

AlN/GaN量子井戸サブバンド間遷移全光
スイッチの低パワー動作に向けた導波路の改善

*Improvement of Waveguide Structure for Low-Power Operation
of AlN/GaN Quantum-Wells Intersubband-Transition
All-Optical Switch*

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻

修士論文

清水 俊匡

Research Supervisor: 杉山正和 准教授

ABSTRACT

情報社会の広がりにより、大容量の通信技術の開発が急務となっている。特に幹線系においては伝送容量の増大により光通信技術、特に全光処理を実行可能な光デバイスがルータ等で要求されてきている。本研究で検討を行った窒化物サブバンド間遷移を利用した通信波長帯前項スイッチはこれらの光デバイスと比べてもスイッチ速度が格段に速く、次世代の通信用素子として大きく期待されているものである。この素子は動作実証まで報告され、その動作の特異性は特筆すべきものであることが実証されたが、いまだ動作に必要なスイッチエネルギーが実用には程遠い段階にあり、この点について特に研究を行う必要があった。

本研究ではこの中でも特にデバイスとしての動作を大きく左右する導波路形成についての検討を行うとともに、これらの見識から成長面にも大きな変革をもたらす新構造の検討、さらには外部接続をより容易とするプロセス可能なスポットサイズコンバータの検討を行った。

窒化物、特に本研究で主題となる窒化アルミニウムを主構成物質とする構造は、良好な膜の成長が可能となって非が浅く、また非常に化学的・物理的に安定である結晶であることから効果的な加工方法が示されていなかった。本研究の前半では、これまでの加工方法を検討する事から取り掛かり、ついでこれまで提案された事のなかったウェット処理の導入により画期的な加工条件の向上を達成し、さまざまな検討を行った。

また、これらの検討で培った技術と新規提案を行い、本研究の後半では、デバイス構造に窒化シリコンを導入する事で成長を含めたデバイス作製プロセスを容易とするとともに、この構造を含めたスポットサイズコンバータの検討を行った。

本論文では、このように行ってきた私の研究結果について述べる。

OUTLINE

ABSTRACT2
OUTLINE3
Chapter 1 INTRODUCTION7
1.1 Background7
1.2 Interband & Intersubband Transition8
1.3 Optical Devices Based on Intersubband Transition11
1.3.1 Quantum well infrared photodetector (QWIP)11
1.3.2 Quantum Cascade Laser12
1.3.3 Ultrafast All-Optical Switch12
1.4 Materials for 1.55- μm Intersubband Transition16
1.4.1 InGaAs/AlAs MQW16
1.4.2 InGaAs/AlAsSb MQW16
1.4.3 CdS/ZnSe/BeTe MQW17
1.4.4 GaN/Al(Ga)N MQW17
1.5 Aimed-Goal of My Work19
1.6 Outline of this Dissertation19
 Chapter 2 REPORTS AND PROBLEMS OF NITRIDE ISBT ALL	
OPTICAL SWITCH20
2.1 Nitrides: GaN and AlN21
2.2 Growth of the Nitrides22
2.2.1 Molecular Beam Epitaxy (MBE) & Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)22
2.2.2 Growth of Bulk Nitrides by MOVPE24
2.2.3 Growth of AlN/GaN Multiple Quantum Wells26
2.3 Waveguide Structure for Device Operation28
2.3.1 Single-Pass & Multi-Reflection Measurement Method	28
2.3.2 Measurement Using Nitride-Waveguide Structures	...29
2.3.3 Structure for Nitrides Optical Waveguide30

2.3.4	Influence of Waveguide Losses31
2.4	Improvements & Problems33
2.4.1	GaN-Cladding Structure33
2.4.2	AlN-Cladding Structure35
2.4.3	Improvement in Switch Profile37
2.5	Summary of this Chapter38

Chapter 3 WAVEGUIDE FABRICATION WITH DRY PROCESS

	AND DEVICE MEASUREMENT39
3.1	Way to Etch AlN with Good Features40
3.2	Process Flow in Dry Fabrication41
3.3	Optimization for AlN Etching Condition43
3.3.1	Problems in AlN Etching43
3.3.2	Points for Improvement & Basic Condition44
3.3.3	First Attempt: Selectivity Observation with Changing Powers45
3.3.4	Second Attempt: Selectivity Observation for Time Dependency46
3.3.5	Breakthrough: ICP Power Changing and Cycled Sequence47
3.3.6	Fabrication with Optimized Conditions49
3.4	ISB Propagation & Absorption Measurement49
3.4.1	Measurement Setup49
3.4.2	Measurement with Bulk-AlN Waveguide50
3.4.3	Measurement with Waveguide Consist of AlN-Cladding Quantum Wells Structure52
3.5	ISB Absorption Saturation Measurement54
3.6	Summary of this Chapter56

Chapter 4 WET TREATMENT APPLICATION TO WAVEGUIDE

	FABRICATION58
4.1	Nitrides Wet Etching59
4.2	Wet Etching Application to Waveguide Fabrication61
4.2.1	First Step to Apply Wet Treatment to Fabrication61

4.2.2	Wet Treatment in Non-Damaged Bulk Nitrides	62
4.2.3	Apply Wet Treatment for Device Structures: High-Mesa Type	63
4.2.4	Apply Wet Treatment for Device Structures: Ridge Type	66
4.2.5	KOH Substitute for TMAH	69
4.3	Measurement in Waveguide with Wet Treatment	69
4.3.1	ISB Absorption Measurement in Ridge Type Waveguide	70
4.3.2	ISB Absorption Saturation Measurement in Ridge Type Waveguide	72
4.4	Summary of this Chapter	73

Chapter 5 STUDY FOR Si_3N_4 UPPER CLADDING IN NITRIDE

ISBT ALL OPTICAL DEVICES	74
5.1 Background for Si_3N_4 Upper Cladding	75
5.1.1 Studies for Nitride Growth & Problems	75
5.1.2 Si_3N_4 Upper Cladding Proposal	77
5.2 Base Experiment for Si_3N_4 Cladding	78
5.2.1 Si_3N_4 Refractive Index Measurement	78
5.2.2 Optimization to Fabricate Si_3N_4	80
5.3 Experiments for Si_3N_4 Cladding 1	82
~Investigation with MOVPE PI-MQW Structure (No-Absorption)	
5.4 Experiments for Si_3N_4 Cladding 2	85
~Investigation with MBE MQW Structure (MOVPE Template)	
5.4.1 Experiment with Absorption Measured Sample (#917)	85
5.4.2 First Experiments (#1241)	87
5.4.3 Second Experiments (#1273, #1330, #1331, #1332)	89
5.4.4 Third Experiments (#1319, #1334, #1120, #1335)	92
5.5 Objection for Si_3N_4 Cladding Experiments' Results	95
5.6 Summary of this Chapter	97

Chapter 6 SUGGESTION OF NOVEL SPOT SIZE CONVERTER WITH EASY FABRICATION

98

6.1	Spot Size Converter99
6.2	Nitrides Compatible Spot Size Converter101
6.3	Fabrication Attempt of New Spot Size Converter105
6.4	Summary of this Chapter107
Chapter 7	CONCLUSIONS 108
	APPENDIX 111
	Appendix A112
	Appendix B116
	Appendix C118
	ACKNOWLEDGEMENTS 120
	REFERENCES 121
	PUBLICATIONS 127

CHAPTER 1

INTRODUCTION

1.1 Background

近年の情報社会の広がりに伴い、ネットワークを通じて伝送される情報量は爆発的に増大している[1]。ファイバー光通信が発展してきたこともこれに起因するであろう。しかし、情報の転送に光を使用しているだけでは増大する情報をユーザが満足するスピードで転送することは難しくなっており、光通信技術において更なる革新が求められている。実際、情報転送技術としては、波長

多重方式 (Wavelength Division Multiplexing: WDM) や時間多重方式 (Optical Time Division Multiplexing: OTDM) などが適用され、大容量転送に大いに役立っている。一方、信号処理の点において、いったん電気に変換し、処理を行うO-E-O方式が利用されてきたが、特にルータなどにおいて光のまま処理を行う全光処理が切望されている。それに際し、光デバイスは必須の技術になると考えられ、多くの研究機関で盛んに研究・開発が行われており、実際に実現されたデバイスも多い。

光デバイスの中でも、光スイッチは信号処理に際して必ず必要となるもののひとつである。半導体型光スイッチとしてはマッハ・ツェンダー干渉器やEA変調器などが開発されている[2-7]。しかし、現状で実現されているこれらの素子では、バンド間遷移 (Interband transition: IBT) が影響を及ぼす為、スイッチ速度または回復時間等が電子の再結合寿命 (100ps~数ns) に制限されることから、数十Gbit/sがスイッチ速度の限界となってしまうている。現状の10Gbit/sの伝送速度ではこの素子で対応可能であるが、40Gbit/sから160Gbit/sへと速度を上げていく際にはさらに高速な光スイッチが必要となる。高速な動作を示す素子としては、光ファイバーの非線形性を用いた光スイッチも報告されているが、サイズ、コスト、消費電力、安定性、遅延、集積化など多くの点において半導体型光スイッチに劣るため、半導体型の超高速動作素子実現が望まれている[8-11]。

サブバンド間遷移 (Intersubband transition: ISBT) を用いた全光スイッチはこの課題を達成するものとして注目されている素子である。ISBTとは、半導体多重量子井戸内の伝導帯内 (または価電子帯内) に形成されるサブバンドの間の遷移のことであり、励起された電子が基底サブバンドに戻る緩和時間がバンド間遷移に比べ2~3桁短い (数十fs~数ps)。この為に、スイッチにこの現象を用いれば1Tbit/sを超えるスイッチングが可能となる[12-18]。

以下、本論に先立ち、研究の背景となるサブバンド間遷移の原理およびその応用素子の紹介、また我々の目指す通信波長帯動作のサブバンド間遷移全光スイッチを実現可能な材料やその特性について紹介する。

1.2 Interband & Intersubband Transition

100Åオーダーの厚みを持った多種の半導体による量子井戸においては、シュレーディンガー方程式を満たすエネルギーレベルに電子やホールが閉じ込められることとなる。この閉じ込めは、量子井戸内におけるエネルギーの量子化を引き起こし、量子井戸の伝導帯・価電子帯内にサブバンドが発生する。このうち伝導帯中のサブバンドにおいて電子の遷移が起きる現象をサブバンド間遷移 (Intersubband transition: ISBT) と呼ぶ。一般的によく知られた現象として扱われ

ている伝導帯と価電子帯の間での遷移現象はバンド間遷移（Interband transition: IBT）と呼ばれる。図1.1にこれらの現象を簡単に図示した。

サブバンド間遷移の特徴としてまず挙げられるのが波長制御性である。量子井戸内のサブバンドのエネルギーレベルはシュレーディンガー方程式を解くことにより求めることが可能であるが、このエネルギーレベルは量子井戸の厚みと構成化合物に依存したものであることが知られている。つまり、結晶の組成を変化させることなく量子井戸の厚みを変化させることだけでも吸収波長を調整することが可能であるということである。この特性は、バンド間遷移にはないものであり、紫外領域における光素子の実現に向けた大きな利点として考えられているものである。

超高速緩和、この特性もサブバンド間遷移の大きな特徴である。励起状態にある電子が緩和する際において縦光学フォノン（LOフォノン）による緩和が支配的であり、図1.1の inter- 及び intra- で示される如く緩和が起きると考えられている。サブバンド間遷移の緩和は、はじめに高次サブバンドから低次サブバンドの比較的能量の高い部分に緩和（inter-subband relaxation）した後、低次サブバンド内を緩和する（intra-subband relaxation）プロセスをとる。このため、スイッチなどの動作において電子が基底状態に至るまではポンプ光を再び吸収することもない。緩和時間に関する研究も行われ、図1.2に示す様に2つのプロセスにかかる時間の和となる緩和時間が計算されている。この図には特徴的な材料系の緩和時間が示されているが、サブバンド間遷移は一般的に0.1~数psオーダーの緩和時間を示す現象となる。LOフォノンが支配的な緩和とならないバンド間遷移の緩和時間に比べ、2~3桁高速である[15-18]。

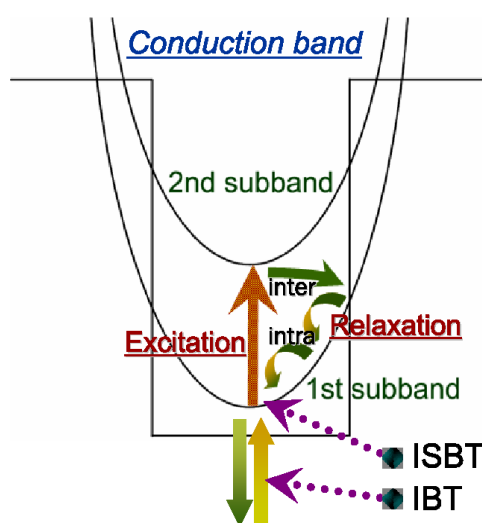


図1.1 Schematic diagram of the intersubband transitions
ISBT: intersubband transition, IBT: interband transition

また、量子井戸への LO フォノンの閉じ込めを示すことに導波モードモデルを適用することにより、二次サブバンドの基底にある電子のサブバンド間遷移散乱確率が以下の式から計算されている。

$$W_{21} = \frac{1}{2} W_0 \left(\frac{\hbar \omega_{LO}}{E_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{4 - (\hbar \omega_{LO} / E_1)} + \frac{1}{12 - (\hbar \omega_{LO} / E_1)} \right] \quad (1.1)$$

ここで、 W_0 は基本散乱確率 (basic scattering rate) であり、

$$W_0 = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \left(\frac{2m^* \omega_{LO}}{\hbar} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (1.2)$$

\hbar : プランク定数*1/2 π

ω_{LO} : LO フォノンの角周波数

E_1 : 基底サブバンドのエネルギー

m^* : 有効質量

$\varepsilon_\infty, \varepsilon_s$: 高周波数/低周波数における誘電率

で示される[18]。

これらの特徴は、超高速動作の光スイッチに応用できる現象として大きな期待を受けている。1Tbit/sのスイッチ動作も十分可能な現象であり、実証もされている (図1.2)。このほかの特徴として、サブバンド間遷移は光電界の向きが井戸に垂直な偏波の光に対して生ずるため、特に光導波路中においてはTMモードの伝搬光に選択的に吸収が起きることから、このモードでの動作素子となることが挙げられる。

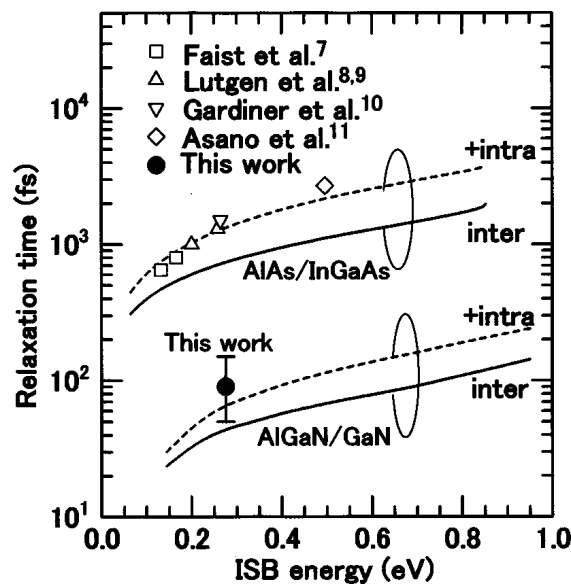


図 1.2 Inter- and Intra- subband relaxation time [19]

1.3 Optical Devices Based on Intersubband Transition

1.3.1 Quantum Well Infrared Photodetector (QWIP)

量子井戸型赤外線センサ（Quantum well infrared photodetector: QWIP）とは、サブバンド間遷移を用いて赤外線を吸収・検出し、赤外線カメラなどに用いられている素子である[20]。前述のとおり、バンドギャップの異なる二つの半導体層を交互に積層して、伝導帯や価電子帯にできる量子井戸内の離散化した量子準位間で赤外線を吸収する。この際にコンタクト層で挟まれた多重量子井戸の構造であるQWIPの両端に電圧をかけると図1.3のように電子が光電流として取り出され、検出される。基本的にQWIPではバンド間遷移の吸収波長はサブバンド間の吸収波長に比べ短波であるため、サブバンド間遷移の波長を検出したい範囲に制御すれば材料に吸収されることなく検出できることとなる。

QWIPは赤外検出器として用いるため、他のデバイス等で実績のあるGaAsのシステムが使用可能である。この為に、成長や加工において利点があり、高精度なバンド構造制御や周波数応答、多波長の集積化など、良好な性能が得やすい。図1.3にQWIPの動作原理と室温吸収の様子及びカメラの原理を示す[21]。

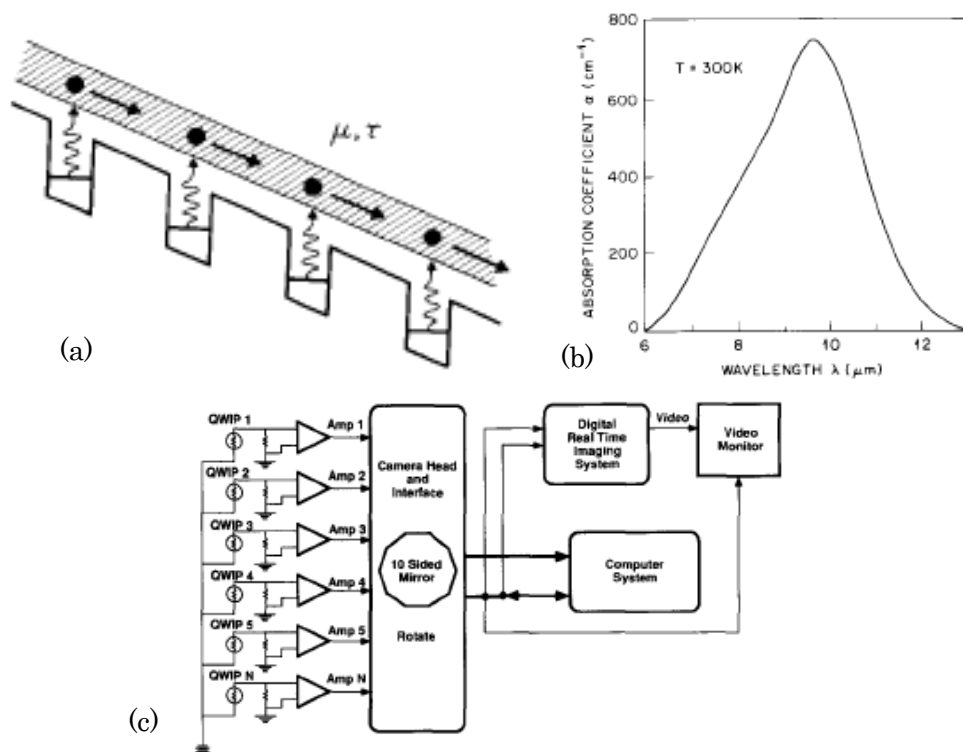


図1.3 (a) Schematic band diagram of QWIP

(b) Plot of room temperature absorption coefficient spectrum

(c) Schematic block diagram of QWIP scanning camera system [21]

1.3.2 Quantum Cascade Laser

量子カスケードレーザ（Quantum cascade laser: QC laser）はサブバンド間遷移現象を利用した新規半導体素子である。一般的にサブバンド間遷移による光子の発生は非常に難しいものとされているが、量子カスケードレーザではバンド構造の精密な制御によりこれを克服している。

量子カスケードレーザでは構造として二種の部位に分けられる。'active region'と'injection region'である。前者は多くのサブバンドまたはミニバンドの構造を持つように設計されており、例えば図1.4中の2→1の緩和時間が3→2の緩和時間に比べ格段に高速な状況を作り出し、反転分布を生み出す構造である。'Injection region'では緩和した電子を次のステージへと送り出す構造であり、このような構造によってカスケード状に発光が起きることとなるものである。

多くの研究により、室温におけるレーザ発振が実現されている。また、この素子はサブバンド間遷移を利用したものであることから、波長の制御が量子井戸構造の調整により可能である利点があり、長波におけるレーザの有力な方式となっている[22, 23]。

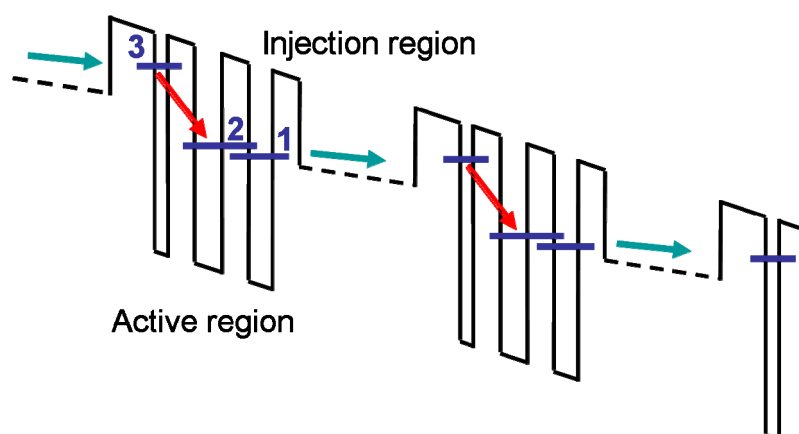


図1.4 Schematic diagram of a quantum cascade laser

1.3.3 Ultrafast All-Optical Switch

サブバンド間遷移を利用した超高速全光スイッチもサブバンド間遷移を利用したデバイスとして大いに期待されている素子である。私の研究対象である。この素子は“超高速”とあるように、1.2で述べた超高速緩和の特性から、現在使用されている全光スイッチに比べて3桁程度高速なスイッチが実現可能である。速度としてはテラビット毎秒オーダーの動作が容易な素子が実現可能であり、次世代の素子として有力視されている。また、サブバンド間遷移の波長制御性も大きな利点の一つである。通信波長1.55 μm 帯での動作も実現可能であり、現在のコミュニケーションネットワークに適用が期待されている。

サブバンド間遷移を利用した全光スイッチの原理には次のような3種の方法が提案されている。

1) サブバンド間遷移制御でのバンド間遷移確率変化によるスイッチング

この方式は、信号光の変調はバンド間遷移によって行うが、制御光でのサブバンド間遷移の制御によってバンド間遷移の発生確率を変化させ、スイッチングを行う方式である。図1.5に原理図を示した。この図においてVB1は第一価電子帯サブバンド (first valance subband)、CB1及びCB2は第一、第二伝導帯サブバンド (first/second conduction subband) を示す。通常では、バンド間遷移 (VB1→CB1) はある程度で飽和し、信号光は減衰せず透過できる。これに対し、CB1→CB2のエネルギー差に対応する波長の制御光を入射してやると、サブバンド間遷移によるCB1→CB2の励起が生じ、図1.5(b)のように伝導帯内の電子の分布が変化する。これに従ってバンド間遷移の飽和が弱くなり、信号光の吸収が生ずる結果となる。結果、サブバンド間遷移の波長に対応する制御光により、バンド間遷移に対応する波長を持つ信号光の透過または減衰を制御することが可能となる。

この方法ではこのように光の変調が行われ、最短1ピコ秒の回復時間でのスイッチングが可能である[24]。ただし、この方法では制御光と信号光の波長が異なり、一般的にサブバンド間遷移に比べバンド間遷移のエネルギーに対応する波長がかなり短波であることから、一般の通信に適用することは困難と考えられ現在はこの方法の研究はあまり行われていないようである。

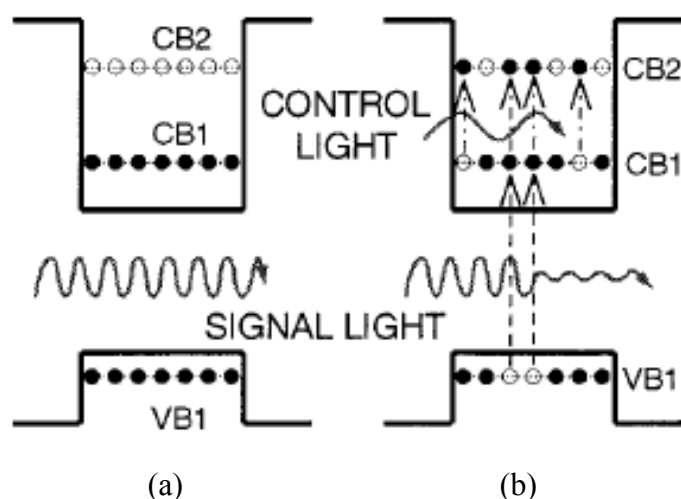


図1.5 Modulation principle of Interband transition by intersubband transition:
(a) ON state, (b) OFF state

2) サブバンド間遷移制御でのサブバンド間遷移確率変化によるスイッチング

この方式は先程の方式がサブバンド間遷移とバンド間遷移の両方の現象を利用していたことに対して、サブバンド間遷移のみのスイッチング原理である。図1.6にスイッチの原理を説明する図を示した。この方式ではサブバンド間遷移のエネルギーに相当する波長を持つ信号光のみが素子に入射した場合、サブバンド間遷移によりエネルギーが減衰し、透過しない。一方この素子に信号光に近い波長を持った制御光を相当量入射してやるとこの制御光のエネルギーによって基底サブバンドに存在する電子の多くが励起され、信号光の減衰量が減る。このように、制御光入射のあり／なしによって信号光の透過／減衰が制御され、スイッチ動作が実現される。

この方式は、信号光の波長とわずかに異なる波長を持つ制御光により動作可能であり、動作波長帯を通信波長付近に設定すればそのまま現在の光ネットワークに適用可能である。また、変調速度がほぼ電子の緩和時間に左右されるプロセスであり、サブバンド間緩和時間が高速であるために、サブピコ秒オーダーの緩和時間を持つスイッチが実現可能である。このため、テラビット毎秒の速度を持つ素子が作製可能である。これは他の素子にはない魅力的な特徴であり、現在多くの研究機関が研究を進めている。

また、原理説明に際しても述べたとおり、サブバンド間遷移現象は量子井戸に垂直な電界を持つ光を選択的に吸収することから、導波路構造などにおいては信号光、制御光共にTMモードのみにおける動作を示す素子となる（一方、1)の方式では制御光のみTMモードの光を要求する）。このため、スイッチング動作確認の際には、TEモードとの比較を取ることで、変化を確認できる。

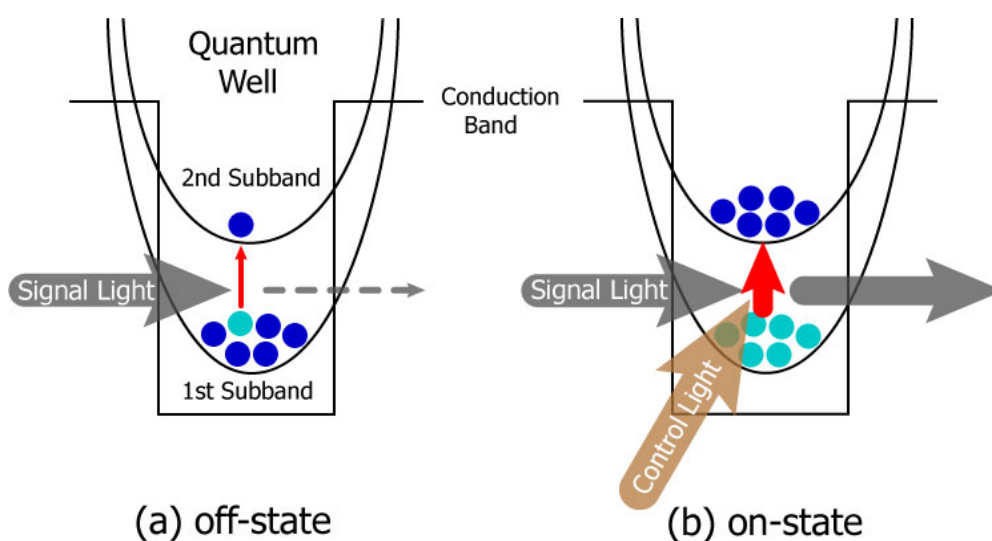


図1.6 Modulation principle of Intersubband transition by intersubband transition:
(a) OFF state, (b) ON state

3) サブバンド間遷移制御 (TM mode) でのTE mode光の相互位相変調

このスイッチ原理は 2007 年度に産業技術総合研究所 (AIST) より初めて報告されたものである[25, 26]。InGaAs/AlAs/AlAsSb の結合量子井戸構造において、量子井戸に TM モードの光を入射することで、TE モードの光が位相変調されるという現象である。共に波長が $1.55\mu\text{m}$ 付近で動作するように設計され動作が証明された。いまだ原理は確実とは言えないが、研究者によると TM モード光による励起で TE モードに対する屈折率が変化することが要因であり、これは電子のサブバンド内再分布に関連したプラズマ分散効果によると考察されている。図 1.7/1.8 に素子構造と位相変調の様子及び動作実証システムを示した。

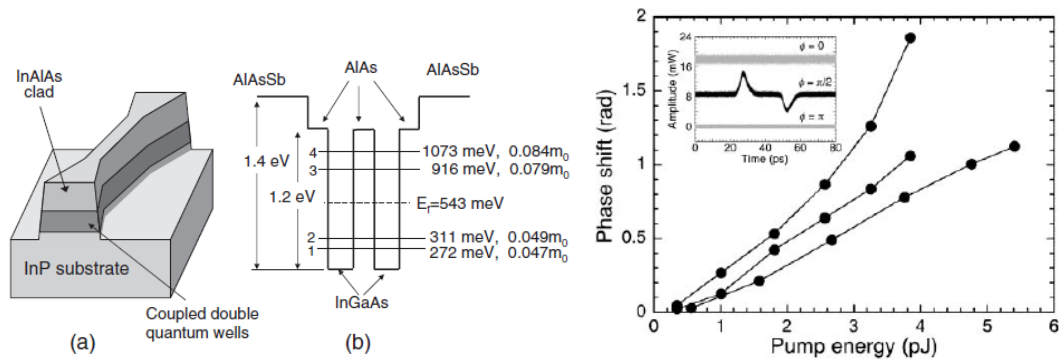


図 1.7 [left] (a) Typical device structure: length was $240\text{--}360\mu\text{m}$, and the mesa width was $1\text{--}2\mu\text{m}$. Waveguide was tilted 7° . (b) Assumed energy diagram of coupled double quantum-well and calculated subband energies, effective masses, and quasi-Fermi level for $1.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$. [right] Phase shift of TE probe light as a function of TM-pump pulse energy to the optical fiber for three samples. [25]

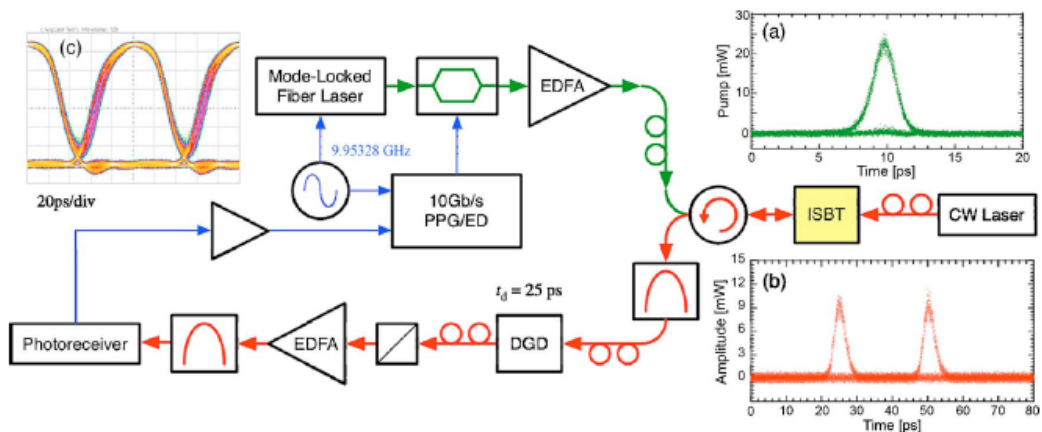


図 1.8 Schematic diagrams of the experimental setup. Insets (a), (b), and (c) represent eye diagrams for the pump signal and probe signal at the interferometer output and the output signal from the limiting amplifier, respectively. [26]

1.4 Materials for 1.55- μm Intersubband Transition

1.3.3の2) で示した方式によるサブバンド間遷移超高速光スイッチの通信波長帯動作実現に向け、多くの研究が行われてきた。通信波長帯の1.55 μm を動作大域とするためには、サブバンド間遷移のエネルギーがこれに対応する大きさを持った材料系が必須となってくる。現在までにこれに合致する材料系としていくつかの素材が提案されてきた。InGaAs/AlAs、InGaAs/AlAsSb、ZnSe/BeTe、そしてGaN/Al(Ga)Nなどの系統の量子井戸である。この節では、これらの材料系の特徴を紹介する。

1.4.1 InGaAs/AlAs MQW

はじめにInGaAs/AlAs系について紹介する。この系統はGaAs/AlAsにInを多く注入することにより、伝導帯バンドオフセットを広くしたものである。分子線エピタキシャル成長法 (MBE) での成長により、最短波長1.59 μm の吸収の報告がある。しかし、この吸収は基底サブバンドと第二サブバンドの間の遷移ではなく、基底サブバンドと第四サブバンドの間の遷移を利用したものである。また、成長に際し、GaAsとの格子不整合の問題から、Linearly graded bufferと呼ばれる特殊な層を注入する成長が必要であり、この点でも問題のある構成である[27]。

1.4.2 InGaAs/AlAsSb MQW

InGaAs/AlAs系において大きな問題であった格子不整合の問題を解決するためにSbを利用したのがこの構造である。In_{0.53}Ga_{0.47}As/AlAs_{0.56}Sb_{0.44}の組成により、InP基板と格子整合する結晶の成長が可能となった。また、この構造は伝導帯バンドオフセットが1.74eVあり、InGaAs/AlAs系よりも大きい利点もある。MBEでの成長により、最短1.35 μm に至る吸収も達成しており、導波路構造の作製によって1.55 μm における回復時定数730fs、10pJの入力で10dBの変調を起こすスイッチングも報告されている[28-31]。ただし、この構造でも1.55 μm での吸収は基底サブバンドと高次サブバンドの間の遷移となる点は解消されていない[29]。

