気(株):会社都合によりH19年度離脱

氏名	所属	役職	参加時期	
五明 明子	日本電気(株) 基礎・環境研究所	主任研究員	H18.10~19.7	

②研究項目

・InN 薄膜の結晶構造を評価する。

・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(早稲田大学)

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
中江 秀雄	早稲田大学 基幹理工・航空科 学研究科	教授	H18.10~24.3
宮澤 信太郎	早稲田大学 理工学研究科	客員教授	H18.1~21.3
宮澤 信太郎	早稲田大学 各務記念材料技術研究所	客員上級 研究員	H21.4~24.3
花田 徹	早稲田大学 大学院 理工学研究科	M2	H19.4~20.3

②研究項目

・InN に格子整合する基板結晶材料の探索とその単結晶育成技術を構築して 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 (H21 年度末に中止)

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
横山 士吉	情報通信研究機構	グループリーダ	H18.10~12
益子 信郎	情報通信研究機構	研究企画部長	H19.1~22.3

田中 秀吉	情報通信研究機構	主任研究員	H19.1~H20.3
大友 明	情報通信研究機構	研究マネージャー	H19.4~H20.5
中尾 正史	情報通信研究機構	専攻研究員	H19.7~22.3

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 研究実施内容及び成果

4.1 薄膜結晶成長・デバイス化技術(東北大学 松岡グループ)

(1)研究実施内容及び成果

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 MOVPE 装置を新たに設計し、導入した。その結果、 下記の成果を得た。

(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。比較のため、減圧縦型炉と減 圧横型炉のデータも、図 1.1 に同時に示 す。なお、横軸はインジウム原料であるト リメチルインジウム(TMIn)の流量である。 成長条件については、NH₃流量 15slm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。



(b) 緻密性の改善

圧力 2400Torr および成長温度 600℃ で成長した InN 膜の表面モフォロジを、図 1.2(a)に

示す。減圧成長に較べ、 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 1.2(b)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。



図 1.2 圧力 2400Torr 成長 InN

(c) InN 加圧成長のメカニズム

成長における圧力効果を解明するため、InN 表面モフォロジの成長炉圧力依存性を調べた。 減圧 650Torr での減圧成長の条件は、減圧下での上限に近い成長温度 550°C および V/III 比 25,000 である。加圧成長においては、成長温度 625°C と V/III 比 25,000 の一定条件下で、 成長圧力 1200 および 1600Torr でサファイア基板上へ InN 膜を直接成長した。図 1.3(a)に示 す原子間力顕微鏡 (AFM) 像から、650Torr では、成長島は基板面に斜めに傾斜した結晶面で 構成されていることが分かる。1200Torr 成長では、図 1.3(b)から、成長島は六角形板状結晶 であり、その側壁は M 面、上面は C 面で形成される。成長圧力 1600Torr では、図 1.3(c) に示 すように、成長島の会合が促進され、基板全面が InN によってほぼ埋め尽くされている。以上 のことからヘテロエピタキシャル成長において高品質薄膜を得るために必須な成長島の側壁を

基板面に垂直な面に保 つ成長モードを実現し、 平坦膜を得ることに加 圧成長によって初めて 成功した。成長に必須 であるこの側壁を基板 面に垂直な低次の指数 面(M 面)にするには、 高温かつ加圧が必要で あることが分かった。



(a) 650Torr(b) 1200Torr(c) 1600Torr図1.3 加圧成長炉におけるInN結晶表面モフォロジの
成長圧力依存性

(d) 低温バッファ層作製

ヘテロエピタキシャル成長において、高品質エピタキシャル成長には、基板とエピタキシャル 成長層間の格子不整を緩和する低温成長バッファ層が有効である。しかしながら、InN の場合 には、常圧での低温成長では、金属 In ドロップレットが発生してしまっていた。この問題に対し

て、温度 450°C および V/III 比 25,000 の条件で加 圧成長することによって、 金属 In ドロップレットを生じ ることなく成長することに成 功した。図 1.4 に示す X 線 回折において干渉フリンジ を観察できるほど平坦な腹 を得ることができた。図 1.4 の挿入図に示す AFM 像か らも、平坦な表面モフォロ ジを確認できる。



(e) InNの相純度と成長条件の相関

ラマン散乱の測定から判明したウルツ鉱型結晶 (WZ) へのジンクブレンド型結晶 (ZB)の混入をX線回折によっても確認するために測定した極点図を図1.5 に示す。測定に際しては、X線検出器の位置 2 θ を WZ の(0002)面回折に調整している。ZB(111)回折の角度が差分 0.06°程度とほぼ同じであることから、この 2 θ で同時に検出できる。(a)は中心に単一峰を示し、WZ 単一であることが分かる。一方、(b)では(a)の信号に加えて、仰角 χ 71°に3回対称の

信号が二組、合計 6 個の信号が 出ている。この信号は、ZB(111) による。このことから、X 線回折に よっても、ZBの混在を確認できた。 ZBの混在を避けるため、成長条 件を詳細に検討した。加圧型 MOVPE により、NH3 流量 8.5slm、 成長圧力 1600Torr および TMIn 流量 15 μ mol/min 一定の条件で InN を成長した。成長温度は 500 ~575°C である。InNの X 線回折 の極点図における X 線回折強度



比を相純度と定義して、図 1.6 に示す。成長温度 550℃以下では、ZB が混入しているのに対して、成長温度 575℃以上では WZ が支配的となる。このことから、WZ を得るためには、高温成長が必須であることが分かる。成長圧力 2400Tor における相図を図 1.7 に示す。成長条件は、NH₃流 15slm および TMIn 流量 3~35µmol/min、および、成長温度 550~700℃ である。 TMI供給量が少ないほど、相純度が高くなることが分かる。また、成長温度の依存性については、成長圧力 1600Torr と同様の傾向を示した。



電子線後方散乱(EBSD)法で測定した結晶表面の 相分布を図1.8に示す。赤は、WZを示し、黄緑とベ ージュは ZB を示す。黒は回折がないことを示す。 500℃成長では、ZB が主であり、600℃成長ではほ ぼ100%WZ であることが分かる。



図 1.7 2400Torr 成長 InN 相純度の 成長温度とTMI 供給量の依存性



(a)500℃
 (b)600℃
 図 1.8 電子線後方散乱法で測定した
 相分布の成長温度比較

(f) InN バンドギャップ・エネルギ Eg の温度依存性 透過スペクトル測定によって測定したバンドギ ャップ・エネルギの温度依存性を図 1.9 に示す。 赤色はデータ点であり、バーは測定誤差を示し ている。青色は回帰曲線を示す。この回帰曲線 には、半導体のバンドギャップの温度依存性を 表す経験的な式として用いられる Vina の式を 用いた。Vina の式は、

$$E_{g}(T) = E_{g}(0) - a \frac{2}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1}$$
(1)



で表わされる。*E*は禁制帯幅、*T*は温度、*a*は電子-格子相互作用の大きさ、θはフォノンの 平均エネルギに対応する温度である。図 1.9 の回帰直線から、InN の*a*とθの値を求め た。また、従来からある半導体材料 と比較して、表1.1 に示す。本研究 で得た数値は、1990年代に報告 されていた多結晶 InN とバンドギャ ップ・エネルギを初めとし、かなり違 っている。多結晶 InN の場合には、 その製法から酸素の混入が考えら れる。窒化物半導体は、概して Si や従来からある化合物半導体より、 バンドギャップの温度依存性が小 さいことが予想される。θは、デバ

表 1.1 谷裡干導体の Vina 式の正数					
物質	E(0) (eV)	a (meV)	heta (K)		
Si	1.17	41.2	305		
GaAs	1.51	57	240		
InP	1.42	35.9	209		
AlN	6.25	471	725		
GaN	3.51	69.2	344		
多結晶 InN	1.99	43.9	466		
本研究	0.80	12.6	266		

毎半道休のい:

イ温度にほぼ比例するパラメータであり、窒化物半導 体は概して従来からある III-V 族半導体より大きい。多 結晶 InN の比熱測定から求めたデバイ温度は約660 と報告されている。本研究で求めた θ から予測すると、 デバイ温度は420K 程度となる。466である。本研究 では酸素の混入を避けるけることができることから、真 値に近いと思われる。各種半導体のバンドギャップの 温度依存性の測定値を図1.10に比較して示す。やは り窒化物本研究の提案当初には品質の高くない結晶 を用いて、温度依存性を評価していたが、研究の狙 いとする温度安定性に優れたレーザ材料として InN が 十分に期待できることを再確認した。



図 1.10 各種半導体における Eg のバ ンドギャップ・エネルギの温度依存性

(g) InNバンドギャップの温度安定性が高い要因

約 0.65 eV のバンドギャップを有する InN は、上述したようにバンドギャップの温度依存性は 小さい。本項ではその要因について述べる。図 1.11 に示すように、InNのN空孔(右上3本) と、NのO置換(左上1本)の欠陥準位は、伝導帯底(CBM)の上にあると計算されている[1]。 本図の横軸における、k,は a 軸方向、k,は c 軸方向の波数を示す。これらのドナー性欠陥の 濃度が低温でもそのまま電子濃度に寄与する。さらに、InN の電子の有効質量が真空中の電 子の質量の10%程度と小さいため、Burstein-Mossシフトが顕著になると予想される。等方的な バンド分散を仮定すると、電子濃度n に対する Fermi 波数は、k_F=

(3 π² m)^{1/3} で与えられ、図 1.11 のように直接光学遷移は波数 κ Γ で起こる。 欠陥による電子濃 度の増加に伴って、光吸収測定ではバンドギャップが大きく観測され、バンドギャップの温度

依存性が小さく観測されると考えられている[2]。し かし、3.5×10¹⁷cm⁻³という比較的低電子濃度の InN で測定した場合でも、従来の光通信用レーザ材料 InGaAsP よりバンドギャップの温度依存性が小さい ことが報告されている[3]。この濃度領域では Burstein-Moss シフトの効果は十分小さいと期待さ れる。バンドギャップの温度依存性は、フォノンによ る原子の平均二乗変位くはとに比例する電子-格子 相互作用と熱膨張に由来する[4]。窒化物半導体の バンドギャップ温度依存性が小さい理由として、最 隣接原子間のボンドが短いために結合が強くなり、 が小さいことが考えられる。本研究では InN の <u2>の温度依存性をX線回折で評価した。



図 1.11 InN のバンド端付近の分散 と N 空孔 V_N、N の O 置換 O_Nの欠 陥準位。kxはa軸方向、kzはc軸方 向の波数

測定した試料は加圧型 MOVPE 装置により c 面サファイア基板上に反応炉圧力 1600Torr および基板温度 575℃で成長した膜厚約 100nm の InN 薄膜である。成長には、金属 In が析 出することなく、ウルツ鉱型構造単相からなる条件を用いた。測定には表面構造解析用の超 高真空チャンバを搭載した 6 軸 X 線回折計 (SPring8、BL13XU)を用いた。入射 X 線はエネ ルギ15keV、波長0.827Åおよびビーム径0.1mm である。クライオスタットで試料を約60Kまで 冷却して、InNの2242と0334反射のX線回折強度の温度依存性を測定した。回折強度は、

c 面に平行な動径方向と方位角方向の逆格子空間ラインスキャンのピーク面積で評価した。 測定したラインスキャンの例を図1.12 に示す。図中、点は測定値であり、 曲線は Gaussian と Lorentzian の中 間的な関数と一定のバックグラウンド を用いてピークフィットした結果であ る。方位角方向のスキャンの FWHM を面内回転角の FWHM に換算する と1.3°となり、c面内 twist をもたらす 刃状貫通転位密度は1.5×10¹¹ cm⁻² と見積もられる。動径方向のスキャン には試料の熱膨張によるピーク位置 のシフトが見られる。



図 1.12 InN の回折強度プロファイルの温度依存 性。散乱波数の単位は InN の c 面内単位逆格子

回折点の動径方向(〇)と方位角

方向(▽)スキャンのピーク面積の温度依存性を図1.13に示す。X線の動力学的回折効果によ る消衰距離に比べ、測定したInN膜厚と図1.12のピーク幅から見積もった結晶の粒子サイズは 十分小さい。このため、多重散乱を無視した運動学的回折強度計算が良い近似となる。各原 子からのX線の散乱振幅にDebye-Waller因子exp(-2W,)を掛けることで、格子振動の効果を 取り入れることができる。W,は散乱X線の波数ベクトルから入射X線の波数ベクトルを引いた 散乱ベクトルaと元素 ν の原子変位u の成分を用いて

$$W_{\nu}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \left(q_{x}^{2} + q_{\nu}^{2} \right) \left\langle u_{\nu \perp c}^{2} \right\rangle + \frac{1}{2} q_{z}^{2} \left\langle u_{\nu \parallel c}^{2} \right\rangle$$

で与えられる。< >は平均を表し、ウルツ鉱型構造 で z 軸を c 軸方向にとったとき x、y 方向には等方 的であることを用いた。III-V 族と II-VI 族化合物半 導体の閃亜鉛鉱型構造[5]とウルツ鉱型構造[6]の <u2>の温度依存性は第一原理計算でフォノンの 分散と原子変位を求めることによって Schowalter ら によって計算されている。彼らは、質量 M,の原子 が単一の振動数で振動する Einstein モデルと同じ 形式の

$$\left\langle u_{\nu\xi}^{2} \right\rangle_{\rm S} = \frac{\hbar}{2M_{\nu}\omega_{\nu\xi}} \operatorname{coth}\left(\frac{\hbar\omega_{\nu\xi}}{2k_{\rm B}T}\right)$$

において特性振動数*ω_ν*の温度依存性をパラメー

 $\omega_{\nu\xi} = A_{\nu\xi} \exp\left(-T^2 / \sigma_{\nu\xi}^2\right) + B_{\nu\xi}$



図1.13 InNの2242反射と0334反射 の動径方向(○)、方位角方向(▽)ス キャンのピーク面積の温度依存性。破 線と実線は図 1.14 の<u2>の温度依 存性から計算した回折強度

のように表すことで、計算した<u2>の温度依存性を近似できることを示した。ここで、ħは Planck 定数の $1/(2\pi)$ 、 k_B はBoltzmann 定数、 ξ は変位の方向を表し、等方的な閃亜鉛鉱型 構造では区別する必要がなく、ウルツ鉱型構造では↓cと||cを区別する必要がある。