また、この材料系の研究を続けていたグループが発表したのが1.3.3の3) に示した現象である[25,26]。この現象は現在のところ、他の材料系では確認されておらず、特にこのグループが確認した限りにおいてはその後紹介する構造のCdS/ZnSe/BeTe系では同様の実験を試みても位相変調が生じないことが報告されている。

1.4.3 CdS/ZnSe/BeTe MQW

この系統はII-VI族の材料系であり、これまでとは全く異なる構造である。GaAs基板上に格子整合する結晶で、伝導帯バンドオフセットも2.3eVと大きい。この構造で、MBEによって最短1.57 μm での吸収・動作が確認された。これはISBTの吸収が波長分布としてある程度の広がりを持つ性質から、十分通信波長1.55 μm をカバーするものである。また、大きな特徴として、この系統は基底サブバンドとその直上の第二サブバンドとの間の遷移であり、吸収の効率が大きいことが上げられる。導波路作製も行われ、これにより、最大で回復時定数250fs、7pJの入力で10dBの変調を示すスイッチング実証が行われている[32-34]。

1.4.4 GaN/Al(Ga)N MQW

青色LEDなどで一般的にもよく知られた材料である窒化物系も通信波長帯サブバンド間遷移全光スイッチに应用されうる素材として提案された[33]。多くのグループが研究を行っている材料系である[19, 35-53]。私の研究で使用した結晶もこの系統である。他の系統と同様、2eVという大きな伝導帯バンドオフセットを持っているうえに、II-VI族系統と同じく基底サブバンドと第二サブバンドの間の遷移で通信波長吸収が十分実現可能である。バンド間遷移の波長がかなり短波であること(<365nm)も大きな利点であり、全光スイッチとして利用する際にバンド間遷移の干渉をほぼ受けなくてすむ。

問題としては、基板として用いられるサファイアとの格子不整合が上げられるが、LEDなどの研究に際し成長方法が画期的に進歩し、この問題はかなり解消されている。MBEのみならず有機金属気相成長法(MOVPE)での成長によっても素子の成長が可能であると考えられ、これも大きな利点である。最短吸収波長としては、MBEでの成長によって1.08 μm の吸収が達成されており、1.55 μm 付近でそれぞれ最大で回復時定数110fs、90pJの入力により10dBの変調が実証されている[36-38]。MOVPEでは2006年に初めて1.55 μm 付近での吸収が低温において観測されたが、いまだスイッチ実証はなされていない[39, 40]。

これらの材料系の比較として、スイッチ速度(回復時定数)に大きく左右するLOフォノン散乱確率にかかわる各定数をまとめたものが表1.1である。基本散乱確率 W_0 は式(1.1)及び(1.2)によって算出されている。この値が大きいほどサブバンド間緩和の速度が速くなる。特に窒化物系はこの中でも大きな値を有しており、材料として超高速スイッチの可能性を持っている。各材料の紹介の際に示したスイッチング実証の際の回復時定数に置いても窒化物が最速を誇っており、その特性が伺える。既出の図1.2がシミュレーションにより窒化物

表1.1 Parameters related to LO-phonon scattering rate of each material

	InGaAs	GaN	ZnSe	CdS
E_g (eV)	0.75	3.4	2.8	2.5
m^* (m_0)	0.042	0.2	0.16	0.19
ϵ_s	14.1	9.5	9.1	10.3
ϵ_∞	11.6	5.4	5.75	5.2
$\hbar\omega_{LO}$ (meV)	35	88	31	38
W_0 ($\text{p}^{-1}\text{s}^{-1}$)	6.7	121	51	90

とInGaAs系のサブバンド間緩和時間を検証した報告である[19]。この報告では、基本散乱確率 W_0 で約18倍差のあるInGaAs系と窒化物系の比較をしており、速度の差を確認できる。また、これらの材料の中でも窒化物のみが人体に無害な物質であり、他のものに比べ安定なものであることも大きな利点となる。

一方、スイッチ動作に必要となるエネルギーの観点から見た場合、窒化物は最良とは言えない現実がある。図1.9に示すものは各材料のスイッチを縦軸にスイッチングエネルギー、横軸に回復時定数としてプロットしたものであるが、窒化物はInGaAs系やII-VI系のISBT全光スイッチに対し、約1桁スイッチングエネルギーが大きい。何点か原因が考えられているが、成長基板に対する窒化物の格子不整合が大きく、良質な結晶が得にくい問題や導波路加工が非常に難しいことなどが大きな原因と考えられている。そのため、これらの点を向上すべく研究が行われてきており、そのうちのひとつの改善点が図1.9中に現れているMOVPEテンプレートを使用したMBEによる構造である。これにより、デバイスの結晶性が向上していることも確認されている[48]。

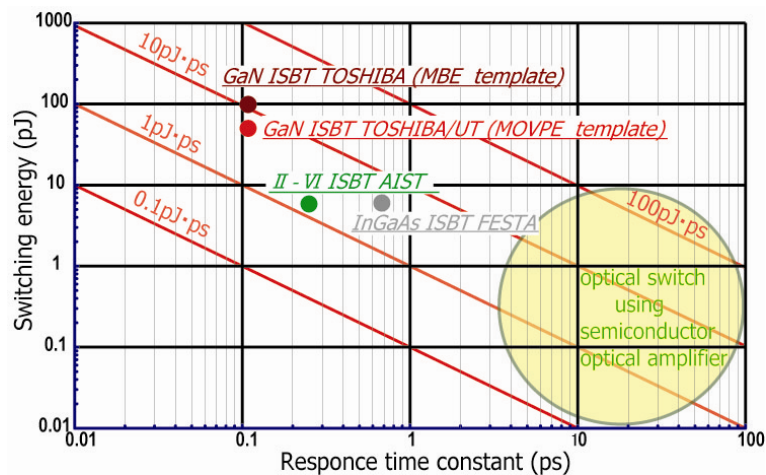


図1.9 Comparison of Switching energy & Response time constant[30, 34, 51]

1.5 Aimed-Goal of My Work

以上の背景を踏まえ、本研究は次のことを一貫した最終目標として行われた。それは、“窒化物サブバンド間遷移全光スイッチにおけるスイッチエネルギーの低減”であった。その中で、私は、デバイス作製の条件改善による導波損低減などバックグラウンドロスの解消、及び新規材料の導入によるデバイス作製の簡略化、さらには外部接続ロスの低減に向けたスポットサイズコンバータの検討という点について研究を行った。この研究の必要性については、さらに第2章で言及する窒化物ISBTスイッチの問題においてより明確になるはずである。

1.6 Outline of this Dissertation

本論文は以下のように構成されている。

まずイントロダクションの第一章に続き、第二章で窒化物ISBT全光スイッチの現状と課題を結晶性長、加工、デバイス構造等についてまとめ、問題を提起する。第三章以降では実際の研究を報告する内容を述べる。第三章ではドライエッチングによる加工の改善、第四章で加工形状を画期的に向上させるウェット加工の導入、第五章で窒化シリコンのデバイスへの適用の検討、第六章で外部接続に向けたスポットサイズコンバータの検討についてそれぞれ述べる。第七章をまとめとし、本論文を構成する。

CHAPTER 2

REPORTS AND PROBLEMS OF NITRIDE ISBT ALL OPTICAL SWITCH

この章では窒化物サブバンド間遷移超高速スイッチの研究の現状と課題について取り上げる。はじめに2.1節・2.2節で窒化物成長とサブバンド間遷移の吸収短波化について述べる。続いて2.3節でデバイス化に際する導波路構造の必要性について言及し、2.4節で窒化物ISBT素子の進展と問題について述べる。2.5節でこの節のまとめとして、窒化物ISBT素子の改善すべき点をまとめる。

2.1 Nitrides: GaN and AlN

当研究において利用する窒化物結晶のGaN及びAlNの特長についてははじめに紹介する。図2.1(左図)に現在半導体関係で使用されている結晶の格子定数とバンドギャップをプロットしたものを示す。窒化物結晶として挙げられるものはこの中でも窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム (InN) である。この中で、BNのみは間接遷移の結晶であり、成長も非常に困難なため、光デバイスにはあまり利用されていない。また、InNは成長がやはり難しいがバンドギャップエネルギーが検討されてきた結果、比較的小さな値を持つことが示され、AlN・GaN結晶との融合により、紫外波長領域から通信波長領域に至るまでの超広帯域で動作する素子への応用が期待されている。ただし、成長条件などいまだ確立された技術が少なく、赤色波長領域より長波のバンドギャップを持つ混晶 (InNの組成が多い結晶) はいまだ研究されつつある状態である。また、Inを含んだ混晶はInの偏析が起きやすいため、動作波長にばらつきが生じ、光デバイスの研究には向かない。このため、窒化物ISBT光スイッチの研究では一般的にAlN及びGaNの結晶が使用されている。

成長に際しては成長基板に対する成長結晶の格子定数が同じでないとクラックや転位が発生する原因となってしまう。ところが、窒化物の成長に対しては、現在のところ格子整合する良好な基板が安価に提供されていない状況である。このため、一般的にサファイア基板が使用されており、格子定数の差が10%を超えるレベルで存在する。近年はSiCやGaN基板と言ったより格子定数差の低い結晶が研究・実用化されているが、高価であることと、光デバイスとして利用する際には成長部分に比べ屈折率が高い問題がある (基板の屈折率が高いと、導波路構造に特殊な形状が必要となってくる)。

また、AlN・GaNは図2.1 (右図) に示す六方最密構造がもつとも安定な結晶構造であり、サファイア基板上にC面を成長面として成長される。基板のサファイアも同じく六方最密構造であるが、成長に際して90度回転した角度で成長されることも窒化物結晶の大きな特徴であり、これらの結果として、劈開が難しいなどの問題も生ずる。このように窒化物は後々述べることとなる加工の難しさも含め、望む形状・構造を得る際に乗り越えなければならない壁が多くある原料である。

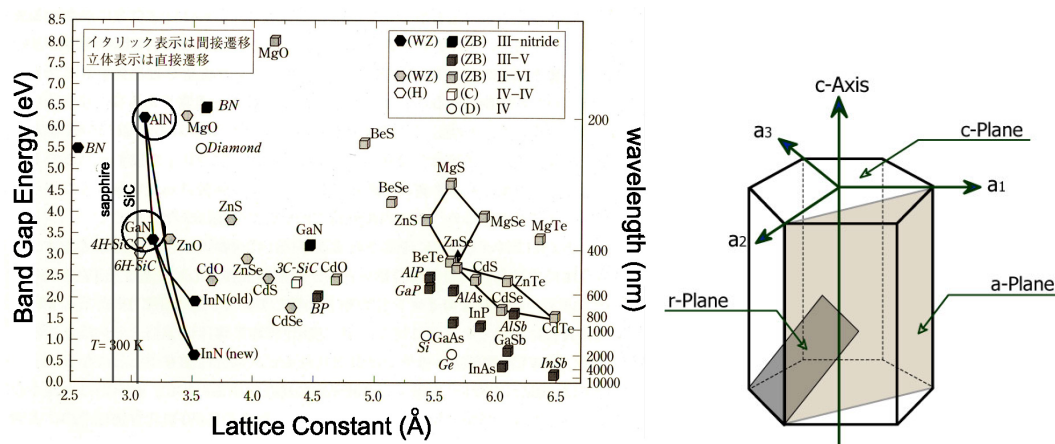


図2.1 (左) Crystal lattice constant to band gap energy [54]
(右) Wurtzite structure

2.2 Growth of the Nitrides

現在、窒化物の成長は分子線エピタキシー (MBE) または有機金属気相成長 (MOVPE) によって行われることが多い。近年では、HVPEと呼ばれるハイドライド気相成長法なども研究されているが、デバイスに向けた成長においては前者2つが大勢を占めている。各成長方法には、それぞれの成長方式に対応した長所、短所があり、短所を解決することがひとつの大きな研究テーマともなる。はじめに各成長方法を示した後、窒化物の成長の研究の紹介をする[55]。

2.2.1 Molecular Beam Epitaxy (MBE) & Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)

MBEとMOVPEの成長方法を以下に説明する。

・ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

分子線エピタキシャル成長法は初めて実験されてより約40年の歴史のある成長方法である。 1×10^{-8} 以下の超高真空チャンバー内でV族元素雰囲気（おおむね 1×10^{-2} 以下）下、III族元素の原子線または分子線を加熱した基板結晶に照射することで結晶表面での解離吸着反応を起こし、単結晶薄膜をエピタキシャル成長する方法である。MBEの特徴としては、

- ① 成長速度をきわめて遅くできるため、単原子層レベルでの急峻性を持った多層膜の成長が可能である。
- ② 液層成長 (LPE) やMOVPE、HVPEなどに比べ、比較的成長温度が低く、異種層間の相互拡散などの懸念が小さい。

- ③ 成長中に表面状態を確認する技術が確立されており（RHEEDやLEED）、表面の結晶構造や成長レート等の成長条件を*in situ*で観測することができる。

といった精密な結晶構造を作製するに際し魅力的な長所を持っている一方、

- ④ 均一な結晶を得ることのできる範囲に限度があり、LPE、MOVPE、HVPEに比べても劣る。特に格子定数の大きく異なる異種接合を持つ系統ではこの傾向は顕著であり、窒化物ISBTでは良質な結晶が得られるのが2インチの基板に対して小さくなってしまう。このため、大量生産にも向かない。

- ⑤ 結晶性の面では、LPE、MOVPE、HVPEに劣る。

という欠点がある。当研究においてはMBEを利用しているが、この成長は共同研究を行った東芝のご協力によるものであるため、特徴の紹介にとどめ、この成長法の詳細は割愛する。

・ Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)

一方、有機金属気相成長法（MOVPE）はMBEと同じく約40年前に開発された成長方法であり、ダブルヘテロ構造レーザの室温発振達成と共に盛んに研究される成長方法となったものである。その名前にあるとおり、原料として反応性の高い有機金属材料を主に使用し、 H_2 や N_2 などの安定なキャリアガスによって反応炉へ供給して反応を起こすことにより、かなりの精度の膜圧制御性及び高品質な結晶性の薄膜を作製可能な成長方法である。

成長に際しては、一般的にバブラと呼ばれる密閉容器にあり、一定の温度に保たれた原料に超高純度キャリアガスを通し、ガスで供給できる原料と共に、三族と五族を分けて反応炉（リアクター）へ運ぶ。リアクターにおいては原料ガスの最適な結晶化のために、三族・五族各原料の射出口が調整されていると共に、成長基板が均一化の為に回転を行えるようになっており、さらに、温度条件の調整用に誘導加熱（RF加熱）または熱伝対による加熱がなされている。これにより、希望の温度条件、原料の割合により基板上への成長が可能となっている。また、MBEについても言える点ではあるが、原料に反応性の高い危険なものを多く利用する成長装置であるために、原料供給設備、反応炉以外に排気設備や作業用の設備が大掛かりになるのがMOVPEの特徴である。

結晶性長に関するMOVPEの特徴としては以下の点が挙げられる。

- ① MBEほどではないが成長速度の制御性が高く、精密な膜圧制御を可能とする多重量子井戸などの作製が可能である。
- ② 気相反応を元とした成長であるため、ある程度の膜圧均一性を持ち、

結晶性のよい膜を得やすい。

- ③ 表面反射率の測定により、成長中において膜圧がかなりの精度で推測が可能であり、結晶性もある程度確認可能である。

これらは長所である。一方短所としては、

- ④ 成長温度が MBE に較べ高くなってしまい、MQW の界面での相互拡散が生じてしまう恐れがある。

という点が挙げられる。

以上のように MBE と MOVPE の特徴を示したが、端的に述べると、

正確な多重量子井戸構造の作製 → MBE

良好な結晶及び生産性 → MOVPE

という特徴が一般的にある。

2.2.2 Growth of Bulk Nitrides by MOVPE

窒化物（特に GaN・AlN）の成長は 2.1 で述べたとおり、成長基板であるサファイアとの格子定数差や窒素原料のアンモニアの分解温度が高温であることなど、非常に困難な課題が多かったため、安定して成長できるようになったのはごく最近のことである。これに際し、画期的な進捗を遂げた最大の要因は“低温堆積層（Nucleation layer）”の導入であった[56, 57]。Nucleation layer の導入による GaN 成長の様子を図で示したものが図 2.2、成長時の温度及び反射率を示した図が図 2.3 である。この成長においては次のように GaN 結晶膜をサファイア基板に形成していることが研究により証明されている。

- ① サファイア基板を高温アニーリングし、アンモニア雰囲気下で表面窒化を行う。
- ② 基板温度を本成長の温度である 1150℃ではなく、比較的低温の 550℃まで落とし、少し成長をさせる（Nucleation layer）。この際に表面の反射率を観察していると（図 2.2 最下段）反射率が成長に従い増加する。
- ③ アンモニア雰囲気下で高温にし、アニールを行う。この際、Nucleation layer は縞状に変形し、反射率は一時低下する。
- ④ 高温での成長を開始する。この後、GaN は島を核として成長し、しばらくすると良質な膜となっていく。結果、反射率が上昇し、厚みに従って振動を起こす。

このような成長により、大きな格子不整合から生じてしまう転位や欠陥などを大幅に改善することが可能となった。MOVPE でこのような成長が可能であることが、特に窒化物の成長において MBE に比べ格段に良好な窒化物を成長

可能であることに寄与する結果となっており、良質な素子を得る際には MOVPE が不可欠となって来ているのが現状である。

一方、AIN においても同様に低温体積層を利用した成長により良質な結晶を得られるようになってきた。ただし、AIN が GaN に比べ横方向の成長速度が小さいため、この層の効果が疑われることもある。しかし、やはり MBE による成長での AIN に比べ格段に良好な結晶が得られることは同じである。

現状でも窒化物のバルク成長は研究が行われており、GaN では横方向成長による転位低減の研究がなされ、AIN でもわざと表面を荒くした面に成長したり、特殊成長法で横方向成長を促進したり、MQW の挿入など低転位の良質な結晶を得る努力がなされている。

ちなみに MBE でも inter mixing layer などの MQW 挿入などはもとより行われてきており、転位低減は努力されているがバルクの面ではやはり MOVPE によるものに劣り、量子井戸の面の長所が活かされている現状である。

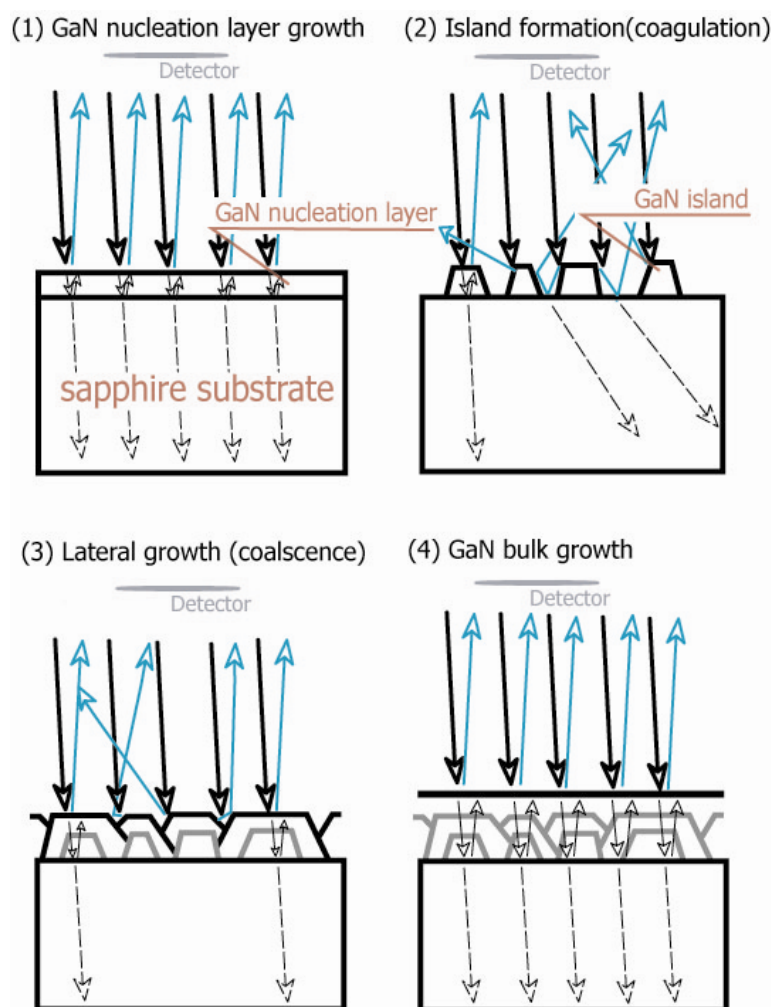


図 2.2 Image of the growth of GaN with nucleation layer by MOVPE

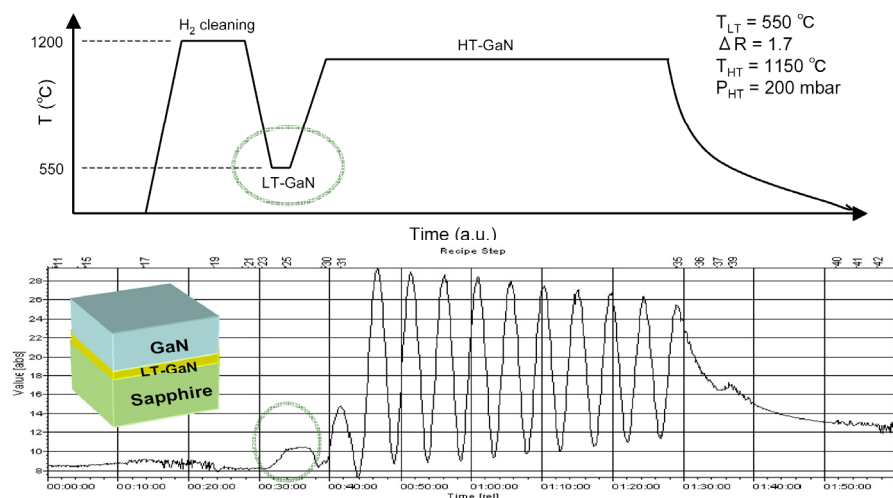


図2.3 The sequence of the MOVPE GaN-growth. Upper graph showed the temperature sequence and Lower graph showed Reflectivity observed by *in-situ* measurement. “LT-GaN” represented nucleation layer[38].

2.2.3 Growth of AlN/GaN Multiple Quantum Wells

この章の始めに紹介したように、窒化アルミニウムや窒化ガリウムなど窒化物は基板となるサファイアに対して大きな格子不整合を持っている。さらにAlNとGaN自体でも格子不整合が比較的大きく存在し（a軸格子定数AlN: 3.112, GaN: 3.189 --- 約2.5%の格子不整合[58]）、量子井戸作製に際しこれが問題となってくる。この問題は量子井戸においてひずみを生み、クラックなどを生ずる原因となる一方、これがうまく制御できれば（結晶性を悪化させずにひずみの影響を大きくする）エネルギーバンド構造で大きな内部電界効果を発現でき、結果として量子井戸オフセットを広げてサブバンドのエネルギー差を大きくすることが可能となる。このため、量子井戸界面の成長制御は短波動作デバイス実現に向けて必要不可欠となる。

通信波長帯域での動作が重要となってくるサブバンド間遷移全光スイッチは急峻な界面を必要とする素子であり、現在では界面制御性に秀でているMBEまたはMOVPEによる成長で作製されている。しかしこの素子は量子井戸の正確な界面制御による第一・第二サブバンド間のサブバンドエネルギーの広がりが必要とされるため、界面制御性に勝るMBEのみが通信波長での動作を実現している。図2.4に示したものが窒化物サブバンド間吸収の短波化を報告した事例をまとめたものである。MBEによる吸収短波化の研究は、十分に通信波長を満たす吸収が報告されており、現在ではほぼ行われていないようである。このため、図には表れないが、東芝との共同研究によりMBEでMQWを作製して頂いた際に報告より短波となる波長で吸収が観測されることもある。

一方、MOVPEによる成長での通信波長の吸収は実現がいまだに困難なレベルにあり、2006年に初めて吸収が確認された程度である（ただし、低温での特殊な測定による）[39, 40]。このように成長による差が生じてしまっていることの原因としては、MBEに対してMOVPEが高温での成長を必要とすることが主原因として考えられており、高温成長時にMQWの界面で “inter-diffusion” と呼ばれる現象が生じ、界面がだれることが報告されている（透過型電界顕微鏡写真で確認されている[46]）。

そのため、現在MOVPEによるISBT用窒化物MQW成長の研究は低温成長を主眼においたものとなっており、2006年に通信波長帯吸収を実現した論文でも低温での成長によってこれを達成している[39, 40]。MOVPEによる低温成長の研究は我々のグループでも研究が行われている[59]。原料をパルス状に供給することで低温での高品質な成長を試みる方法であり、パルス・インジェクション方式と呼んでいる。私の研究ではないので詳しくは割愛するが、この方式でMBEと同程度の温度でのバルク成長が可能となっており、ドーピングの研究が現在進行中で、通信波長での吸収の確認が期待されている。この方式が達成されればMOVPEによる素子成長が可能となり、生産性の向上や大面積の成長が可能になることが期待されている。ただし、この成長方式には難点も存在し、成長時間が高温成長に比べ約10倍と長時間となってしまうこと及び原料の大量に使用してしまうことが問題である。この点は私の研究として、新規提案となるSiN_xクラッドの導入（第五章）の原点ともなった。

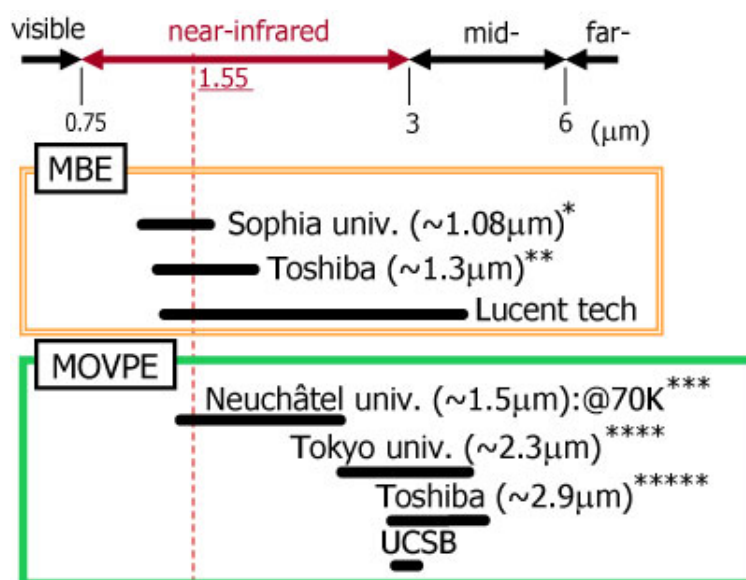


図2.4 Reports on ISBT absorption by AlN/GaN MQW. *: [36], **: [45], ***: [39][40]****: [46], *****: [42]

2.3 Waveguide Structure for Device Operation

サブバンド間遷移超高速全光スイッチは原理として量子井戸に光が通れば発現するものである。しかし、スイッチを実用化するには、効率のよいスイッチング動作を示す構造が求められてくる。この節では、研究の初期に利用されていた一回透過、及び多重反射型の吸収測定の方法と、よりデバイスとして光ネットワークに組み込みやすい導波路型デバイスの導入について述べる[38]。

2.3.1 Single-Pass & Multi-Reflection Measurement Method

一回透過測定法（Single-Pass measurement method）と多重反射測定法（Multi-Reflection Measurement method）はISBT全光スイッチの研究が行われてきた中で多く用いられてきた吸収測定方法である。図2.5に概要図を示した。一回透過型の測定方法は図に示すとおり、ブリュースター角で素子に光を入射して当加工を測定する方法である。一方、多重反射型の測定方法は光を素子内で何度も反射させ、アクティブ層であるMQWに何度も当てることにより測定を行う方式であり、一回透過測定に比べ効率が高い方式となる。また、これらの測定は困難な窒化物の加工を必要とせず、研磨によりサンプルを薄くすることで測定可能である利点がある。また、測定方式として、サブバンド間遷移が偏波依存の吸収を示すためにp波とs波の差をとると吸収が観測される。

しかし、これらの方法は動作部分がどうしても限定されてしまうために効率が悪く、一例を挙げるとMQWが100層オーダーでないと観測されていない。また、デバイスとして光集積回路などで動作を目指す場合、制御光と信号光を同じアクティブ層に注入する必要がある上に他の導波路との接続が必要となり、この方式では実用化は難しい。これらの要求から、次に述べる導波路構造が吸収測定・動作確認を含め研究で主に用いられている。

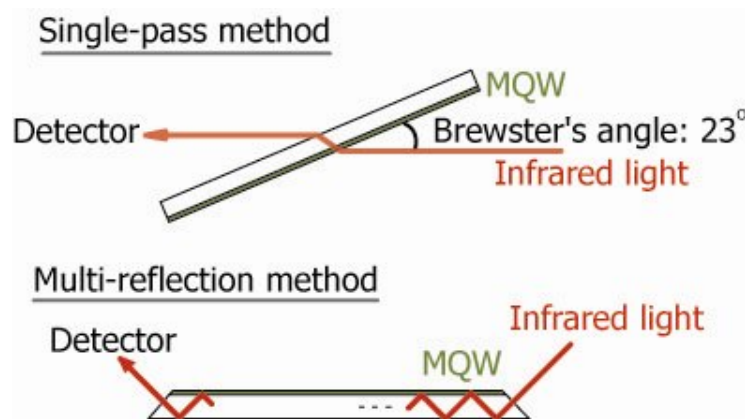


図2.5 Schematic diagrams of conventional measurement method.

2.3.2 Measurement Using Nitride-Waveguide Structures

一回透過測定及び多重反射測定の問題点を解決すべく取り上げられた方法が導波路測定方法である。測定方式は図2.6(a)に示すようにアクティブレイヤーである量子井戸層を窒化物バルク層で挟み込んだ構造を成長したのち、エッチングなどで導波路形状を切り出し、適当な長さのデバイス部を作製して、そこに光を通す方式となる。この際、MQWを導波のコア、窒化物バルク層をクラッドとして導波路を形成することとなる。導波路の形状は図2.6(b)に示すハイメサ・リッジ型導波路形状がある。実際の測定では、ISBTの吸収選択性から、TMモード導波光に対してのみ吸収が生じ、TEモード導波光との差をとることにより吸収を測定できる。

この方式の利点としては、前記の2方式と違い、屈折率による光の閉じ込めで光をアクティブレイヤーに集めるため、効率的な集光が可能であり、動作も効率よく実行することが可能となる。以前の方式では吸収の測定に際し、100層オーダーのMQWが必要であるのに対して、導波路による測定法では2層のみのMQWでも吸収の確認も可能である[38]。この長所は、多層の量子井戸作製によるひずみの影響を抑えることが可能であり、量子井戸層でのクラックの発生を抑制することを可能とし、またMQW内の各量子井戸の膜圧や内部電界の正確な制御をしやすくなり（多層だとどうしてもクラッド層によるひずみの影響などから量子井戸のポテンシャルが層ごと変化してしまう）、吸収ピークの半値幅を狭くすることを可能とする。また、導波路形状のデバイスとすることで他のデバイスと集積可能となり、光集積回路への応用が可能となる。

しかし、光方式で必要となるMQW上のバルク層の成長や加工には問題もある。バルク層は導波路破損を減らすため高品質が要求されるが、高品質成長の可能なMOVPEでは高温成長となり、逆にMQWの界面を壊してしまう難点がある[46]。また、窒化物の加工は容易ではない問題もあり、解決すべき点が多い。さらには光の閉じ込めの点から成長基板としてサファイア基板以外を用いようとするのは難しくなり（導波路部分の屈折率がそこまで高くないため、GaN基板や6H-SiC基板などでは特殊構造を用いない限り光が基板の方へ散乱して言うてしまうこととなる。）、基板の制限が発生することから、結晶性の向上が難しくなることもある。ただし、これらは研究の進展で解決可能な問題であり、導波路構造の利点、特に効率性と集積性の面から見てこのタイプの測定方法が実用化に向け必須となる。

このため、窒化物ISBT全光スイッチの研究は近年高品質で高効率な導波路デバイス型の構造の研究へと移っている。研究点として、高品質結晶、高精度MQW・高効率MQW構造、加工技術などがある。

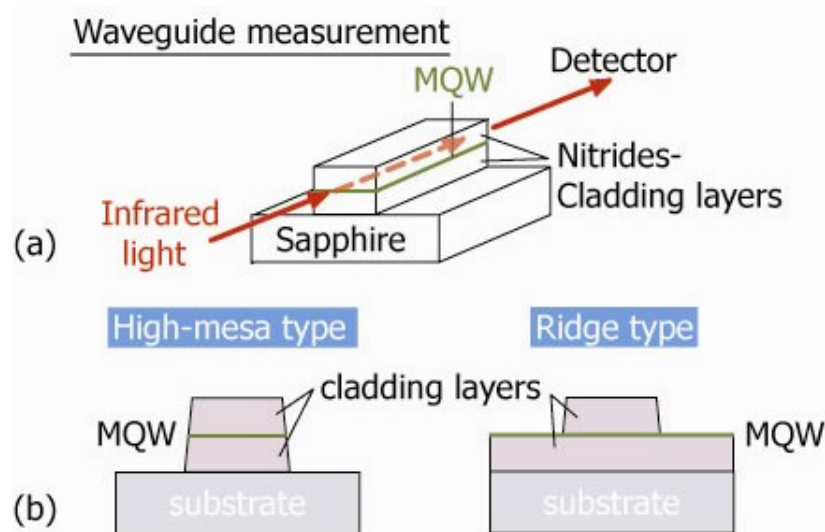


図2.6 (a) Schematic diagram of the waveguide measurement.

(b) Two-types of waveguides which we call “High-mesa type” & “Ridge type”.

2.3.3 Structure for Nitrides Optical Waveguide

前述のとおり、導波路形状にすることによって窒化物ISBT全光スイッチの効率が格段によくなると共に、光集積回路への応用が可能となる。ただし、光導波路を想定する際、低ロスの導波路を作製するために、結晶性や加工の問題の前に導波路形状を検討して、単一モードで導波する構造を設計する必要がある。この設計を行う際には導波路を構成する各層の屈折率をまず知る必要があり、先行研究のC. Kumtornkittikul氏の博士論文[38]において測定結果が報告されている。表2.1にそれ示した。この値はMOVPEによって成長した窒化アルミニウムや窒化ガリウムを分光エリプソメトリで測定した結果である。この表より、窒化ガリウムの方が窒化アルミニウムより屈折率が高く、かつ基板のサファイアに比べ両結晶の屈折率が高いことがわかる。導波路を設計する際にはなるべくコアとなるMQWに光を集光するため、クラッド層の屈折率は低い方がよい。また、コア層が薄いことが多く、この層での屈折率差が小さいことから、導波路構造によっては多モード伝搬となりやすい性質がある。これは、導波路の厚みと幅を抑える必要があることを意味する。

しかし、成長の面から見ると、クラッド層が薄いと結晶性がよくなく、出来るだけ厚膜のクラッド層が必要である。このトレードオフため、研究においては高品質を目指す構造と単一モード伝搬を目指す構造を検討した。また、導波路の幅についても、窒化物加工が難しい面から、高次モードを押さえるために導波路幅を抑えると、光の閉じ込めが弱くなり、導波路の加工側面による散乱の影響が大きくなってしまう問題がある。また、元来成長は窒化アルミニウム膜に比べ、窒化ガリウム膜の方が容易であり、クラッド層に窒化ガリウムが多

く用いられてきた。これはコア層となるべきMQW部の屈折率がクラッド層に比べ低くなってしまう結果となっていた。このように導波路化に際して多くの問題が出てきたが、これらについては次章で述べる。

表2.1 Refractive indexes of materials composing nitride ISBT all-optical switches. AlN and GaN refractive indexes are measured with using Ellipsometry. Those of Al₂O₃ and SiO₂ are for comparison, to show how low the refractive indexes are [38].

<i>Material</i>	<i>Refractive index</i>
GaN	2.335
AlN	2.031
Al ₂ O ₃ (Substrate)	about 1.74
SiO ₂ (used for mask)	< 1.46

2.3.4 Influence of Waveguide Losses

ここでは、導波路による損失がどのようにサブバンド間遷移全光スイッチの特性に影響するか述べる。図2.7に導波路によって生じる損失をまとめたもの、図2.8にその損失でどのようにスイッチング動作に影響をするかをまとめたものをそれぞれ掲載した。これに示されるように、導波路での損失としては、挿入損失では光のカップリングや劈開面での散乱・損失が、どうは損失としては、結晶の転位による損失や導波路の作製の際に生じうる導波路側面の形状による散乱やエッチングされたはずの部分に残ってしまった構造などによる光の漏れ、さらには導波路形状の問題から生ずる多モードの問題や光の漏れなどが考えられる（図2.7）。これらの損失のうち、光の導波路への挿入時の損失と導波路がスイッチ動作に影響する光パワーの減衰を招く結果となるとも考えられる（図2.8）。このように導波路によって生ずる損失はスイッチ動作に大きな悪影響を与える。これより、ロスの原因となる各成分をそれぞれ解消する必要が出てくることとなり、多くの検討が必要となる。それは、

- ・ 製膜結晶品質向上
- ・ 導波路形状検討
- ・ 加工条件検討
- ・ 劈開条件検討

など、多岐にわたる。

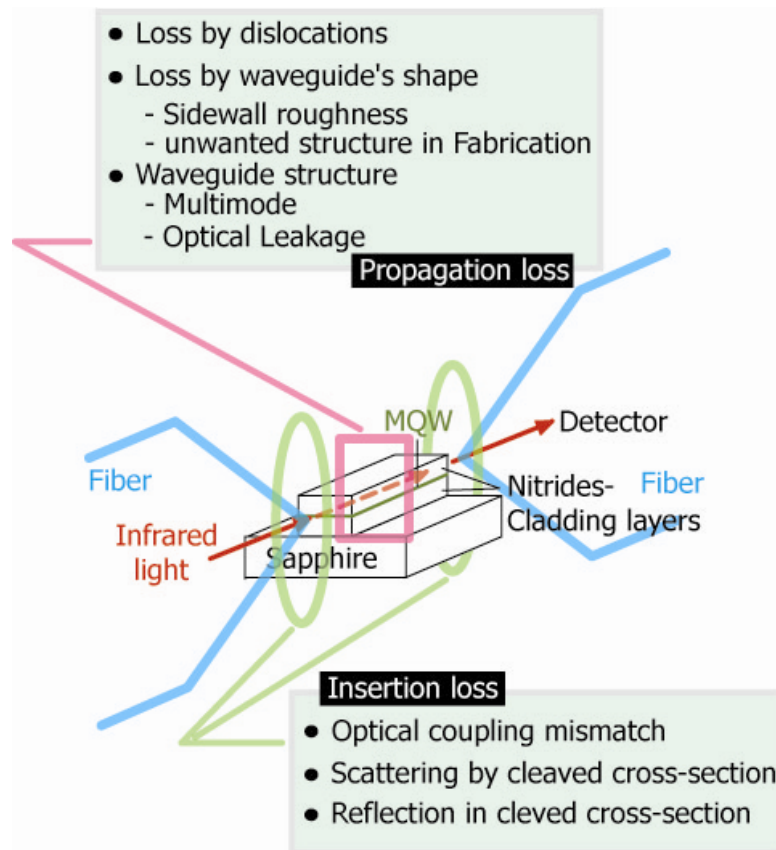


Fig. 2.7 Image of loss factors in waveguide Nitride ISBT all-optical devices.

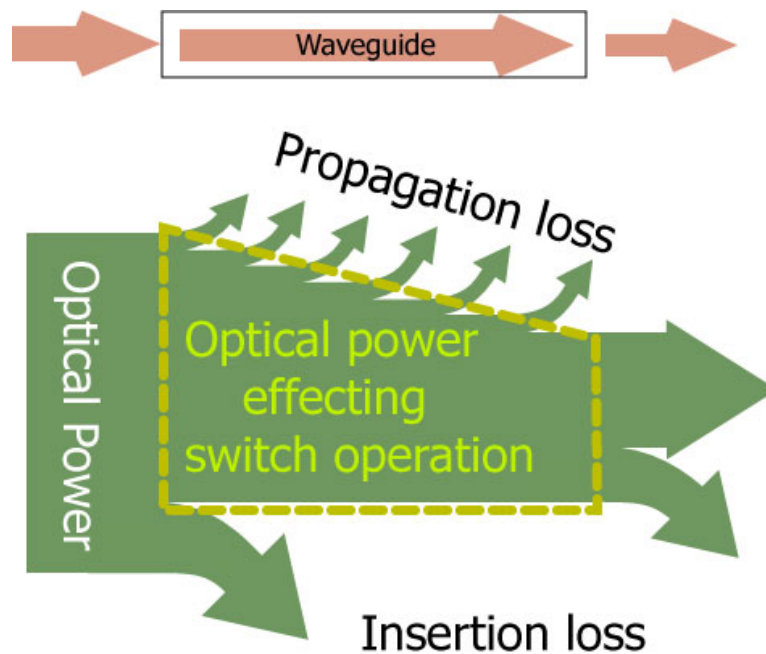


Fig. 2.8 Effect image of losses (without considering ISBT absorption). Optical power effecting switch operation will be determined by Insertion loss & Propagation loss.

2.4 Improvements & Problems

これまでの章でサブバンド間遷移全光スイッチに関連する窒化物成長やデバイス構造について述べてきた。これまでに言及したものもあるが、これらの検討が進んできた中で様々な問題が生じてきた。この節では、それらを取り上げ、どのように検討されてきたか、また解決を要するものがあるかを述べる。

ただし、問題のうちでも、有機金属気相成長法による通信波長吸収の実現については成長に関して述べた章で言及したとおり、低温での特殊成長方法の研究が進行している状況であり、この節では述べない。また、導波路の導入についても窒化物デバイスに関わらず光集積回路に使用を検討されるデバイスでは当然の方向性であるので前節で述べた。この節で述べるものは私の研究に関連する、導波路作製に関わる部分が主となる。

2.4.1 GaN-Cladding Structure

前節で既出であるが、窒化物全光スイッチ素子の研究に際しては成長の比較的容易な窒化ガリウムをバッファ層とした構造が検討されてきた。前節で述べた導波路構造も作製され、デバイスとしての動作も確認されている。まずはこの構造について述べる。これらは全て私の研究が始まる前に検討されたものである。また、デバイス化・動作確認を研究できるグループは窒化物ISBT素子では我々のグループ（東芝・東大グループ）のみである現状であり、デバイス面での研究はほぼ我々のグループの先輩方の成果である。

・ Fabrication technique for GaN-based waveguide structure

窒化物の導波路加工はデバイスを目指す際に大きな障壁となりかねない問題である。窒化物は非常に安定な結晶であり、このために加工が難しいことはよく知られている。特に加工のひとつの方式として用いられるウェットエッチングに適した液体が未だ確立されておらず、ドライエッチングでの加工が必要となってくる系統である。窒化ガリウムベースの導波路加工の研究は2002年度の当研究室の卒論研究[60]などで検討され、非常に良好な導波路を得る条件が定められている。この加工は塩素ガス及びアルゴンガスを利用し、Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching (ICP-RIE) での条件を定めることにより実現をしていた。

これにより、窒化ガリウムをクラッドとしたデバイス構造では、導波路加工面問題は解決していると言える。ただし、劈開の面については窒化物としての問題があるのでこの限りではない。

• Problem: Edge dislocation in GaN

窒化ガリウムをクラッド層とした窒化物ISBT素子の成長では、MQWの膜圧制御の観点から当初は全層MBEによる成長が行われていた。この構造によって導波路を作製し（これを報告している東芝の構造ではリッジ型導波路であった）、吸収の確認も達成されていた。しかし、スイッチ動作の理論の通りであれば、吸収を観測する波長で注入する光の強度を強くしていけば導波損失は減少する（吸収の飽和が起きる）はずであったが、この現象を確認することが難しかった[37]（この後の報告で100pJの入力で3dBの飽和という低特性ながら吸収飽和が観測されている[51]）。これは窒化ガリウムの成長の際に生ずる転位のうち、特に刃状転位が影響していたものであった。報告によれば、窒化ガリウムの刃状転位はサブバンド間遷移の生ずるTMモードの光に対して偏光子の役割を演じ、この結果としてTMモードの伝搬に際してロスを生む原因となってしまうものである[61]。実際の私の研究でもこの問題が出てくることがあり、1mm以下の素子で20dB程度の伝搬損失の差が生じてしまうこともあった。

この問題はバルク成長で欠陥制御に劣るMBEにおいて特に顕著な問題となり、デバイスの性能向上にはクラッド部から含めた全体の結晶性の向上が要求されるようになった。

• Attempt: MBE-grown GaN template with multiple intermediate layer

結晶性の向上に向けたひとつの検討として、成長初期の部分に多重量子井戸による欠陥抑止構造（multiple intermediate layer: MIL）を注入することが検討された。この検討により、特性として、100pJの入力で5dBの吸収飽和が観測されている。以前に比べ特性の向上は確認されたが更なる特性の向上が要求される結果となった[51]。

• Attempt: MOVPE-grown GaN template

デバイス作製に際するさらなる結晶性向上の要求を満たすため、それまで全構造MBEで成長されていた膜構造のうち、下部クラッドにMOVPEによる成長基板を利用する検討が行われた。この研究はそれまでMBEによって検討を行っていた東芝研究開発センターとMOVPEによって検討を行っていた東京大学中野研究室グループとの共同研究という形で検討された。結果は前章図1.9にある図の中で、MBE templateとあるものと、MOVPE templateとあるものの差にあるように、MOVPEによるテンプレートを使用することにより、スイッチ特性の向上が実現された。特性は、100pJの入力で10dBの吸収飽和となり、5dBの吸収飽和を示す点は42pJの入力であった[51]。これより、

格段の性能向上が確認され、MOVPEテンプレートの有用性が確認された。

• Demand: More improvement in switch parameters

このように窒化ガリウムベースの構造で結晶性向上によりスイッチ特性改善が実現されてきた。しかし、この特性では実際にスイッチとして使用することを検討する際、5dBの変化を1Tbit/sのスイッチングに利用するとしても、 $4.2 \times 10^{-11} [\text{J}] \times 1 \times 10^{12} [\text{bit/s}] = 42 [\text{W}]$ が一素子に必要となる状況である。これは実用化に向け、非現実的な値であり、更なるスイッチ特性の改善が求められる。この検討に際し、クラッド層から再検討が行われるようになった。

2.4.2 AlN-Cladding Structure

そこで、導入が検討された構造が窒化アルミニウムクラッド構造である。この導入に際しては、AlNのバルク成長の技術が向上してきたことと、GaNクラッドの構造の作製でMOVPEとMBEの融合が検討されたことから、良好なAlNを成長可能なMOVPEによるテンプレートの使用とMQW構造のMBEによる作製が行えたことが大きな進歩の要因ともなった。この構造では前述の通り、MOVPEテンプレート上MBEによるMQWの構造が主として研究されている[38, 53]。これは、AlNのバルク成長がGaNより難しいことに起因するものである。

GaNクラッドの構造に対して、AlNクラッド構造には成長面・デバイス構造など多くの面で利点がある。以下にそれらの点を列挙する。また、利点を図2.9で図示した。

• Merits of AlN-cladding (compared to GaN-cladding)

- [A] 光を量子井戸の部分に閉じ込めの向上。これは、GaNの屈折率がAlNより高いため、AlNベース構造にすると導波路を作製した際クラッドの部分を低屈折率とすることが可能であることに起因する。これにより、アクティブ層に光を集中でき、スイッチ動作の改善が見込まれる。
- [B] 電子の量子井戸への閉じ込めの向上。これは、AlNがGaNに比べ伝導帯バンドエネルギーが高く、バッファ層がAlNであれば、量子井戸から電子が抜け出す懸念がなくなるためである。また、閉じ込めの工場は、励起された電子が量子井戸からの消滅・励起されていない電子の量子井戸への進入の確率を下げ、光によるポンピング効率が上昇し、スイッチ効率の改善への要因となる。
- [C] MQW内AlN障壁層の厚膜化が可能となる。これは、ベース構造がAlNとなることから、AlN障壁膜を厚くしても結晶構造として無理が小さくなることが原因である。また、一般的に異種結晶性長はバンドギャ

ップの小さな膜への成長が常識であり、GaNよりバンドギャップの大きいAlNがGaNの厚膜上に形成される際にはクラックの要因となりやすい問題があった。この問題がなくなることも利点の要因となる。さらに、AlN障壁層の厚膜化により、量子井戸間での電子の散乱の抑制と量子井戸にかけられるひずみが大きくなる利点があり、やはりスイッチ効率の改善と動作波長の短波化などの利点がある。

- [D] GaN刃状転位によるTMモード光伝搬損失の抑制。AlNがベースの構造となるため、GaNの刃状転位の影響を抑制することが出来るようになる。

一方、これらの利点が考えられながら、AlNクラッド構造が採用されてこなかったことにはいくつか原因がある。それらについても以下に紹介する。

・ Problems of AlN-cladding (compared to GaN-cladding)

- [A] AlNバルク成長の問題。これは何度か取り上げているものであり、これまで採用されてこなかった最大の要因である。AlNバルク成長技術で勝るMOVPEテンプレートの採用により、この問題はかなり解消された現状であった。上部クラッド層については、テンプレートに良好な結晶を用いればMBEでもある程度高品質な結晶が得られるようになってきていた。
- [B] AlNベースの構造での加工問題。AlNの加工技術はほぼ検討が行われたことのないものであった上に、GaNに比べてもエッチング等が非常に難しい。前述の通り窒化物のエッチングではパターン作製に利用可能なウェットエッチャントが存在せず、ドライエッチングエッチングが必要であった。このドライ加工では、AlNはGaNに比べ、プラズマのパワーとして約倍のエネルギーを必要とする条件が必要であった上にエッチング形状が安定せず、大きな問題のある部分であった。

以上、GaNに比べ、AlNをクラッドとした構造には難点もあったが、技術の向上により解消可能な問題が主であり、その部分を除けば本質的にGaNクラッド構造に比べ、AlNクラッド構造が良好な特性を持っている。これより、AlNクラッド構造及び窒化物でのデバイス作製の問題点を解決することで、窒化物ISBT全光スイッチの実用化が見込まれるようになってきた。この構造により、実際のスイッチ動作が実証され、性能としても10dBの吸収飽和を90pJの入力で観察するレベルまで実証されている（5dBの吸収飽和を示す点はGaNクラッド構造のときとほぼ同じ）[38]。更なる改善が求められている現状である。

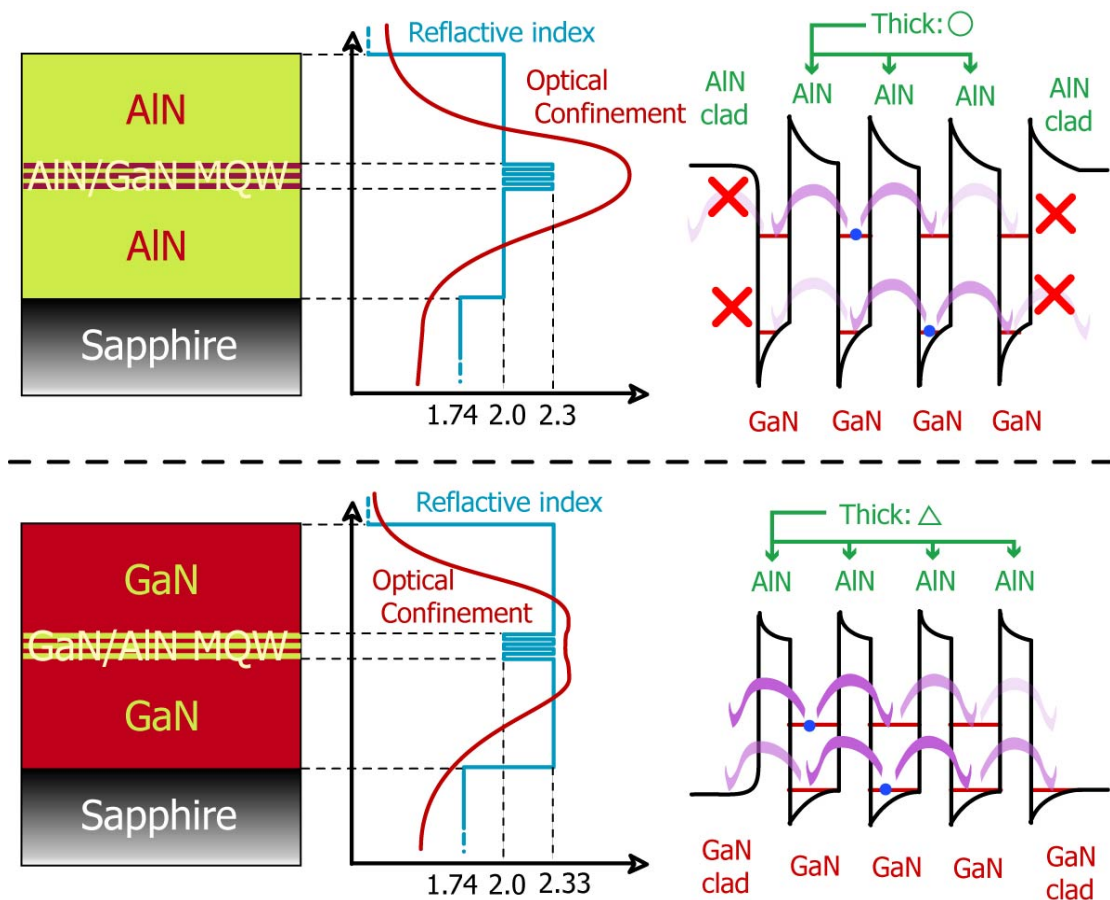


図2.9 Advantages in AlN-cladding device Structure compared to GaN-cladding.

2.4.3 Improvement in Switch Profile

2.4.1節及び2.4.2節で述べたように、窒化物ISBT全光スイッチは結晶面及びクラッド層の検討などが行われてきた結果、性能の向上を示しつつある現状である。図1.9に示したグラフがスイッチエネルギーとスイッチ速度について他系統の素子との比較をしたデータであったが、特にデバイス構造の進展によって改善が見込まれるスイッチエネルギーについて、窒化物素子のみを取り上げまとめた表が表2.2である（スイッチのスピードは結晶系のLOフォノン散乱係数に関わるものであり、素子を構成する結晶系に依存する特性である）。前述の通り、スイッチ実証実験は東芝及び共同研究を行っている東大中野・杉山・種村研究室のグループのみが実行可能であるため、表のようになって入る。また、特性の画期的向上が見込まれるAlNクラッド構造は作成面・加工面等でいまだ検討中であり、特性はGaNクラッド構造に対して格段に勝っている状況ではない。この中でも、当研究で導波路加工の検討を行った成果も含まれる構造でGaNクラッド構造を上回る特性を得つつある。

表2.1 Advance in switch power parameters.

<i>Lab</i>	<i>Wavelength</i>	<i>Structure</i>	<i>Switch Power@5dB</i>
Toshiba [51]	1.55 μ m	GaN-clad (MBE)	- (200pJ@3dB)
Toshiba [51]	1.55 μ m	GaN-clad (MOVPE template)	100pJ (50pJ@3dB)
Toshiba & UT [51]	1.55 μ m	GaN-clad (MOVPE template)	42pJ (100pJ@10dB)
Toshiba & UT [53]	1.43 μ m-1.50 μ m	AlN-clad (MOVPE template)	~110pJ (200pJ@7dB)
*Toshiba & UT [38]	1.55 μ m	AlN-clad (MOVPE template)	40pJ (90pJ@10dB)

* including my research.

2.5 Summary of this Chapter

この章では、窒化物サブバンド間遷移全光スイッチ素子のこれまでの進展と問題について取り上げてきた。これまでの研究から、成長面では結晶性の改善と急峻な多重量子井戸界面が通信波長動作で良好な特性を持つ素子に必要な要求であり、結晶性面に長所のあるMOVPEと界面制御性に勝り通信波長を安定して実現可能なMBEによる成長の技術融合により、特性向上を実現してきた。

また、構造面では、材料依存の特性として窒化ガリウムをクラッドとした構造に比べ格段の特性向上が見込める窒化アルミニウムをクラッドとした構造を導入すべく検討が行われ、高品質AlNバルク成長技術の進展したMOVPEテンプレートを使用したMBEによる成長構造でスイッチ動作が実証された。しかし、窒化アルミニウムクラッド構造はデバイス加工に際してエッチングが難しいなどの問題があり、導波路加工面では良好な形状の得られる窒化ガリウムに対していまだ問題があり、導波路加工の検討がひとつの大きな改善目標であった。

このように加工導波路形状向上の検討が至急の課題となり、窒化物ISBT素子元来の問題である劈開端面向上の要求、スポットサイズ変換器などのデバイス面での問題が当研究を開始する際に問題となっていたものであった。これ以外にも、成長面ではいまだ結晶性、MOVPEによる界面制御性向上、さらには量子井戸構造の最適化なども必須の検討課題であり、多くの研究課題のある状況であった。当研究ではこの中でも加工面の検討と、結晶性の問題の解決・生産性向上に至りうる新規構造の提案、さらにはスポットサイズ変換器の提案を扱うものとなった。

CHAPTER 3

WAVEGUIDE FABRICATION WITH DRY PROCESS AND DEVICE MEASUREMENT

これより、本研究の研究結果に関わる部分を述べる。始めに卒論時より取り組んでいた導波路加工の第一段階研究として、一般的にもっともよい形状が得られると考えられていたドライエッチングを利用した手法の検討について述べる。この研究は卒論当時グループの先輩であったC. Kumtornkittikul氏のご指導の下検討を始めたものである。このため、基本条件はある程度検討されていた。また、C. Kumtornkittikul氏の博士論文にもこの検討の結果が一部含まれている[38]。

3.1 Way to Etch AlN with Good Features

当研究で取り扱う窒化物半導体光素子では、加工した窒化物を光導波路として利用するために良好な加工形状を持った導波路が要求されてくる。しかし、窒化物半導体（AlN/GaN等）は結晶の性質として非常に安定であり、このために加工が難しいことが知られている。微細加工には大別してウェットエッチングとドライエッチングが用いられるが、窒化物ウェットエッチングについては現在のところ良好なエッチャントがあまり提案されていない状況である。ウェットエッチャントとしては現在15%程度の濃度の水酸化カリウムや同系統の薬品であるAZ-developerによるエッチング、または高温条件下での濃硫酸によるエッチングの報告がある[62, 63]。しかし、これらのエッチングは結晶方位依存のエッチングであることやスピードが遅いことなどから導波路加工の観点から見ると使用不能であると考えられる。また、ウェットエッチングについては窒化物結晶の極性（六方細密構造でc面：(0001)面上に成長している結晶でも表面に窒素がくる極性と表面にGaがくる極性がある。）によってエッチングスピードが大幅に変化するなど研究課題となっており、制御の難しさも伺える。このため、窒化物半導体の導波路加工でウェットエッチングを利用した報告はほぼない。

このため、現在窒化物の加工ではドライエッチングが主に利用されている。一般的にドライ加工においては塩素プラズマ（及びBCl₃プラズマを同時に利用することもある）を利用した加工でエッチングが可能である。特に窒化ガリウム及び窒化ガリウムの比率の大きいAlGaNの加工については2章でも言及したが、当研究室の先人の研究で条件が最適化された。図3.1に最適化された条件で作製されたAl_{0.1}Ga_{0.9}Nベースの構造の断面SEM像である[60]。確認できる通り、導波路としての損失を大きく左右する側面形状が良好であることがわかる。このように、窒化ガリウムではエッチングの問題はなくなっていた。

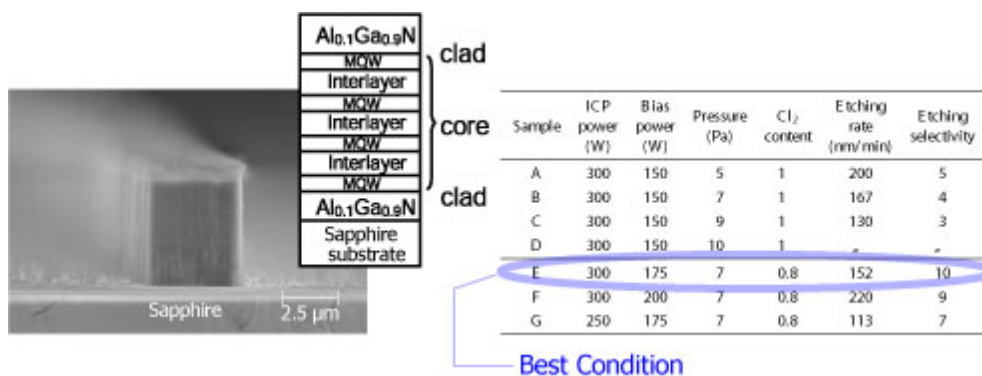


図3.1 Cross sectional SEM image of fabricated Al_{0.1}Ga_{0.9}N-cladding waveguide with optimized condition. Right figure shows the conditions [60].

一方、窒化アルミニウムのエッチングは、良好なAINの成長が可能になったのが最近であり、他のデバイスなどでAIN厚膜を加工する必要のあるものがほぼなかったこともあり、エッチング条件が定められていなかった[64]。また、論文報告によると、AINのエッチングにはGaNのエッチングに対して約2倍のプラズマパワーを必要とすることが報告されており、これらを参考に条件を探した。その中でも、GaNのエッチングに比べ、AINエッチングはエッチング面が不均一になることが多く、この現象が生じてしまうとその部分が突起物となって残ってしまったり、導波路側面が悪くなってしまうたり、問題があった。検討については3.3節で述べる。

3.2 Process Flow in Dry Fabrication

窒化アルミニウムクラッド構造の導波路デバイスを作製する基本プロセスフローは次の通りであった。前章での言及の通り、はじめに有機金属気相成長法【*】による良好な結晶性を持った下部AINクラッド層をエピタキシャル成長し、分子線エピタキシー【**】により、良好な界面を持ち精密に膜圧制御された量子井戸層と上部のAINクラッド層をエピタキシャル成長することでデバイスに必要な薄膜を作製する。その後導波路形状を作製し、デバイス化を行うがその流れは以下の通りである（参照：図3.1）。

- ① 導波路加工のため、窒化物エッチングのマスクとなる層を製膜する。エッチング耐性や加工の観点から考えた場合、 SiO_2 が現状では最適である。他にも Si_3N_4 を用いることもあるが後に述べる特別な理由からで、加工のみに着目するとマスクとしては劣る。この膜はスパッタにより製膜した。窒化物エッチングでは500nmほどの厚みを持った膜を製膜すれば $\text{AIN}2\mu\text{m}$ ほどまでの厚みのエッチングに充分対応可能である。
- ② 導波路パターンとして望まれる形状を持ったマスクを作製する。 SiO_2 をマスクとして使用する場合、このマスクの形状加工用マスクとして、レジスト（東京応化工業製、TSMR-8900LB）が使用可能であり、レジストはフォトリソグラフィによるパターン作製が可能である【***】。
- ③ レジストパターンをマスクとし、 SiO_2 を誘導結合性プラズマ-反応性イオンエッチング（ICP-RIE）【****】でドライエッチングする。この際の条件は検討の結果、以下の条件でエッチングを行う。

ICP Power (Source Power): 75W

RF power (Bias Power): 30W

Etching pressure: 1Pa

Etching gasses: CF₄: Ar: O₂ = 9:1:0.3

約 500nm の厚みの SiO₂ をエッチングするのに約 25 分のエッチングを行えばよい。さらに念のためにバッファードフッ酸 (BHF64) で 15 秒程度エッチングする。

- ④ レジストを除去する。方法は2種あり、ドライ方式とウェット方式である。ドライ方式では酸素プラズマにさらすとレジストが取れる。一方ウェット方式ではアセトンで洗浄することにより除去が可能である。ただし、下部構造への影響を考えるとウェット方式の方が望ましい。ドライ方式ではSiO₂のエッチングにより表面に露出したAlNに酸素プラズマが照射されることにより、表面が酸化され、酸化アルミ層が形成される可能性がある。また、レジスト除去を行わない場合でもこの後の塩素エッチングにほぼ影響を及ぼさない可能性が高く（差は見受けられなかった）、そのまま次のステップに進んでもよい。
- ⑤ AlNの塩素エッチングを行う。ICP-RIEを利用し、塩素ガスとアルゴンガスを用いたドライエッチングで加工を行う。条件については重要な検討項目であるので後の節で述べる。
- ⑥ 加工された導波路をデバイスチップにする。窒化物及びサファイアは共に六方晶系の結晶であり、c面上に成長された基板の劈開は難しい。さらには成長の関係上サファイアの六方晶の向きと窒化物の六方晶の向きが直行する状況となっており、劈開面の選択が必要となる問題もある。研究においてはサファイアで劈開の比較的容易な方向であるm面方面に劈開できるよう、a面方面に導波路を形成している。

また、より良好な劈開面を得るため、研磨をしている。研磨を行い膜圧を充分薄くした上で劈開を行う。

劈開の後には専用のチップ上にマウントする。これにより測定が行いやすくなる。もちろん研磨とマウントは行わなくても特性の測定は可能であるが、これを行うことにより劈開依存の損失を大きく減らすことが可能であり、挿入損失の現象を実現できる。

さらにファイバー接続まで行くとよりよい測定を行えるが、かなりの特性を示したもののみをここまでチップ化することとなる。

以上のようになる。窒化物エッチング用マスクとして利用したSiO₂はプロセス終了後バッファードフッ酸等で除去が可能であるが、屈折率の観点から光の導波に影響をほとんど及ぼさず、このプロセスの必要はないと考えられる。

(【】で囲まれたところは後述Appendix Aを参照のこと)

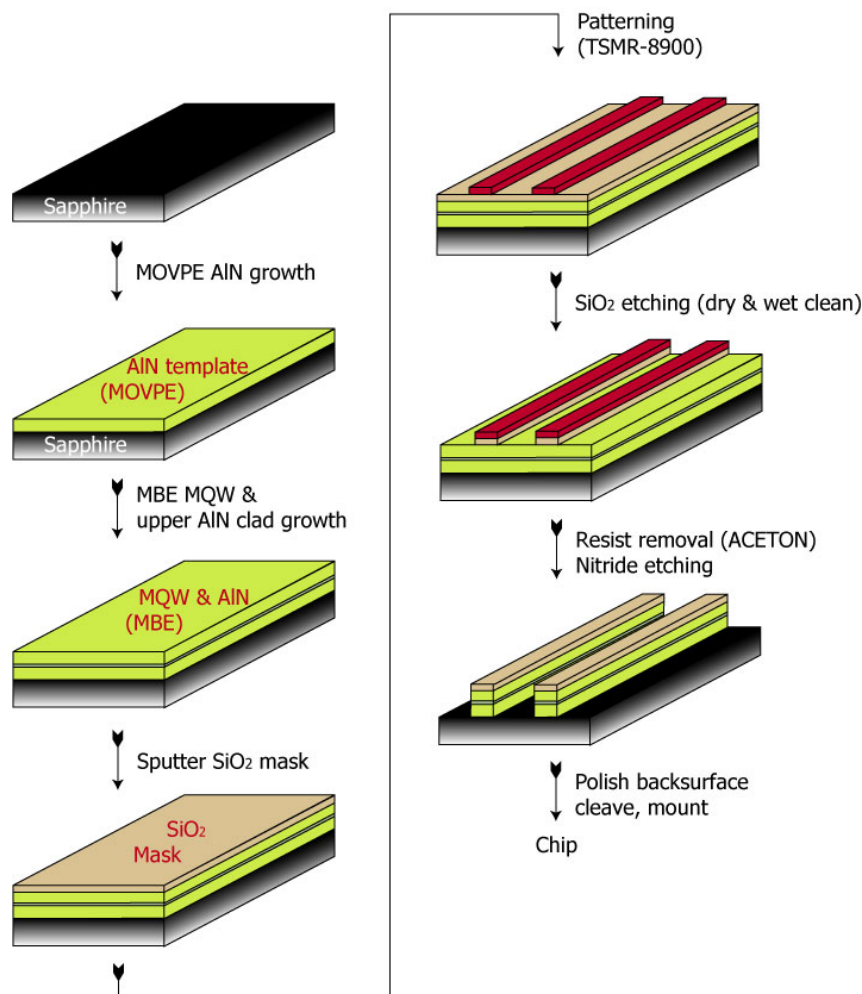


図3.2 Process flow of the AlN-based nitride waveguide fabrication

3.3 Optimization for AlN Etching Condition

3.3.1 Problems in AlN Etching

3.1節で少し言及したが、AlN構造（または量子井戸構造であるAlN/GaNを少し含む構造）のエッチングの問題としては大きく以下の点が存在した。

- ・ エッチングにかなりのプラズマ強度を必要とすることから、マスクの後退が大きいこと
- ・ 繰り返し実験に際する形状の安定性に乏しいこと

マスクの後退の問題は、導波路形状にも大きな影響を及ぼす。マスクが後退することにより（マスク形状も完璧な直方体形状を作製することが非現実的であることから）導波路断面形状が台系になってしまう。同時に台系になった導波路の側壁部分はエッチングプラズマによりダメージを受けた部分となるため、光導波に際しロスの原因となる（参考・図3.3(a)）。実際にこの部分がダメー

ジを受けていることは次章で述べることとなるこの後の実験により証明される。一方、問題の后者については繰り返し実験の中でしばしエッチングされたはずの部分に針状の削り残しが生ずる問題（図3.3(b)）、及びこれが生ずる際に起こる傾向が強いRFパワーの反射パワー制御不能現象など、一部の装置面での問題を含め画期的な改善が求められる部分であった。針状の削り残しが生ずることは、やはり光導波路として利用する際に光の散乱を引き起こす原因となり解決が必要であった。ただし、同じ条件でも特に後半の問題が生じない場合もあり、この際は形状としてはデバイス動作に適したものとなった。

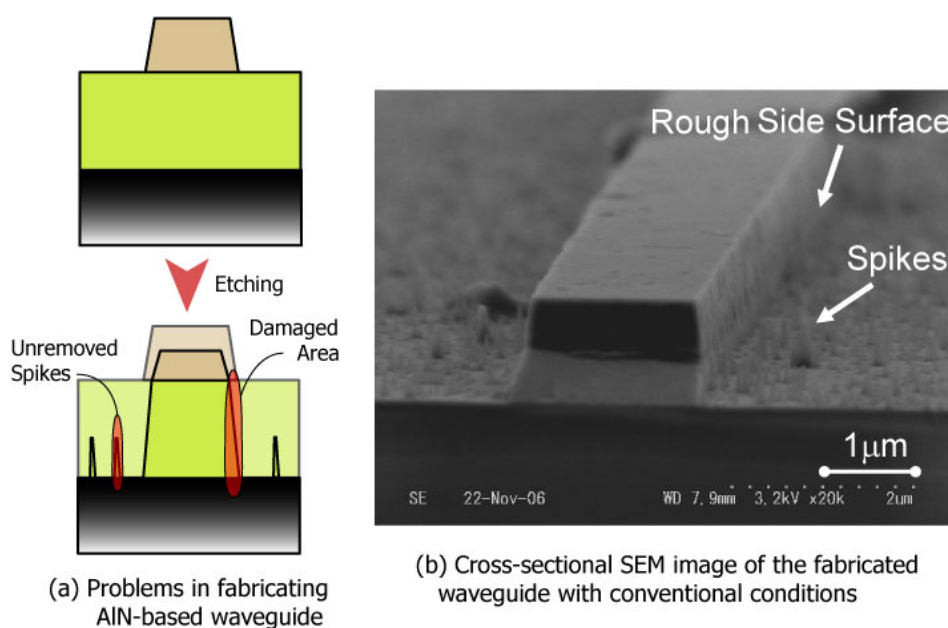


図3.3 (a) Schematic diagram of the problems in fabricating AlN-based waveguide with dry process. (b) Cross-sectional SEM image of the fabricated waveguide with conventional conditions. This waveguide fabricated from the sample number #818.