図 1.14 の破線で示した理論計算[6]によ るIn 原子とN 原子の 使用して、回折強度を計算した結果が図 1.13 の破線である。文献[6]において A の 値はBより大きく、格子振動の Debye モデ ルとの比較から予想される A = 0.15Bの関 係から大きくはずれており、くu2>の温度依 存性を再現できない。これらのくぴ>の値は、 同じ著者を含む別の文献[7]にも引用され ているためこちらを信頼し、整合するAとB を最小二乗法で求めた。σ には文献[6]値 のまま用いた。図 1.13 と図 1.14 の実線は パラメータ B (測定温度以上では、 $A \geq \sigma$ の影響は少ない)を最適化して測定値に フィットした結果である。このように InN に ついてくu2>の温度依存性をX線回折によ り評価し、理論値と数%以下の違いである ことを確認した。理論計算によると、図 1.14 に示した InN の< u>とその温度変化 [6]は、図 1.15 に示した従来の光通信用レ ーザ材料 (In₀₅Ga₀₅As 付近の組成)のそ れら[5]に比較すると小さい。< ピ>の温度 変化が小さいほど、電子-格子相互作用 によるバンドギャップの温度変化が小さい と期待されるため、真性 InNのバンドギャッ プ温度変化も従来材料より小さいと期待さ れる。



化合物半導体の<μ2>の温度依存性[5]

窒化物の中では InN の格子定数が大きく結合が弱いため、図 1.16 のように InN のく d^2 とその温度変化は、AIN や GaN よりも大きい。しかし、InN のバンドギャップの温度変化は AIN や GaN よりも小さい。その原因を調べるため、温度上昇にともなうバンドギャップ減少の主因である電子-格子相互作用の Debye-Waller 項 ΔE_{DW} を tight binding(TB)近似で計算した。 ΔE_{DW} は原子間行列要素の原子位置についての2次微分による1次摂動である[4]。直接遷移となる GaN と InN の TB パラメータは Gürel らの値[8]を用いた。図 1.17 に GaN と InN について計算



図 1.16 計算されたウルツ鉱型 III 族 窒化物半導体の<u²>温度依存性[6]



図 1.17 GaN と InN について tight binding 近似で計算された電子-格子相互作用の Debye-Waller 項 ΔE_{DW} の温度依存性

された ΔE_{DW} の温度依存性を示す。原子間距離の大きい InN の方が TB 近似の原子間行列要素が小さいため、 $\langle u^2 \rangle$ は InN のほうが GaN より大きいが、室温付近での dE_{DW}/dT は InN の方が小さい。さらに、温度上昇にともなうバンドギャップの減少に対する熱膨張の寄与を見積もるため、InN[9]と GaN[10]の 295K での線熱膨張係数の測定値を用いて熱膨張項 dE_{TE}/dT を TB 近似で計算し、表 1.2 に示す。InN と GaN の 295K での線熱膨張係数は同程度であるが、InN の方が TB 近似の原子間行列要素が小さいため、 dE_{TE}/dT についても InN の方が小さくなっている。

表 1.2 295 K での Debye–Waller 項の温度係数 dE_{DW}/dT (meV/K)、 熱膨張項の温度係数 dE_{TE}/dT (meV/K)の計算値と線熱膨張係数 $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$ の測定値

Material	$dE_{\rm DW}/dT$	dE_{TE}/dT	$\alpha \perp c$	$\alpha \parallel c$
GaN	-0.109	-0.108	3.4	3.3
InN	-0.078	-0.040	3.8	2.9

文献

- [1] C. Liu and J. Li, Phys. Lett. A **375**, 1152 (2011).
- [2] J. Wu et al., Phys. Rev. B 66, 201403 (2002).
- [3] J. Wu et al., J. Appl. Phys. 94, 4457 (2003).
- [4] D. Olguín et al., Solid State Comm. 122, 575 (2002).
- [5] M. Schowalter *et al.*, Acta Cryst. A**65**, 5 (2009).
- [6] M. Schowalter *et al.*, Acta Cryst. A**65**, 227 (2009).
- [7] A. Rosenauer *et al.*, Ultramicroscopy **109**, 1171 (1009).
- [8] H. H. Gürel et al., Superlattices and Microstructures 40, 588 (2006).
- [9] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko, Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Fiz. Mater. Nauk 3, 126 (1976).
- [10] H. Iwanaga et al., J. Mater. Sci. **35**, 2451 (2000).
- (h) 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 25000の条件下でサフ ア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 1.18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 10¹⁹~10²⁰ 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、



図1.18 残留キャリア(電子)濃度の 成長温度依存性

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、10¹⁹cm⁻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。

(i) 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1.19に示す。試料は、いずれも、成長温度 625℃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1.19 フォトルミネッセンススペクトル の成長圧力依存性

(j) 貫通転位密度

結晶性に与える影響の大きい結晶欠陥の一つである貫通転位の面密度(TDDs)をX 線回 折(XRD)のロッキングカーブ測定から 見積もった。圧力 1600Torrおで成長 した InN について、転位と螺旋転位に 分けて、その密度の成長温度依存性 を図 1.20 に示す。図中には、ZB 混在 率(ZB/(ZB+WZ))、X 線回折スペクトラ ムにおける金属 In と InN のスペクトル の体積比を同時に示す。刃状転位の 面密度は、10¹¹/cm² 台であり、成長温 度依存性はほとんどない。一方、螺旋 転位については、WZ の相純度が高く なる 575℃以上において、増加してい る。金属インジウムの析出のためと考 えられる。金属インジウムが析出しない 成長条件を用いると、InN の高品質可 が可能となる。



図 1.20 1600Torr で成長した InN における貫 通転位密度、ZB 混在率および金属 In 析出量

(i) 成果の位置づけと類似テーマとの比較

(ア)加圧成長

InN のバルク基板材料が存在しない現状では、異種基板材料上に成長する必要がある。 この場合、高品質結晶を得るために、結晶の格子定数の不整が大きな障害となる。この不 整合に打ち勝って、表面が平坦で、かつ、緻密な結晶を得る技術が必須である。本研究 で開発した加圧型有機金属気相成長(PR-MOVPE)法では、上記の課題をクリアできた。 MOVPE 法は、各種の化合物半導体素子の作製にすでに用いられていた。MOVPE 法の 研究経過を見ると、気相中での原料ガス間での中間反応を避けるために、接触時間を短く するための減圧成長法が研究されてきた。本研究課題での「加圧成長」は、従来の MOVPE 法の概念と全く異なる。

(イ) 結晶の緻密さ

本研究で用いた有機金属気相成長法において成長 されてきた InN に関する他機関からの報告では、サファ イアのc面基板上に In 極性成長を行っている。得られて いる結晶は、図 1.21 に示す断面のように、表面には凹 凸がある。また、成長時間が長くなればなるほど、界面 から多孔質化が進んでいる。これに対して、本研究では、 加圧成長による表面の平坦化と、窒素極性成長による 緻密化を実現できている。



図 1.21 従来の In 極性常圧 成長 InN の断面構造

(ウ) ロッキングカーブ幅

InN の結晶性を示す一つの 指標として、結晶軸の揺らぎ がある。各研究機関からの報 告と比較して、表 1.3 に示す。 本研究で得ている値は、他機 関と較べて同程度以上であ る。

表1.3 ロッキングカーブ幅の比較

成長法	構造	InN 膜厚 (µm)	(0002)XRC FWHM(arcmin)	研究機関
MBE	InN/GaN/Sap	~2.0	5.9 (1)	千葉大
MBE	InN/LT-InN/ HT-InN/Sap	~0.5	7.7 (2)	立命館大
MOVPE	InN/GaN/Sap	1.5~2.0	~30 (3)	福井大
HPCVD (100atm)	InN/GaN/Sap	~0.5	34.6 (4)	ジョージア州大
MOVPE	InN/GaN/Sap	~1.0	4.5	東北大

(エ) 立方晶の混入

窒化物半導体において、六方晶結晶への立方晶の混入の議論は、GaN でなされている。本研究課題では、ラマン散乱分光測定から、立方晶の混入が示された。これに関する報告は、今までに皆無である。X 線回折測定では、従来用いてきた結晶面の回折角が立方晶の混入に注意を払い、六方晶だけの結晶を得られるようになった。他機関での InN 研究において、立方晶に関する言及は、今のところ、一切ない。

(オ)分子線エピタキシャル成長(MBE)法との比較

MBE 法による InN の研究では、InN の成長中に成長表面に生じるインジウム・ドロップレットを InN に変換する技術等が検討され、インジウム・ドロップレットのない InN 薄膜を得ることに成功している。また、残留キャリア濃度も 10¹⁷/cm³ 台が実現できており、MOVPE 法の 10¹⁸/cm³ 台より、低減化が進んでいる。しかしながら、成長速度が小さいことから、InN の応用は、限られた素子構造に限定されると思われる。また、工業的な応用についても、従来 から MOVPE と MBE の選択議論同様に取り扱われると考えられる。つまり、InN という物質 研究における先行技術として位置づけされると思われる。

(カ) InN のバンドギャップ・エネルギの温度安定性の議論

研究代表者は、InN の研究開始直後から、光吸収やフォトルミネッセンス測定からその バンドギャップ・エネルギの温度安定性が優れていることを示してきた。しかし、温度安定 性が高くなる理由に関する研究はなかった。バンドギャップの温度依存性は、フォノンによ る原子の平均二乗変位に比例する電子-格子相互作用と熱膨張によって決定される。両 観点からも、InN は従来の III-V 族半導体よりバンドギャップ・エネルギの温度安定性が高 いことを示すことができた。これによって、InN のバンドギャップ・エネルギの温度安定性は 担保されたことになると考える。

(キ) 伝導型制御

本研究課題では、研究開始当初の予想以上に結晶の表面の平坦化、緻密化、相純度の向上などの高品質化における基本的な項目の研究に時間を要してしまった。在留キャリ

ア濃度の低減の研究を手がけるには至っていない。残留キャリア濃度は10¹⁸/cm³台のn型である。未だ、伝導型制御の研究に取り掛かれていない。ここ数年の研究で、InNは、従来の化合物半導体である InAs と同様に表面に電荷蓄積層が存在し、p型化が難しい材料であることが分かってきた。その中で、MBE 法では、Mg を添加して p型化の試みがなされている。結晶内部では、p型になっていると言われているが、断定できる状態にはないのが、現状である。今後の研究が待たれる。

(2)研究成果の今後期待される効果

(ア) 温度安定性に優れた分布帰還型レーザの実現

本研究課題で得られた成果は、高品質 InN のエピタキシャル成長に関して将来の可能 性を示す。また、バンドギャップ・エネルギの温度安定性について担保できるデータを得る ことができた。高品質エピタキシャル成長の実現のためには、格子整合基板も欠かせない が、これについても新しい単結晶材料を提案し、ある程度の大きさの結晶を成長できた。ま た、回折格子作製に必要な微細加工も可能であることも示せた。以上のことから、今後、さ らに地道に研究を続けることによって、温度安定性に優れた InN を発光層とする分布帰還 型レーザの実現への道が開けてきたと考える。

(イ) 加圧型有機金属気相成長装置

本研究課題によって開発された加圧型有機金属気相成長装置(PR-MOVPE)は、上述 したようにヘテロエピタキシャル成長が要求される窒化物半導体の成長において、今後の 応用が期待される。InN研究はもちろんのこと、高 In 組成 InGaAINの成長では大いに期待 される。たとえば、緑色 LED の光出力は青色や赤色の半分程度で、この課題はグリーンギ ャップと呼ばれている。ここでもの問題の一つは、相分離である。本研究課題で開発した PR-MOVPEを用いると、窒素圧を印加できることから成長温度の高温化が可能となり、相 分離を抑制できる可能性がある。実際、名古屋大学の天野教授のところでは、2気圧まで 印加できる MOVPE を作製し、高 In 組成 InGaN 成長の研究を開始している。

(ウ) InN 研究

気相-固相間の窒素平衡蒸気圧の高い材料である InN 研究で得られた知見であるヘテ ロエピタキシャル成長における結晶表面の平坦化や結晶の緻密化に関する技術は結晶 成長基本であり、窒化物半導体素子の高品質化、InN 自身あるいは高 In 組成 InGaAIN を 用いた新たな素子開発やその実用化に寄与できると考える。最近の素子研究として、タン デム型太陽電池(NEDO、CREST、ALCA)を上げることができる。この研究の中では、InN と高 InGaN を光吸収層として用いようとしている。

(エ) 極性成長

研究代表者は、窒化物半導体研究を開始した 1980 年代から極性の重要性を指摘して いる。従来の窒化物半導体成長、特に MOVPE 成長においては III 族極性しか用いられて こなかったが、本研究課題によって N 極性の効果を改めて示すことができた。窒化物半導 体は六方晶であることから、結晶内に分極電界が存在する。この電界制御は、素子特性に おいてキーとなる。この点からも、N 極性成長は重要となって行くであろう。

4.2 薄膜光学物性評価 (京都工芸繊維大学 播磨グループ) (1)研究実施内容及び成果

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てきた。ここでは、今までに報告してきた2気圧よりさらに加圧した成長試料のラマン散乱分光法による評価について述べる。

(a) 実験装置

ラマン測定はレーザをプローブに用いる非破壊、非接触の診断手法であり、事前の特別な 試料調整を要しない利点をもつ。特に顕微鏡を用いれば、レーザ光は1µm 程度のビーム径 に絞ることができるミクロン台の空間分解分析も可能である。本実験では波長488nmの可視レ

ーザ光をプローブに用いて室温にて顕微 ラマン測定を行った。

図 2.1 に試料表面へのレーザ集光部付 近の模式図を示す。レーザ光は顕微鏡直 前に置かれたシリンドリカルレンズを通っ た後、対物レンズ(倍率 50 倍、開口比 0.8)にて集光され、試料表面で1 μ m×60 μ m 程度の線状に集光される。ここでシリ ンドリカルレンズを用いる理由は、直径1 μ m 程度に絞った場合に生じる可能性のあ る試料加熱や損傷を避けるためである。レ ーザ光は InN 成長面(c 面)にほぼ垂直に 入射し、逆向きに散乱された光を分光器 に導いて分析するc面後方散乱配置を用 いている。



図 2.1 顕微ラマン散乱装置模式図

(b) 測定試料

評価した試料の成長条件、 すなわち、成長温度(図の縦 軸)と供給原料比(V/III比) (横軸)を図2.2に示す。試料A ~H は本課題で開発した加圧 成長炉(1600Torr)により、試 料 a~h は従来の減圧成長炉 (650Torr)により成長された InN である。なお、ここで加圧成長 炉試料については、正確な成 長温度校正がなされる前の数 値でプロットしており、実際に は 100℃程度低い温度で成長 がなされていることを注意して おく。



図 2.2 測定試料の成長条件

(c) 測定結果

従来の減圧成長炉(650Torr)により成長した試料 a~h における測定結果(ラマンスペクトル)を図 2.3(a)に示す。周波数88cm⁻¹にE₂(low)フォノンモードが、また490cm⁻¹にE₂(high)フォノンモードが、 さらに 590cm⁻¹に A₁(LO)フォノンモードが観察される。他に 180cm⁻¹付近に欠陥誘起のモードが、 430cm⁻¹付近に L=LO フォノン-プラズモン結合モードが観察される。試料結晶の指針として注目 するのは、これらのうち最も明瞭に観察される E₂(high)フォノンモードであり、これを拡大して図 2.3(b)に示す。このフォノンモードは主に窒素原子が c 面内で振動する様式で、そのピーク幅が狭 いほど結晶性に優れると判断できる。また、そのピーク周波数はc面内残留応力に敏感で、圧縮性

応力なら高周波数側 に、引っ張り応力なら 低周波数側にシフト することが知られてい る。図 2.3(b)より、図 中に記された各ピー ク半値幅をもとに試 料の結晶性をみると、 試料 a、b、c は半値 幅 6.5~6.7cm⁻¹程度 と、その他の試料(半 値幅 9.5~14 cm⁻¹)よ り明瞭に鋭いピーク 形状を示し、試料 a ~h の減圧成長試料 の中ではすぐれた結 晶性を示していること が分かる。



図 2.4(a)は同様に加圧成長 InNA~H について測定した結果で、図 2.4(b)に E₂(high)フォノンモードの拡大図を示す。図 2.4(b)を図 2.3(b)と比較してみると明らかなように、加圧成長 InN ではどのピーク形状も比較的鋭く、再現性が良い。特に試料 A と B は半値幅 5.6~6.0 cm⁻¹ 程度で、その他の 試料(半値幅 6.6~8.8 cm⁻¹)より明瞭に鋭いピーク形状を示すことから、結晶性は良好であるといえる。図 2.3 と図 2.4 の結果を比較のためにまとめて図 2.5 に示す。縦軸に E₂(high)フォノンモードの



半値幅をとり、各試料をプロットしている。これより明らかなように、減圧成長試料ではフォノン半値 幅は広範囲に広がっている。これに対して、加圧成長試料では比較的小さい半値幅の領域にまと まっており、良質な試料が再現性良く成長していることがわかる。

以上の結果から、加圧成長炉の優位性は明らかである。しかし、加圧、減圧成長いずれの場合 でも結晶性にバラツキが見える原因として、圧力以外の成長条件の違い(成長温度やV/Ⅲ比な ど)が考えられるので、以下で更にこの点を検討した。

加圧成長試料 A~H について、E₂(high)フォノンピーク幅の成長温度依存性を図 2.6 に示す。比

較的低温で成長した試料 A、 B、C、G は他より相対的に半 値幅が小さく、結晶性で勝っ ている。また、図 2.7 は加圧 成長試料について、E₂(high) フォノンピーク幅の成長時の 材料供給比(V/Ⅲ比)依存 性を示す。比較的低いV/Ⅲ 比で成長した試料 A、B、C は他より相対的に半値幅が 小さく、結晶性で勝っている。 ただし、試料Gでは、低いV /Ⅲ比で成長したとは言えな いが、例外的に半値幅が小 さい。この原因として、他の 重要因子を考える必要があ る。

加圧型反応炉を用いて1~



3 気圧の範囲で成長した InN 膜試料の結晶性について、ラマン散乱分光法によるフォノンスペクト ルピーク信号形状観察をもとに比較評価した。異なる成長ガス圧のもとで成長した InN 薄膜の代表 的なラマンスペクトルを比較して示す。図 2.8(a)は E₂(high)フォノン信号の測定例である。成長ガス

圧が高くなるにつれ、 信号ピークは鋭くなり、 このことから結晶性が 向上するのがわかる。 図 2.8(b)は各成長ガス 圧のもとで、成長温度 と III/V 属原料供給比 を変えて成長したの試 料の同フォノンピーク 半値幅の分布を示す。 成長圧力の上昇につ れて、半値幅は小さく なり結晶性が向上する ことと、半値幅の分布 範囲も狭くなることから 成長の再現性が向上 することが、わかる。た だし、約3気圧(2400 Torr)のもとでは六方晶 $InN(\bigcirc \bigcirc \bigcirc)$ 成長の許



容条件範囲は狭くなり、成長条件によっては立方晶 InN(▲)が混入しやすいことが分かった。

結晶性を向上できる 3 気圧での加圧成長において、最適成長条件を探るために、原料供給比 (Ⅴ/Ⅲ比)依存性、膜厚依存性、および成長温度依存性を、ラマン分光法によるフォノン信号形状 観察をもとに詳しく検討した。成長においては、アンモニアの供給量 15slm(standard litter per minute)と成長時間2時間は、常に一定である。3気圧のもとで成長した InN 膜試料の代表的なラ マンスペクトルを比較して示す。 観測したラマンスペクトルを図 2.9 に示す。 成長時におけるアンモ ニアとインジウム原料の供給比(V/Ⅲ比)が試料 A から試料 E の順に小さくなっている。 試料の膜 厚は試料 A から試料 E の順に厚い。図 2.10 には、各スペクトルの E₂(high)信号ピーク(490 cm⁻¹)の 半値全幅(FWHM)をV/Ⅲ比と膜厚に対してプロットした結果を示す。図中の破線で囲まれた領域 内の試料については六方晶 InNと立方晶 InNの混在が認められる。成長温度 600~650℃のほぼ 同じ温度領域で成長したとき、試料 A のようにV/Ⅲ比が高い場合には、E₂(high)信号ピークは鋭く なり、立方晶の TO フォノン(465cm⁻¹)とLO フォノン(~586cm⁻¹)信号ピークが消えている。このこと から、この成長条件では、純粋な六方晶 InN 膜が成長することがわかる。また、図 2.8(a)から、試料 A のようにV/Ⅲ比が大きい場合、膜厚は小さい。この場合、InN 薄膜の成長速度は遅くなるが、膜 質は改善されることがわかる。逆に、試料 E や D で明らかなように、比較的 V / Ⅲ比が低い場合は 立方晶 InN が混入しやすいことが分かった。



図 2.9 3 気圧成長 InN のラマンスペクトル



Ε

ラマンスペクトル の試料成長温度 依存性を図 2.11 に示す。試料 a (500℃)から試料 e(700℃)の順に 成長温度が高くな る。図 2.12 は図 2.11 に示した各ス ペクトルの E₂(high) 信号ピーク (490cm⁻¹)の半値 全幅(FWHM)を成 長温度に対してプ ロットした結果を示 す。図中の破線で





図 2.12 E₂(high)信号ピーク (490cm⁻¹)半値全幅(FWHM) の成長温度依存性

囲まれた領域内の InN 試料については、六方 晶と立方晶の混在が認められる。試料 e (700℃)のように比較的高い温度で成長すると、 立方晶 InN の混在のない結晶性の良い六方 晶 InN が成長する。

E₂(high)信号ピーク(490cm⁻¹)半値全幅(図中の数字)を、成長温度とV/III比に対してプロットして図 2.13 に示す。成長温度が比較的高いと立方晶 InNの混在のない良質の六方晶 InNが得られることがわかる。一方、成長温度が低いと六方晶と立方晶の混在が認められる。さらに V/III比が低いと、半値全幅が増大し、結晶性が低下することがわかる。



図 2.13 E₂(high)信号ピーク半値全幅(図中の 数字)の成長温度とV/Ⅲ比依存性

(d) 成果の位置づけと類似テーマとの比較

・成果の位置づけ

本研究の後半で我々は3気圧近くの高い背圧のもとでVPE成長を試みたところ、比較的高品 質の六方晶InNが得られたが、成長条件のウインドウは狭まり、条件によっては立方晶InNが混入、 あるいは支配的になることがあった。我々の行ったX線回折では六方晶InN(0002)面の回折信号 を観察していたが、立方晶の混入がある場合、この信号は立方晶InN(111)面と区別しにくい難点 があった。一方、ラマン散乱では明瞭に六方晶と立方晶InN相の違いがフォノンスペクトルに現れ るため、そのおおよその存在比も含めて評価可能である。この結果、微妙な構造異形の混入が 判明し、求める六方晶InN相の成長条件が明確になった。本研究課題において得ることのできた ラマン散乱分光法は、InN薄膜の高品質化に極めて有用であることを示すことができた。さらに、 本研究課題で用いた顕微ラマン法が、今後開発の中心となる積層素子構造物についても評価 の強い武器になることは疑いない。この意味で、本研究でその基盤となる成長InN膜の評価技術 を固めた意義は大きい。

・類似テーマとの比較

もともと、数気圧やそれ以上の背圧のもとでInNのVPE成長を試みた類似研究は非常に少ない。 我々の知る限りでは、例えば Diez らが論文 "The characterization of InN growth under high-pressure CVD conditions" (*phys.stat.sol.* (b) **242**, pp. 2985-2994 (2005)) にて15気圧の高 背圧のもとでInNのVPE成長を行ったと報告している。しかし、残念なことに、簡単なx線回折評価 はされたものの、彼らが結晶性の良い六方晶InNの成長に成功したという明瞭な証拠は論文中に は見当たらない。むしろ、彼らによれば原料供給比 (V/III比) によっては吸収端が1.8eVから 0.7eVに大きくシフトしたとされており、この事実は成長条件によって所望の六方晶InN以外の相 が出現していることを示しており、明らかに詳細な追試が必要である。本研究で試みられた背圧3 気圧までのVPE成長ではそのような大きな相の変化は生じておらず、試料結晶相の再現性はは るかに優れていると言える。

(2)研究成果の今後期待される効果

「ラマン散乱分光法は、試料の特別な加工もなしに単にレーザ光を試料に照射するだけで結晶 格子や電子的な性質などについて各種の重要な情報が比較的容易に得られる大変便利な非破 壊・非接触診断手法である。さらに我々が本研究で用いた顕微ラマン分光法では0.5 µm程度の横 方向空間分解を有する。また、深さ方向については、レーザ波長を選択することによって、InNやそ の関連物質に関してナノメートル台の空間分解能で観察することができる。従って、本研究でこれ まで主に行ってきた単膜試料だけでなく、今後開発の中心となるレーザのような各種の積層構造 物についても同様の物性評価ができることを大いに期待できる。その際に、本研究で得た単膜試 料に関する情報が解析の基礎となることは間違いない。また、ラマン散乱分光法は、X線回折のように結晶構造情報のみならず、電子物性情報を得られる点は大きな利点である。非破壊・非接触診断という点では、今後はX線回折か、ラマン散乱かというような二者択一の議論ではなくて、両者の長所で相補い合うことが必須になろう。

4.3 新基板結晶作製技術(早稲田大学 宮澤グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、InN 用基板結晶として、従来にない 格子不整合度が5%以下の基板結晶の探索的育成 を行った。図3.1に示したβ-FeSi2、LaInO3、および、 REBGeO5(RE:La, Pr)の3種の結晶材料について、 下記の(a)~(c)に示す単結晶育成技術の開発を実 施した。各結晶の単結晶化については、系が異な ることから、各々に適した育成法の構築を目指して 育成を試行した。併せて基板への適応性を判断し た。

- (a) 導電性 β FeSi2 結晶の成長技術構築と、InN
 系薄膜エピタキシャル基板としての可能性を提示する。
- (b) 希土類インジウム酸化物 LaInO3 単結晶合成を 試行する。



図 3.1 本研究で取り上げた新基板 結晶の位置付け

(c) REBGeO5(RE:La, Pr)の育成技術開発と、基板 への適応を図る。

これらの結晶の育成に関する報告は、いままでに皆無である。そのため、各結晶に対応した結 晶育成技法開拓にチャレンジすることが第一の目標となった。以下に各結晶開発の結果につい て述べる。

(a) 導電性 β-FeSi2 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-FeSi2は982℃以上でFeSiとα-FeSi2に分解することから、この温度以下で結晶を作製する 必要がある。 ϵ -FeSi 結晶を合成し、それを基板としたβ-FeSi2厚膜の育成を試みた。金属工学 での手法であるSi不均化反応(disproportionation reaction; NaCl+NaF+Na2SiF6+Si)法を採用 して、幾つかの面方位を持つ ϵ -FeSi 単結晶基板上に、大気中で、温度 850~900℃において、 25~100時間、β-FeSi2膜を成長した。

InN エピタキシャル成長用基板に最適面方位と考えられる ϵ -FeSi(110) 面方位において、溶融 塩不均化反応によって成長した β -FeSi2 層は、{101}/{110}面方位を持った多結晶膜であった。こ の多結晶 β -FeSi2 膜は MOVPE による InN 成長時の高温 NH3 雰囲気に耐性を有することを確認 した。本基板上に InN 膜を約 200nm 成長した。InN は多結晶膜であったが、X 線回折測定にお いて、InN{0001}面の強い主ピークを認め、予想通りの方位関係で配向して成長することが分かっ た。このことは、 β -FeSi2 が InN 用基板として有望であることを意味している。

β-FeSi2の単結晶化を図るために成長機構を考察し、SiとNaFが反応を支配し、Na2SiF6が反応を促進することが分かった。膜厚と成長時間の関係を求めて、基板 ε -FeSiからのFeの拡散が 律速となるモデルを考察し、β-FeSi2単結晶膜の実現は難しいと判断した。そこで、β-FeSi2単結晶取得の育成法開発に移行した。Ga をフラックスとする溶液成長において大気中でβ-FeSi2単結晶を育成するために、B2O3を酸化防止 encapsulant に用いる新たな単結晶育成法を考案した。直径 1.5mm 以上のβ-FeSi2単結晶を大気中で得ることがきたことから、より大型結晶の成長を試みた。過飽和度を制御するフラックス成長では擬飽和域である Ostwald-Miers 域(別名 metasatble zone width)での温度制御が鍵である。徐冷プログラムを種々検討し、図 3.2 に示す温 度制御によって、直径 5mm 弱の β -FeSi2 単結晶を取得できた。図 3.3 に示す β -FeSi2 は、現在 のところ世界最大の単結晶である。





図 3.3 Ostwald-Miers 域の温度制御で 得たβ-FeSi2 大型単結晶

単結晶成長には成長領域(growth sector)が存在することから、各 sector での Fe/Si 比の分布測 定など結晶品質評価を進め、成長縞らしき周期変化を観測した。このことは、本結晶を InN エピタ キシャル成長用の基板として用いる際には、格子定数の周期的変化をもたらすことになる。この評 価結果から、溶液成長によるβ-FeSi₂単結晶は、基板結晶として適応性が低いと判断した。