3.3.2 Points for Improvement & Basic Condition

以上の通り、AlNを基本とした構造のエッチングの最適化に際しては次の点に着目して検討を行った。

- ① マスクの後退がなるべく小さい条件でAlNがエッチングできる条件の模索
- ② エッチング底面での針状の残留物が残らないための検討（エッチングの平均化）

このため、検討に際してはまずエッチングのパワーに対するエッチング選択比（AlNのエッチング深度/マスクの後退）を比較し、検討を行うこととなった。このとき、エッチング装置のICPパワーはプラズマの濃度に、RFパワーはサン

プルにあたるプラズマのパワーに相当することを頭に置き、検討した。

条件検討の基本となる条件は以前より使用されていた条件を利用した。この条件では前述の通りの問題があるが、エッチング自体は可能であり、それまでもその条件で導波路加工が行われていた。条件は以下の表3.1の通りであった。条件としてはGaNを基本構成とした構造の最適エッチング条件を基本としており、ICPパワーのみを倍にしている。

表3.1 Basic condition for AlN Dry etching with ICP-RIE. This condition was based on that of etching GaN-based structure. Gasses are Chlorine and Argon.

ICP Power	RF Power	Gas Pressure	Cl ₂ content	Temperature
600 W	175 W	7 Pa	0.8	RT

3.3.3 First Attempt: Selectivity Observation with Changing Powers

図3.4に示す結果がICP-RIEドライエッチングでのICP・RF各パワーを変化させた際のAlN、マスクSiO₂、及び選択比をプロットした結果である。この際にはエッチングプロセス中での条件変更などは行わず観察した。各パワー検討の際にはそれ以外の条件は表3.1の条件に固定し、各3分間のエッチングを比較した。

この検討に置いては走査電子顕微鏡 (SEM) でエッチングした導波路の劈開断面を比較検討することにより結果を導出した。このため、観察に際する精度はほぼ10nmオーダーで見積もれる。一方サンプル内膜厚分布による測定誤差

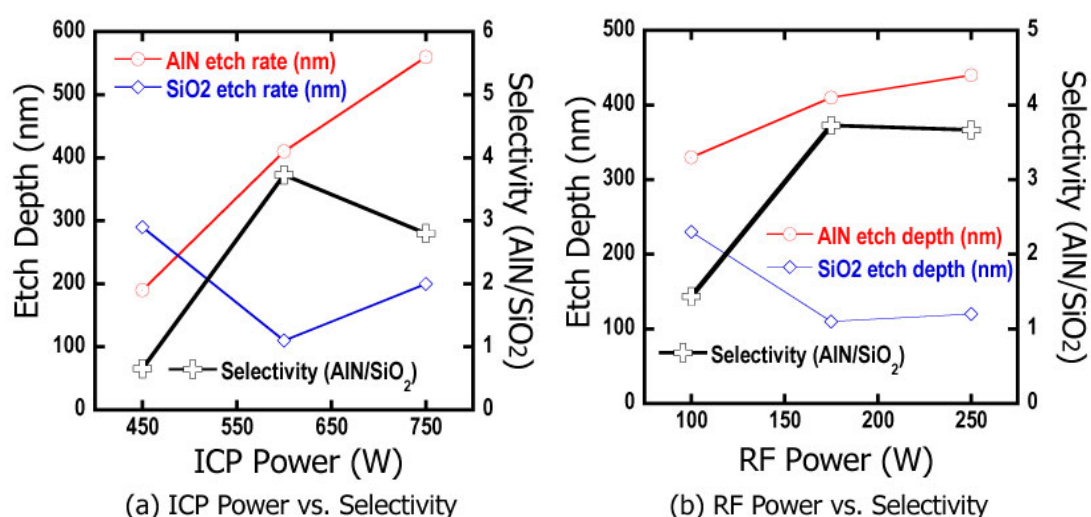


図3.4 Selectivity observation result in changing powers.

(a) ICP power versus selectivity. (b) RF power versus selectivity.

がある程度懸念される結果であった。これは、エッチング特性としてサンプルの端はエッチングプラズマの影響が特殊な状況となり、他の部分に比べ大きく削れる部分となるため、各膜厚検討の度毎に劈開が必須となり、この結果成長・製膜時の膜圧分布が影響を及ぼす結果となった。この検討ではMOVPEによる成長のAlNバルク基板（1 μ m）、及びSiO₂（500nm）マスクはスパッタによる製膜を用いた。このため、AlN膜の膜圧分布は小さいと考えられる（成長時に基板が回転する機構があり、かなり均一な膜を形成可能であるため）。またSiO₂膜もスパッタ製膜のためかなりの均一性を持つものと考えられる。見積上、膜圧分布による誤差はAlN・SiO₂膜とも最大数十nm程度と考えられる。

図3.4の結果から、元来の条件がこのエッチングの流れの中では最適条件であることが証明された。つまりこの面での条件の改善点は見られなかった。

3.3.4 Second Attempt: Selectivity Observation for Time dependency

3.3.3節で述べた検討では画期的な改善点を見出すことが出来なかった。このため、AlNエッチングで問題となる2点がどの段階で生ずるかを確認するためエッチング時間と選択比の関係を調べる検討を行った。ただし、エッチング底面に生ずる針状削り残しは発生確率が一定とは言えず、基本条件でのエッチングで5分程度より長時間のエッチングを行った際に生ずる傾向を持つことのみが確認された結果であった。

図3.5に示すグラフが時間変化を調べた結果である。誤差については前節と同じく各膜とも数十nm程度であると考えられる。検討は条件を表3.1に示す条件で定めた上で、マスク形成まで同じ基板で加工し、AlNエッチングの直前に

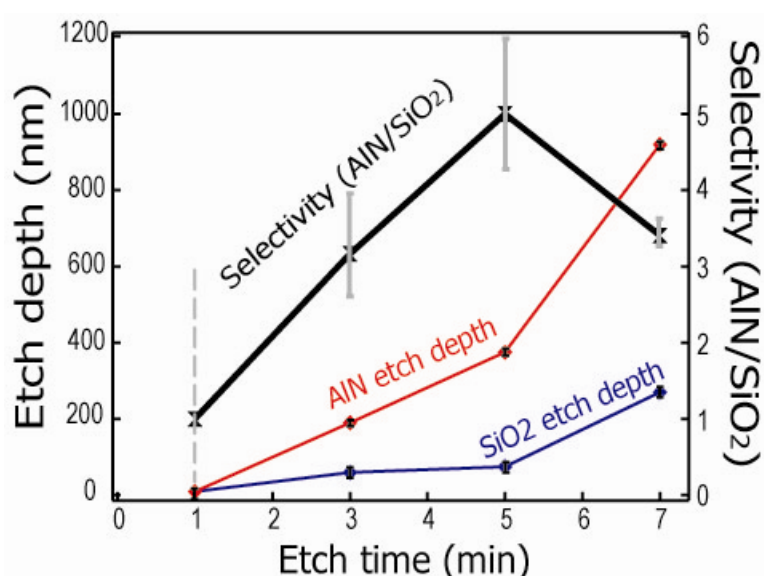


図3.5 Observation result of selectivity versus etching time.

劈開により切り出したサンプルを容易し、各時間一気にエッチングした結果を集計したものである。後に述べる点にもなるが、エッチングを区切り、繰り返すことと一気にエッチングを行うことは結果が異なることに注意が必要であった。途中でエッチングが止められると、成長などの研究でもしばしば言及されることであるが表面状態が形態変化しやすい状況から落ち着いた状況に変化することや、大気開放などの要因による表面状態の変化から、エッチングされにくい状況になることが大いに懸念されるからである。

この結果から、AINのICP-RIEエッチングでの選択比が時間ごとに大きく変化していることがわかった。図3.5中の各プロット点上の縦線は誤差の見積もりをした結果である。AIN及びマスクであるSiO₂が共にエッチング初期の数分はほぼエッチング（または後退）が起きず、数分後にエッチングされるようになるとそのレートが大きく変化することがわかった。特にこの変化が起きる時間についてはAINとSiO₂で差があり、AINが1-2分ほど早く3分程度からエッチングの加速が生ずることから5分程度でSiO₂の後退が始まる付近でもっとも選択比が大きくなることがわかった。

このような現象が生ずる原因はいくつか考えられる。その第一がAINのエッチング加速について、

- ・ AIN表面が大気にさらされることにより酸化し、Al₂O₃等のエッチング耐性の非常に高い酸化物になってしまう

ことが考えられる。表面酸化の問題はこのプロセスでは避けることの出来ないものであり、少なくともスパッタでマスクを酸素供給下に製膜することからあってしかるべきものとして処理すべきものである。また、他の要因として、

- ・ エッチングが進行するにつれ、高パワープラズマの影響から表面温度が上昇し、エッチングが容易な状況に変化する
- ・ エッチングが連続的に起きる状況は起きていない状況よりエッチングを促進しやすくする

等の要因も考えられる。一つ目の要因以外に何かしら要因がなければSiO₂膜の後退の加速が説明することが出来なくなるので、これらの問題も充分考えられる。後半の問題については長時間のエッチングが問題になるものであると考えられ、これを解決するには長時間のエッチングを回避する必要があると考えられる結論となった。

3.3.5 Breakthrough: ICP Power Changing and Cycled Sequence

Introduction to Etching

エッチング時間と選択比の関係を調べた結果、時間に応じて選択比が変化し、特に5分を超えるエッチングではマスクの後退が顕著になり選択比の減少が生

ずることがわかった。この点を解消するのに、以下のような観点を持った。

- ① AlN表面酸化の問題については回避がほぼ不可能であるので、始めの数分のエッチングはこれまでと同様、3.3.3節で確認された条件でエッチングを行う必要がある。この時間でAlNのエッチングを加速する。
- ② 長時間のエッチングはAlNのエッチングのみならずSiO₂のエッチングも加速させる傾向があるため、なるべく長時間のエッチングは避け、AlNの厚膜エッチングでは（一般的にデバイスに必要なAlNのエッチング膜厚はエッチング時間10分を超える）エッチングを数回に分け、この数回の間にインターバルを導入する

この二点については前述の結果から比較的容易に導入を検討することが出来たが、さらにもう一点導入によりエッチング条件がよくなる可能性を持つ観点を考案した。

- ③ 観点1のように、始めのうちはエッチング条件（ICP・RFパワー等）は十分な強度を必要とするはずであるが、ある程度の時間エッチングを行い、特にAlNの表面酸化層が除去されたと考えられる時間（3-3.5分程度）の後にはエッチング条件を緩めてもAlNのエッチングが引き続き起こるのではないかと。

という観点であるが、このことが導入できれば観点2とともにマスク層のSiO₂の後退をより減らした条件で深いAlNのエッチングが可能となるはずである。私はこのような3つの観点をもって次表3.2のようなエッチングシーケンスを考案した。エッチングをパワーステップ化し、一サイクルを6分で区切り、各エッチングの間に3分間のインターバルを設定した。

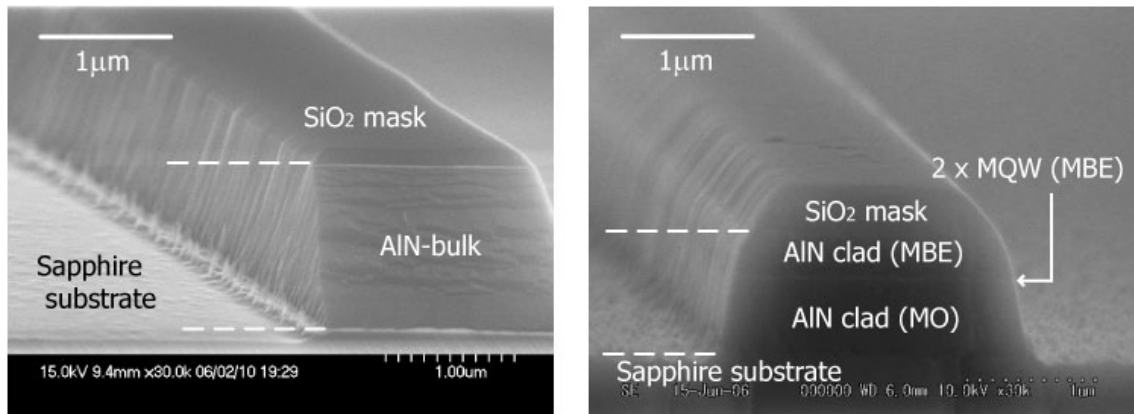
この検討は非常に良好な結果をもたらし、選択比の向上を実現した。また、ICPパワーの強い時間の長さは検討の結果、3.5分が最適であることが定められた。この検討での選択比の向上の他に、エッチング底面の針状削り残しの問題も解決された。これは、この検討によりエッチングの平均化も実現できたことになると考えられる。このエッチングでは一周期で500nmのAlNのエッチングが満足に出来る条件である（実際には600-700nmほど削れる）。

表3.2 Proposed Etching Sequence (1 Cycle). Practical etching will be done by repeating a series of No.1-3 steps.

Step No.	Time(min)	ICP Power	RF Power	Gas Press.	Cl ₂ content	Temperature
1	3-3.5 (→3.5)	600 W	175 W	7 Pa	0.8	RT
2	2.5-3 (→2.5)	450 W	175 W	7 Pa	0.8	RT
3	Interval time 3min.					

3.3.6 Fabrication with Optimized Conditions

以上のように最適化されたエッチング条件が定められたので、この条件で導波路作製を実行した。その結果が図3.6である。図3.6(a)はバルクのAlNをエッチングした結果、(b)は量子井戸構造をAlNクラッド膜で挟んだ構造をエッチングした結果である。共に加工の際の問題であったエッチング底面の針状突起物の問題がなく、また導波路側面もかなり良好な結果が得られた。エッチング時のプラズマのパワーがかなりの強度を持つことから、エッチング底面ではサファイア基板がエッチングされており、そのためにエッチング底面が少し荒れているが、屈折率の関係などからこの影響は軽微であると考えられる。AlNをドライ加工した結果として報告されている論文はほぼなく、この結果が始めて良好なAlN導波路を作製した結果となったといえる。



(a) AlN-bulk waveguide

(b) Waveguide with AlN/GaN QWs

図3.6 Cross-sectional SEM image of fabricated waveguides with optimized condition.

(a) AlN-bulk waveguide. (b) Waveguide with AlN/GaN Quantum Wells (#818).

3.4 ISB Propagation & Absorption Measurement

前節で定められた良好な条件の確認を行うため加工導波路で伝搬吸収特性の測定を試みた。はじめに導波路の特性を知るためにバルクAlNより加工した導波路で測定を行い、続いてMQW構造を含むもので測定を行った。

3.4.1 Measurement Setup

伝搬特性測定実験に使用した構成図を図3.7に示した。窒化物サブバンド間遷移スイッチはパッシブ動作のデバイスであり、デバイス動作の確認は導波路に光を通すことにより可能である。特に図3.7に示す測定はデバイスの吸収波長を一回の測定で知ることが出来ることに大きな特徴があり、そのために特殊な

光源を利用している。この光源はスーパーコンティニューム光源と呼ばれ、波長1-2 μm に渡って偏波・強度とも安定した特性を持つ光源である[65, 66]。光源の特性は図3.7中の右図に示されるものであり、これはこの測定系で導波路を除いて測定したものである。このため、導波路を伝搬した光の強度とこの特性を比較すれば導波路による損失及び吸収が測定できる。また、導波路入射側のロスが考えられるのに対し、出射側は劈開面の散乱を除き、レンズの集光によってほぼロスなしで集光できる。さらに、導波路出射後の空間伝搬中にフィルターを通すことで導波路中でのTE・TMモードを分離して測定することが可能である。

ちなみにデバイス動作の確認にはパルス状の光の入射など、別の測定が必要であり、後ほど述べることとなる。

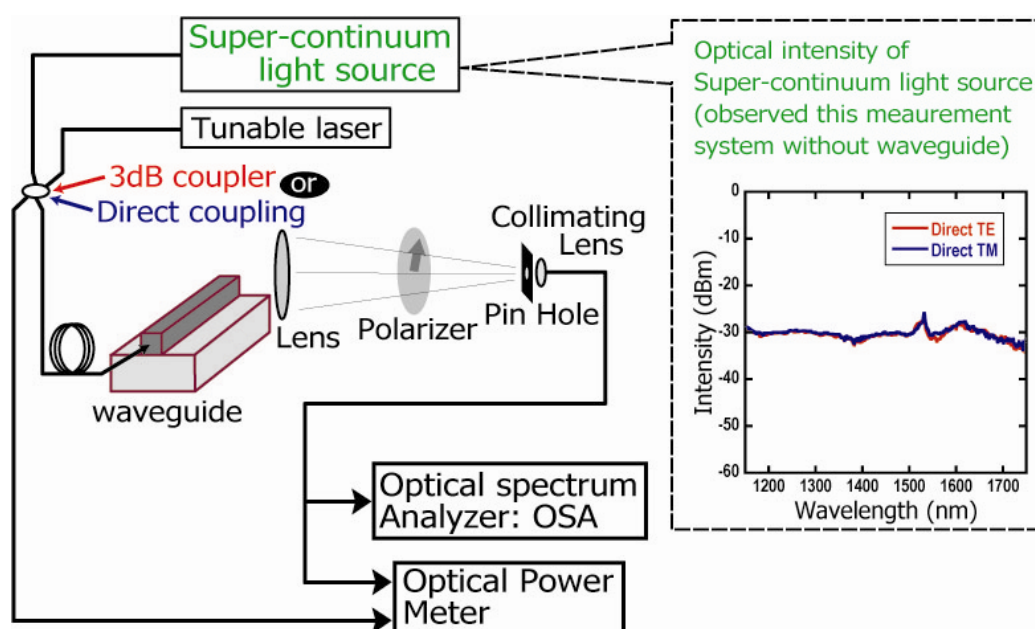


図3.7 Schematic diagram of the measurement setup. Supercontinuum light source have special characteristic as shown in right spectrum. This spectrum was observed by this measurement setup only without waveguide.

3.4.2 Measurement with Bulk-AlN Waveguide

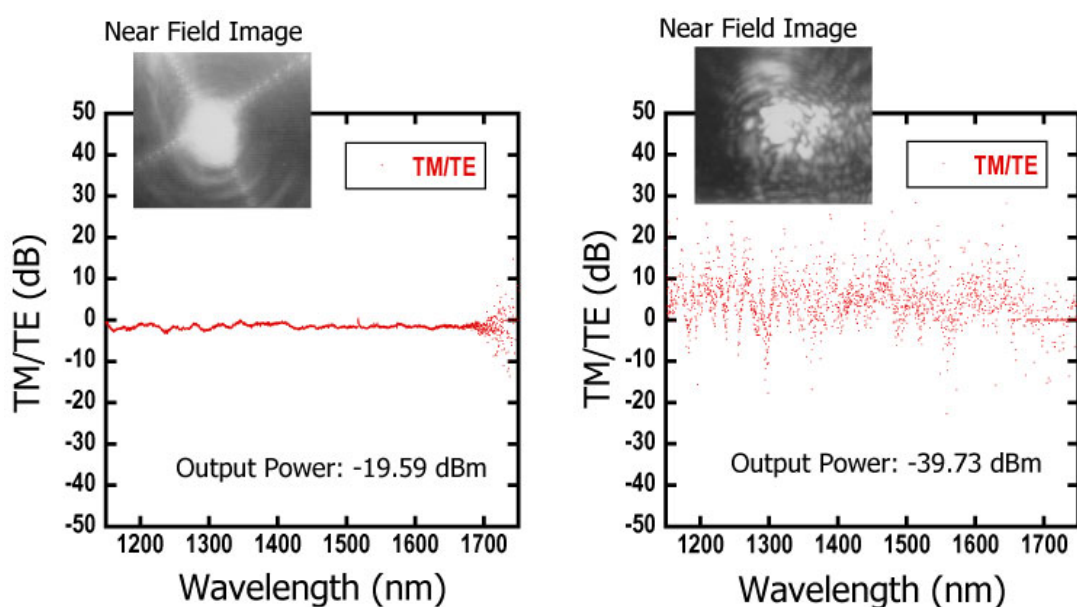
まずデバイス動作を起こさないAlNバルク導波路において光伝搬特性を確認した。本来ならば量子井戸構造を作製した上でドーピングを行わずに成長した構造を利用することでより現実的な検討が行えるが、この際にはそのような基板がなく、バルク構造を利用した。ただし、ISBTスイッチの導波路動作を目指す場合には量子井戸構造の厚みが10nm-30nm程度ですむことから、導波路厚1-2 μm の導波路では量子井戸構造の有無の光閉じ込めに対する影響が非常に

軽微であり、バルク導波路での検討も十分に有為なものである。

この測定では主にTM・TEモードの導波損失の差を確認することを目的とした。挿入損失も導波路形状によって向上することが考えられたが、窒化物光デバイスの特性として劈開形状が大きく挿入損失に影響し、この劈開の技術が必ずしも信頼をもてる状況になかったため、参考程度の結果となるものであった。

この実験の測定結果が図3.8である。使用したサンプルは共に長さ1mm程度のものであった（手で劈開を行っている）。図中のOutput Powerは同強度の光を導波路に入射した際の導波路出射光をパワーメータで測定した結果である。前述の通り、劈開の影響が大きい部分があるのである程度のぶれが考えられるとはいえ、導波路損失として見積上20dB程度の差があることが示された。以前の条件のものは特にエッチングで問題が生じた際のものを使用しているが、この条件では導波路としての伝搬特性に安定性が乏しいのに対し、最適化された条件では多くの導波路で図3.8(a)に示す程度の特徴を持つようになった。また、最適化された導波路では、デバイス動作の際に差が大きいとバックグラウンドの損失として大きな問題となるTE・TM各モードの伝搬ロス差が最大でも3dB程度と、かなり良好な特性を示すことがわかった。

また、図3.8中に近視野像を示したが、加工条件のよい導波路では非常に良好な伝搬特性を示すことがこの結果からもわかる。



(a) Optimized bulk AlN waveguide (b) Bad shape bulk AlN waveguide

図3.8 Measurement result by bulk-AlN waveguide. (a) Waveguide fabricated with optimized condition. (b) Waveguide fabricated with conventional condition.

Output powers meant the power propagated by the same optical power insertion.

3.4.3 Measurement with Waveguide Consist of AlN-Cladding Quantum Wells Structure

続いてデバイス構造を持つ導波路を作製して、吸収を測定する実験を行った。利用した基板はデバイス動作が確認されていたサンプルを用いた(サンプル番号: #818)。このサンプルは2層の量子井戸を持ち、MOVPEによる400nmのAlNテンプレート上に量子井戸とアップクラッド層となるAlNを400nmMBEで成長したものである。量子井戸膜厚は

$$2 \times (\text{AlN}(10.5 \text{ nm})/\text{n-GaN}(2 \text{ nm}, \text{Si}=1\text{E}20 [\text{cm}^{-3}]))$$

で設計された構造であった。以前の条件でエッチングした結果(加工に際する問題が生じていたと考えられる導波路)としては吸収ピーク1300-1400nm付近にあり、スイッチ特性としては7dBの吸収変調を200pJの入力パルス強度で示していた(図3.9)。

しかし、成長に際しては2インチ基板への成長時に成長ムラが生じてしまうことがあり、特にMBEでは分布が大きい(参考: Appendix B)。MOVPEでも基板回転が成長中に停止するなどの要因が起こり得、それらの要因から厚みに分布が生ずることがある。サンプル番号#818から改善した条件でエッチングした結果が図3.6(b)で示されたものであったが、膜厚がLower Clad: 700nm程度、Upper clad: 300nm程度になっていた。

図3.10に示したのが測定結果である。上記理由により以前に比べ長波に吸収がシフトしていたが、伝搬特性は非常に良好であり、TEモードの伝搬特性を比較すると特性が向上していること、またTEモード、TMモードの吸収がない部分を比較することによりバックグラウンドロスがほぼゼロであることが示された。スペクトラムに見られる強度の振動は導波路入射端面でのファイバーと端面の間でのファブリペロー振動が原因であると考えられる。

導波路形状が安定的に向上した導波路の測定で使用したサンプル長は800 μm 程度であった。一方、以前の測定で使用したサンプルでは導波路長400 μm 程度であった。また、以前と今回のサンプルの差として研磨の有無があった。今回のサンプルはサンプルサイズが研磨不能な大きさであったため、研磨を行っていない。劈開もこの条件化で行っているため、以前に比べ劈開面の状態は悪いものと考えられる。基板内分布の影響もありうるとはいえ、同じ成長基板から加工した結果として伝搬特性が上昇した。特にTEモードについての比較では導波路長が約倍である一方伝搬損が全波長にわたって小さいことが示された。

以前との比較用に結果をまとめたものが図3.11である。この図は光伝搬に際し、ISBTでは影響を受けないTEモードの測定結果をまとめたものである。図中でdirect Super Continuumとあるものは光源からファイバーのみを通して測

定した結果、w/o waveguideとあるものは導波路のみを除いた結果であり、818_newで示される今回の測定の結果と同じ測定で測定したものである。一方、818_conventionalは以前のエッチング条件で作製したものの結果であり、素子がなかったことから、別の測定で測定を行った結果であった。このため、一部でw/o waveguideの強度を超えることもありうる。その中で、特に短波部分での伝搬特性が以前に比べ格段に上昇していることが示された。

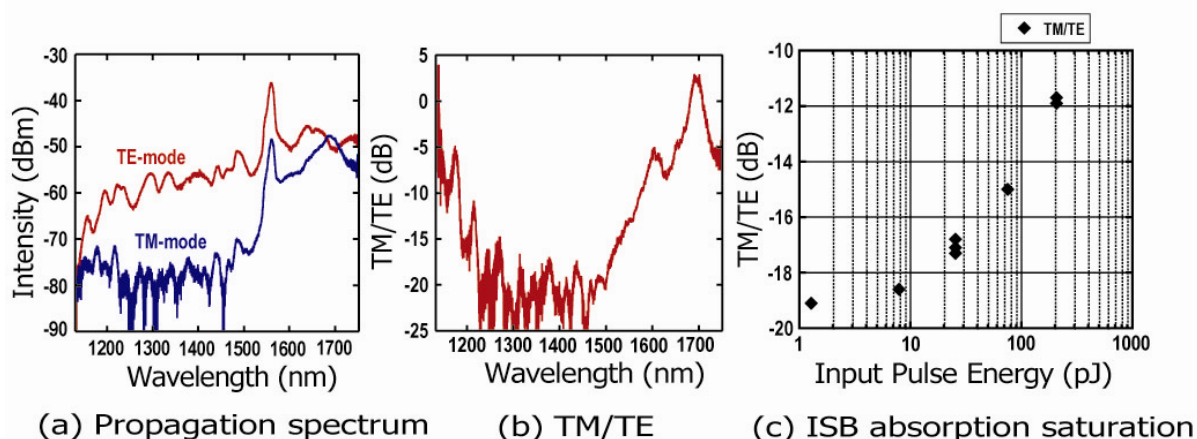


図3.9 (Reference) Result of the #818 waveguide with conventional fabrication. (a) Propagation spectrum (b) TM/TE (c) Switching experiment result

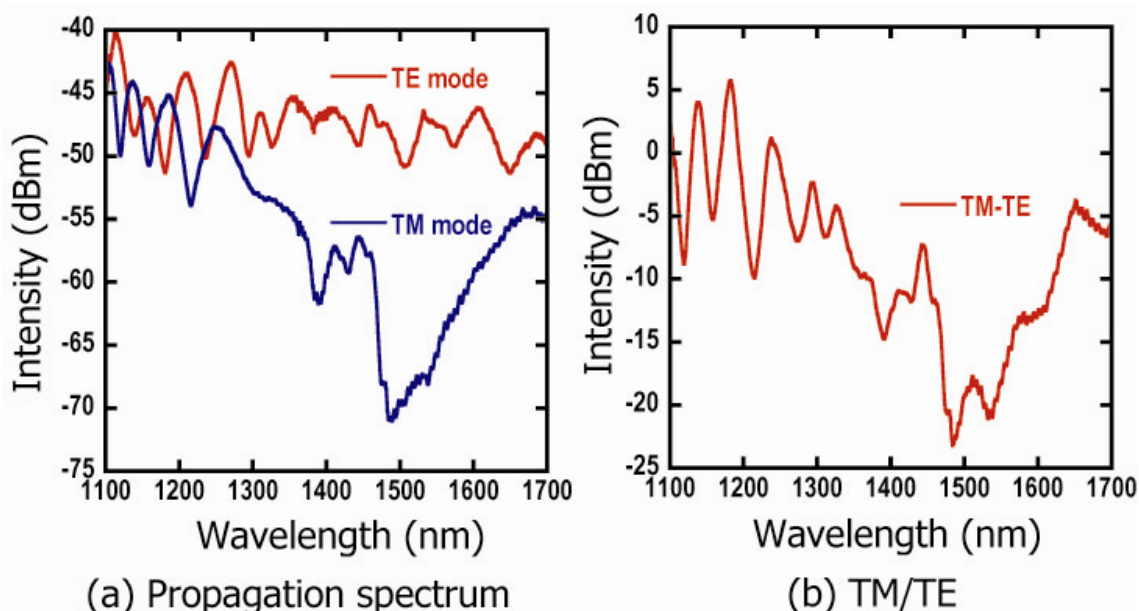


図3.10 Measurement result with improved #818-waveguide.

(a) Propagation spectrum (b) TM/TE

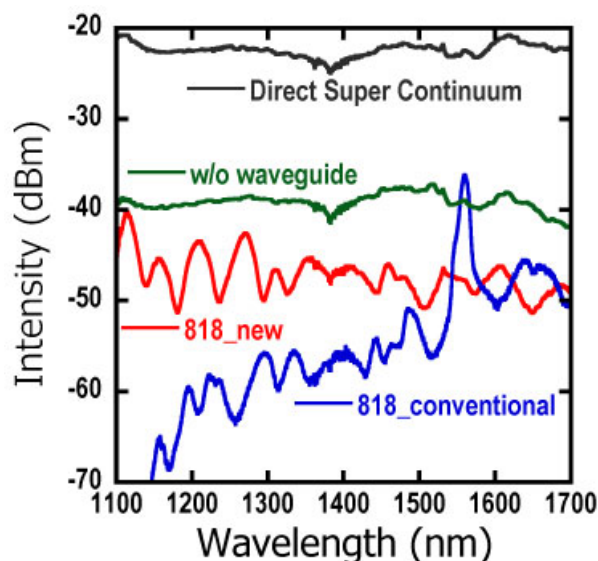


図3.11 TE-mode spectrum for comparing new result and conventional result .