(b) 希土類インジウム酸化物 REInO3(RE:La, Nd) 直径1"の単結晶育成と新基板結晶材料の探索

REInO3の一種である NdInO3 については、研究開始前にすでに FZ 法で単結晶化することを確認していた。ここでは、同じ結晶型であり、InNとの格子不整合性が最も小さいLaInO3結晶を取り上げた。成長には、大型結晶の成長が可能である引上げ育成用にCz 炉を導入した。REInO3の単結晶育成に関しての報告はこれまでに皆無であるため、初めに育成の課題抽出を行った。危惧していた融液からの In の蒸発が激しく、InOx (In2O3 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ルツボの設計や毛細管上昇ダイ(capillary die)を用いるなどの探索的実験を進めた。しかし、蒸発を完全には抑制できず、さらに Ir ルツボの損傷や炉材などとの反応が障害となり、REInO3系の単結晶育成を断念した。

並行して、より InN への格子不整合率を低減 するため、La(In_{1-x}Y_x)O₃混晶の組成と格子定数 との関係を精査した。焼結体を作製し、測定し て求めた格子定数を図 3.4 に示す。X が 0.5 以 上で InN-GaN 二元系の In-rich 側混和域の格 子定数に3%の不整合率で合致する。この混晶 系は緑色発光域に合致する(Ga_{1-x}In_x)N に格子 整合する。La(In_{1-x}Y_x)O₃ は、蒸発を抑制するた めに高圧下での育成技術、例えば GaAs や InP 育 成 法 で ある LEC (Liquid Encapsulated Czochralski)法における液体封止剤(B2O3)の ような材料の探索等を行うことによって、基板結 晶として期待できる。



(c) 新格子整合基板 REBGeO5(RE; La, Pr)の単結晶化の検討

研究進捗とともに、InNと格子整合する新しい結晶種の探索とその単結晶育成技術開発に着手した。格子整合基板材料として、図 3.1 に示した結晶の中の三方晶系 REBGeO5(RE; La, Pr)の単結晶育成の報告については簡単な記述しかなく、

それらの論文では、育成の課題として結晶育成中に構成元素であるボロン(B)の蒸発が指摘されている。この課題については、La(In_{1-x}Y_x)O3の育成試行で採用した「二重ルツボ法」と育成雰囲気の選択(具体的には O2 および大気)によって殆ど抑制できることを確認した。この化合物の特性として、過冷却度が大きいことからガラス化し易いことがある。Cz 法の試行と並行して融液の過冷却を測定した結果、LaBGeO5では 0.1℃/hr でも約 50℃ あることが判明した。Cz 育成における工程である母原料溶融→育成温度への冷却→種子付けの温度プロセスを検討し、直径 4~7mm、長さ約 50mmの単結晶育成条件を把握した。

本基板結晶の InN エピタキシャル成長時における NH3 耐性を「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ のMOVPE 装置を用いて行い、耐性があることを確認し た。さらに、同グループの加圧型 MOVPE 装置を用い て、本基板上にInNのエピタキシャル成長を試みた。そ のX線回折スペクトルを図 3.5 に示す。InNの(0002) 面反射が検出されたことから、InN(0001)が堆積してい ることを確認した。

育成時の課題の一つに融液の大きな過冷却がある。 融液の冷却速度 dT/dt と過冷却度ΔT との関係が溶 液成長で最近議論されている Nyvlt の式(ln(Δ $\begin{array}{c} 10^{6} & & & & & & \\ 10^{5} & & & & & & & \\ 10^{5} & & & & & & & \\ 10^{1} & & & & & & & \\ 10^{3} & & & & & & & \\ 10^{1} & & & & & & & \\ 25 & 30 & 35 & 40 & 45 \\ 26 & (degree) \\ \end{array}$

図 3.5 LaBGeO5(0001)基板に成長 した InNのX線回折スペクトル

T)=ln(dT/dt)+B)で表されることを、実測から融液成長で初めて検証した。本経験式を用いた結晶 育成中における温度制御と、大口径化を図るために固液界面での facet 形成機構の考察とから、 図 3.6(a)に示す直径 10mm、長さ 20mm の[001]軸単結晶育成に成功した。図 3.6(b)には、本結晶 を切断し、研磨して作製したウェハを示す。



(a) 直径 10mm のブール



(b)研磨加工した厚さ350 µmのウェハ



上記の結果に加えて、従来の報告にある 育成中の蒸発に関する新たな知見を得た。 これまで蒸発物はB酸化物とされていたが、 連続した多数回育成で集めた蒸発物を EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)で 半定量的に調べ、Ge が主であることを確 認した。実際の結晶育成では、育成後に 母原料をルツボに加えて再度育成を行う ので、結晶の組成ずれが危惧される。図 3.7 は同一融液から連続引上げ育成をした 時の結晶の格子定数変化を示す。育成が 4回目を越えると格子定数が減少する。こ の減少が Ge の蒸発が原因であるとして、 Ge 濃度による格子定数変化を焼結体で求



め、格子定数が7.005Åから6.999Åに減少することを確認した。図3.7に示した結果をGeの蒸発

で矛盾なく説明できる。また、図 3.7 は、InN 格子整合用基板としての格子定数の観点から、 LaBGeO5の製造には連続して4回まで原料を利用できることは、結晶製造プロセスとして極めて有 用な特徴である。

研磨加工した結晶基板を「薄膜結晶成長・デバイス化」G に提供し、MOVPE 成長炉中での NH₃ 耐性試験と InN 薄膜成長を試みた。サファイア基板上に成長する場合とと同様の条件下で実施し、 InN{001}膜の堆積を確認した。また、いくつか検討する材料的課題をラマン散乱分光測定で抽出した。特に、InOx の存在等がラマン散乱分光でも検出され、MOVPE 環境下での基板表面処理を精 査する必要が示唆された。

結晶の透過特性を測定し、図3.8に示す。 波長190nm~3.3µmまで透明であり、近紫 外光デバイスへの応用を期待できる。 LaBGeO5単結晶は光非線形効果を有する ことからも、国内企業から結晶育成技術の 技術移転依頼を受けて、現在、技術指導を 行っている。

当初計画にはなかった LaBGeO5 の進展 は、成果として大きい。当初計画での基板 材料は格子不整合度が 3~5%であった。し かし、本結晶材料は 1%以下であること、NH。



耐性が良好であること、小口径ながら単結晶育成に成功したことから、「薄膜結晶成長・デバイス化」グループと共同で基板を評価できた。本結晶の育成に関しては公表された論文がなく、結晶育成技術としても新たな一面を開くことができたと考える。

(d) 大口径化への試み

本結晶育成の最大の問題点はボロン化合物固有である融液の高粘性である。粘性が高いと熱 伝導度が低くなり、固液界面での過冷却度が大きくなる。その結果、増径の温度制御が難しくなる。 そこで融液の粘性を決めている O-B-O 結合を壊すとされるフッ素(F)を添加した融液を合成して 育成を実施した。融液組成は LaBGeO5-1.5xF3x として酸素に対する置換量 x(≤1.0)を種々検討し た。

x≥0.2 では La2Ge2O5 他の異相が表れやすくなることが判り、単結晶は得にくい。一方、x=1.0 融液から、図 3.9 に示すように、直径10mmを越す無色透明な単結晶を数本再現性良く得ることがで

きた。この融液の過冷却度として約30℃が 求められ、無置換溶液の140℃に比べて 格段に小さい。この結果、温度制御による 増径化が図れたと考えられる。格子定数は 無置換結晶と1~2×10⁻³Å程度の違いで あり、InN用格子整合基板としても問題ない。 F 置換量の最適化と諸特性の精査が残さ れた。



図 3.9 F 置換(x=0.10)LaBGeO₅ 単結晶

(e) 成果の位置づけと類似テーマとの比較

当初計画にはなかったLaBGeO5の進展が大きい。当初計画での基板材料の格子不整合度が3 ~5%であるが本結晶材料は1%以下であること、NH3 耐性が良好であること、小口径ながら単結晶育成に成功したことから、「薄膜結晶成長・デバイス化」グループと共同で基板を評価できた。本結晶の育成に関しての公表された論文がなく、フッ素置換を含めて10mm 径強の単結晶が得られた結晶育成技術として進歩したと考える。

(2)研究成果の今後期待される効果

InNやInGaNと格子整合する基板材料の開発研究はほとんどなされていないのが、現状である。

国際会議等での InN 関連セッションにおいても基板を議論した報告は、依然として極めて少ない。 新基板を用いてデバイスレベルの高品質 InN 薄膜成長を実現することができれば、科学的にも産 業的にもインパクトが大きいと考える。さらに、その他の光機能デバイスも実現できることにもなり、 基板開発は極めて重要と考える。また、InN 用結晶基板として開発した LaBGeO5 は、紫外域まで 透明であり、かつ、非線形光学特性を有することから、短波長発生素子として期待できる。本研究 で構築した大型結晶育成技術により、新たな光素子応用が期待される。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

当初計画に挙げた LaInO3 の育成は InOx の蒸発が極めて激しいことから、その単結晶育成を断 念した。その代替えとして、より格子整合性に優れた REBGeO5 (RE=La, Pr)単結晶の探索的育成を 実施し、期間後半に注力をした。当初計画に挙げなかった非極性 InN 膜用の基板材料探索を検 討し、InN{0001}および{1000}面に格子不整が約 1%と小さい YBa3B9O18 を探索して結晶合成を行う に留まった。基板用としては更なる育成法の検討が必要である。

4.4 回折格子作製技術 (情報通信機構 中尾グループ)

本技術は、研究課題の当初目標であった分布帰還型(DFB)レーザ作製のための回折格子作製 技術でである。しかしながら、中間評価時のチームとしての研究進展が計画より大幅に遅れ、研究 の最終目標をDFBレーザから減縮し、本技術が不要となったため、H21年度をもって中止した。以 下にそれまでに得られた結果を示す。

(1)研究実施内容及び成果

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。

(a) ドライエッチング技術

「薄膜結晶成長・デバイス化」グループが成長した InN 薄膜に対し、電子線描画レジストパタンをマスクとし、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(図 4.1)。明確な形状を得るには、 高アスペクト比の大きなエッチングマスクが必要となる。 UV インプリント用レジストをマスクとした各種基板へのドラ イエッチングによる回折格子形成にも成功した。



図 4.1 InN 結晶の回折格子

(b) インプリントリソグラフィ技術

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、押し 型(モールド)でナノサイズパタンを形成できる UV インプ リント技術を立ち上げた。GaN 基板への回折格子の作製 工程は次のようになる。まず、表面に深さ 150nm、DFB レ ーザ発振波長1.55 µm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。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 像を図 4.2 に示す。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150nmのUVレ ジストパタンが形成される。次に、このUVレジストパタンを エッチングマスクとし、塩素系ドライエッチングを90秒行う と、GaN 基板に深さ150nmの回折格子が、図 4.3 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、 200nm までの任意の深さの回折格子を GaN 基板に形成 できる。

(c) 回折格子埋め込み成長技術

UV インプリントにより GaN 基板に形成した回折格子上の InGaN/GaN 成長を薄膜成長・デバイス化グループと連携し て行った。図 4.4 に深さ100 nm、周期 320nm の回折格子の 形成された GaN 基板上に InGaN 層 (厚さ250nm)とGaN 層 (厚さ850nm)をエピタキシャル成長した試料の壁開断面の SEM 鳥瞰像を示す。GaN 回折格子は、結晶成長温度で変 形しないことを成長直前に確認している。この結果から、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。光学的な評価、さらには完全なレーザ構造の 作製は今後の研究課題である。

(A) 0.2 μm (B) 0.2 μm

図 4.2 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 4.3 UV インプリントにより 形成した GaN 回折格子パタン



図 4.4 回折格子埋め込み 成長後の鳥瞰 SEM 像

(2)研究成果の今後期待される効果

UV インプリント技術の適用範囲の拡大のために、3 インチ GaAs 基板への DFB 回折格子の一括 転写を試み、図 4.5 に示すように成功している。この技術は DFB レーザ用回折格子の形成技術と して、現在最も利用されている電子ビーム露光技術と比較して、スループットで 20~50 倍、コストで 1/30~1/50 となり、少なくとも 1000 倍以上効率的な技術となることを明らかにした。開発した技術 の実用化の観点から国内メーカー数社からも注目されており、現在、共同研究・開発の可能性を 交渉しつつある。開発した UV インプリント技術は、マスク製造を単純化できることから、高度で複雑 な既存の半導体リソグラフィ技術よりも実質的に 4 桁近くエコロジな技術であることも明らかになりつ つあり、極めて将来性のある技術として注目されはじめている。 窒化物半導体で構成される発光ダイオード(LED)の高効率化において、高効率化のために発 光層で発生した光の素子外への引き出し効率の向上に注力されている。ここで開発した技術は、2 時の回折格子を LED の光取り出し面に形成することによって、引き出し効率を向上させることがで き、期待される。



図 4.5 3 インチ GaAs 基板への DFB レーザ用回折格子の一括形成

(d) 成果の位置づけと類似テーマとの比較

窒化物半導体上への回折格子の形成技術として、電子ビーム露光(EB)装置を用いた例が2、3 年前から報告されている。通常、窒化物半導体のエッチングには、通常の電子ビーム露光用フォト レジストを使うことができない。これに対して、インプリント技術では、厚膜のフォトレジストなどの有 機物を用いることができ、窒化物半導体の微細加工に向いている。また、EB 装置ではウェハ面積 1cm²対する露光時間は1時間程度必要とするのに対して、インプリント技術では1分程度である。 窒化物半導体に対して、インプリント技術を用いた報告はなく、ここで得た成果は、窒化物半導体 の微細加工に新たな道を開く。

(2)研究成果の今後期待される効果

現在、窒化物半導体の LED において、特に紫外 LED において、注入電流から光りへの変換効 率を上げるために、発光層で発生した光を外部に取り出す効率、すなわち、取り出し効率の向上 に注力されている。そこでは、LED の光取り出し面にテクスチャ構造などが導入されている。中でも、 光の波長に対して周期 150nm 程度以下の二次の回折格子が期待されている。LED の作製にはコ ストをかけられないため、EB を用いることはできないため、インプリント技術は有効と考えられる。紫 外 LED の製造の世界に、インプリント技術が導入されるかもしれない。もちろん、本課題の最終目 標であった分布帰還型レーザ用の回折格子の作製にも有用である。

§5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌0 件、国際(欧文)誌18 件)

- 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), **invited paper**.
- 2. T. Kimura and T. Matsuoka, "Calculation of Phase Separation in Wurtzite In1-x-y-zGaxAlyBzN", 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).
- M. Nakao, T. Shimada, M. Wakaba, N. Motegi, A. Gomyo, S. Mizuno, and T. Matsuoka, "1.5-μm emission of Slightly Oxidized InN Crystals Grown by MOVPE", *phys. stat. sol.* (c), **5**(9), pp. 3063-3065 (2008).
- 5. T. Matsuoka, "Mysterious Material InN in Nitride Semiconductors, What's the Bandgap Energy and its Application?", *Proceeding of 2007 IEEE International Conference on Indium Phosphide and Related Mat. (IPRM)*, pp. 372-375 (2008), invited paper.
- 6. T. Matsuoka, "Progress in MOVPE-Growth of GaN to InN", *Proc. SPIE*, **6900**, pp. 69000S-1-69000S-6 (2008).
- 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).
- 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).
- 9. 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).
- Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Growth Temperature on Structure Properties of InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *phys. stat. sol. (c)*, 8(2), pp. 482–484 (2011).
- 11. T. Hanada, T. Shimada, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Strain Relaxation Mechanism of InGaN Thin Film Grown on m-GaN", *phys. stat. sol. (c)*, 8(2), pp. 444-446 (2011).
- 12. T. Matsuoka, "New Possibility of MOVPE-Growth in GaN and InN, Polarization in GaN and Nitrogen-Incorporation in InN -", *Proc. SPIE, "Gallium Nitride Materials and Devices II"*, 6900-26 (2010).

- S. Miyazawa, S. Ichikawa, Y. H. Liu, S. Y. Ji, T. Matsuoka, and H. Nakae, "Novel Substrate LaBGeO₅ Lattice-matching to InN", *phys. stat. sol. (a)*, **208**, pp. 1195-1198 (2011).
- 14. T. Matsuoka, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, and R. Katayama, "Paving the Way to High-quality Indium Nitride -The Effects of Pressurized Reactor -", *Proc. SPIE*, **7945**, pp. 7945-1-7945-5 (2011).
- 15. T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Phase Diagram on Phase Purity of InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, **9**(3-4), pp. 654-657 (2012).
- 16. K. Prasertsuk, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, T. Iwabuchi, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Relationship between Residual Carrier Density and Phase Purity in InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", *phys. stat. sol. (c)*, **9**(3-4), pp. 681–684 (2012).
- J. G. Kim, Y. Kamei, A. Kimura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Raman-scattering Characterization of InN Films Grown by Pressurized Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *phys. stat. sol. (b)*, **249**, pp. 779-783 (2012).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1. 中尾正史, "インプリントリソグラフィのフォトニクスへの応用~総論", 月刊OPTRONICS, No.338, pp. 80-82 (2010).
- 2. 中尾正史,水野潤, "UV インプリントによる各種基板上への回折格子形成技術",月刊 OPTRONICS, No.338, pp. 93-99 (2010).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

- 招待講演 (国内会議 8 件、国際会議 15 件) (国内)
 - 1. 松岡隆志, "窒化物半導体の開発経緯とInN研究", 次世代ナノ技術に関する専門委員会 (第Ⅱ期)第一回研究会 材料デバイスサマーミーティング, "InN 系材料の現状と将来" (2006.6.30).
 - 松岡隆志, "InN および In-rich InGaN の問題点と新しい応用", 次世代ナノ技術に関する 専門委員会(第Ⅲ期)第一回研究会 材料デバイスサマーミーティング, "InN 系材料の現 状と将来"第二段(東京, 2008.6.27).
 - 3. 劉玉懐,木村健司,松岡隆志, "InN の MOVPE 成長における横型炉と縦型炉の比較", 次世代ナノ技術に関する専門委員会(第Ⅲ期)第一回研究会 材料デバイスサマーミーデ ィング, "InN 系材料の現状と将来" 第二段 (東京, 2008.6.27).
 - 4. 松岡隆志, 宇佐美徳隆, "窒化物次世代太陽電池", 第 69 回応用物理学関係連合講演 会予稿集, シンポジウム "再生可能サイクルへ向けたエネルギーデバイスの現状" (4p-ZA-5)(名古屋, 2008).
 - 5. 松岡隆志, "デバイス側からみたナイトライド用基板結晶", 結晶成長学会 バルク結晶分

科会 (東北大学, 2010.6.18).

- 6. 松岡隆志,木村健司,劉玉懐,張源涛,片山竜二, "InN 成長における加圧型有機金属 気相成長法の可能性",東北大学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材 料研究センター講演会 "GaN 系プラネットコンシャスデバイス・材料の現状"(東北大学, 2010.11.4-5).
- 7. 松岡隆志, 劉玉懐, 木村健司, 片山竜二, "窒化物半導体研究のトレンド: InN", 第 120 回東北大学金属材料研究所講演会 (2010.11.24-25).
- 8. 松岡隆志, 劉玉懐, 木村健司, 片山竜二, "ワイドバンドギャップ半導体単結晶薄膜の加 圧成長と成長制御技術", 応用物理学会結晶工学分科会, 7 (学習院大学, 2011.4.21).

(国際)

- 1. T. Matsuoka, "Progress in Nitride Semiconductors from GaN to InN -What is Bandgap Energy of InN?-", 2006 International Electron Devices and Materials Symposia (IEDMS), IC003 (Tainan, Taiwan, Dec. 7-8, 2006).
- 2. T. Matsuoka, "New Possibility of MOVPE-Growth in GaN and InN, -Polarization in GaN and Nitrogen-Incorporation in InN -", *The International Society for Optical Engineering, Opto- electronics 2007, GaN Materials and Devices II (OE07)*, 6473-1 (San Jose, USA, Jan. 20-25, 2007).
- 3. T. Matsuoka, "Mysterious Material InN in Nitride Semiconductors, What's the Bandgap Energy and its Application?", *19th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM 2007*), WeA2-1 (Matsue, Japan, May 14-18, 2007).
- 4. T. Matsuoka, "Mysterious Material InN in Nitride Semiconductors, What's the bandgap energy and its application?", 2nd Polish-Japanese-German Crystal Growth Meeting (PJG-CGM2), L(8) (Zakopane, Poland, May 24-25, 2007).
- 5. T. Matsuoka, "Mysterious Material InN in Nitride Semiconductors, What's the Bandgap Energy and its Application?", *8th International Balkan Workshop on Applied Physics* (Constanta, Romania, July 5-7, 2007), **plenary lecture**.
- 6. T. Matsuoka, "Progress in MOVPE Growth of GaN to InN", 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Z-24AM1-II-3A-1K (Sendai, Japan, May 21-24, 2008), keynote lecture.
- 7. T. Matsuoka, "Review on InGaAlN Research and Its Future Prospects", *Harvard and Tohoku May Exchange Meeting* (Commonwealth, USA, May 6-7, 2009).
- 8. T. Matsuoka, "New Trends of Nitride Semiconductors", 2009 International Symposium Opto- mechatronic Technol. (ISOT), (Istanbul, Turkey, Sept. 21-23), plenary lecture.
- 9. Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Extended Growth Windows for Single Crystalline InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", 37th International Symposium on Compound Semiconductors, FrD1-2 (Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010).

- 10.T. Matsuoka and Y. H. Liu, "Nitride Semiconductors: Planet Conscious Materials", *International Conference on Emerging Technology in Renewable Energy (ICETRE-2010)* (Chennai, India, Aug. 18-21, 2010).
- 11.T. Matsuoka, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, and R. Katayama, "Paving the Way to High-quality InN- Effects of Pressurized Reactor in MOVPE-", *International Conference on Nano and Information Technology of Semiconductors* (Dongguk University in Seoul, Korea, Dec. 9-10, 2010).
- 12.T. Matsuoka, "Progress and Current Status in Nitride Semiconductors from GaN to InN", *Wide bandgap Semiconductors nanostructures*, 1 (Crystal Growth Centre of Anna University in Chennai, INDIA, Jan. 10-11, 2011).
- 13.T. Matsuoka, "Progress in MOVPE-Growth in GaN and InN", The International Society for Optical Engineering, Optoelectronics 2010, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices V, 6900-26 (San Jose, USA, Jan. 20–23, 2011).
- 14.T. Matsuoka, "Recent Progress in Growth of InN and its Applications", *International Conference on LED and Solid State Lightings* (LED2011) (Seoul, Korea, April 11-12, 2011).
- 15.T. Matsuoka, Y. H. Liu, T. Kimura, and R. Katayama, "Possibility of Pressurized-Reactor MOVPE for Nitride Semiconductors", *5th International Conference on LED and Solid State Lighting (*Conference Center, COEX, Seoul, Korea, June 30-July 1, 2011).
- ② 口頭発表 (国内会議 34 件、国際会議 35 件) (国内)
 - 1. 花田徹、上野孝介、宮澤信太郎、中江秀雄、"溶融塩法によるβ-FeSi₂ 膜の作製と評価"、 第 68 回応用物理学会秋季講演会(北海道大学 2007.9.4-8).
 - 2. J. G. Kim, Y. Kamei, H. Yamamoto, N. Hasuike, K. Kisoda, H. Harima, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Raman Scattering Characterization of MOVPE-InN Films-Comparison between High-pressure and Low-pressure Growth", 第56回応用物理学関係関連合講演会 31a-ZJ-02 (筑波, 2009.3.30-4.2).
 - 3. 片山竜二, "窒化物半導体ヘテロ構造の電場変調分光", 窒化物半導体の高品質結晶成 長とその素子応用キックオフミーティング(東北大学, 2009.7.31).
 - 4. 劉玉懐, "MOVPE による InN 結晶の成長と評価", 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用キックオフミーティング (東北大学, 2009.7.31).
 - 5. 花田貴, 松岡隆志, "InGaN の歪エネルギーと相分離", 窒化物半導体の高品質結晶成 長とその素子応用キックオフミーティング (東北大学, 2009.7.31).
 - 6. 劉玉懐, 張源涛, 木村健司, 平田雅貴, 紀世陽, 松岡隆志, "加圧有機金属気相成長 法による InN のc面成長促進のメカニズム", 第70回応用物理学会学術講演会 10p-E-6 (富山, 2009.9.8-11).

- 7. 張源涛,劉玉懐,木村健司,平田雅貴,大田由一,紀世陽,松岡隆志, "Effect of growth temperature on InN films grown by pressurized MOVPE", 第 70 回応用物理学会 学術講演会 10p-E-5 (富山, 2009.9.8-11).
- 8. 紀世陽, 保浦健二, 劉玉懐, ベンガーダーチャラム サレッシュクマール, 張源涛, 木村健司, 松岡隆志, "MOVPE 法による ZnO 基板上に InGaN エピタキシ膜の成長", 第70回応 用物理学会学術講演会 11a-E-2 (富山, 2009.9.8-11).
- 9. 市川智, 金森俊樹, 宮澤信太郎, 中江秀雄, "強誘電体 REBGeO₅(RE:La,Pr)単結晶の Cz 成長", 第39回結晶成長国内会議(名古屋大学, 2009.11.22-24).
- 10.松岡隆志, "温度安定性に優れた光通信用 InN 半導体レーザの研究", JST-CREST「新機 能創成に向けた光・光量子科学技術」第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).
- 11.中島紀伊知, 松岡隆志, "Twist 分布に起因したX線回折ピーク拡がりの指数依存性解析法:受光系開口角の影響(3)", 第70回応用物理学会学術講演会講演会 20p-TW-6 (東海大学, 2010.3.17-20).
- 12.片山竜二, "極性ワイドギャップ半導体による極性反転ヘテロ構造の素子応用", 第2回窒 化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用(東北大学, 2009.12.22-23).
- 13.平田雅貴, 劉玉懐, 張源涛, 木村健司, K. Prasertsuk, 片山竜二, 松岡隆志, "加圧 MOVPE 成長 InN の FT-IR によるキャリア密度評価", 第2回窒化物半導体の高品質結 晶成長とその素子応用 (東北大学, 2009.12.22-23).
- 15.花田貴,島田貴章,若葉昌布,紀世陽,保浦健二,木村健司,劉玉懐,松岡隆志, "m 面 GaN 基板上での InGaN 薄膜の歪緩和", 第 70 回応用物理学会学術講演会講演会 17p-TB-7 (東海大学, 2010.3.17 - 20).
- 16. 紀世陽, 保浦健二, 劉玉懐, ベンガーダーチャラム サレッシュクマール, 張源涛, 進藤 裕文, 片山竜二, 松岡隆志, "MOVPE 法による GaN テンプレート上への InGaN エピタキ シャル成長", 第 70 回応用物理学会学術講演会講演会 17p-TB-9 (東海大学, 2010.3.17-20).
- 17.劉玉懐, 木村健司, 張源涛, 平田雅貴, 紀世陽, 片山竜二, 松岡隆志, "InN の MOVPE 成長における相図に関する圧力依存性", 第 70 回応用物理学会学術講演会講演会 17a-TC-9 (東海大学, 2010.3.17 -20).
- 18.V. Suresh Kumar, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, H. Shindo, M. Wakaba, T. Matsuoka, "InGaN の MOVPE 成長における V/III 比の依存性", *第 70 回応用物理学会学術講演 会講演会* 17p-TB-10 (東海大学, 2010.3.17 - 20).
- 19.市川智,金森俊樹,宮澤信太郎,中江秀雄,紀世陽,劉玉懐,松岡隆志, "InN 薄膜成 長用基板結晶LaBGeO₅の単結晶育成",第57回応用物理学会春期講演会 17a-TC-11

(東海大学 2010.3.17-20).