3.5 ISB Absorption Saturation Measurement

導波路エッチング条件の改善により、3.4.3節に示した通り同じ成長サンプルから加工した基板で吸収測定における損失面での特性改善が達成された。これより、実際のスイッチング特性が改善されたかどうかを確認する測定である吸収飽和測定を行った。この測定は東芝研究開発センターのみで可能であるため、共同研究を行っている同センター飯塚紀夫氏に測定をお願いした。測定系は同氏の論文からの引用になるが図3.12に示す[49]。この測定系は論文を参照しているため、サンプルへの入射に信号光として $1.55\mu\text{m}$ の波長を持つ光を使用し、制御光として $1.7\mu\text{m}$ の波長の光を挿入している場合の結果となっている。実際は信号光と制御光を別の波長で測定した場合と、同じ波長で測定した場合の特性がほぼ変わらないことが実証されており[37, 51]、スイッチ特性の測定では一波長を利用し、その入力強度を変化する測定で損失の変化を見て特性を調べている。入力光源はチタンサファイアレーザ光源から80MHzの振動数で出射された光をOPO (Optical Parametric Oscillator)でパルス状に変調したものを利用した。制御・信号光は共に偏光板で偏光を制御しサンプルに入射している。また、OPOから出たパルス光は半値幅130fsのパルスであり、スイッチ速度はサンプルにより変調された出射パルスの半値幅を観察することにより測定可能である。ただし、スイッチ速度は結晶系に大きく依存するものであり、以前の研究で窒化物系が110fsレベルのスイッチ特性を示すことが示されていたのでこの特性の測定は行わなかった。

この測定の結果が図3.13である。吸収波長の測定結果から波長を1500nmから

1550nmの間で吸収飽和を測定した。この範囲に渡って、特に1500nm、1550nmにおいては10dBの吸収の飽和を100pJの光注入で達成(10dB@100pJ)した。これは同じ基板から以前の条件で加工したかこの結果である7dB@200pJに比べ約3倍の特性向上を達成した。これはAINベース構造で達成された最高特性の10dB@90pJの結果とほぼ同じであり（5dBでは同じ。Logスケールなので10pJの差がほぼない為）、AINベース構造では最高に近い性能を実現した（*）。

また、この測定でもTEモードの伝搬ロスの測定が可能であった。この結果の比較としては今回の構造でのTEモードのロスが1525nm付近で12dB程度であった。一方条件最適化以前の構造では1425nm付近の測定で11dB程度であり、この値のみを見ると以前の結果の方がよい結果であった。劈開条件の差、および波長による損失のぶれ（この素子では25nm程度の波長の差でも1dB以上の差が生じる結果であった。）などが影響していたものと考えられた。また、この測定方法は導波路入射側、出射側ともにファイバー接続であり、入力損失は出射側をレンズ集光している導波測定に比べ倍であることが考えられるため、実際には導波路測定では最低で6dBレベルの損失が見込まれるはずであった。

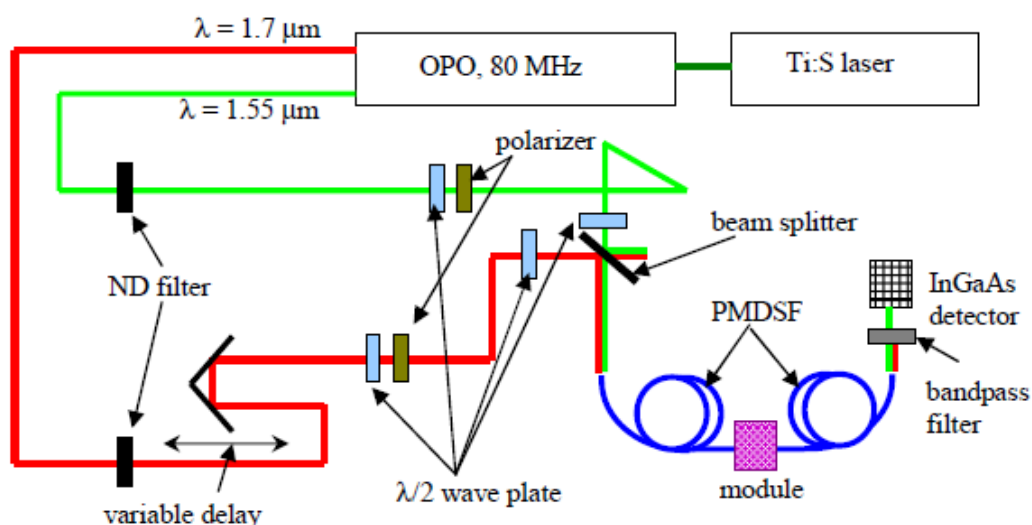


図3.12 Measurement setup for ISB absorption saturation measurement[49]

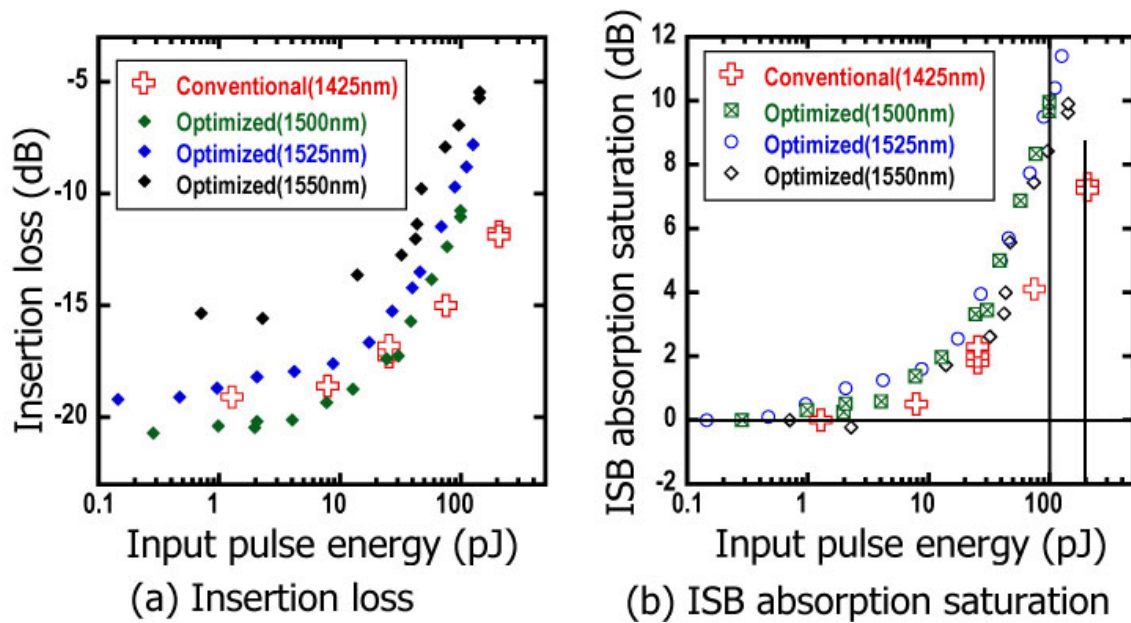


図3.13 ISB absorption saturation measurement result:

(a) Insertion loss (b) ISB absorption saturation

(*) 近日、特性の向上が実現された(作成時は未報告)。詳しくはAppendix Cへ。

3.6 Summary of This Chapter

ドライエッチングの条件改善の検討についてこの章で述べてきた。その結果、エッチングの際に問題となっていたマスク後退やエッチング底面に生ずる突起状の削り残しがしばしば生ずる問題の解決のために、エッチング条件としてプロセス中にICPパワーを低パワーに変化させることと、エッチングを6分で区切りインターバルを設置し、エッチング膜厚に応じてこのプロセスを繰り返すことを導入した。これによりマスクの後退を大幅に改善し、さらに突起状の削り残しの問題も解消され、この結果、良好な導波路の安定的加工を達成した。

導波路形状の加工の安定化を達成したことの効果を確認するため、導波路での導波吸収測定及び吸収飽和特性の測定を実行した。はじめにAINバルク導波路での導波吸収特性の測定により、TE・TM各モードの導波損の差を減らし、形状からくる損失の差を3dB以下とすることが出来た。続いてデバイス動作をする量子井戸を持つ構造で加工を行い、同波吸収測定を行った結果、同じ基板から過去の条件で加工した導波路(特に問題が生じていたタイプの導波路)に比べ、非常に良好な伝搬特性を示すことを確認した。また、スイッチ特性を示す吸収飽和の測定では10dBの吸収の飽和を100pJの光注入で達成した。これは同じ成長基板から過去の加工条件で作製した導波路による7dBの飽和の吸収を200pJの入力で示した特性に比べ約3倍の特性改善を達成した。基板内分布の影響も考えら

れるが、導波路加工の向上が、特性の改善につながると考えられる結果となった。

また、AINをベースとする構造でのエッチング条件はほぼ他に研究されている例がなく、良好な導波路を作製する条件が定められたことは他のデバイスにも応用可能な技術であると考えられる。

CHAPTER 4

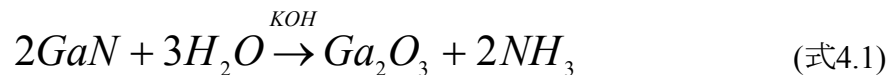
WET TREATMENT APPLICATION TO WAVEGUIDE FABRICATION

以前からAINベース構造におけるほぼ唯一のデバイス加工方法と考えられていたドライ加工について、前節で条件の検討を行い、かなりの加工形状の向上を実現し、この結果デバイスの特性の向上も実現できた。これは特筆すべき結果であったが、更なる加工条件向上を目指して検討を継続した。この章ではその中で私が見出した新規加工方法として、ドライエッチングの後にウェットエッチングを導入する手法の検討について述べる。

4.1 Nitrides Wet Etching

窒化物のエッチング・特に加工形状が問題となる状況ではほぼ全ての場合でドライエッチングが使用されてきた。これは窒化物をウェットで望む形状に加工することが難しいという報告があったためである。

報告されている中で、窒化物をエッチングする溶液をまとめたものが図4.1に示すものである[62, 63]。この結果もあるように窒化物をウェットエッチングできる溶液は図中の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液及び水酸化カリウム系のAZ-400Kと呼ばれる溶液しかない。燐酸を高温にすることでエッチングが進行するとも報告されているが、このほかの溶液でのエッチングは報告がない。GaNの水酸化カリウム（KOH）によるエッチング反応は（式4.1）に示す化学式で示される反応によると報告されている。



報告によると、KOHはGaNの反応の触媒となり、GaNの反応を促進すると共に、反応性製物のGa₂O₃の溶媒となっているそうである。実際の報告ではKOH溶液の場合、KOH濃度15%程度の溶液によりエッチングが可能であることが報告されている。

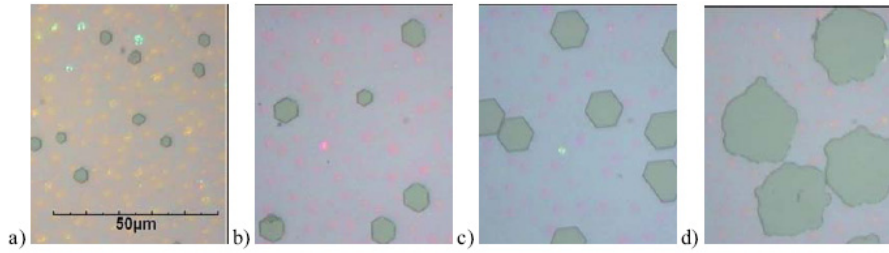
このようなエッチング溶媒は報告されているが、これらの溶媒によるエッチングは図4.2に示されるように窒化物の結晶構造である六方細密構造の形状に沿ってウェットエッチングが進行している。このような状況では、導波路加工などの状況では使用不能である。また、図4.3のようにウェットエッチングの進行が窒化物の極性（Al極性、N極性など。Al極性とはNよりAlが表面側にある状態である）によってエッチング状況が劇的に変化する問題もある。ウェットエッチングは非常に扱いづらいものであったのである。

GaN and AlN etching results in acid and base solutions

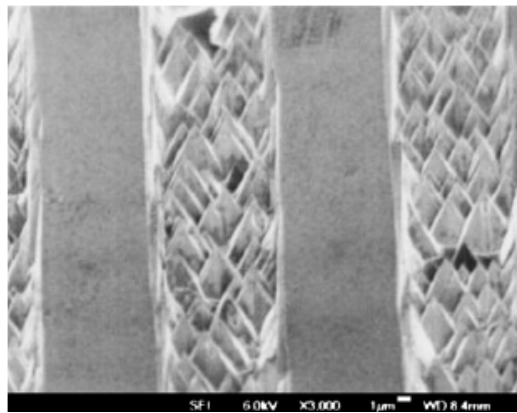
Etching solutions	GaN etch rate (nm/min)	AlN etch rate (nm/min)
Citric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Succinic acid	0 (75 °C)	0
Oxalic acids	0 (75 °C)	0
Nitric acid	0 (85 °C)	0 (85 °C)
Phosphoric acid	0 (82 °C)	0 (82 °C)
Hydrochloric acid	0 (80 °C)	0 (80 °C)
Hydrofluoric acid	0	0
Hydroiodic acid	0	0
Sulfuric acid	0 (82 °C)	0
Hydrogen peroxide	0	0
Potassium iodide	0	0
2% Bromine/methanol	0	0
<i>n</i> -Methyl-2-pyrrolidone	0	0
Sodium hydroxide	0	50 (75 °C)
Potassium hydroxide	0	2265
AZ400K photoresist developer	0	~6–1000
Hydroiodic acid/hydrogen peroxide	0	0
Hydrochloric acid/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Hydrochloric acid/potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric acid	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Nitric/boric/hydrogen peroxide	0	0
HCl/H ₂ O ₂ /HNO ₃	0	0
Potassium tetra borate	0 (75 °C)	Oxide removal
Sodium tetra borate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Sodium tetra borate/hydrogen peroxide	0	0
Potassium triphosphate	0 (75 °C)	0 (75 °C)
Potassium triphosphate/hydrogen peroxide	0	0

Etching was conducted at room temperature (25 °C) unless otherwise noted (after [31]).

4.1 GaN and AlN etching results in acid and base solutions[62]



4.2 Evolution of the surface of MBE grown epitaxial AlN during KOH etching at 60°C for: a) 5min b) 10min c) 15min and d) 30min[63]



4.3 The SEM image of GaN etched by KOH. Etched part: N-polar GaN / No-etched part: Ga-polar[62]

4.2 Wet Etching Application to Waveguide Fabrication

4.2.1 First Step to Apply Wet Treatment to Fabrication

前節の通り、窒化物のエッチングにはドライエッチングが最適であるということで私の研究では始めにドライエッチングの条件の最適化を行った。この条件の向上が見られた段階で、これ以上の向上をドライ加工で目指すことはかなりの困難を伴うことが考えられた。しかし、他系統の材料から加工した導波路と比べるといまだ形状としてかなり劣っており、GaNベースの構造と比べても劣っている状況であった。このため、画期的な打開手法を模索していた。

その中で、私はKOH・NaOHと同じくアルカリ性溶液である、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH: Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxide、使用した溶液はNMD-3と呼ばれるレジスト現像用試薬であり、濃度2.38%であった）という溶液が窒化物をエッチングする可能性があるということを見出した。これはTMAHがサファイア基板をエッチングするのではないかという情報を研究室内で聞いたことから試しにエッチングを実行してみたところ、ドライ加工により形成したAINバルク導波路構造で導波路側面形状が格段に向上したことがはじめである。この際はエッチングを常温で行い、3時間程度の長時間を置いた後観察した結果であった。

その後の実験から、このエッチングは温度を上げることでエッチングスピードが上がることがわかり、研究室内で液体として安定した温度を容易に出せる最高温度である70度程度を利用することになった。エッチング温度をより高温の実現も可能であったが、これより高温であるとTMAH溶液の溶媒である水の蒸発が激しくなることから、濃度変化が起これ、コントロールが難しくなることも考えられるため、この温度を利用した。もちろん上記の通り常温でのエッチングでも同様の変化が起こったが、反応が遅いため長時間かかるか、またはTMAHの濃度を濃くするなどの検討を行う必要がある結果となる。

このエッチングをドライ加工AINバルク導波路において試した結果が図4.4である。この検討は温度検討途中の結果であるため、温度は約52度であった。また、ホットプレートで暖めていたため、温度調整が確実ではなかった。この後、70度の実現をする際にはサーモバスを使用するため、温度は非常に安定している。この検討の結果から、ドライエッチング後にTMAHによるウェットエッチングを行うと、導波路側面が徐々に垂直となっていくことがわかった。また、エッチングは導波路側面が垂直になるところまで進行するが、それ以上はいくらエッチングを行ってもほとんど進行しないことが判明した。また、70度程度ではこのエッチングが進行しなくなる状況まで、4分程度で充分であることがわかった。

この結果より、ドライエッチング後にウェット処理を施すことで、導波路形状が格段に向上する可能性のあることを見出した。また、この処理では、導波路でプラズマにあたった部分のみが除去されているように見受けられた。ウェット処理がダメージを受けたAINのみを除去する処理である可能性がある。実際、劈開面をウェット処理すると同様に劈開面の後退が生ずる。結果はここでは示さないがこれも上の状況を説明する事態であると考えられる。このため、続いてドライエッチングを行っていない状況でのウェット処理を試みる検討を行うことにした。

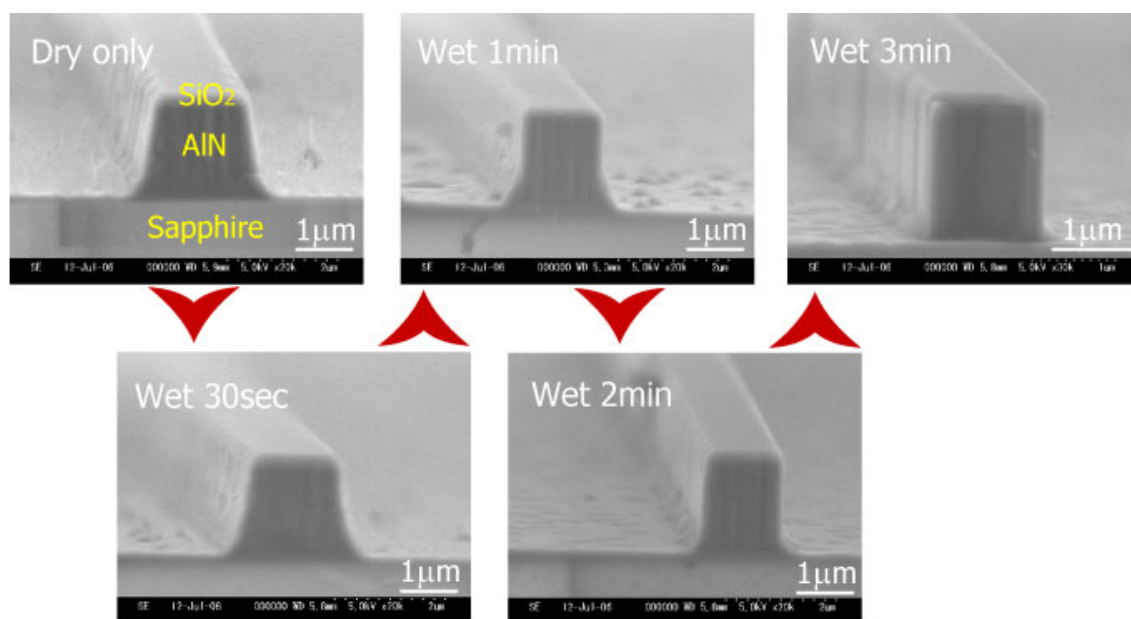


図4.4 Cross-sectional SEM images of changing shape by wet etching.

4.2.2 Wet Treatment in Non-Damaged Bulk Nitrides

ウェットエッチングがダメージを受けたAINを削る可能性があることを確認するため、ドライエッチングせずにマスク形成のみを行ったAINバルク構造で同様にウェット処理を行ってみた。先程の結果から想像されることが正しければ、この結果として、劈開面を除き、エッチングは生じないと考えられる。また、比較用にGaNバルク構造でも同様の検討を行った。

この実験の結果が図4.5である。(a)に示す結果から、ドライエッチングによるダメージを受けていないAINのバルク構造のエッチングでは、劈開面の後退はあるが、その他の部分はエッチングされていないことを確認した（マスク界面を見ることで確認した）。同様に、ドライエッチングによるダメージのないGaNバルク構造でエッチングした場合には、エッチングが生じていなかった。しかし、GaNについては、劈開面の後退もなかった。また、AINの劈開面につ

いてもマスクの下では後退がない状況であった。

この結果として、AlNバルク構造では、ダメージを受けた部分のみがTMAHのエッチングで除去されることがより強い可能性を持つ状況となった。一方、GaNではダメージを受けてもエッチングされない可能性があることがわかった。ここで、マスクの下のAlN層の後退がなかったことは、マスクがあることで劈開時のダメージを軽減できる可能性と、エッチングの原因が違う可能性の2種類の可能性が考えられることとなった。現状では前者が原因であると考えている。もしこれが正しければ、劈開に際してマスクが構造に対するダメージを軽減することとなり、劈開時にマスクを残すほうがよい可能性が生ずる。

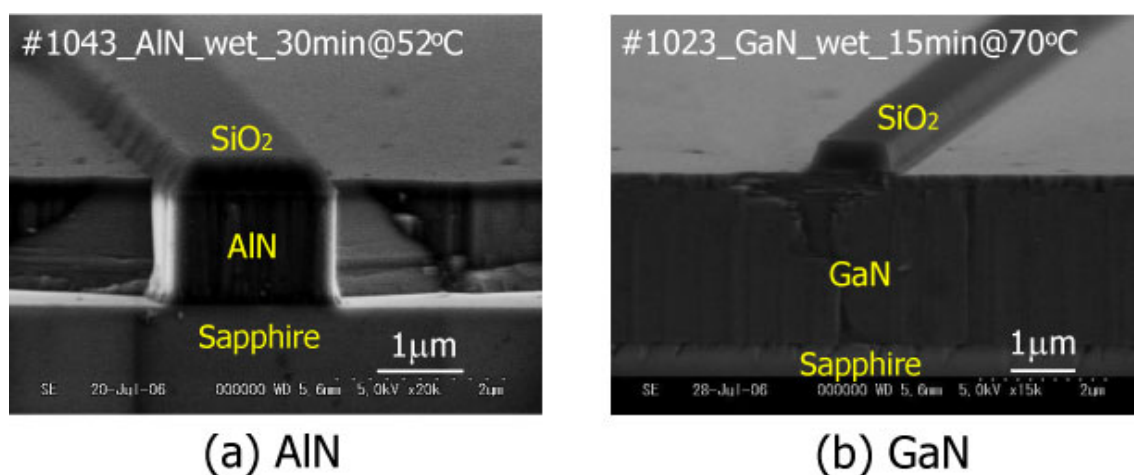


図4.5 Cross-sectional SEM images of etched sample. Both samples weren't damaged by Cl_2 etching plasma: (a) AlN etched by TMAH for 30min at 52°C (b) GaN etched by TMAH for 15min at 70°C

4.2.3 Apply Wet Treatment for Device Structures: High-Mesa Type

ウェットエッチングがダメージを受けたAlNを削る一方、GaNに適用した場合はそうではない可能性があることがこれまでの実験でわかった。私が研究しているデバイスはAlNを主とした構造であるので、この現象は導波路形状の向上に大きく寄与することが考えられた。実際にAlNベース構造でAlN/GaN量子井戸を含む構造を使用し、導波路形状が見込まれるかを検討した。これまでの結果から、予想される事態としては、

- ① AlNクラッド層の部分はこれまでどおり垂直かつ表面へと変化する
- ② MQWの部分はGaN層が薄膜ながら含まれるため、その部分で段差が出来る

ことが考えられた。

図4.6に示した結果は、ドライエッチングを実行し、その後にウェットエッ

チングを70℃で4分間行った結果である。ただし、ドライエッチングは十分に導波路がエッチングできる時間を行わず、途中で停止した結果である。そのため、ウェットエッチング前の導波路断面形状ではエッチング底面に突起状削り残しがある。また、この検討結果に示す断面SEM画像は観察ごとに劈開を行っているため、劈開面の後退はこの像の中には出てこない。

この検討の結果、予想された事態（①、②）が共に生じていることが示された。特に導波路側面形状が格段に向上し、側面が鏡面状態にまで向上したことは特筆に価することである。また、ダメージを受けたAINが除去されるとの予想通り、エッチングしきれていなかったエッチング断面の削り残しも、除去することに成功した。ただし、予想されたうちの第二点である段差の問題がやはり生じてしまったことは、光導波路として使用する際に好ましくない形状を生む結果となるため、この部分の解決が必要になる状況が生じた。

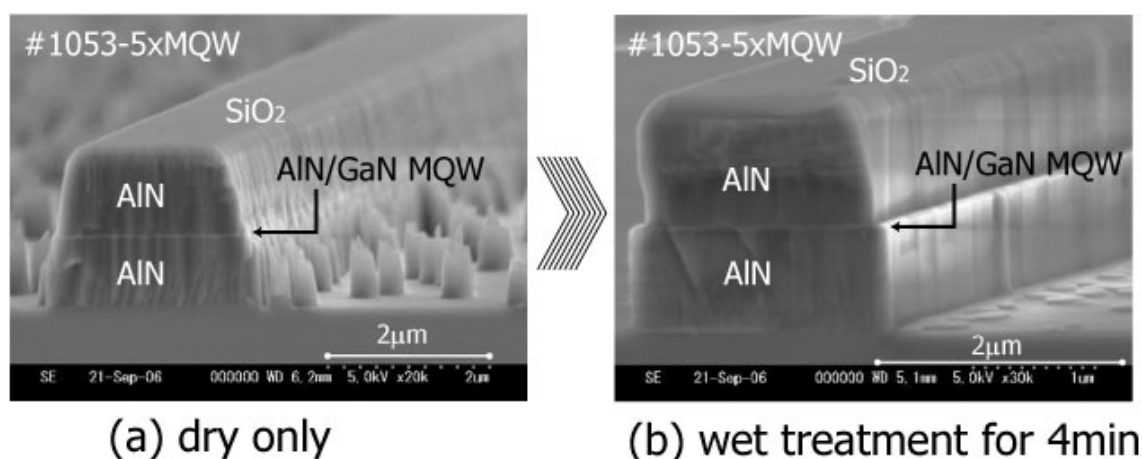


図4.6 Cross-sectional SEM image for confirming the effect of wet treatment in waveguide fabrication with MQW structure:

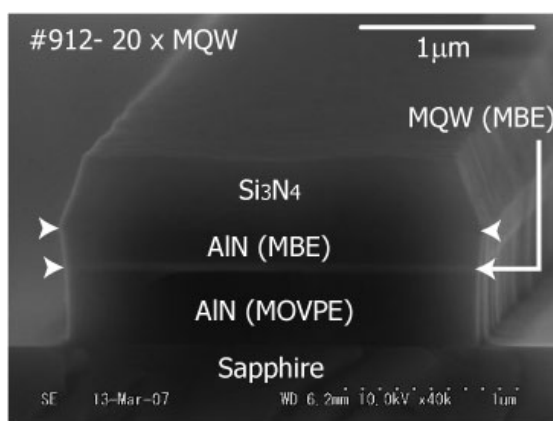
(a) dry only (b) wet treatment for 4min after (a).

この問題の解決方法としては、ドライエッチングとウェットエッチングを細かく繰り返すことが考えられた。実際に検討してみた結果が図4.7となる。これは、今後紹介する検討の後に行ったこととなるため、条件がかなり変更されているが、ドライエッチングを2-3分程度行い、ウェットエッチングを4分（同条件）行うことを繰り返した結果である。ただし、この検討は次章で述べる検討と同時並行に行っていたものであり、マスクに使用したのはこれまでのSiO₂ではなく、Si₃N₄であった。Si₃N₄マスクはAINドライエッチング用マスクとしては、SiO₂マスクに比べて弱く（約3倍の後退がある）、本来ならば以前に比べてもドライエッチングの際には側面が垂直から遠くになってしまうはずであ

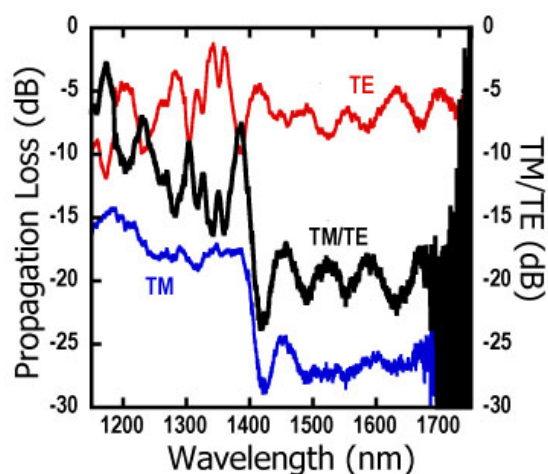
ったが、図4.7(a)を確認すればわかるとおり、AINエッチング側面は90度以上に削れており、エッチングとして化学反応成分（ドライエッチングでの化学反応成分）が強く引き出せた結果となった。

ただし、この構造は主として Si_3N_4 をクラッドとする構造の検討を行っていたために、元来の構造をまずエッチングして上部AINを薄くし、導波路を形成していることや、 Si_3N_4 をクラッドとして利用するため、この層の状況がどうは形状に影響することから、結果として導波路形状のみの影響を述べることができない状況である。この結果を差し引いても図4.7(b)に示される測定結果のとおり、吸収の生じないTEモードの伝搬特性から非常に良好な伝搬特性が示されていることがわかる。平均的にTEモードで導波損（導波路を通したときの伝搬強度ー導波路を通さないときの伝搬強度）が6dB程度、もっとも損失が少ないと考えられる部分では2dB以下の損失となっていた。この特性は損失として参考程度でしかないが、非常に良好な伝搬特性であった。

残念ながら、吸収飽和特性の測定については測定系の測定限度（吸収強度20dB以下程度）、および吸収部分でないと考える波長でのTMモードのバックグラウンドロスが大きいことから、測定を行わなかった。また、この素子は以前のドライエッチングによる検討から、特性は悪いという結果が出ていたため、この結果で実験を停止した。バックグラウンドロスの問題は次章の検討において述べることになるが、 Si_3N_4 がドライエッチングのダメージを受けていることが最大の要因ではないかと考えられている現状である。



(a) Cross-Sectional SEM image



(b) ISB absorption measurement result

図4.7 High-mesa waveguide fabrication with wet treatment: (a) Cross-sectional SEM image (b) ISB absorption measurement result

4.2.4 Apply Wet Treatment for Device Structures: Ridge Type

4.2.3節でハイメサタイプの導波路の検討を行っていたが、段差が生じてしまう問題が起き、解決法を検討していた際に別の解決法として、リッジタイプ導波路の作製を検討することがひとつあるということで検討を行った。

一般的にリッジ導波路はハイメサ導波路に比べ光閉じ込めが弱い。光デバイスの流れとしては、加工が多くの場合容易であるリッジ導波路で動作確認などを行った後、ハイメサ導波路に移行し、デバイス特性向上を目指すことが一般的である。このため、ハイメサ導波路を検討していた中からリッジ導波路に移行することは流れ的には逆行であった。

ただし、AINを基本構造とした膜の加工においてはエッチング条件がシビアであるため、リッジ導波路作製のためにエッチングを途中で停止することが困難であり、3章での紹介のとおり、途中でエッチングを停止することは難しい。このため、リッジ導波路のほうが作製困難な状況である。このため、リッジ導波路作製が可能になること事態がひとつの進歩であった。

これ以外にも、劈開の問題からリッジ導波路のほうが劈開面形状はよくなる傾向があったため（GaNクラッドの構造ではリッジ導波路作製を行っていた）、リッジ導波路ができれば劈開面形状が向上し、この点からデバイス特性の向上が見込まれる望みがあった。

検討に際しては初めに途中でドライエッチングを止めたサンプルをウェットエッチングすることで検討をした。4.2.3節で確認した、ダメージがサファイアとの界面にいたるまで及んでいる場合を除き、はじめに確認したものは、MQW構造を少しオーバーした部分までエッチングしたものをウェットエッチングしたものであった。結果が図4.8及び図4.9であった。この検討ではダメージはMQWより深い部分までいっているが、エッチング自体はMQWより上の部分までしかできていないサンプルを用意し（図4.8(a)）、これをウェットエッチングすることでどうなるかを確認したものである。これまでの結果から予想されたとおり、ダメージを受けたAINはエッチングされる一方、GaN層がエッチストップとなり、結果として、MQW部でウェットエッチングが停止することとなった。また、図4.9にもう少しドライエッチングを深く行い、突起状の削り残し（密度は非常に低い）の中にMQW層が含まれるサンプルからウェットエッチングを実行するとこれらはすべて除去された。結果として、MQWをはさんだ範囲までのドライエッチングでは、ウェットエッチング後の形状が大きく変化することがわかった。

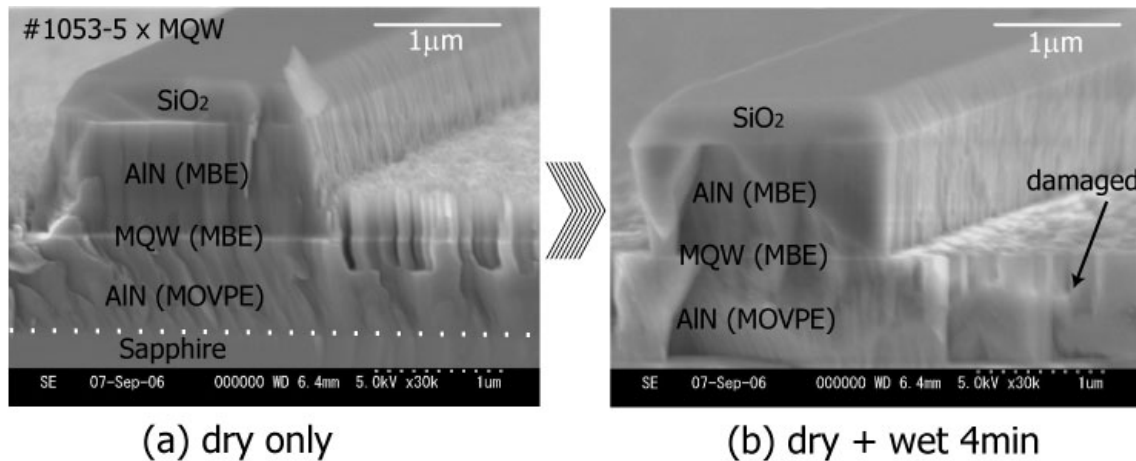


図4.8 Experiment result of wet treatment for ridge waveguide 1st:

(a) dry only (b) dry plus wet

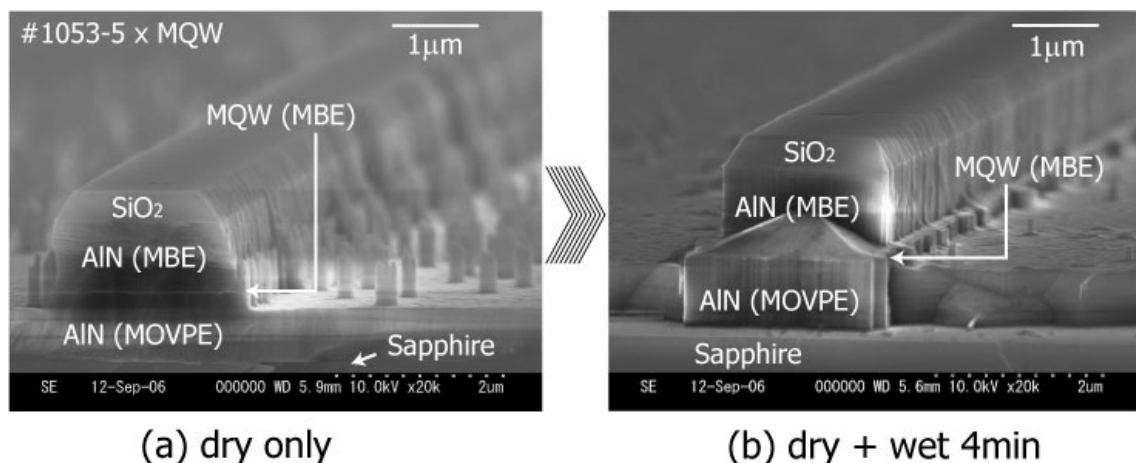


図4.9 Experiment result of wet treatment for ridge waveguide 2nd:

(a) dry only (b) dry plus wet

これらの結果から、ドライ加工の際にMQWより深いレベルまでダメージがいたるエッチングを実行することは調整を難しくする結果となることがわかった。リッジ導波路作製を目指す際にはこの層にドライ加工でダメージが行かないレベルを探ることが必要であり、こうすることでダメージ最深部までウェット加工による除去が起こり、良好なリッジ導波路を形成可能であることが予想される結果となった。ドライエッチングのダメージ深度の調整は条件の検討が必要であったが、結果としてこの調整を達成した。結果を図4.10に示したが、ドライエッチング時間はこの場合600Wを3分半、450Wを2分半（3章で検討した際の1サイクル分と同じであった）行った結果であった。この状況でダメージの深度を見ると、ちょうどMQW部分の直上まで来ている状況だった。

これをウェットエッチングすると図中の(b)のようになり、ダメージが到達していた部分まで除去された。また、ウェットエッチングの影響により非常に良好な側壁を持った形状が形成され、リッジ導波路としてかなり良好な形状を作製できた。また、図4.10は条件最適化の際の結果であり、図4.11に実際に導波路測定に使用したリッジ導波路の断面SEM像である(測定用のサンプルは裏面研磨を行うため途中で断面観察できない)。少しの差はあるが、やはり良好なリッジ導波路が作製できていた。導波路脇のくぼみはエッチングで導波路側面にプラズマが集中することが原因と考えられた。

3章の検討もそうであったが、AINを基本構造とした膜でリッジ導波路を作製した報告は見当たらなかった。この検討により始めてAINベース導波路でのリッジ導波路構造を作製できたことになる。これは、やはり初めてウェットエッチングを窒化物導波路形成に導入したことが成功の要因であるといえる。

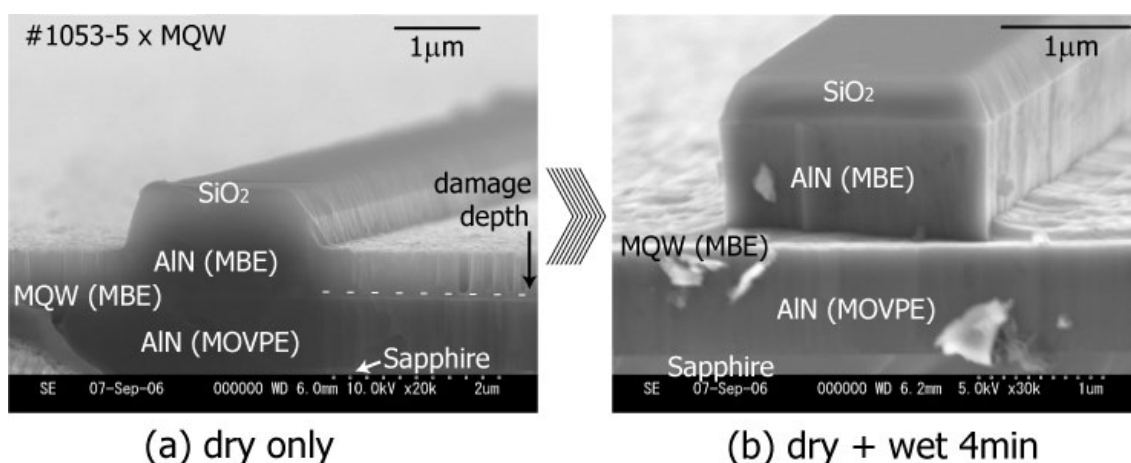


図4.10 Cross sectional SEM image of ridge type waveguide fabrication result:

(a) dry only (b) dry plus wet (for optimization)

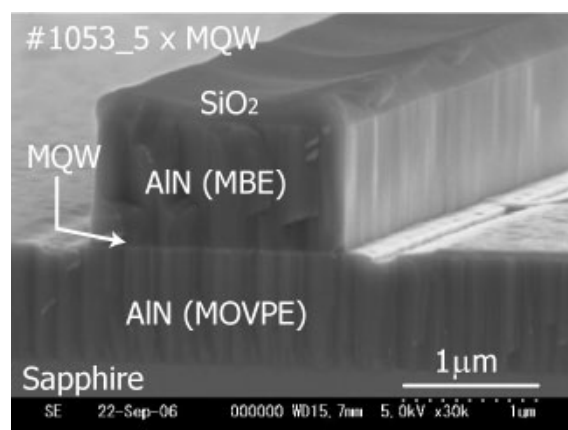


図4.11 Cross sectional SEM image of fabricated ridge waveguide for measurement

4.2.5 KOH Substitute for TMAH

これまでウェットエッチング用試薬としてTMAHを取り上げてきた。しかし、一般的に窒化物のウェットエッチャントとして知られている溶液はKOHであった[62, 63]。私はKOHの効果についても確認を行った。一般の窒化物エッチングに用いられているKOH溶液の濃度は15%程度であったが（図4.2、図4.3などの報告）、1%程度の溶液を用意し、TMAHの際と同じ実験を試みた結果、同じ変化を示す結果となった。つまり、薄いKOH溶液によるウェット処理でも同様のことが実現可能であるということである。ただし、私の実験では安定した濃度の溶液入手が可能であることおよび安全性からTMAHを主で利用した。

4.3 Measurement in Waveguide with Wet Treatment

これまでの検討から、ウェットエッチングが導波路作製において非常に良好な側面を形成することがわかった。ハイメサ構造を作製する際の問題となった量子井戸層での段差の問題も4.2.3節で示したとおり解決可能であることが示された。また、ウェットエッチング技術を用いて初めてAINベース構造導波路でリッジ導波路構造を作製することを達成した。この技術向上の成果を確認するため、導波測定などを行った。

ただし、ハイメサ構造については段差問題の解決が達成されたのがすでに次の検討を始めた後のことであり、次章において述べる窒化シリコンをクラッドとして用いる構造での検討となってしまう、ウェット構造での検討がある程度終了していたことから具体的な検討は行わない結果となった。ただし、図4.7(b)に示した導波測定結果から、TEモードの伝搬ロスを見ると、3章の図3.11で示したデバイスの伝搬ロスが平均的に7-8dB程度あったのに対してウェットエッチングを使用した際には5dB程度になっていることが示されたことになると考えられる。窒化シリコンクラッドは伝搬ロスに対して負の影響の懸念があったが伝搬ロスが小さくなる可能性がほぼない状況であったので加工形状が効いていることが考えられた。

また、スイッチ特性の検討については成長膜の構造の影響が大きく、加工形状は成長膜が良好な際に初めて影響してくる要因となるため、この検討中に以前の特性を越える構造の成長が達成できなかったこともあり、デバイス特性としての向上が達成できない結果となった。

これらのことから、導波測定を行った構造はリッジ構造であった。（同じ成長膜でのハイメサ構造は残念ながら加工失敗によりハイメサ構造の問題が解決

した際にはサンプルを使い切っており、行えなかった。)

4.3.1 ISB Absorption Measurement in Ridge Type Waveguide

リッジ導波路は図4.11（前ページ）に示すものであり、サンプル番号#1053のものであった。クラッド層AlNはともに1 μm であり、MQWの構造は

$$5 \times (\text{AlN}(3.3 \text{ nm})/\text{n-GaN}(3.0 \text{ nm}, \text{Si} = 1\text{E}19 [\text{cm}^{-3}]))$$

であった。この構造は3章でスイッチ特性10dB@100pJを達成した#818の構造に比べ障壁層が薄く、井戸層が厚い構造であった。このため、中心部では1400nm付近に吸収ピークがあった#818に比べ、吸収ピークのレッドシフトが考えられた。ただし、2つの成長の間にMBEの調整等が入っているため、必ずしもそうなるとは限らない。

図4.12に示したものが吸収測定結果、および導波路出射側の近視野像である。近視野像を見ると、非常に良好な伝搬がおきていることがわかる。図4.12(a)に示される伝搬ロスの測定結果（伝搬光強度－導波路を除いた測定系での伝搬光強度）から、量子井戸構造では影響を受けないTEモードの伝搬ロスが小さいことがわかった。さらに特筆すべき点としては導波路長が倍になってもTEモードの伝搬ロスの変化がほとんどないことであった。この結果から、劈開などのロスを除くと、伝搬ロスとしてはほぼ300 μm の長さの差で1-2dB以下の伝搬ロスしかないと考えられる結果であった。

吸収については、TMモードの伝搬ロスとTEモードの伝搬ロスの差をとることで図4.12(b)に示す結果となるが、長さに応じて吸収強度が上がっていることが観測された。吸収ピークは非常にブロードとなり、ピーク波長が1.7 μm 程度かそれより長波長となった。これはMQW構造の問題であると考えられ、構造の検討により、更なる特性向上が見込まれるはずである。

また、図4.12に過去の実験結果との比較のため、TEモードの伝搬強度をまとめてプロットした図を掲載した。ドライ加工で条件が向上した結果であるHigh-mesa optimized_800 μm と比較して、リッジタイプの導波路は遜色ない伝搬特性を示していることがわかった。劈開面特性、または導波路構造としての集光特性がハイメサ構造に比べては劣ることなどが要因でドライ加工に対して良好な特性が出る結果とまでは至らなかったが、前述のとおり導波路長に対する伝搬強度の差から、導波損は非常に小さいことが考えられる。ハイメサ加工でウェット処理を施した結果は図4.7(b)のとおりであり、前ページで述べたとおりTEモードの伝搬特性の向上が確認されていることからウェット加工の導波損低減への影響が大きいことがわかるといえる。

この結果より、導波路長を変化させてもTEモードのロスの変化がなく、吸収強度のみの変化を達成したこととなった。AlNベース導波路において初めて

ISB吸収を観測したことも特筆すべき点であった。ただし、TMモードの吸収については次に述べるスイッチ特性の測定を行うことでより確実となるが、結果として吸収であったことは実証された。

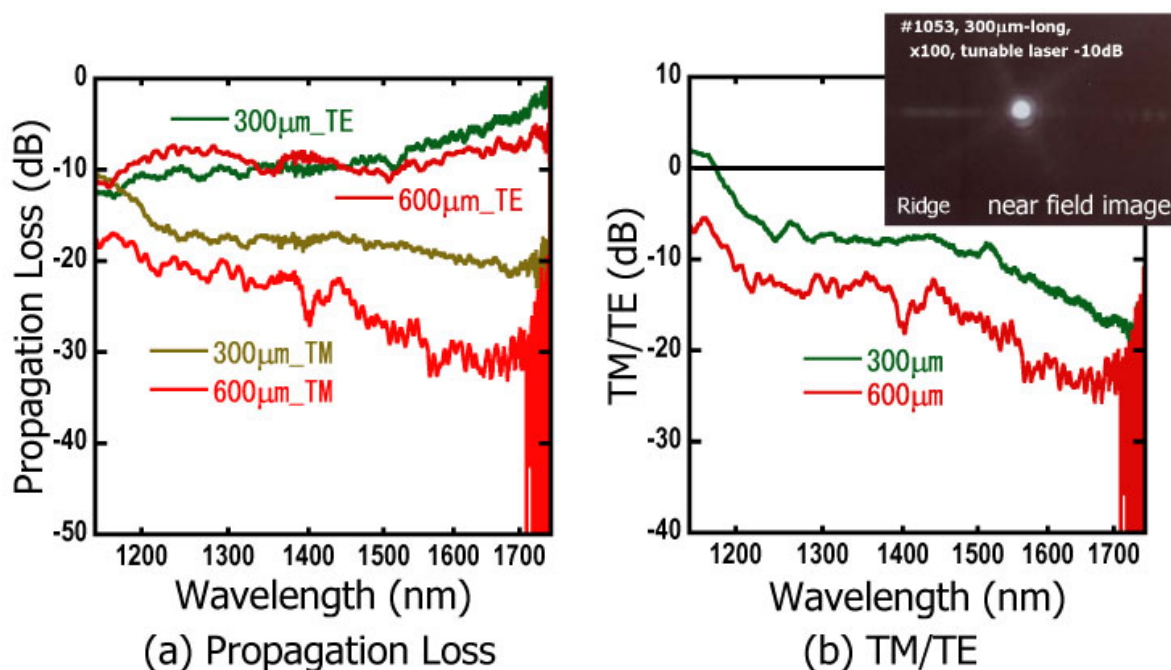


図4.12 Measurement result of ridge waveguide: (a) Propagation Loss (b) TM/TE

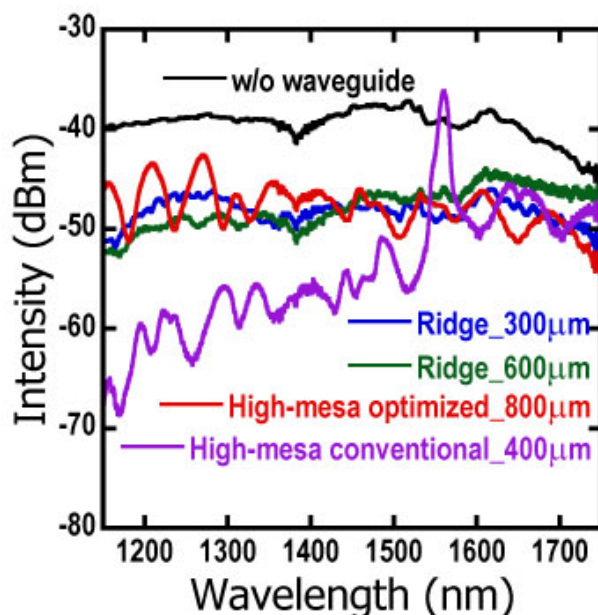


図4.13 Graph for comparing propagation properties (in TE mode).

4.3.2 ISB Absorption Saturation Measurement in Ridge Type Waveguide

続いてこのサンプルでスイッチ特性測定となる吸収飽和測定を行った（性格には東芝の方をお願いした）。ただし、この測定の特徴である、20dB以上の吸収が生じた場合には吸収飽和の正確な測定が不能になる点から、吸収飽和特性を測定できたのは導波路長300 μm のサンプルだけであった。結果が図4.13である。リッジ導波路における吸収飽和の測定は1700nmの波長で測定を行った。

図4.13(a)中にあるとおり、前述のとおり、600 μm の導波路長のサンプルでは吸収の飽和のそくていができなかった。300 μm の導波路長のサンプルでは吸収の飽和を観測した。特性としては3章で検討した特性と比べ劣るものであり、4.3dBの吸収の飽和を75pJの入力で観測した(4.3dB@75pJ)レベルであった。図4.13(b)を確認するとわかるが、これは7dB@200pJの結果とほぼ合致する変化であった。結果として特性向上にはつながらなかったが、初めてAINベースリッジ導波路における吸収の飽和を観測した結果となった。また、量子井戸構造の改善により更なる特性向上が見込まれる結果であった。

また、この測定観測できるTEモードの損失の観測では300 μm で8dB程度、600 μm で10dB程度となる結果であった。300 μm の導波路長差で2dBの損失差となった。光閉じ込めが弱いことを考えれば非常に良好な特性であると考えられた。これを信じるとすると、劈開面（入力・出力）での損失が6dB程度とも見積もれる結果であった。

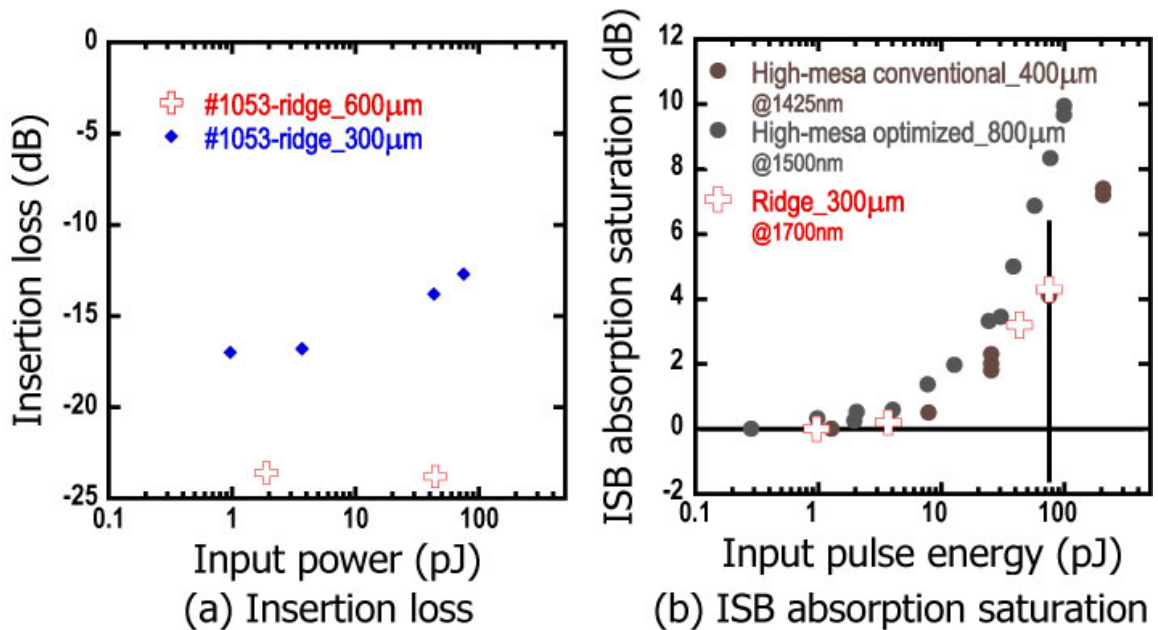


図4.13 ISB absorption saturation measurement result:

(a) insertion loss (b) ISB absorption saturation

4.4 Summary of This Chapter

この章で述べてきた検討により、初めて窒化物の加工にウェットエッチングを使用することにより導波路形状の格段の向上が見込めることを見出した。エッチングに使用した溶液はTMAHであったが、一般的な報告に比べ薄いKOH溶液でも同様の変化を起こすことがわかった。

ハイメサ型導波路の形状改善の問題にこの技術を当てはめることは、Ga₂Nがこの処理でほとんど削れなかった影響から、段差を生ずる基となってしまった。しかし、ドライ加工とウェット処理を細かく繰り返すことでこの問題を解決することに成功した。AlNとGa₂Nを比較すると、ドライ加工的にはAlNが、ウェット加工的にはGa₂Nが勝っていると考えられた。これから、ドライ耐性に勝るAlNをウェット処理できれいにし、ウェット耐性に勝るGa₂Nはドライ加工でとってしまいうイメージで加工することが肝要であった。

また、この技術が生まれたことにより、初めてAlNをベースとした構造でリッジ型導波路作製にはじめて成功した。Ga₂N層を含むMQW部ではウェット処理後の形状がドライ加工ダメージの微妙な差で大きく影響してしまうことから、MQWを含まない部分までダメージを与え、ウェットエッチングで取り除くことが大切であった。リッジ導波路作製の成功により、劈開形状の向上が見込まれる。

ウェット処理による導波路形状の向上の成果を確認するため、導波測定を実行した。測定結果から、リッジ導波路において導波路長が倍に変化しても、TEモード伝搬損失がほとんど変化しないことがわかり、形状によるロスが非常に小さいことが考えられた。また、初めてAlNベースリッジ導波路でサブバンド間吸収を観測するとともに、初めて吸収の飽和を観測した。吸収飽和特性は窒化物サブバンド間遷移超高速光スイッチの特性を向上する結果とはならなかったが、量子井戸構造の改善により特性の向上が見込まれる結果となった。

ハイメサ導波路の測定については段差の問題の解決時期の影響から、Si₃N₄をクラッドとした構造の検討と結果として混ざり、形状以外の伝搬ロス等が考えられたが、TEモードの伝搬特性は非常に良好でドライ加工の最適化による結果より勝る伝搬特性を示した。

結果として、この章の検討により、導波路作製技術として画期的なウェット処理を導入し、伝搬ロスを減らすことができた。

CHAPTER 5

STUDY FOR Si_3N_4 UPPER CLADDING IN NITRIDE ISBT ALL OPTICAL DEVICES

これまで述べてきた研究では導波路形状の向上によるデバイス特性の検討を行ってきた。検討によりこれらの問題はほぼ解消される見通しが立った。これは、ドライ加工の向上、およびウェット処理の導入を確立したことによる結果であり、非常に有意義な進歩であった。この後、デバイスとしての性能向上を目指すにあたり、劈開や外部との接続ロスを減らすスポットサイズコンバータ (Spot Size Converter: SSC) などの検討が考えられるが、やはり第一に問題となってくるのは結晶の問題となる。現在、デバイス動作はすべて量子井戸部より上の層

がMBEのサンプルで達成されている。この状況を打破する研究として、私の研究室の研究グループではパルス・インジェクションという方法で検討を行っている。しかし、この成長方法は利点もあるが欠点も考えられる。また、MBEでの上部クラッド層についても成長の特性として結晶性が良好とまでは言い切れない状況である。

このように成長面では向上を目指す際に多くの障壁がある状況であった。これに対し、私は上部クラッドについてはエピタキシャル成長の窒化物膜を使用するのではなく、デポジションによる製膜が可能な素材で代用を行うことを検討した。具体的に使用した膜は窒化シリコンであった。また、この膜を使用することでSSCへの応用も考えられた。

この章では上部クラッドを代用できる膜と考えられた窒化シリコンの適用についての検討を述べる。

5.1 Background for Si₃N₄ Upper Cladding

5.1.1 Studies for Nitride Growth & Problems

本論文で言及してきたとおり、窒化物ISBT全光スイッチを作製可能である成長方法は現状ではMBEまたはMOVPEのみである。これは、アクティブ層となる量子井戸層の成長では膜厚を正確に制御しつつ成長する必要があるからである。特に通信波長帯動作を実現できるほど短波の吸収を実現する際には急峻な界面かつ薄い井戸層を持つ量子井戸を作製しなければならず、現状ではMBEによる成長のみが安定してこの波長帯を実現できる状況である。

MBEによる成長のみで短波動作が可能な要因としては、成長温度の問題が原因であるといわれている。実際MOVPEでは成長温度が1200度前後であるのに対して、MBEでの成長は800度前後の成長で窒化物が成長可能である。近年の報告でMOVPEでも成長温度を950度程度まで下げることにより短波動作を実現したとの論文報告が出ているほどである。このため、量子井戸層より上の層は現状ではMBEのみで成長する必要があり、特に導波路構造を検討する際においては下部クラッド層が結晶性の観点から0.5 μ m~1 μ m程度あることより、上部クラッド層をMBEで同程度成長する必要がある。

一方で、成長膜の結晶性ではMOVPEの成長膜がMBEによるものに比べ格段に勝っている。実際に窒化物ISBT全光スイッチの研究においても成長方法の変更可能な下部クラッド層をMBEによる成長からMOVPEによるものに変更することによって性能の大幅な向上を実現しているほどである。また、成長時間についても、MBEのほうが一般的にMOVPEに比べ時間がかかる傾向が強く、MBEは厚膜成長に向かない。

これに対し、当研究室ではMOVPEの成長温度を、結晶性を保ったまま下げることにより、結晶性を保ったまま急峻な界面を持つ量子井戸を成長することを目指している[59]。この成長方法はパルス・インジェクション成長（Pulse Injection: PI）と当研究室では呼んでいるが、他研究室などの研究報告ではPALE（Pulsed Atomic Layer Epitaxy）などと呼ばれたりする手法である。PI成長の特徴は図5.1に示すとおりである。これはMOVPE装置のリアクターに注入する原料ガスの制御フローである。通常の高温成長では原料をⅢ族原料であるTMAまたはTMGと、Ⅴ族原料であるNH₃またはSiH₄を同時に注入して成長するのに対し、PI成長ではⅢ族原料とⅤ族原料を分けてリアクターに注入し、成長する。この研究は私の研究ではないので詳しくは述べないが、このような成長を行うことにより、高温での分解をしないとほかの物質といたるところで結合してしまう原料を基板上に分散させ、成長基板直上での反応を可能とし、低温における高品質結晶成長を可能とする方法となる。パルス時間は検討により1原子層毎の成長を各サイクルで起こすようにされており、このために量子井戸の制御が正確に行えるようになっている。

この成長法は現在、バルクAlN、GaNおよび非ドープ量子井戸までの成長ができるようになっており、ドーピングの検討と、吸収の確認が検討されているところである。短波ISB吸収が見込まれる研究として非常に期待されている状況である。

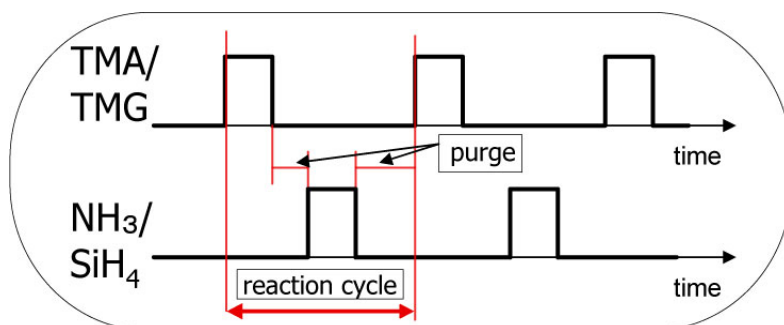


図5.1 Schematic diagram of the pulse injection method: gas flow sequence.

このようにPI成長法は画期的な成長法である。しかし、この成長方法は、低温における高品質かつ界面制御性に優れた成長法である一方、成長時間および原料使用量を見ると非常に非効率的な成長方法である。具体的な差としては、MOVPE高温成長でのAlN1μmの成長時間が1時間30分程度になるのに対し、PI成長では10時間程度かかる。また原料の使用についても高温成長で1μm程度AlNまたはGaNを成長するのにかかるアンモニアの量が数十～数百リットル程度（一般的にGaNの方が多い）であるのに対し、PI成長では数千リットル必

要である。

幸い下部クラッド層の成長に際しては高温成長を適用できるのでこの部分については問題にならないが、上部クラッド構造を成長する際はMBE成長の際と同じ理由でPI成長が必要となる結果となる。こうなると上部クラッド構造をPI成長で作製しなければならないため、非常に非効率的となってしまう。

このようにMBEによる成長においても、MOVPEによる低温成長法であるPI成長法においても上部クラッドを成長することは非効率的であった。そこで、代替となりうる製膜が容易なクラッド材料を用意し、これを導波路として使用すれば、生産性があがり、大きな進歩となることが考えられた。また、窒化物クラッドは、成長の際に生ずる転位が導波路においてTMモード光の伝搬ロスの原因となる懸念があり、この観点からも代替クラッドの導入はデバイス特性の向上につながりうる重要な検討であることが考えられた。

5.1.2 Si₃N₄ Upper Cladding Proposal

代替クラッドとなりうる素材の特徴は以下の点が必要となった。

- ① 導波路として動作可能なクラッドとするため、屈折率はAIN程度が望ましい。具体的には通信波長におけるAINの屈折率が2.031（参考：表2.1）であることからこの程度。また、コア層より屈折率が低いほうがよいので屈折率が2.15程度を超えるものは望ましくない。
- ② 製膜方法が容易であること。具体的にはMOVPEやMBEによるエピタキシャル成長は下地の形状でクラックが生じやすいのでデポジション成長が望ましい。スパッタやCVDなどで製膜できる膜であること。
- ③ 加工が容易であること
- ④ 光導波路として、ロスが低いこと。
- ⑤ 窒化物としての安全性、安定性を損なわないために安全かつ安定な素材であること

といった点であった。①と②は基本条件である。③は導波路作製に際し、重要な点である。また、④はデバイス特性を損なわないためにも重要な点であり、⑤は窒化物スイッチが他の結晶系に対して優位なスイッチ速度と安全・安定性のうち、後者を損なわないことにおいて重要であった。

これらの条件を満たす素材として、窒化シリコン（Si₃N₄）が有望な素材であることがわかった。ほかに条件を満たす可能性のあった材料もあったが、たとえばポリマー系のものは屈折率の範囲が1.3-1.7程度であるようで適用が難しく（基板であるサファイアの屈折率が1.75程度）、Ta₂O₅という材料も屈折率は望ましいが加工が難しいということで利用しなかった。

Si_3N_4 はシリコン系デバイス研究（シリコンフォトニクス・MEMS等）などでも利用される膜であり、扱いについてはかなりの先行研究が利用できる状況であった。また、幸い当研究室の実験装置で Si_3N_4 をスパッタ可能な装置があり、製膜も容易に実行可能であった。代替クラッドとして要求される各点について Si_3N_4 は以下のような特性を持っていた。

- ① 屈折率：市販レベルの高品質膜では2.0程度で AlN とほぼ同じ。（波長は不明。スパッタ製膜による薄膜での通信波長における屈折率は後述の検討で1.85程度であった）
- ② スパッタまたはCVDで製膜可能である。（今回はスパッタでの製膜。CVDで製膜すればより高品質な膜が形成可能なはずであった）
- ③ ドライエッチングによるエッチングが可能。条件は SiO_2 の加工に近い。ただし、この加工に利用できるマスクはかなりの耐性を必要とした。
- ④ ロスについては実験結果で示す。
- ⑤ 安全性、安定性は先行研究でも証明済み。

このように要求される各点について、実験による実証が必要な部分以外は非常に良好な特性を持っていることがわかった。

このような特性を Si_3N_4 が持っていることがわかったので、この膜を上部クラッドとして利用する検討は十分な検討価値を持っていると考えられた。このため、この章で述べる研究によって Si_3N_4 の窒化物ISBT全光スイッチへの適用を検討することとなった。

5.2 Base Experiment for Si_3N_4 Cladding

Si_3N_4 を上部クラッドの代替として利用するに際し、いくつかの基本的な検討を行った。そのひとつが当研究室でのスパッタによる Si_3N_4 膜の屈折率測定であった。また、もう一点、加工条件の確認を行った。

5.2.1 Si_3N_4 Refractive Index Measurement

Si_3N_4 は高品質膜の場合屈折率が2.0程度の薄膜である。もし実際にこの屈折率を持つ Si_3N_4 を利用できれば、これまでの AlN 上部クラッド構造と屈折率構造的には差のないものを作製可能となり、理想的である。これに対し、当研究室では Si_3N_4 を製膜する装置として利用していたものがスパッタであり、市販の薄膜に比べ、品質が劣ることが十分考えられた。また、測定波長によっても屈折率は変化する。このため、はじめにスパッタ製膜による Si_3N_4 の屈折率を分光エリプソメトリによって観測する検討が必要であったため測定を行った。

実際にはこの検討は私と研究グループの仲間として卒業論文研究を行って

いた大橋翔氏の研究の一環で測定されたものであり、彼と測定において大きな協力をいただいた、中野研究室堀口勝正氏にこの測定結果は大いにご協力いただいた結果であった[68]。

測定方法の分光エリプソメトリは偏光した光を資料に入射し、表面（または界面）の反射スペクトルを解析する測定方法である。この方法の原理の概要は以下の通りである。

光入射面に対して平行および垂直に偏光した光電界反射率をそれぞれ γ_p, γ_s とすると、その複素数比 ρ は、

$$\rho = \frac{\gamma_p}{\gamma_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \tan \psi (\cos \Delta + i \sin \Delta) \quad (\text{式5.1})$$

与えられることから、 γ_p, γ_s を求めることによりエリプソメトリパラメータである $\tan \psi, \Delta$ の関係式が求められる。ここで、 $\tan \psi$ はs 偏光とp 偏光の反射振幅比角であり、 Δ はs 偏光とp 偏光の位相差である。また、 (ψ, Δ) は入射光の波長・入射角度および試料の膜厚と光学定数（複素屈折率Nまたは複素誘電率E）に依存する値であり、 (ψ, Δ) が求まることで試料の膜厚dや光学定数を計算することができる。さらには複素屈折率がわかれば膜の屈折率nや消衰係数kを求めることが可能となる。[67]

実際の測定結果が図5.2で示されるものであった。研究を行っているデバイスは通信波長動作を目指すものであり、 Si_3N_4 の屈折率においても特に通信波長帯域が重要となる部分であったが、この範囲において屈折率は1.85程度であることが判明した。また、同時に測定可能な消衰係数を確認すると、通信波長帯での損失は非常に低いことがわかった。

この結果は屈折率の観点から考えると、望むものより少し屈折率が低い結果であった。しかし、導波路を作製するに際しては十分な可能性を持った値であり、また、下部クラッド層であり成長膜の大部分を占めるAINに比べ少し屈折率が低いことは、今後の検討課題であったスポットサイズコンバータへ Si_3N_4 膜をそのまま応用可能である可能性があり、実際に共同研究を行っている東芝において検討が始まることとなった。

また、 Si_3N_4 膜の屈折率が低いことから、導波路コアが導波路下部へと移行してしまう懸念が生じた。これから、今後の成長膜構造の検討として、量子井戸上に屈折率の比較的高いGaN膜を少し成長し、光を量子井戸層へ集中させる検討も行う結果となった。

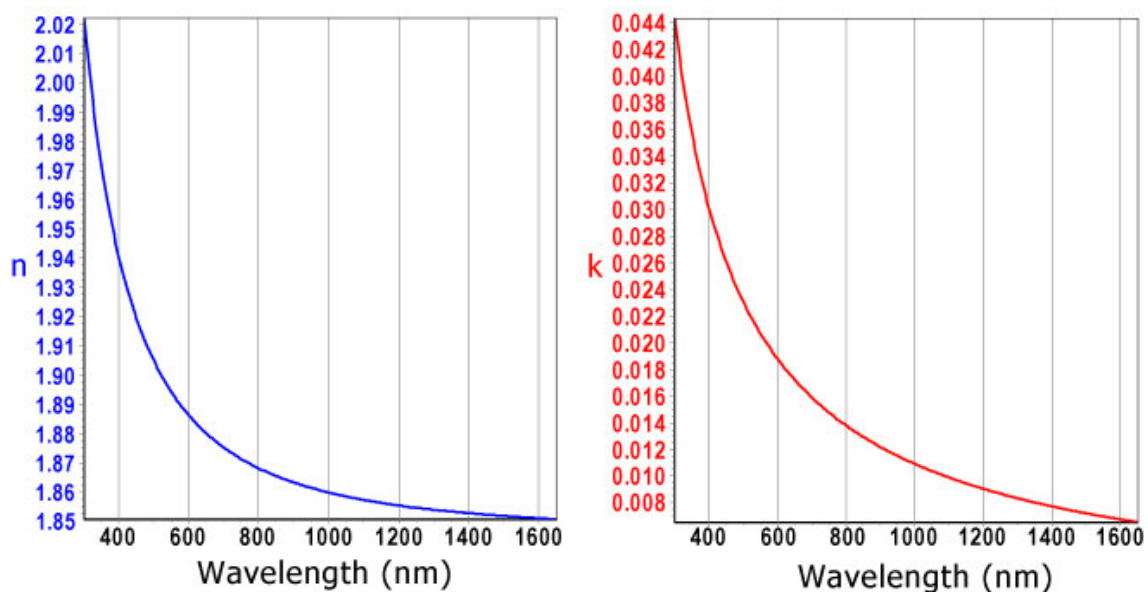


図5.2 Measurement result of the Ellipsometry with Si_3N_4 .