- 20.Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, M. Hirata, T. Iwabuchi, K. Prasertsuk, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "加圧 MOVPE 成長 InN のバンドギャプエネルギーの温度依存性", 第71回応用物理学会学術講演会, 14p-NJ-18 (長崎大学, 2010.9.14-17).
- 21.木村健司, 劉玉懐, 張源涛, K. Prasertsuk, 金延坤, 蓮池紀之, 播磨弘, 片山竜二, 松岡隆志, "加圧 MOVPE 成長 InN の相純度の成長温度依存性", 第71回応用物理学会学術講演会講演会 14p-NJ-17 (長崎大学, 2010.9.14-17).
- 22. 亀井靖人, 金廷坤, 蓮池紀幸, 木曽田賢治, 播磨弘, 劉玉懐, 松岡隆志: "加圧 MOVPE 成長 InN の相純度の成長温度依存性", 第 71 回応用物理学会学術講演会 14p-NJ-17 (長崎, 2010.9.14-17).
- 23.木村健司, "加圧 MOVPE 成長の InN の相純度の成長温度依存性", 第3回窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用(東北大学, 2010.10.25-26).
- 24.松岡隆志, 播磨弘, 宮澤信太郎, "温度安定性に優れた光通信用InN半導体レーザの研究」~最近の進捗~", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」第3回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2010.11.26).
- 25.劉玉懐,木村健司,張源涛,K. Prasertsuk, 岩渕拓也,花田貴,片山竜二,松岡隆志," 窒化インジウム薄膜高品質化への道", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学 技術」第3回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2010.11.26).
- 26.正直花奈子,花田貴,島田貴章,劉玉壊,片山竜二,松岡隆志, "m 面 GaN 基板上 InGaN 薄膜 In 濃度の基板傾斜角依存性", 第4回窒化物半導体の高品質結晶成長とそ の素子応用(東北大学, 2011.1.17-18).
- 27.J. H. Choi, R. Katayama, T. Hanada, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Comparisons of Optical Properties between Polar and Non-polar InGaN/GaN Multiple-quantum-well Light-emitting-diodes", 第4回窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用(東北大学, 2011.1.17-18).
- 28.金廷坤, 亀井靖人, 木村篤人, 蓮池紀幸, 木曽田賢治, 播磨弘, 劉玉懐, 松岡隆志, *"ラマン*散乱による PR-MOVPE 成長 InN 膜質評価(II)*"*, *第 58 回応用物理学関係関連合 講演会* 25a-BY-8 (神奈川, 2011.3.24-27).
- 29.岩渕拓也, 劉玉懐, 木村健司, 張源涛, K. Prasertsuk, 片山竜二, 松岡隆志, "加圧型 MOVPE 法による InN の転位密度における相純度の影響", 第 121 回東北大学金属材料 研究所講演会 P-77 (2011.5.24-25).
- 30.正直花奈子,花田貴,島田貴章,劉玉懐,片山竜二,松岡隆志, "m 面 GaN 基板上 InGaN 薄膜の In 濃度の基板傾斜角依存性",第121 回東北大学金属材料研究所講演会 P-82 (2011.5.24-25).
- 31.花田貴, 劉玉懐, 張源涛, 木村健司, K. Prasertsuk, 片山竜二, 松岡隆志, "InNのX線 回折強度の温度因子の測定とバンドギャップ温度依存性に関する考察", 第5回窒化物

半導体の高品質結晶成長とその素子応用(東北大学, 2011.8.8-9).

- 32.正直花奈子,花田貴,島田貴章,劉玉懐,片山竜二,松岡隆志, "MOVPE 成長 InGaN/m-GaN におけるチルトドメインとIn 濃度",第72回応用物理学会学術講演会講演 会 31p-ZE-14 (山形大学, 2011.8.29-9.2).
- 33.岩渕拓也,平田雅貴,木村健司,劉玉懐,張源涛,プラスラットスックキャッティウット, 片山竜二,松岡隆志, "加圧型 MOVPE 成長 InN の転位密度と相純度の成長圧力依存性 ", 第72回応用物理学会学術講演会講演会 30a-ZE-10 (山形大学, 2011.8.29-9.2).
- 34.岩渕拓也,松村博史,木村健司,張源涛,キャッティウットプラスラットスック,劉玉懐, 片山竜二,松岡隆志, "加圧型 MOVPE 成長 InN 薄膜における準安定相混在の EBSD に よる評価",第 59 回応用物理学会関係連合講演会予稿集,17a-B10-8(早稲田大学, 2012 年 3 月 15 日-18 日).

(国際)

- 1. T. Matsuoka and H. Okamoto, "Possibility of InN in Applications for Optical Communications Systems", *3rd International Indium Nitride Workshop* (Ilhabela, Brazil, Nov. 12-16, 2006).
- T. Hanada, K. Ueno, M. Nakao, S. Miyazawa, and H. Nakae, "Growth of & FeSi2 Films on *e*-FeSi Substrates from Molten Salt by the Disproportionation Process", *15th International Conference on Crystal Growth* (ICCG-15) (Salt Lake City, USA, Aug. 12-17, 2007).
- 3. N. Motegi, M. Nakao, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth Mechanism of High Quality N-Polar GaN on C-Plane Sapphire", *7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7)*, X-7 (Las Vegas, USA, Sept. 16-21, 2007).
- 4. T. Kimura and T. Matsuoka, "Band Gap of Miscible InGaAlBN for Use in Optical Communications Systems", 7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7), WP96 (Las Vegas, USA, Sept. 16-21, 2007).
- 5. M. Nakao, T. Shimada, M. Wakaba, N. Motegi, A. Gomyo, S. Mizuno, and T. Matsuoka, "Anomalous Temperature Dependence of Photoluminescence for InN Grown by MOVPE", 7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7), WP3 (Las Vegas, USA, Sept. 16-21, 2007).
- 6. M. Nakao, T. Shimada, M. Wakaba, N. Motegi, A. Gomyo, S. Mizuno, and T. Matsuoka, "1.5-µm Emission of Slightly Oxidized InN Crystals Grown by MOVPE", 34th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS'34), ThC-P31 (Kyoto, Japan, Oct. 15-18, 2007).
- S. Singubara, T. Yamashita, K. Maruo, M. Nakao, and T. Shimizu, "Reduction of Nanohole Pitch from that of Pre-imprinted one in AAO by Adjusting Anodic Voltage", *Materials Research Society, Spring Meeting*, 110-38 (San Francisco, USA, Mar. 24-28, 2008).
- 8. 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", 5th International Workshop on Nitrides (IWN 2008), Mo2a-P7 (Montreux, Switzerland, Oct. 5-10, 2008).

- M. Nakao, T. Kimura, Y. H. Liu, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Grating Fabrication on Nitrides Grown by MOVPE for DFB Lasers", 5th International Workshop on Nitrides (IWN 2008), Tu6-P29 (Montreux, Switzerland, Oct. 5-10, 2008).
- 10. M. Nakao, S. Ishizuka, S. Kataza, S. Shoji, S. Mashiko, and J. Mizuno, "Batch Fabrication of First-Order Grating for DFB Lasers on 3-inch GaAs Substrates by using UV-Imprint and Chlorine-ICP-RIE Techniques", *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008 (NMDC2008)*, TuA II-3 (Kyoto, Japan, Oct. 20-22, 2008).
- 11. S. Ishizuka, M. Nakao, S. Kataza, H. Shinohara, S. Mashiko, J. Mizuno, and S. Shoji, "Batch Transfer Large-Area Gratings for DFB Lasers Fabricated on GaAs Substrates using Ultraviolet Nano-Imprint Lithography", 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2008), 30C-11-6 (Fukuoka, Japan, Oct. 27-30, 2008).
- 12. S. Maruo, T. Yamashita, M. Nakao, T. Shimjizu, and S. Shingubara, "Realizing 1/√3 Pitch of the Alumina Nano-hole Array by Self-organizing Anodic Oxidation after Nano-imprinting", 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2008), 29D-9-130 (Fukuoka, Japan, Oct. 27-30, 2008).
- 13. S. Penna, A. Reale, G. M. Tosi Beleffi, S. Shinada, M. Nakao, N. Wada, A. L. J. Teixeira, and P. S. B. Andre, "Hybrid Organic Active Waveguide for C-band Applications", COST MP0702 Annual Meeting at IEEE ICTON 2009 (Azzores, Portugal. June 28-July 3, 2009).
- 14. S. Penna, A. Reale, G. M. Tosi Beleffi, S. Shinada, M. Nakao, N. Wada, A. L. J. Teixeira, and P. S. B. Andre, "Optoelectronic Materials and Components Characterization for Organic Inorganic Laser Assembly", *IEEE OECC 2009* (Hong Kong, China. July 13-17, 2009).
- 15. Y. H. Liu and T. Matsuoka, "Perspective in Growth of High-quality InN by Pressurized MOVPE", 6th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors 9-4 (Galindia, Poland, Aug. 23-28, 2009).
- 16. Y. H. Liu, S. Y. Ji, K. Hobo, T. Kimura, M. Hirata, Y. T. Zhang, T. Shimada, and T. Matsuoka, "Effects of Substrate Misorientation on InGaN Grown on M-plane GaN", *8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8)*, II6 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).
- 17. S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, V. Suresh Kumar, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth of GaN on Novel Substrate ZnO", *8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8)*, MP33 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).
- 18. Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized Reactor MOVPE: Morphology Evolution", 8th International

Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), ThP23 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).

- S. Ishizuka, M. Nakao, J. Mizuno, and S. Shoji, "Fabrication of a Grating on Composite Semiconductors using UV Nanoimprint Lithography", *International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-26)*, A7 (Chiba, Japan, June 30-July 3, 2009).
- 20. Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Perspective in Growth of High-quality InN by Pressurized MOVPE", 6th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors 9-4 (Galindia, Poland, Aug. 23-28, 2009).
- 21. Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, M. Hirata, M. Nakao, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Challenges, Strategies, and Future Perspectives in MOVPE Growth of InN", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors II-1 (Sendai, Japan, Sept. 4-5, 2009).
- 22. T. Kimura, Y. H. Liu, M. Hirata, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "The Way to the Growth of High Quality InN", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors II-2 (Sendai, Japan, Sept. 4-5, 2009).
- 23. S. Y. Ji, Y. H. Liu, V. Suresh Kumar, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth of Gallium Nitride Layer on ZnO Substrate", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors III-3 (Sendai, Japan, Sept. 4-5, 2009).
- 24. Y. H. Liu, S. Y. Ji, K. Hobo, T. Kimura, M. Hirata, Y. T. Zhang, T. Shimada, and T. Matsuoka, "Effects of Substrate Misorientation on InGaN Grown on M-plane GaN", 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), II6 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).
- 25. M. Hirata, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Evaluation of Carrier Density of Pressurized-MOVPE Grown InN by using FTIR Spectroscopy", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors in Korea, SI-1 (Gwangju, Korea, Oct. 23-24, 2009).
- 26. Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "The Mechanism of InN Growth by MOVPE", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors in Korea, SIII-4 (Gwangju, Korea, Oct. 23-24, 2009).
- 27. S. Y. Ji, Y. H. Liu, V. Suresh Kumar, Y. T. Zhang, T. Kimura, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth of InGaAlN Layer for High Brightness LEDs", 26th 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors in Korea, SIV-1 (Gwangju, Korea, Oct. 23-24, 2009).
- 28. T. Kimura and T. Matsuoka, "Band Gap of Miscible InGaAlBN as a Novel Materials for Optical Communications System", 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors in Korea, SIV-2 (Gwangju, Korea, Oct. 23-24, 2009).
- 29. G. Beleffi, S. Penna, H. Baghdasaryan, N. Wada, S. Shinada, M. Nakao, and P.

Andrè, "Towards the implementation of an Organic Inorganic Laser for Next Generation Optical Applications", *CLEO/QELS: 2010* (San Jose, California, May 16-21, 2010).

- 30. M. Nakao, M. Yamaguchi, and S. Yabu, "Imprint-Mold-Cleaning by Vacuum Ultraviolet Light", *International Conference on Nanophotonics 2010* (Tsukuba, May 30-June 3, 2010).
- 31. K. Shojiki, T. Hanada, T. Shimada, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Tilted Domain and Indium Content of MOVPE-grown InGaN Layer on m-plane GaN Substrate", 2011 International Conference on Solid State Devices and Mat. (SSDM 2011), M-1-2 (Nagoya, Japan, Sept. 28-30, 2011).
- 32. T. Iwabuchi, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Phase Purity on Dislocation Density of PR-MOVPE-Grown InN", 2011 International Conference on Solid State Devices and Mat. (SSDM 2011), M-1-3 (Nagoya, Japan, Sept. 28-30, 2011).
- 33. T. Matsuoka, T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. T. Zhang, T. Iwabuchi, and R. Katayama, "Recent progress in InN research", *1st IMR & KMU Joint Workshop*, 1 (Busan, Korea, Feb. 20, 2012).
- 34. T. Iwabuchi, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Phase Purity on Dislocation Density of PR-MOVPE-Grown InN", *1st IMR & KMU Joint Workshop*, 8 (Busan, Korea, Feb. 20, 2012).
- 35. K. Shojiki, T. Hanada, T. Shimada, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Tilted Domain and Indium Content of MOVPE-grown InGaN Layer on m-plane GaN Substrate", *1st IMR & KMU Joint Workshop*, 10 (Busan, Korea, Feb. 20, 2012).
- ③ ポスター発表 (国内会議 25 件、国際会議 23 件) (国内)
 - 1. 花田徹, 上野孝介, 宮澤信太郎, 中江秀雄, "溶融塩不均化反応法によるβ-FeSi₂膜の作成", 第54回応用物理学会春季連合講演会, 29a-P6-21 (青山学院大学2007.3.27-30).
 - 2. 市川智, 金森俊樹, 宮澤信太郎, 中江秀夫, "強誘電体 REBGeO₅(RE:La,Pr)単結晶の Cz 成長", 第39回結晶成長国内会議, 13PS23 (名古屋大学, 2009.11.22-24).
 - 3. 松岡隆志, "温度安定性に優れた光通信用 InN 半導体レーザの研究", JST-CREST「新機 能創成に向けた光・光量子科学技術」第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009. 11.27).
 - 4. 劉玉懐,木村健司,張源涛,片山竜二,松岡隆志, "加圧有機金属気相成長法による高 品質窒化インジウム膜の作製", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」 第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).
 - 5. 金廷坤, 播磨弘, "ラマン散乱による MOVPE 成長 InN 薄膜の評価—加圧成長炉及び低 圧成長炉比較", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」第2回公開シン

ポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).

- 6. 宮澤信太郎, "新基板結晶作製技術", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科 学技術」第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).
- 7. 中尾正史, "回折格子作製技術", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).
- 8. 宮澤信太郎, "新基板結晶作製技術", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科 学技術」第2回公開シンポジウム(日本科学未来館, 2009.11.27).
- 9. 花田貴,島田貴章,紀世陽,保浦健二,劉玉懐,松岡隆志, "m 面 GaN 基板上での InGaN 薄膜の歪緩和機構", 第 119 回東北大学金属材料研究所講演会(65) (2010.5.27-28).
- 10. キャッティウット プラスラットブック, 劉玉懐, 木村健司, 張源涛, 紀世陽, 片山竜二, 松岡 隆志, "窒化インジウム薄膜の加圧エピタキシャル成長", 第3回東北大学光学科学技術フ ォーラム, D-1 (東北大学, 2010.6.16).
- 11. 藤井直人, 福原裕次郎, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 片山竜二, 劉玉懐, 松岡隆志, "GaN 極性反転構造の構造・光学特性", 第3回東北大学光学科学技術フォーラム, D-2 (東北 大学, 2010.6.16).
- 12. R. Katayama, N. Fujii, Y. Fukuhara, K. Onabe, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "ピエゾカお よびケルビン力顕微鏡を用いた N 極性 GaN テンプレート上周期的極性反転 GaN の微視 的評価", Th2-3, *第 29 回電子材料シンポジウム* (ラフォーレ修善寺, 2010.7.14-16).
- 13. 岩渕拓也,木村健司,劉玉懐,張源涛,キャッティウットプラスラットスック,片山竜二, 松岡隆志, "窒化インジウムの MOVPE 成長における相純度の成長圧力依存性",東北大 学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会 "GaN 系 プラネットコンシャスデバイス・材料の現状", P-13 (東北大学, 2010.11.4-5).
- 14. 進藤裕文, 紀世陽, ベンガーダーチャラム サレッシュクマール, 正直花奈子, 劉玉懐, 片山竜二, 松岡隆志, "MOVPE 法 InGaN 薄膜成長における基板微傾斜の In 組成への寄 与", 東北大学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演 会 "GaN 系プラネットコンシャスデバイス・材料の現状", P-15 (東北大学, 2010.11.4-5).
- 15. 正直花奈子, 紀世陽, ベンガーダーチャラム サレッシュクマール, 進藤裕, 劉玉懐, 片山 竜二, 松岡 隆志, "MOVPE 成長における InGaN 薄膜の構造・光学特性の V/III 比依存性", 東北大学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会 "GaN 系プラネットコンシャスデバイス・材料の現状", P-16 (東北大学, 2010.11.4-5)
- 16. 藤井直人, 福原裕次郎, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 片山竜二, 劉玉懐, 松岡隆志, "周期 的格子極性反転 GaN ヘテロ構造の光学特性", 東北大学多元物質科学研究所 窒化物 ナノ・エレクトロニクスセンター講演会 "GaN 系プラネットコンシャスデバイス・材料の現状 ", P-18(東北大学, 2010.11.4-5)
- 17. キャッティウット プラスラットブック, 劉玉懐, 木村健司, 張源涛, 平田雅貴, 片山竜二, 松岡 隆志, "加圧 MOVPE 成長 InN のバンドギャップ・エネルギの温度依存性", 東北大学

多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会 "GaN 系プ ラネットコンシャスデバイス・材料の現状", P-23 (東北大学, 2010.11.4-5).

- 18. 正直花奈子,紀世陽,ベンガーダーチャラム サレッシュクマール,進藤裕文,劉玉懐, 片山竜二,松岡隆志, "MOVPE 成長における InGaN 薄膜品質の原料供給 V/III 比依存 性",第120回東北大学金属材料研究所講演会, P-90 (2010.11.24-25).
- 19. 岩渕拓也,木村健司,劉玉懐,張源涛,キャッティウットプラスラットブック,片山竜二,松 岡隆志, "窒化インジウムの MOVPE 成長における相純度の成長圧力依存性",第120回 東北大学金属材料研究所講演会, P-89 (2010.11.24-25).
- 20. 藤井直人, 福原裕次郎, 窪谷茂幸, 尾鍋研太郎, 片山竜二, 劉玉懐, 松岡隆志, "周期 的格子極性反転 GaN ヘテロ構造の光学特性", 第120 回東北大学金属材料研究所講演 会, P-88 (2010.11.24-25).
- 21. 松岡隆志, 播磨弘, 宮澤信太郎, "温度安定性に優れた光通信用InN半導体レーザの研究~最近の進捗~", JST-CREST「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」第3回公開 シンポジウム(日本科学未来館, 2010.11.26).
- 22. 宮澤信太郎, 中江, "格子整合基板結晶の育成と評価", H22 年 JST-CREST 公開シンポ ジウム (未来科学館, 2010.11.26).
- 23. J. H. Choi, Y. H. Liu, R. Katayama, T. Hanada, and T. Matsuoka, "Comparison of Optical Properties between Polar and Non-polar InGaN/GaN Multi-quantum-well Light-emitting- diodes", *Kinken-Wakate 2010, 7th Materials Science School for Young Scientists "Challenge of radiation for advanced materials science"* (Sendai, 12.2-3, 2010).
- 24. T. Kimura, Y. H. Liu, R. Katayama, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, J. G. Kim, N. Hasuike, H. Harima, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth Temperature Dependence of Phase Purity in InN Grown by Pressurized MOVPE", *Kinken-Wakate 2010, 7th materials Science School for Young Scientists "Challenge of radiation for advanced materials science"* (Sendai, Dec. 2-3, 2010).
- 25. 市川智, 宮澤信太郎, 中江秀雄, "LaBGeO₅単結晶育成における F 置換の効果", 第59 回応用物理学会学術講演会, 17p-DP6-1(早稲田大学 2012.3.15-18).

(国際)

- 1. S. Penna, A. Reale, G. M. Tosi Beleffi, S. Shinada, M. Nakao, N. Wada, A. L. J. Teixeira, and P. S. B. Andre, "Optoelectronic Materials and Components Characterization for Organic Inorganic Laser Assembly", *IEEE OECC 2009* (Hong Kong, China. July 13-17, 2009).
- 2. S. Penna, A. Reale, G. M. Tosi Beleffi, S. Shinada, M. Nakao, N. Wada, A. L. J. Teixeira, and P. S. B. Andre, "Hybrid Organic Active Waveguide for C-band Applications", *COST MP0702 Annual Meeting at IEEE ICTON 2009* (Azzores, Portugal. June 28-July 3, 2009).
- 3. 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", 5th International Workshop on Nitrides (IWN 2008), Mo2a-P7 (Montreux, Switzerland, Oct. 5-10, 2008).

- 4. M. Nakao, T. Kimura, Y. H. Liu, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Grating Fabrication on Nitrides Grown by MOVPE for DFB Lasers", 5th International Workshop on Nitrides (IWN 2008), Tu6-P29 (Montreux, Switzerland, Oct. 5-10, 2008).
- 5. S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, V. Suresh Kumar, and T. Matsuoka, "MOVPE Growth of GaN on Novel Substrate ZnO", *8th International Conference* on Nitride Semiconductors (ICNS-8), MP33 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).
- 6. Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, S. Y. Ji, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized Reactor MOVPE: Morphology Evolution", *8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8)*, ThP23 (Jeju, Korea, Oct. 18-23, 2009).
- 7. Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (1) ~The Growth Mechanisms~", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 8. T. Kimura, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (2) ~Towards the Dense Films under High-Temperature Growth~", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 9. Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (3) ~Temperature Dependence on Structure Properties~", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 10.M. Hirata, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth of InN by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (4) ~Optical and Electrical Properties~", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 11.S. Y. Ji, V. Suresh Kumar, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, T. Kimura, K. Hobo, and T. Matsuoka, "Progresses in GaN Growth on ZnO Substrate", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 12.V. Suresh Kumar, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, H. Shindo, and T. Matsuoka, "Influence of V/III Ratio on Surface Morphologies and Optical Properties of MOVPE-grown InGaN Epitaxial Layers", 6th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (Sendai, February 24-25, 2010).
- 13.S. Miyazawa, S. Ichikawa, Y. H. Liu, S. Y. Ji, T. Matsuoka, and H. Nakae, "Novel Substrate LaBGeO₅ Lattice-matching to InN", *International Symposium Gallium Nitride (ISGN-3)*, TuP-16 (Montpellier, July 4-8, 2010).

- 14.T. Matsuoka, S. Miyazawa, S. Ichikawa, Y. H. Liu, T. Hanada, and R. Katayama, "Possibility of Novel Substrate LaBGeO₅ Lattice-Matching to InN", *International Symposium Gallium Nitride (ISGN-3)*, TuP-17 (Montpellier, July 4-8, 2010).
- 15.T. Kimura, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "The Electrical Properties of InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", 37th International Symposium on Compound Semiconductors, FrP69 (Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010).
- 16.Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Effect of Growth Temperature on Structure Properties of InN Grown by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", 37th International Symposium on Compound Semiconductors, FrP68 (Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010).
- 17.T. Hanada, T. Shimada, S. Y. Ji, K. Hobo, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, "Strain relaxation mechanism of InGaN Thin Film Grown on m-GaN", *37th International Symposium on Compound Semiconductors,* FrP71 (Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010).
- 18.Y. H. Liu, T. Kimura, Y. Zhang, K. Prasertsuk, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Temperature Dependence of Bandgap Energy of InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", 6th International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), CP1.28 (Tampa, USA, Sept.17-25, 2010).
- 19.T. Kimura, Y. Liu, Y. Zhang, K. Prasertsuk, J. G. Kim, N. Hasuike, H. Harima, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Growth Temperature Dependence of Phase Purity in InN Grown by Pressurized MOVPE", 6th International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), AP1.49 (Tampa, USA, Sept.17-25, 2010).
- 20.Y. T. Zhang, Y. H. Liu, T. Kimura, M. Hirata, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Step-Flow Growth of InN by Pressurized-Reactor Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", 6th International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), AP1.21 (Tampa, USA, Sept.17-25, 2010).
- 21.T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. T. Zhang, Y. H. Liu, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Phase Diagram on Phase Purity of InN grown Pressurized-Reactor MOVPE", 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), PD3.17 (Glasgow, UK, July 10-15, 2011).
- 22.T. Hanada, Y. H. Liu, Y. T. Zhang, H. Tajiri, O. Sakata, T. Kimura, K. Prasertsuk, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Temperature-Dependent Static Correlation Functions of Vibrational Atomic Displacements for InN Film Measured by X-ray Diffraction", 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), PD3.31 (Glasgow, UK, July 10-15, 2011).
- 23.K. Prasertsuk, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, T. Iwabuchi, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Relationship between Residual Carrier Density and Phase Purity in InN Grown by Pressurized-Reactor MOVPE", *9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9)*, PD3.36 (Glasgow, UK, July 10-15, 2011).

(4)知財出願

- ① 国内出願(1件)
 - 1. 特願2009-257879「半導体薄膜成長用基板材料とその製造方法」 (出願日: 平成21年11月11日), 宮澤信太郎, 中江秀雄, 市川智, 金森俊樹
- ② 海外出願(0件)
- 3 その他の知的財産権 該当なし

(5)受賞·報道等

- ① 受賞
 - 1. Jung-Hun Choi (博士1年) Kinken-Wakate 2010 Best Poster Award "Comparison of Optical Properties between Polar and Non-polar InGaN/GaN Multi- quantum-well light-emitting-diodes" 2010年12月3日
- マスコミ(新聞・TV等)報道
 - 1. 松岡隆志, ミヤギテレビ「かっぺいのいったりきたり」, 2007年12月23日.
 - 2. 松岡隆志, 朝日新聞(九州版)「先端電子材料 研究最前線」, 2008 年 3 月 28 日.
 - 3. 松岡隆志, ガスレビュー「窒化物半導体が拓く新しい半導体の世界とは」, 増刊号 ガ ストロン 2008 年春季号, No.27, pp.36-39.
 - 4. 松岡隆志, 東日本放送(KHB)「東北大学の新世紀」(トラストネットワークの村上氏) KHB 2008年9月8日; BS アサビ 2008年9月13日.
 - 5. 松岡隆志他,河北新報「楽しい理科の話前編」,2009年7月25日.
 - 6. 河北新報朝刊,「楽しい理科のはなし 2010 不思議の箱を開けよう 後編」, 2010 年 8 月 7 日(土).
 - 7. 河北新報朝刊,「楽しい理科のはなし 2010 "不思議の箱を開けよう"楽しい理科実験 教室」, 2010 年 9 月 25 日(土)

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

- ② 社会還元的な展開活動
- (ア)得られた InN に関する成果について、下記の展示・講演会に出展し、観客200名を集めた。
 ・PV Japan 2010 (2010.6.30-7.2, パシフィコ横浜)
 ・<今後の予定 PV Japan 2011 (2011.12.5-7,幕張メッセ)>
- (イ)発展途上国において、得られた成果について下記の講演を行った。特に、インドでは、結晶

成長センター内で、水の殺菌を目的とした紫外 LED 作製のための研究当初から、結晶成長 装置としての有機金属気相成長装置や評価装置の選定、東北大学での技術の指導を行った。

- •T. Matsuoka and Y. H. Liu, "Nitride Semiconductors: Planet Conscious Materials", *International Conference on Emerging Technology in Renewable Energy (ICETRE-2010)* (Chennai, India, Aug. 18-21, 2010).
- T. Matsuoka, Y. H. Liu, T. Kimura, Y. T. Zhang, K. Prasertsuk, and R. Katayama, "Paving the Way to High-quality InN- Effects of Pressurized Reactor in MOVPE-", *International Conference on Nano and Information Technology of Semiconductors* (Dongguk University in Seoul, Korea, Dec. 9-10, 2010).
- T. Matsuoka, "Progress and Current Status in Nitride Semiconductors from GaN to InN", *Wide bandgap Semiconductors nanostructures*, 1 (Crystal Growth Centre of Anna University in Chennai, INDIA, Jan. 10-11, 2011).