5.2.2 Optimization to Fabricate Si_3N_4

Si_3N_4 が実際に上部クラッドに使用できる可能性が高いことが屈折率測定の結果から示された。続いて必要となる基本検討は加工条件の確認であった。 Si_3N_4 の加工については当研究室の先行研究でも研究が行われており、それらを参考に加工条件の検討を行ったが、それらの先行研究に比べ私の研究で使用する Si_3N_4 膜厚は厚く、マスク検討などが必要となる結果となった。

先行研究から、 Si_3N_4 は SiO_2 と同じガス系統でドライエッチングにより加工可能であることはわかっていた。また、エッチング条件もある程度確定している状況であった。しかし、この検討で必要になる Si_3N_4 膜厚は基本的に $1\mu\text{m}$ 以上となることが予想されたため厚膜エッチングを可能とするマスクの検討が必要となった。

マスクとしてはじめに検討したものがレジストであったが、厚膜のエッチングでは耐性が不十分であった。そこでレジストに変わり、EB蒸着による Al_2O_3 を利用することにした。ただし、 Al_2O_3 は加工が非常に困難な薄膜であるので Al_2O_3 での導波路形状マスクの形成にはリフトオフを使用した。この方法で作製できる Al_2O_3 膜厚は最大で約 $1\mu\text{m}$ 程度であった。ただし、後述することになるが Si_3N_4 上に SiO_2 膜がある状況ではこの限りではなかった。

結果として、 Si_3N_4 を上部クラッドとして利用する導波路形勢に際しては図5.3に示す加工手順が基本の流れとなった。この流れにはこれまで検討してきた窒化物ドライ加工条件やウェット処理などの技術も利用されることとなった。

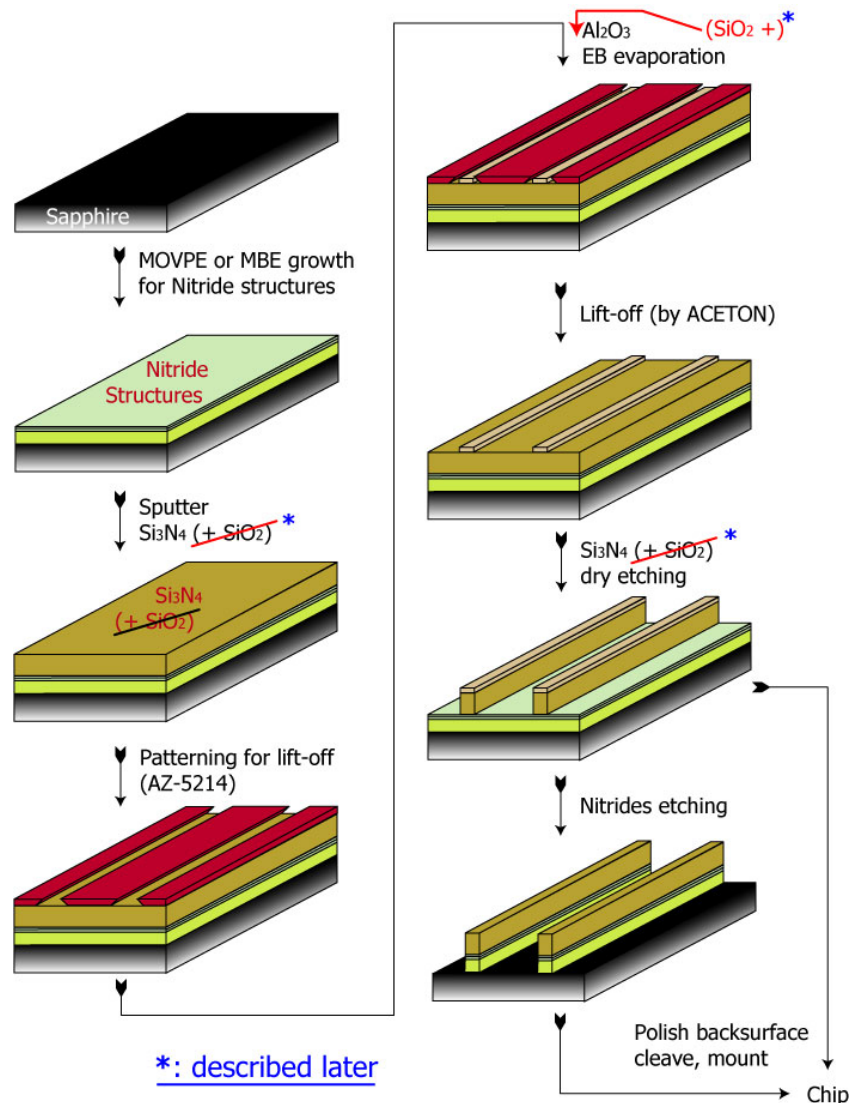


図5.3 Schematic diagram of fabrication flow with Si_3N_4 upper-cladding structure.

[reference: Appendix A 【*****】]

図5.3中にある*で示された部分について簡単に述べておく。実験の中でAINエッチングのマスクとして利用するためにスパッタで Si_3N_4 を製膜するとともに、 SiO_2 を同時に製膜する検討を行っていた。これは、 Si_3N_4 が SiO_2 に比べ塩素エッチングに対する耐性が弱いことや、塩素エッチング下においてダメージを受けた Si_3N_4 がTMモード光に導波損を持つ可能性があったためであった。しかし、 Si_3N_4 膜上に SiO_2 膜がある状況でリフトオフパターンを作製しようとする、どうしてもレジスト膜が薄くなってしまいう結果となった。これはマスクアライナ（露光波長：365nm）の露光に際して、薄膜構造的に光反射の影響が悪影響を及ぼしていることが考えられた。レジスト膜は反転露光を必要とするAZ5214を使用していたため、全面を露光する必要があったこともこれに拍車

をかけたものと考えられる。このため、スパッタによる SiO_2 膜形成はあきらめざるを得なかったが、やはり窒化物エッチングには SiO_2 マスクが勝る結果となり、結果としてEB蒸着の際に SiO_2 膜を入れることがもっともよい結果となった。

5.3 Experiments for Si_3N_4 Cladding 1

～ Investigation with MOVPE PI-MQW Structure (No absorption)

5.2節で述べた基本実験によって屈折率の検討と、加工条件の検討ができ、ある程度の見通しが立ったので実際の導波路での検討を実施した。その中でもはじめに検討したものはMOVPEによるMQWをパルス・インジェクション (PI) 法によって成長したサンプルであった。成長膜の構造は下層膜から順に、

Sapphire/HT-AlN/100*PI-MQW (GaN well: 1.8nm/AlN barrier: 3nm)

であり、吸収が観測されることを期待して、GaN井戸層にSiドーピングを行ったサンプルであった。HT-AlNと表示されているものはしかし、この段階ではPI成長はいまだ研究途中であり、結果としては残念ながら1.1~1.8 μm 程度の波長範囲で吸収の観測はできなかったサンプルであった。

このサンプルに対して、図5.3に示したプロセスを、スパッタで Si_3N_4 のみを1.3 μm 程度（1時間のスパッタを行うとこの程度の厚みになる）実行し、マスクも Al_2O_3 のみを250nm程度リフトオフにより形成し、これをマスクに Si_3N_4 のエッチングを実行した。 Si_3N_4 を削りきった状況のリッジ導波路をはじめの測定対象とした。このリッジ導波路は Si_3N_4 の屈折率が1.85とその下の窒化物の屈折率が2程度であるのに対して低いことから集光は悪いことが考えられたが、はじめの特性としては光導波路となっていれば十分であった。

図5.4に示すものがリッジ導波路の断面SEM像と測定結果である。この導波路測定では、研磨をせずに劈開を行った長さ約330 μm のサンプルを使用した。断面SEMを確認すると、リッジ導波路の形状は非常に良好であることがわかった。また、導波測定では、近視野像を見るとわかる通り、リッジ導波路ではスラブ導波路に近い伝搬となっており、隣の導波路（導波路中心間の間隔50 μm ）に光が漏れていることから、やはり光の閉じ込めは弱めであることもわかった。

伝搬特性については、測定波長内でサブバンド間吸収がないことと、吸収がないときにTEモード、TMモードの導波損の差（バックグラウンドロス）が非常に小さいことがわかった。これはデバイスとして Si_3N_4 を利用することを検討するに際して非常に重要なものであり、この点での問題がないことで Si_3N_4 を上部クラッドとして利用しても光導波の観点でデバイス動作には影響がないことが

証明されたことになった。伝搬ロスについては研磨をせずに劈開していることや光閉じ込めが弱いことからロスがあったと考えられ、導波路なしの直接伝搬強度との比較で10dB以上のロスが平均的にある状況となった。

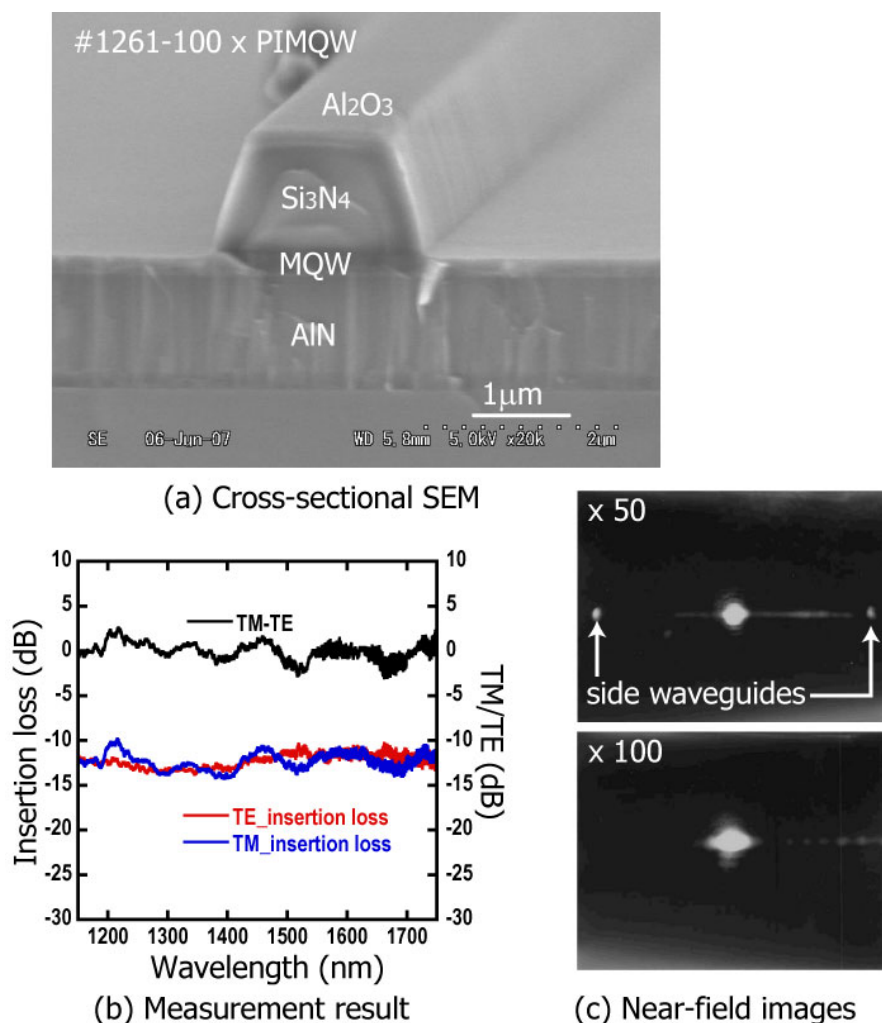
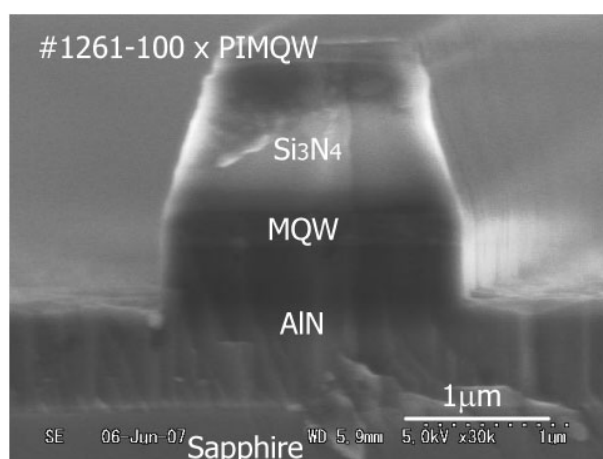


図5.4 Results of the ridge waveguide #1261: (a) cross-sectional SEM image of fabricated waveguide (b) ISB absorption measurement result (c) near-field images of propagated light

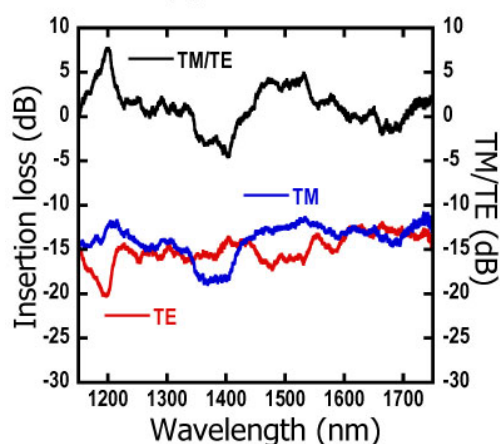
この結果から、光閉じ込めを向上させるためにAINエッチングを少し実行してどうなるかを検討した。AINエッチングマスクとして機能させた膜はこの実験では Si_3N_4 であった。 Si_3N_4 のエッチングマスクとして利用したEB蒸着による Al_2O_3 は塩素エッチング耐性がほとんどなく、AINエッチングマスクとして機能しなかったためであった。 Si_3N_4 マスクはこれまでの SiO_2 マスクと比較して塩素エッチング耐性が弱く、 SiO_2 マスクの三倍程度後退が早い状況であったが、この実験で

はほとんど塩素エッチングを行わなかったため、そこまで Si_3N_4 層の後退はなかった。加工結果と測定結果を図5.5に示す（この形状を仮にmiddle-high-mesaと呼ぶ）。この素子の導波路長は $500\mu\text{m}$ であり、先ほどの素子に比べ約1.5倍の長さであった。近視野像を確認した結果、隣接導波路への光の漏れがなくなり、集光の観点から見ると良好な結果となった。

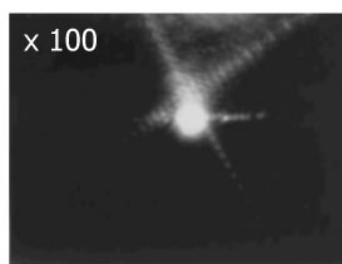
一方で伝搬ロスが大きくなった。原因は劈開面の影響や測定の誤差、導波路長による影響などが考えられたが具体的な原因はこの結果のみではわからなかった。ただし、バックグラウンドロスの点では先ほどの結果と比べ悪化しており、ロスのぶれが大きくなる結果となってしまった。影響が懸念されるのはダメージを受けた Si_3N_4 層の問題であったが、具体的な結果としては後の検討に譲ることとなった。



(a) Cross-sectional SEM



(b) Measurement result



(c) Near-field images

図5.4 Results of the middle-high-mesa waveguide #1261: (a) cross-sectional SEM image of fabricated waveguide (b) ISB absorption measurement result (c) near-field images of propagated light

5.4 Experiments for Si₃N₄ Cladding 2

~Investigation with MBE MQW Structure (MOVPE Template)

続いてMBEによる量子井戸構造（下部クラッドはMOVPEによる）を利用して検討を行った。これらの検討では、基本的にハイメサ構造を作製し、検討することとなった。これは、MBE成長での薄膜が成長において使用されるサイズである2インチ基板の範囲内でかなりの結晶品質分布を持つため（参考：Appendix B）ドライ・ウェットの処理を繰り返す際に5.3.1節の後半で作製したような下部AIN層のエッチングを途中で止めることを目指すと、一部でそれを達成してもほかの部分はそうならない結果となり、エッチングとして削りきる必要があったためである。

5.4.1 Experiment with Absorption Measured Sample (#917)

はじめに検討した結果が4章でも述べた成長番号#912から加工した導波路での結果であった。このサンプルは以前の実験でサブバンド間吸収が1.65 μm の波長を中心におきていること、および吸収の飽和が確認されていた（吸収飽和のレベルは小さい）サンプルであった。

ただし、Si₃N₄をクラッドとして利用する実験を行うに際して、このサンプルは十分な上部AINクラッド（MBEによる）を持っているものであったので、はじめに上部AINクラッドをある程度エッチングしてから実験を行った。エッチング深さは約600nmであり、Si₃N₄クラッド導波路加工を始める前に上部クラッドとしてAINが400nmほど残っている構造から検討を開始した。

Si₃N₄クラッド導波路加工の条件は5.3節の際と同じであった。スパッタまたはEB蒸着によるSiO₂層の製膜は行っていない。このため、Si₃N₄層をAINエッチングマスクとして利用した結果となっている。結果としてSi₃N₄層はかなり削られてしまい、スパッタで製膜した際より500nm以上削られる結果となっていた。

一部の結果は前述の通りだが、この結果で特筆すべき点として吸収の波長特性の相違である。Si₃N₄クラッド構造では1400nm付近から急にTMモードでのロスが大きくなっており、以前のなだらかに変化しているものとは明らかに吸収特性が異なる結果となっていた。原因はこの結果のみでは確実にはいえないが何点かの可能性があり、

- ・ Si₃N₄クラッドがダメージを受けた結果、何らかの影響をもたらしたカットオフを生じさせるけつとなった。
- ・ AINをエッチングした結果、MQWにかかる物理的な応力に変化が生じ、吸収特性が変化した。

の二点のどちらかが可能性として有力であった。前者については以前に比べ短波側のTMモードのロスが減っている点が一致しないものとなるが、今後述べる検討でも同様の考察が生じていたので原因として考えるものであった。また、後者の方がより有力な原因と考えられるものであり、同様に今後述べる検討結果からも上部クラッド層とMQWの関係が考えられる結果となっていた。

ただし、この検討はAINクラッドを削ってから実験を開始した為、MQW構造などにプラズマ等でダメージが加わった可能性もあり、この実験を行った段階では参考程度の結果として受け取っていたものとなっていた。(実験当時は上記考察もせず、単に吸収が見えたと考えていた)

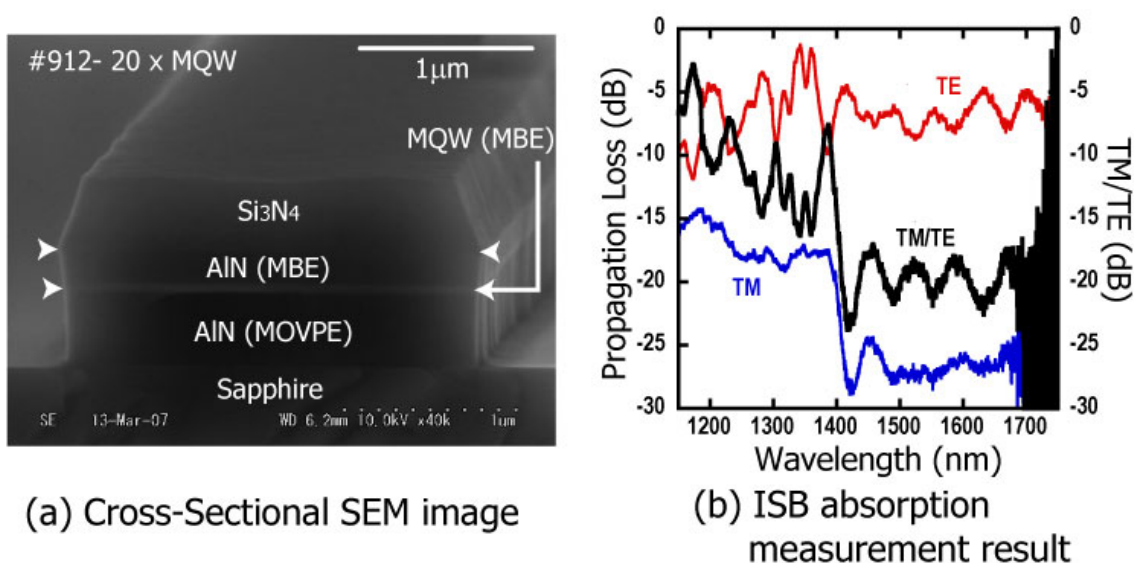


図5.5 Experiment result with the sample number #912. This figure is same as 図4.7.

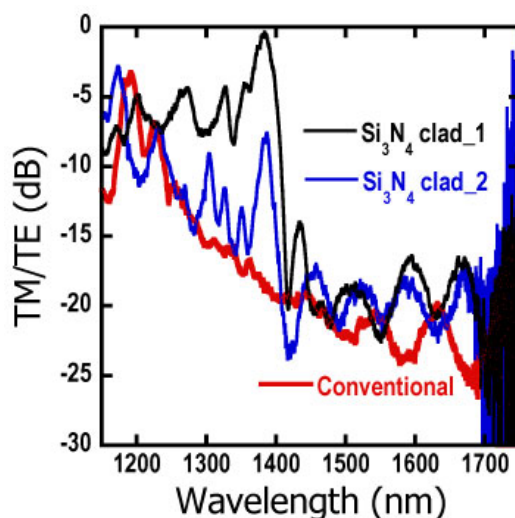


図5.6 Compare ISB absorption with conventional type waveguide in #912.

5.4.2 First Experiments (#1241)

5.4.1節で示した実験は参考としての実験であり、この実験とMOVPE成長での実験結果から、MBE成長を行った構造での検討の価値のあるものと判断し、MBE成長サンプルを用意し、検討する結果となった。

はじめに検討したものはMOVPEによるAlN膜1 μm 上にMQWおよび光をMQW層に集める為に導入したGa N 層100nmをMBEにより成長したサンプルであった。実際には3つのサンプルを検討したが、中野・杉山研窒化物MOVPE装置が事故からの復帰直後であった影響から、2枚のサンプルについては下部AlN層の結晶性が悪く、導波測定結果も思わしくない結果に終わった。このため、はじめの検討で特性の観察ができたものは一枚のみ(#1241)であった。このサンプルの構造は、

$$\text{AlN (MO: } 1\mu\text{m)} / 2 \times (\text{n-GaN (2.7nm)} / \text{AlN (3.3nm)}) / \text{GaN (100nm)} \\ n = 2.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$$

であった。

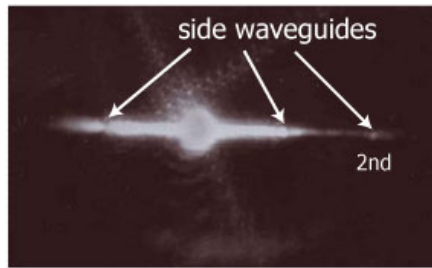
測定結果が図5.7及び図5.8である。このサンプルのみ Si_3N_4 のエッチングでプロセスを終了したリッジ構造も測定した(図5.7)。図5.8はハイメサ構造の結果であった。プロセスはこれまでと同じであった。

リッジ構造については Si_3N_4 のエッチング形状が思わしくない結果となってしまったが、導波測定は可能であった。ただし、MQWに光を集める為に導入したGa N 層100nmの影響から、リッジ導波路(Ga N 層はエッチングされていない)の導波特性は非常にスラブ導波に近い結果となった。近視野像観察の結果、普段であれば隣の導波路(中心間距離:50 μm)でさえも光が漏れることがなかったものが、この導波路では、2段先の導波路にまで光の漏れがあることが観測された。導波路救急特性の測定結果(図5.7(c))の結果には、導波路長300 μm および600 μm のサンプルを用意し、測定を行った。この結果として、図中の赤線部になる300 μm のサンプルの導波特性では1475nm付近に吸収のピークとも取れるロスが生じていた(断定するには弱い)が、導波路長が600 μm と長いサンプルではよりその傾向が弱くなってしまっていた。この結果は、リッジ導波路では、スラブ導波に近い傾向を示す導波路になってしまった為に長いサンプルになるほど伝搬ロスが非常に大きくなり、吸収が埋もれてしまったことが考えられた。

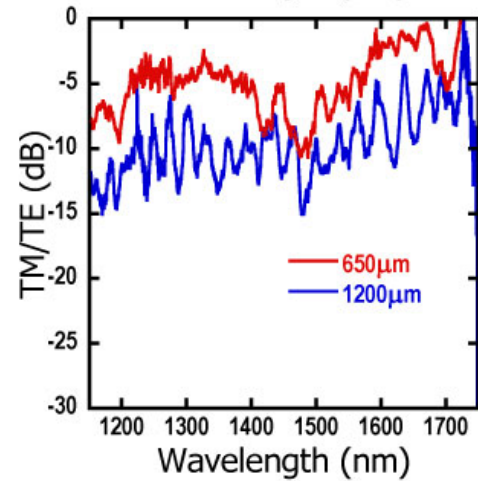
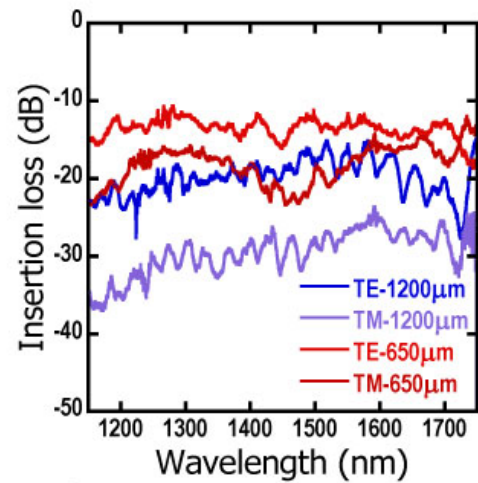
結果として、リッジ導波路の測定は導波路としての伝搬ロスが大きい可能性を示したのみとなり、吸収が観測されたかどうかは断言のできない結果となってしまった。



(a) Cross-Sectional SEM image



(b) Near field image



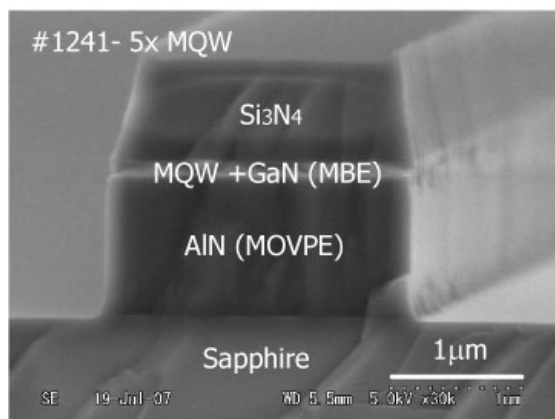
(c) ISB absorption measurement result

図5.7 Experiment result of the ridge waveguide fabricated from #1241:

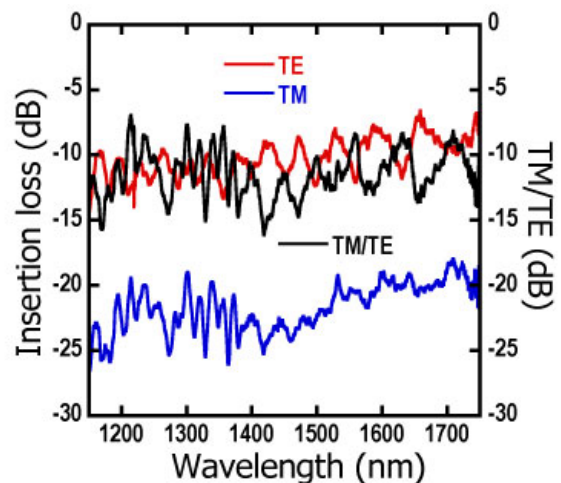
(a) Cross sectional SEM image of the fabricated ridge type waveguide.

(b) Near field image (c) ISB absorption measurement result.

続いてハイメサ構造について検討した。結果である図5.8にあるように、加工結果の形状自体は非常に良好であった。ただし、5.4.1節の加工の際と同じく、マスクとして利用した Si_3N_4 の後退がかなりあり、 $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ 程度なくなっている結果であった。測定結果としては吸収の特性はほとんど確認不能であった。リッジ導波路の際と同じ波長が吸収である可能性はあるが、リッジ導波路の際よりまして吸収変化が弱くなってしまっていた。特に、TMモードのTEモードに対するロスが非常に大きい点が気にかかる結果であった。



(a) Cross-Sectional SEM image



(b) ISB absorption measurement result

図5.8 Experiment result of the high-mesa waveguide fabricated from #1241:

(a) Cross sectional SEM image of the fabricated high-mesa waveguide.

(b) ISB absorption measurement result.