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2006. 11.28-29	第1回 チームミーティング	東北大学 金属材料研 究所 本多記念館	10	具体的研究計画の打ち合わ せ
2007.2.4	第2回 チームミーティング	早稲田大学 理工学部 60 号館 2 階 202 室	5	経過と次年度計画
2008.3.17	第3回 チームミーティング	早稲田大学	6	・研究の現状紹介 ・今後の進め方 ・成果のとりまとめ
2008. 6.4-25	主催 第1回みやぎ県民大学 地球にやさしいエネルギー とエコ材料~太陽電池から 水素まで~	東北大学 金属材料研 究所	21	・持続可能な社会の実現に 向けたクリーンエネルギー開 発の現状理解 ・物理学の理解とその応用 ・半導体と光との関係の理解 講師:松岡、折茂、宇佐見 (東北大教員)
2008.6.27	主催 次世代ナノ技術に関する 専門委員会 H20 年度 第 一回研究会 "材料デバイスサマーミー ティング" 「InN 系材料の現状と将 来」第二段	機械振興会 館	約 60	InN を中心とする窒化物半 導体について最近の話題提 供とディスカッション 松岡(東北大) 山本(福井大) 石谷(千葉大) 劉(東北大) 熊谷(東京農工大) 上村(上智大) 藤井(東北大)

§6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

	ň	v		
2008.7.30	第 79 回金研夏季講習会	クリエーショ ン・コア 東大阪南館	60	松岡、"青色発光ダイオード で知られる窒化物半導体と その応用"
2008.11. 16-17	第4回 拡大チームミーティング	東北大学 金属材料研 究所	16	本 CREST チーム員、福井大 研究グループ
2009.4.17	日本総研技術価値創造戦 略グループセミナー,「夢 を語り実現する研究者にな るための若手研究者セミナ ー ~一流の研究を知り、 実践するためにすべきこと ~」	東京	40	松岡隆志, "自ら拘った GaN による青色発光を一旦諦め ざるを得なかった思い"
2009.6.29	主催 出前授業	仙台市立松 陵小学校	35	松岡隆志 他, "不思議の箱 を開けよう ~光通信の不思 議~"
2009. 7.29-8.26	主催 第2回みやぎ県民大学 地球にやさしいエネルギー とエコ材料 ~太陽電池か ら水素まで~	東北大学 金属材料研 究所	34	・持続可能な社会の実現に 向けたクリーンエネルギー開 発の現状理解 ・物理学の理解とその応用 ・半導体と光との関係の理解 講師:松岡、折茂、宇佐見 (東北大教員)
2009.8.7	福島県立いわき高等学校 体験学習と見学	東北大学 金属材料研 究所	20	窒化物半導体の研究現場 の紹介と窒化物半導体 LED を用いた実習
2009.8.31	第5回 チームミーティング	東北大学 金属材料研 究所 4号館	16	 ・研究の現状紹介 ・今後の進め方 ・成果のとりまとめ 本 CREST チーム員
2009. 9.4-5	2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors	松島 大観荘	15	JSPT Asian Core Program Session-6 日韓のワイドギャップ半導体 関係者の交流を図る目的と しての成果発表
2009.9.20	出前授業「理科を好きにな る ~不思議の箱を開けよ う~」 総括イベント	東京エレク トロンホー ル宮城	200	松岡隆志 他, "不思議の箱 を開けよう ~光通信の不思 議~"
2009. 10.23-24	主催 2009 Asian Core Workshop on Wide Bandgap Semiconductors	Commodore Hotel, Gwangju, Korea	22	JSPT Asian Core Program Session-6 日韓のワイドギャップ半導体 関係者の交流を図る目的と しての成果発表
2009. 12.22-23	主催 金属材料研究所 研究部共同研究 重点研究課題"窒化物半 導体の高品質結晶成長と	東北大学 金属材料研 究所 4号館	15	全国共同利用施設である東 北大金属材料研究所の共 同研究の重点課題として採 択された課題について、メン バーから研究の現状、今後

	その素子応用" 第2回ミーティング			の進め方、および、共同研 究テーマについて、経過報 告と今後についてのディスカ ッション
2010.6.22	主催 出前授業	宮城県黒川 郡大和町立 吉田小学校	40	松岡隆志 他, "不思議の箱 を開けよう ~光通信の不思 議~"
2010. 6.30-7.2	PV Japan 2010	パシフィコ 横浜	200	展示と講演
2010.7.23	主催 夏休み大学探検 2010	東北大学 金属材料研 究所	10	窒化物半導体の研究現場 の紹介と窒化物半導体 LED を用いた実習 "発光ダイオードでネームプ レートを作ってみよう"
2010. 7.27-8.17	主催 第3回みやぎ県民大学 地球にやさしいエネルギー とエコ材料 ~太陽電池か ら水素まで~	東北大学 金属材料研 究所	49	 ・持続可能な社会の実現に 向けたクリーンエネルギー開発の現状理解 ・物理学の理解とその応用 ・半導体と光との関係の理解 講師:松岡、折茂、宇佐見 (東北大教員)
2010.7.29	第81回金研夏期講習会	東北大学 金属材料研 究所	60	松岡, "青色発光ダイオード で知られる窒化物半導体と その応用"
2010.8.2	仙台第三高等学校理数科 研修会(スーパーサイエン スハイスクール1年生)	東北大学 金属材料研 究所	80	金属材料研究所の概要説 明
2010.9.6	第6回 チームミーティング	東北大学 金属材料研 究所 4 号館	16	 ・研究の現状紹介 ・成果のとりまとめ ・今後の進め方 本 CREST チーム員
2010. 10.18	東北大学イノベーションフ ェア 2010 in 仙台	仙台国際セ ンター	150	松岡,研究紹介
2010. 10.25-26	主催 金属材料研究所 研究部共同研究 重点研究課題 "窒化物半 導体の高品質結晶成長と その素子応用" 第3回ミーティング	東北大学 金属材料研 究所 4 号館	30	全国共同利用施設である東 北大金属材料研究所の共 同研究の重点課題として採 択された課題について、メン バーから研究の現状、今後 の進め方、および、共同研 究テーマについて、経過報 告と今後についてのディスカ ッション
2010. 11.25	平成 22 年度福島県立福 島高校スーパーサイエンス ハイスクール事業	福島県立福 島高校	60	松岡,実験講座,"半導体光 素子による社会貢献 ~青 色発光から光通信まで~"

2010.12.1	JST イノベーションフォーラ ム 2010 in みやぎ	仙台	100	松岡, "MOVPE 法による ZnO 基板上の「緑色発光用 InGaN」高温成長技術"
2011. 1.17-18	主催 金属材料研究所 研究部共同研究重点研究 課題 "窒化物半導体の高 品質結晶成長とその素子 応用",第4回ミーティング	東北大学 金属材料研 究所 4 号館	30	全国共同利用施設である東 北大金属材料研究所の共 同研究の重点課題として採 択された課題について、研 究経過および成果報告
2011.7.21	主催 出前授業	仙台市東宮 城野小学校	34	松岡隆志 他, "不思議の箱 を開けよう ~光通信の不思 議~"
2011.7.28	実行委員長 第 82 回金研夏期講習会	トヨタテクノミ ュージアム 産業技術記 念館	104	講義"青色発光ダイオードで 知られる窒化物半導体とそ の応用"
2011. 8.8-9	主催 金属材料研究所 研究部共同研究重点研究 課題 "窒化物半導体の高 品質結晶成長とその素子 応用",第5回ミーティング	東北大学 金属材料研 究所 4号館	30	全国共同利用施設である東 北大金属材料研究所の共 同研究の重点課題として採 択された課題について、研 究経過および成果報告
2011.8. 23-26	主催 第4回みやぎ県民大学 地球にやさしいエネルギー とエコ材料 ~太陽電池か ら水素まで~	東北大学 金属材料研 究所	40	 ・持続可能な社会の実現に 向けたクリーンエネルギー開発の現状理解 ・物理学の理解とその応用 ・半導体と光との関係の理解 講師:松岡、折茂、宇佐見 (東北大教員)
2011. 11.19-20	サイエンス・アゴラ	日本科学未 来館 1 階		松岡 他 ・ポスタ, "光通信用半導体 レーザを目指した窒化物半 導体の研究", ・ポスタ, "震災を超えて次世 代へ" ・デモ実験"波長多重通信",
2011. 12.5-7	PV Japan 2011	幕張メッセ		松岡 ポスタ, "窒化物半導体の太陽電池への応用"
2012.3.29	日本基礎化学教育学会	東北大学 金属材料研 究所	16	松岡, "青色 LED で知られ ている窒化物半導体に関す る座学と実験装置見学", 東 京の高校生の見学

§7 結び

(a)研究の目標等から見た達成度

計画当初の目標は、InNに格子整合基板を新たな材料で作製し、その上に高品質 InN を発光層と

する分布帰還型レーザを作製することであった。しかしながら、実際には、InN 結晶品質は、計画 時点での品質に比較して遙かに高品質を実現できたものの、計画より進展が遅れたため、中間評 価後に目標をレーザ実現の可能性を示す LED の作製と、光励起によるレーザ発振とした。この新 たな目標に向けて研究を進め、いよいよというときに東日本大地震の直撃を受け、本課題の中で 最も重要と位置づけている「薄膜結晶成長技術」の研究が約半年滞ってしまった。

以上のことから、報告書を執筆している現状では、個々の技術の研究に留まってしまっている。

(b)得られた成果の意義等の自己評価

薄膜結晶成長・デバイス化技術

·加圧型有機金属気相成長装置

InN エピタキシャル成長時の成長島のファセット制御と、高品質化のための成長温度の高温 化のために、気相-固相間の窒素平衡蒸気圧に打ち勝つために、20 年余りの有機金属気相 成長と窒化物半導体の研究を基にして、加圧下で成長できる有機金属気相成長装置を独自 に開発した。この結果、表面が平坦で、緻密なInN薄膜の成長に成功した。この点は、本研究 課題の中で最も大きな成果と考える。この技術は、すでに外部の組織で追従が始まっており、 今後の窒化物半導体の世界で大きな道具となるであろう。

・六方晶へ立方晶の混入のない単相 InN 成長

今までの六方晶 InN の成長において、立方晶の混入は全く触れられていなかった。結晶評価に用いる X 線回折において、測定に用いていた結晶面ではその区別が困難であったためである。ラマン散乱分光法によって、初めて明らかにすることができた。現在では、六方晶単相の InN 薄膜成長を実現できている。相純度は結晶の高品質化においては基本であり、大きな成果と考える。

・バンドギャップ・エネルギEgの温度安定性の根拠

本研究課題の採択前から、現在ほど高品質ではないInN薄膜の光学吸収測定から、Egの 温度安定性が高いことを示していた。しかし、その根拠は不明であった。Egの温度依存性を 決定する因子として、格子の熱膨張と、電子-フォノン相互作用がある。電子-フォノン相互作 用については、フォノンによる原子の平均二乗変位をSpring-8 で厳密に測定し、温度安定性 が高くなることを示した。今後の InN 研究に弾みを付ける結果である。

新基板結晶作製技術

- ・期間中に新たに取り組んだ基板結晶材料の探索的育成の中で中止を余儀なくした材料もあったが、新結晶の育成とその技術移転(指導)も実施でき、達成度としては80~85%と考える。 今後の研究展開として、(1)β-FeSi2は本研究で開発した手法による厚膜作製とその熱電変換素子への展開、(2)LaBGeO5は大口径育成と光機能の付与、が上げられよう。
- ・得られた成果は、未踏である InN エピタキシャル膜実現に向けた基板材料の提示を含め、近 年産学で努力をしなくなった材料探索を試行した点である。この視点からは100%の成果と自 己評価する。論文などの成果発表は多くはないが、成果の対外発表は終了期にならざるを得 ないのは材料研究の宿命でもあろう。
- (c) 今後の研究の展開

InN の高品質化については、現在の路線で条件を詰めて行くことによって実現できると思われる。22 年度末購入予定であった「分光薄膜反射率・表面温度測定装置」については、地震のために導入が遅れ、今年度 10 月に導入が終了した。本装置は、薄膜結晶成長姿態のその場観察を可能にする。本装置を用いて、効率的に成長条件の最適化を図ることができると考える。現在、本研究課題の目標となっているLEDの作製と光励起によるレーザ発振に、勢力を集中して努力していきたい。

ラマン散乱分光法が、薄膜構造の評価に十分耐えることを確認できたことから、今後も活用してきたい。

格子整合基板 LaBGeO5 については、本課題研究期間中、高品質化と数枚の基板作製に向けて継続して研究を続ける。

最終的には、LaBGeO5基板上へLED構造を積層し、窒化物半導体の高品質化を図り、LEDの作製と光励起によるレーザ発振を実現したいと考えている。

(d)研究代表者としてのプロジェクト運営

・人材

装置開発、実験装置の管理、故障修理、改造を効率よく進めるためには、十分なスタッフを 確保する必要がある。しかし、企業で長年研究を進めてきた者から見ると、大学では人材の確 保が難しいと感じた。つまり、パーマネント職員について言えば、課題に合わせて人材の移動を 全くすることができない。また、研究支援者(PD)を新たに雇用するにしても、優秀な人材は組織 に確保されている場合が多く、その流動性がないように思われる。結局、学生を教育し、研究者 として育てなければ仕事が進まないことになる。昨今の学生は、我々の学生時代と異なり、マイ ンドの力強さに欠け、これまた難しい。博士後期課程の学生が人材としては最も有望であるが、 進学率が低いのが現状である。このような状況の中で、研究機関の後半にRA費用として 200 万円支給されたことは学生にとっても大きな励みとなり、ありがたかった。プロジェクトを運営する に当たり、一番大きな問題は人材の確保であった。

・研究費の使い方

研究費に関しては、5年間半の長期にわたり予算を組むことができること、および、かなりの高 額装置も購入できるほど十分な額であったことは、プロジェクトを運営する上で、大いに助かっ た。特に、研究推進途上で新たに必要となった装置を購入できるように追加予算を頂けたこと はありがたかった。予算の繰り越しが可能であったことも、企業では当然のことであるが、予算を 執行しやすかった。特に、プロジェクトの後半には、新年度になってからの繰り越しの申告が可 能となり、研究の進展に合わせての予算の執行がしやすかった。

・若手研究者の育成

大学での大型プロジェクトの推進に当たっては、准教授、助教、PD、および、学生まで、組織だった研究の進め方の経験がないため、組織での研究の進め方を指導する必要がある。また、ここの研究テーマについては、助教の一部や PD についてもかなり指導する必要があった。プロジェクトを進めるに当たって、実験であれば、道具・ガス・薬品の使用法、電気回路の設計・修理・改造、真空装置の取り扱い、データシート・修理報告書・取扱説明書などのファイリングなどの研究する上で必須の基本的スキルの指導が管理必要である。個別に指導する方法もあるが、大学でのカリキュラムの一環として、学生実験などできっちりと指導しておく必要があると思う。

(e) 戦略的創造研究推進事業に対する意見・要望

企業に較べて少ない研究費で運営されている大学の研究において、一気に大きな研究を進め るためには、戦略的創造研究推進事業のような大型プロジェクトは必須である。プロジェクト終了後 も、プロジェクトで購入した設備を使用させて頂けることは、次の大型プロジェクトのアイデア創出の 観点から、大変ありがたい。プロジェクトに参画した若手研究者や学生には、研究計画に合わせた 装置の選定や購入手続きなども、今後の研究者としての人生において大変役立つ経験となること は間違いがない。若いときから国際会議に参加できることも、若い研究者にとって有用である。以 上の観点から、ご採択頂いたことに感謝する次第である。戦略的創造研究推進事業を今後も是非 継続して頂きたい。要望としては、領域の設定時に広く世間から要望を集めることをお願いしたい。 (f) メンバーの集合写真、実験室や作製した主な研究設備のスナップ写真

「薄膜結晶成長・デバイス化技術」グループ(東北大学 金属材料研究所 松岡研究室)



「薄膜光学物性評価」グループ(京都工芸繊維大 工芸科学研究科 播磨研究室)



ラマン散乱分光室における播磨教授と研究室員



「新基板結晶作製技術」グループ(早稲田大学 基幹理工・航空科学研究科 中江研究室)

REInO3 および LaBGeO5 単結晶育成に用 いた高周波誘導加熱引き上げ炉と、結晶 育成中の宮澤教授と学生



FeSi2 結晶育成炉および結晶育成用母原料 焼結炉