一回目の検討は以上のような結果となった。この時点での検討としては、

- ・ ハイメサ導波路でTMモードに一律の大きなロスが生じている
 - － GaN層を注入したことによる刃状転位の影響？
(GaNの刃状転位がTMモードのロスの原因となる)
 - － その他の原因（この時点ではわからなかった）？
- ・ 吸収ピークが不明
 - － 上部AlNクラッド層がなくなったことによる電子の漏れ？
 - － その他の原因（この時点ではわからなかった）？

となった。この時点では今回の結果の要因がいまひとつはっきりとしないという結論となった。

5.4.3 Second Experiments (#1273, #1330, #1331, #1332)

前節の検討結果のうち、TMモードのロスおよび吸収ピークの原因がGaN層である可能性が否定できなかった為、この層に着目した次表5.1のような構造群を作製した。基本として、成長テンプレートは同じに、GaN層のない構造の検討（2種の量子井戸で検討）、GaN層ありの構造、GaN層とMQWの間に電子の漏れを防ぐ為のAlN層を20nm挟んだものを成長した。

この検討で、#1273、および#1330でTMモードのロスが減ればGaN層がTMモードのロスの原因であったことがわかる。一方そうでなくやはりTMモードのロスが大きいままであれば原因はほかにあり、以前のAlNクラッドのときと比

表5.1 Table of the sample structure (second experiments)

Sample No.	AlN (lower)	MQW	Upper structure
#1273	1 μ m (MOVPE)	5 \times (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) n= 1×10^{19} [cm ⁻³] (MBE)	\times
#1330	1 μ m (MOVPE)	2 \times (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) n= 2.5×10^{19} [cm ⁻³] (MBE)	\times
#1331	1 μ m (MOVPE)	5 \times (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) n= 5×10^{19} [cm ⁻³] (MBE)	GaN 100nm (MBE)
#1332	1 μ m (MOVPE)	5 \times (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) n= 1×10^{19} [cm ⁻³] (MBE)	AlN20nm/GaN100nm (MBE)

較し、Si₃N₄クラッドの部分に原因があることが考えられる事となるはずであった。また、吸収が観測されない点は、#1332でAlN層が少し注入されたことにより電子の漏れの抑制が期待でき、この構造で吸収が観測されれば原因がAlNでのバリアーの問題ということが判明する一方そうでない場合はそれ以外の要因が原因である結果となるはずであった。このような観点の検討を2回目の検討では実行した。

図5.9にこれらの成長基板から導波路作製を行い、伝搬特性を測定した結果を示した。導波路作製においては5.4.2節の実験と同様のプロセスを行い、この時点ではプロセス形状にかなりの安定性を実現することを達成していた為、すべて図5.8に示される形状とほぼ同様の状態となっていた。このため、断面形状は示さない。5.4.2節の際と同じく、Si₃N₄をマスクとして使用していたことから、Si₃N₄がこれまでどおりダメージを受けている点に変化がなかった。

この検討の結果を見ると、以下の点がわかった。

- ① 4種の構造においてすべてTMモードのバックグラウンドロスがゼロではなかった。
- ② #1330、#1331の二種のサンプルにおいて吸収らしき測定結果が示された（#1330：1200nm付近、#1331：1350nm付近）。
- ③ MQW上GaN層の有無でのTMモードの増減は観測されなかった。むしろTMモードのロスが懸念されたGaN層挿入構造のほう（#1331）が、非挿入構造（#1273）にくらべTMモードバックグラウンドロスが小さかった。
- ④ 全体として、吸収とは必ずしもいえないが、長波側に向かってTMモードのロスが大きくなる傾向があった

主要な点は以上の通りであった（その他、検討でも述べる点がある）。吸収特性については本来吸収飽和測定が行われるとサブバンド間吸収であることが

より確実となるが、この伝搬特性では吸収が観測されたと思われる部分（#1330：1200nm付近、#1331：1350nm付近）については吸収飽和測定可能な波長範囲から外れている（1430nmより長波で測定可能）ことや吸収以外のロスも大きい為、吸収飽和測定がその他の部分でも難しかった為、吸収飽和測定は行われなかった。

これらの結果から考えられた検討点は以下の通りであった。

- ・ ハイメサ導波路でのTMモードの大きなロスの原因について
 - － GaN層の影響ではないことが判明（①）
 - － GaN層の影響で伝搬光スポットサイズが小さくなった際に導波路損が少なくなったことから、このロスの原因はSi₃N₄層である可能性が大きい。
 - － AlNドライエッチングの際にダメージを受けたSi₃N₄層がTMモードのロスを引き起こす可能性が最有力。
- ・ 吸収ピークが不明であることについて
 - － 電子の漏れの抑制を期待した#1332ではピークの観測ができなかった一方、MQWに直接Si₃N₄層を製膜した#1330や、電子の漏れが大きいと考えられた#1331で吸収と考えられる結果が観測された。
 - 電子の漏れから吸収が見えていないことは否定
 - － 同じ膜厚構造でドーピング濃度と量子井戸数を変えた#1273と#1330の結果として層数が薄く、ドーピング濃度が濃い#1330のみが吸収を観測した。
 - － 同様に同じ膜厚構造および量子井戸数でドーピング濃度が違う（GaN層の有無もあるが）構造ではドーピング濃度が濃い#1331のみで吸収が観測された。
 - 上記二つから、以下の予測が立った。
 - 吸収として観測されていた部分（#1330：1200nm付近、#1331：1350nm付近）は量子井戸一層でおきている吸収を示しているのではないか。
 - これは、量子井戸がMOVPEによるAlN上に成長しており、これまでと違い上部AlN層がない為、大きな量子井戸の歪を下部層のみから歪んで受け、量子井戸構造が層ごとに变化している可能性がある。
(層ごとの変化としてはMOVPEによるAlN膜に近い層から順に吸収波長が長波に少しずつ変化している構造。)

このような点であった。また、TMモードのバックグラウンドロスについては Si_3N_4 クラッド構造で何らかの原因から導波構造としてカットオフが生じている可能性も考えられる結果であった。ただし、この点については、AINエッチングによるダメージを受けていない図5.4に示した結果ではTMモードのロスがなかったことから、AINエッチングのマスクとして利用しないことで解決が見込まれる結果となった。

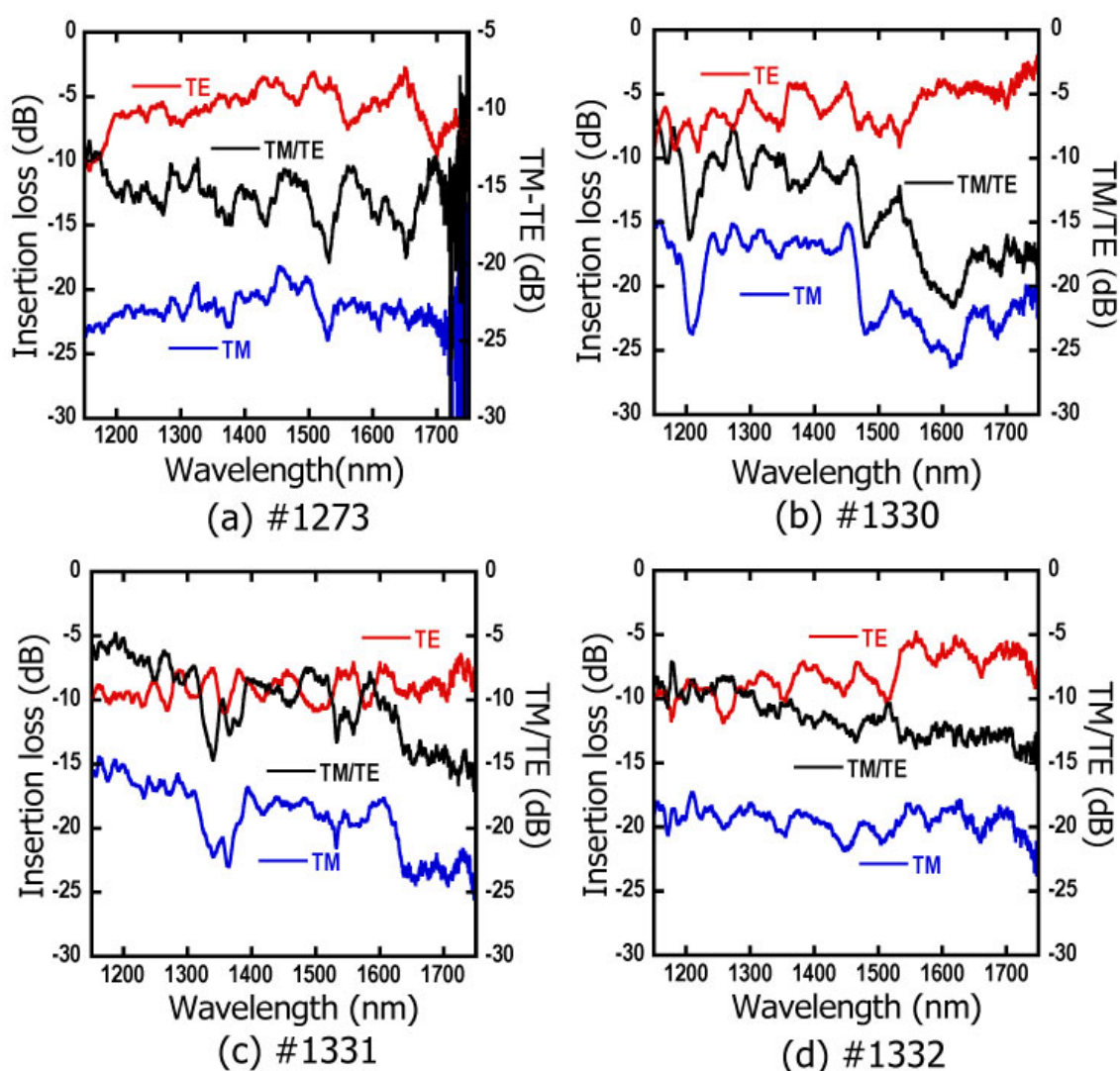


図5.9 Measurement results of the experiment group 2nd: (a) #1273, (b) #1330, (c) #1331, (d) #1332.

5.4.4 Third Experiments (#1319, #1334, #1120, #1335)

前節の検討結果、問題として考えられる部分がある程度推定する事ができた結果となった。それは大きく分けて2点であり、

- ① AINエッチングマスクとしてダメージを受けた Si_3N_4 構造がTMモードの損失を生み出す可能性
- ② 上部AINクラッドがないことで量子井戸構造が層ごとに変化してしまっている可能性

であった。これらは解決不能であるわけではなく、これから述べる検討を実行することとなった。ただし、①の問題は2回目の結果から今回の検討の途中にかけて可能性が大きいことが判明した為、当初のプロセス等では検討がされていなかった。

②の問題の解決方法は数点の構造変更を検討した。それは、歪の吸収に対する影響を小さくすることと、歪の影響を調べる点を重視したものであり、

- ・ 量子井戸の層数はできるだけ少なく、(2層~3層)
- ・ ドーピング量を多く
- ・ 上部AINクラッド層の注入(下部クラッド層の厚みより薄い層を導入し、どのレベルで歪の影響をなくせるかを検討)

といった点であった。ただし、この問題は推定した問題であり、かなり有力な懸念ではあるが、結果としてこの問題が起きていない可能性がありうることは言及しておく必要がある。

また、後々持ち上がった①の問題の対処についてはAINエッチングマスクとしてダメージを受けた Si_3N_4 構造が問題であるので、その層に光を通さないようにする(→ Si_3N_4 層の膜厚を非常に大きくする)か、AINエッチングマスクを Si_3N_4 層から SiO_2 層に変える検討をすることにより解決が可能であることが考えられた。ただ、前者の解決法は②点の解決の為、これまで以上のAIN膜エッチングが必要となり、非常に困難な結果となることになった。さらに、後者の解決方法は、プロセス上の問題($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 多重膜上にパターニングする際にパターニングがうまくいかない: 5.2.2節参照)からはじめは解決が難しいと考えており、 Si_3N_4 層エッチング用マスクである Al_2O_3 膜の製膜の際に同時に SiO_2 膜をEB蒸着することで解決可能であることに気がついたのが研究の終盤であった。このため、この段階の研究は、本論文作成時には結果が出ていない状況となった。また、この点については成長面には関係のない問題であり、プロセス面で問題となる点であったので、成長時には考えていなかったが、問題はなかった。

上記のような解決法が考えられたことから、続いて表5.2に示す構造の成長を行った。ただ、前述の通り、本論文作成時にはこの実験結果はまだ出ていなかった為、結果を述べることはできない。

表5.2 Table of the sample structure (Third experiments)

Sample No.	AlN (lower)	MQW	Upper structure
#1120	500nm (MOVPE)	2× (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) $n= 2.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ (MBE)	AlN 100nm (MBE)
#1319	1 μm (MOVPE)	2× (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) $n= 2.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ (MBE)	AlN 100nm (MBE)
#1334	1 μm (MOVPE)	2× (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) Undoped (MBE)	AlN 100nm (MBE)
#1335	1 μm (MOVPE)	2× (GaN (2.7nm)/AlN (3.3nm)) $n= 2.5 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ (MBE)	AlN 500nm (MBE)

これらの構造のうち、#1120についてのみは下部クラッド構造を500nmとこれまでの半分とした。これは、導波路構造としては望ましい形である一方、結晶性を考えた場合不十分な可能性があるものである。ただし、②の構造を考えた場合、結晶性が不十分であることは量子井戸に対する歪の影響を軽減できる可能性もある。また、多くの構造で上部クラッドAlNを100nm、#1335のみ500nm製膜した結果を検討した。また、全体の成長基板の趣旨は前述の問題解決に向けた検討であり、上部AlNクラッド層については一枚のみ厚みを厚くし、どれだけの厚みが必要であるかを確認する予定である。

結果は出ていないが、加工条件の変化としてEB蒸着によるSiO₂マスク導入に成功した結果として、作製された導波路は図5.10のようになった。図中の(a)がSiO₂マスクを利用しなかった場合、(b)が利用した場合であった。ただし、(a)と(b)でサンプル構造が違う（(b)のほうが上部AlNクラッドの厚みが400nm厚い）。ただし、(b)の方がエッチングに際してマスク構造の後退が激しい構造であり、SiO₂マスクを利用しなかった場合の#1335の構造はSi₃N₄が完全に消滅し、成長膜の部分までダメージが及んでいる状況であった。SiO₂膜の導入成功により、Si₃N₄膜のダメージがない状態でAlNエッチングが可能となった結果となっていることがわかる。ちなみに(b)のSiO₂の端が後退しているのは劈開により一部が切り取られてしまった事が原因である。

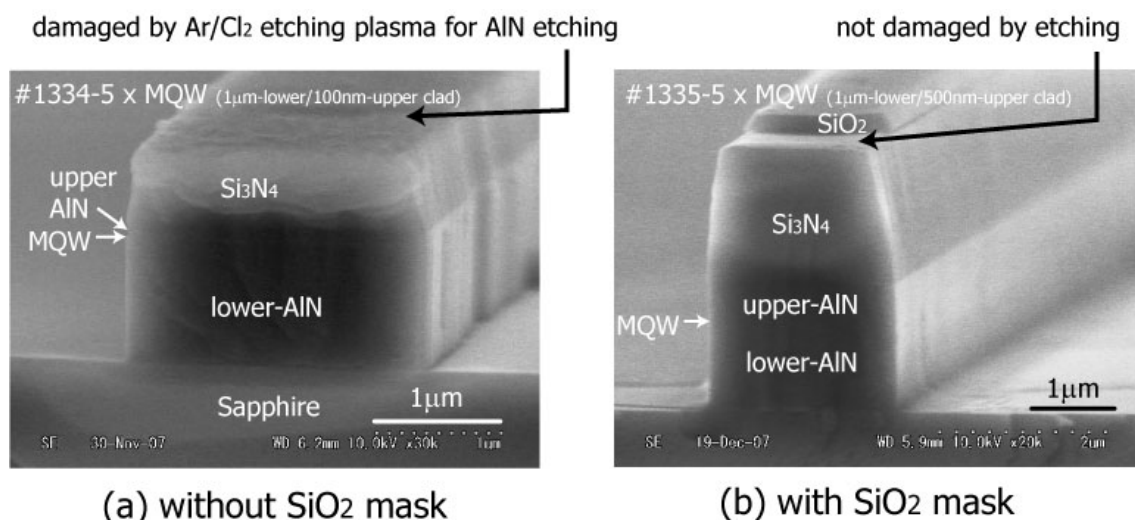


図5.10 Cross sectional SEM image for comparing the effect of SiO₂ mask:
(a) without SiO₂ mask (b) with SiO₂ mask.

* Structures were not the same. Waveguide fabricated from the sample No.#1335 without SiO₂ mask resulted as perfect Si₃N₄ removal,

5.5 Objection for Si₃N₄ Cladding Experiments' Results

前節までに述べてきたように、Si₃N₄層をクラッドとして利用する構造については、デバイス動作実現を本研究期間中に達成することができなかった。吸収と考えられる導波路伝搬特性の観測は達成した一方、デバイス動作を確認するにはTMモードのバックグラウンドロスが大きいこと、および吸収が所望の波長範囲で十分な強度を持って観測されることがなかったことが大きな要因であった。(TMモードのバックグラウンドロスの点はプロセス面の改良で最大の懸念となっていたSi₃N₄層に対するダメージを解消する事を実現し、バルク導波路での検討でバックグラウンドロスがなかった事からこの点については解消が大きく期待される状況まで向上した。)

しかし、これまでの検討で窒化物ISBT全光スイッチの研究において、導波路に関する研究のみならず成長の研究に対しても影響のある結果を示すことができた。その結果とは、量子井戸構造が上部AlNクラッド構造の有無で大きく変わる懸念を示したことであった。この問題は確実と言い切る事まではできないが、本章で検討してきた構造でも、一量子井戸あたりのドーピング濃度が高い構造のみにおいて、特に設計よりも短波での吸収を観測していることからほぼ確実な問題であると考えられた。

そもそもAlNを本デバイスのクラッド構造として利用してきた事は、量子井戸層への光・電子の閉じ込めが大きな要因であった一方、特に短波吸収化を目指

していたMOVPEによる成長研究の面で量子井戸に対する歪からの井戸層ポテンシャル深さの増大を図った経緯がある（図2.9参照）。もちろん、前述の通り、この検討はMOVPEによる下部窒化物テンプレート採用の研究と伴って、デバイス特性の向上に大きく寄与してきた。

このように、AIN導入に際して、歪が大きく量子井戸に対して影響を及ぼすことは予想されていた。ただし、歪の影響は吸収波長短波化の期待として考えられていたもので、クラッド層の有無等で量子井戸が変化する可能性が考えられてきた事はなかった。また、吸収の観測を行ってきているMOVPEによるAINテンプレート上MQW構造ではこれまでの検討はすべて厚み方向で対象となるように上部AIN層も成長され、かつ量子井戸層の層数も非常に少ない構造で検討されてきた事から、吸収の波長依存性が大きく変化する事もなく、この点からも問題として持ち上がってこなかった。上部AINクラッドを有しない構造でのFTIR法による吸収測定も行われていたが、この構造では量子井戸の層数が100層オーダーとなり、AINテンプレート層に大きな影響を受けると考えられる量子井戸の1層目付近の吸収は弱く、吸収結果に現れない結果となっていた。

これに対し、上部AINクラッド層がない構造で量子井戸数も少なく、量子井戸の1層目等の吸収も（ドーピング濃度が高ければ）観測可能である導波路測定を行った事で初めてこの問題の指摘ができた。この結果から、上記FTIRにより測定が行われていた結果の確認を行うと（同じ量子井戸構造を1 μm の膜厚のMOVPE-AINテンプレートおよび500nmの膜厚のMBE-AINテンプレート上に成長した2枚のサンプルの測定結果があった）、よりAINテンプレートの結晶性が良好なMOVPE成長テンプレート上の量子井戸の吸収がもう一方に比べブロードであることが確認できた。AINクラッドの影響が出ていることをより一層裏付ける結果になっていたと考えられる。

この懸念は現在当研究室で行われているMOVPEによる量子井戸構造成長の研究に対しても一石を投じるものである。MOVPEによるMQWの研究では、現在量子井戸膜厚の良好な制御が可能となった一方、ドーピングなどの点から短波での吸収が観測されていない状況である。この研究では成長時間等の問題、また導波路ではなくFTIRでの吸収測定を行っている（そのほうが容易である）事から、上部クラッド構造の成長は行っていないが、その影響で量子井戸構造が変化している懸念が当たっていればこの点を改良する事でより一層研究が加速すると考えられるのである。

もちろん、この点は導波路検討においても改善を求めなければならないが、導波路でのデバイスでは現状でも2層程度で最高性能のデバイス動作を実現しているので、できるだけ総数を少なくし、ドーピング濃度をあげる方向に検討し、必要なAIN上部層を導入する事で解決が可能であると考えられる。

5.6 Summary of this Chapter

この章では成長時間短縮および成長原料節約または困難な成長の回避、さらには外部接続機構として導入が検討されているスポットサイズコンバータ等に応用が期待される構造として、上部AINクラッド層を Si_3N_4 層に置き換える事の提案および実証検討を行った。導波路としての使用可能性を示し、デバイス動作とまでは至らなかったが、吸収と考えられる伝搬特性の確認を達成した。

一方、この研究はいまだ更なる検討を必要とする状況で本研究の終了時期となってしまった。問題の抽出はかなりの部分で達成され、大きく二つに絞る事ができた。そのうちでも、ダメージを受けた Si_3N_4 層がバックグラウンドロスの原因となる懸念についてはプロセスの改良によって加工上は解決し、伝搬特性の確認を待つところまで達成した。

もう一点の問題としてはAINクラッド層の量子井戸に対する歪の影響であり、特にこの検討で上部AINクラッドを除いた構造で検討した事がこの問題の発端となったが、結果として、このデバイスの研究全体に対する大きな問題が提起できた事になったと考えられる。今後導波路デバイスとしては、量子井戸層数を減らすこととドーピング濃度を上げる事で解決が可能であると考えられる結果となった。

CHAPTER 6

SUGGESTION OF NOVEL SPOT SIZE CONVERTER WITH EASY FABRICATION

一般的に光デバイスでは外部接続の問題が生ずる。これは、外部接続の際、接続する先は一般的に光ファイバーであるが、光ファイバーの伝搬スポットと光デバイスの伝搬スポットは大きく違うことが多い。多くの光デバイスでは、ファイバーのスポットに比べスポットが小さい事が多く、このために外部接続の際に大きなロスを生じてしまう。このため、スポットサイズコンバータ (Spot Size Converter: SSC) と呼ばれる構造が提案され、研究されてきている。窒化物サブバンド間遷移全光スイッチについても同様の問題が生ずるが、これまでは窒化

物の加工が難しいことから、導波路自体が検討されたことが少なく、スポットサイズコンバータ自体を検討する事はまず考えられていなかった。ただ、実際に当デバイスの実用化を目指す際には必要不可欠な技術となることが予想されている。本章ではこのスポットサイズコンバータについて、これまでの研究から得た知識を元にプロセス面で許容性の高い構造の提案を行っていく。

6.1 Spot Size Converter

光デバイスの研究において、多くのデバイスなどが提案され、加工が比較的容易であるガリウム砒素やインジウム燐系のデバイスや、Siフォトリソシステムにおいてはスポットサイズコンバータの検討がかなり行われている。これらの検討は基本的にデバイス導波路内でのスポットを拡大し、ファイバー接続を向上する事を目指している。これは、光デバイスのスケールが $1\sim 2\mu\text{m}$ の大きさであるのに対し、ファイバーのコアの直径が $8\sim 10\mu\text{m}$ 程度あることから、両者の光スポットが一致せず、ファイバーのスポットの方が大きい為である。一般的にファイバー側は実用のものと同じものを利用する為、ファイバーの加工等は行わず、デバイスの出口を変化させる傾向となっている。

光デバイスにおいて出口で光伝搬光のスポットを広げる為には以下のような工夫が考えられている。

- ・ 導波路を上下左右に広げる
- ・ 導波路を上下左右方向に狭める
- ・ 屈折率の相対的に低い材料で被覆し、光を染み出させる
- ・ 特殊形状でレンズを実現する

等である。導波路を広げると、出口のスケールがファイバーに近づく為、効果的である。一方逆に導波路を狭めると、光の染み出しが大きくなり、結果として光スポットが大きくなる。また、別材料を利用し、屈折率の低い導波路でスポットを広げる事や、レンズ構造の実現等も接続を可能とする結果となる。図6.1~6.3にスポットサイズコンバータ（モードサイズコンバータとも呼ばれる）の大まかに分類した各種形状を示す[69]。

この中でも、図6.1に示した横方向変化のスポットサイズコンバータは比較的作製が容易であるが、縦方向の変化の入る図6.2および図6.3の構造は加工が難しい事が多い構造であり、これらの実現のために特殊加工が開発されるなどしている。

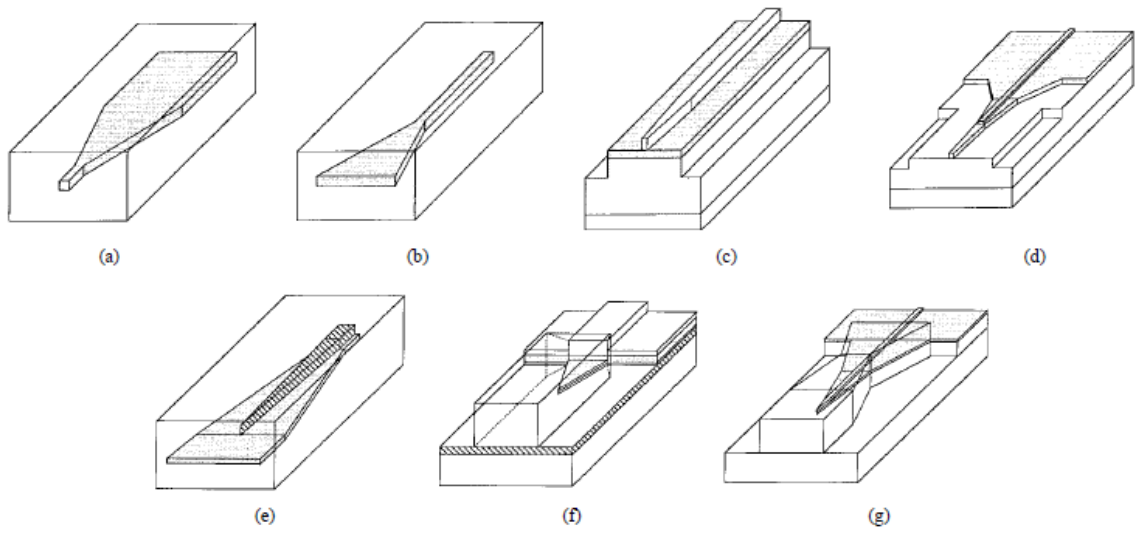


Fig. 6.1 Spot Size Converters - lateral taper designs: dark parts = guiding layers [66].

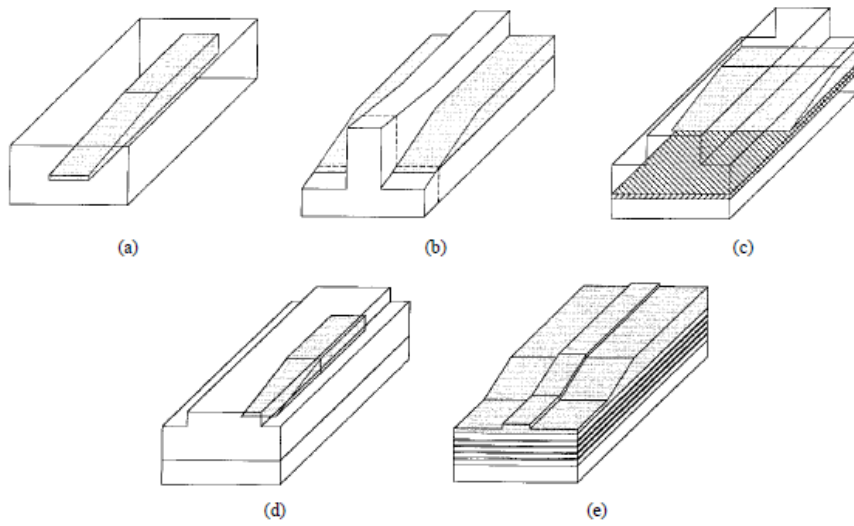


Fig. 6.2 Spot Size Converters - vertical taper designs: dark parts = guiding layers [66].

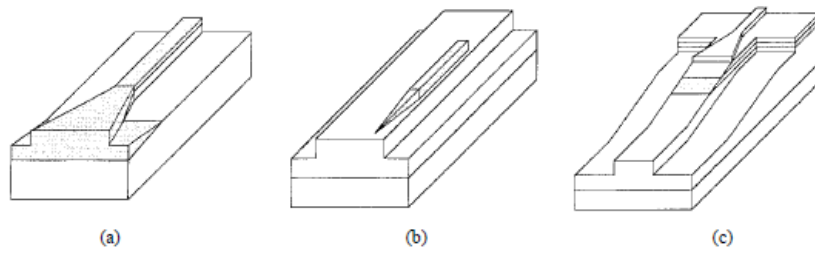


Fig. 6.3 Spot Size Converters – Combined lateral and vertical taper designs:
dark parts = guiding layers [66]

6.2 Nitrides Compatible Spot Size Converter

前節で述べた通り、スポットサイズコンバータはこれまで実現されてきた光デバイスの研究の中で、さまざまな検討が行われてきていた。しかし、窒化物による光デバイスの研究はいまだ日が浅く、スポットサイズコンバータを窒化物構造で検討した研究はほぼない状況であった。また、窒化物は本論分でも検討してきた通り、非常に加工が難しい結晶であり、この点からも、窒化物において利用可能であるスポットサイズコンバータの検討がわれわれの研究しているデバイスでのひとつの大きな研究点になった。このことから、近日われわれの研究グループにおいてスポットサイズコンバータの検討を始めた。この検討は共同研究をお願いしている東芝の研究員の方々が検討を行うとともに、われわれの研究室でも2006年度の卒論生であった大橋翔氏の研究において検討を始めていた。

窒化物の加工の難しさから、前節で述べた構造のうちでも縦方向の変化の入る構造は検討が難しい状況である。特に、窒化物を加工して縦方向に変化をつける場合は、加工によって窒化物にダメージが加わり、ロスが生ずる懸念も容易に考えられたので、この方向の検討はまず除外された。ただし、窒化物導波路に別の膜をかぶせ、これを加工する場合はその限りではなく、この方法での検討を東芝の方々が行っている。

われわれの研究室サイドでの検討は、加工が可能な構造である点を第一に考え、検討を始めた。はじめの検討の部分は大橋氏の卒業論文研究における成果であるので詳細については当人の卒業論文に譲るが、基本的な概念としては、窒化物導波路を細くするテーパー状にし、テーパー状の部分に窒化物より少し屈折率の低い膜をかぶせるという考えであった。かぶせる膜については前章で取り上げた Si_3N_4 が屈折率1.85程度であり、 AlN の屈折率2.0に対し望ましい条件を示していたこと、およびこの膜が絶縁膜であることや製膜が容易であることなど、前節でも述べた通り、窒化物光デバイスに利用する膜として優れた特性を持っていたことから、これを利用した。

検討した構造の概念図を図6.4に示した。スケールとしては、窒化物導波路の幅が約 $2\mu\text{m}$ であり、端がテーパーで細くなった構造（先端の細さ 100nm を予定）の上に、幅 $3\mu\text{m}$ 、厚み $3\mu\text{m}$ の Si_3N_4 導波路をかぶせた構造であった。しかし、この構造は、作成方法として $2\mu\text{m}$ 程度の太さの導波路状に $3\mu\text{m}$ しかない導波路をパターンニングする必要があり、プロセス上の困難があった為、実際にこの構造を作製する事ができなかった。作製を試みた結果としては、 Si_3N_4 の導波路が AlN の導波路にかぶらず少し横にずれて出来上がってしまう結果（図6.5）となってしまった。

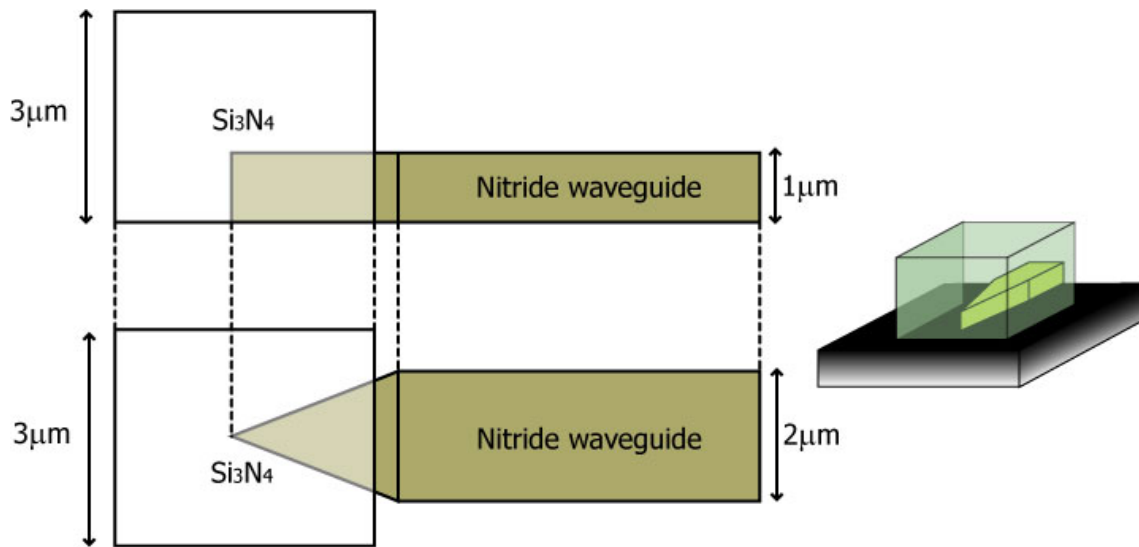


図6.4 Concept of the first-type SSC

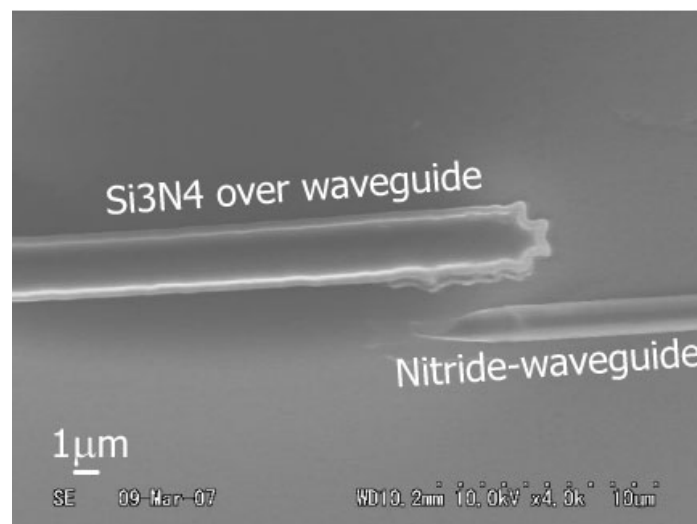


図6.5 Result of the first attempt

現実的には2μmの導波路上に3μmの導波路をかぶせる事は不可能ではないかもしれない。特に産業レベルの機械での場所あわせの技術であれば実現可能であるかもしれないが、研究レベルではこの加工は歩留まりの観点から見て失敗であったといえるかと思う。成長基板の作製の難しさと加工サンプルの大きさを考えると、一枚の成長基板から4枚程度のサンプルしか作製できない状況でこれだけの難しいパターンニングを行わなければならないことは現実的ではない。このため、よりプロセスが容易で歩留まりのよいスポットサイズコンバータが望まれる結果となった。

この結果に対して、私は5章で述べた検討を行っていた中で、プロセス上はこれまでの技術を用いればそれほど困難ではなく、同時にスポットサイズコンバータとして利用可能な構造を考案した。具体的な完成系の予想形状は図6.6に示すとおりである。構造としては5章で検討した Si_3N_4 クラッド導波路を利用し、デバイス動作を行う部分（Active region）とスポットサイズコンバータとなる部分を分離し、Active regionで上部クラッドとして利用した Si_3N_4 をスポットサイズコンバータ部分では主導波路構成物として扱い、導波光スポットサイズを大きくするという考えである。加工面については図6.7に示す方法で現実的に加工が可能であることが考えられた。加工を文章で表現するのは非常にわかりづらい表現を生み出す結果となるので図を参照してもらいたい（最後にBHFで Al_2O_3 と SiO_2 を除去する事で図6.6となる）。ただし、パターンは違うが、前半の右半分の部分についてはこれまでのプロセスと同じ流れである。

事前に考えられた問題となりうる点として、 Si_3N_4 が比較的厚膜である必要があり、この加工が問題となりうる事、段差上のパターニングの問題、および段差上製膜の問題などであった。このうち第一点については Al_2O_3 膜の導入により、スポットサイズコンバータのはじめの検討の際に解決され、ある程度の見込みがあった。また、5章の検討の際に生まれたダメージを受けた Si_3N_4 のロスの問題も、同様に SiO_2 の導入により解決が可能であることが考えられた。

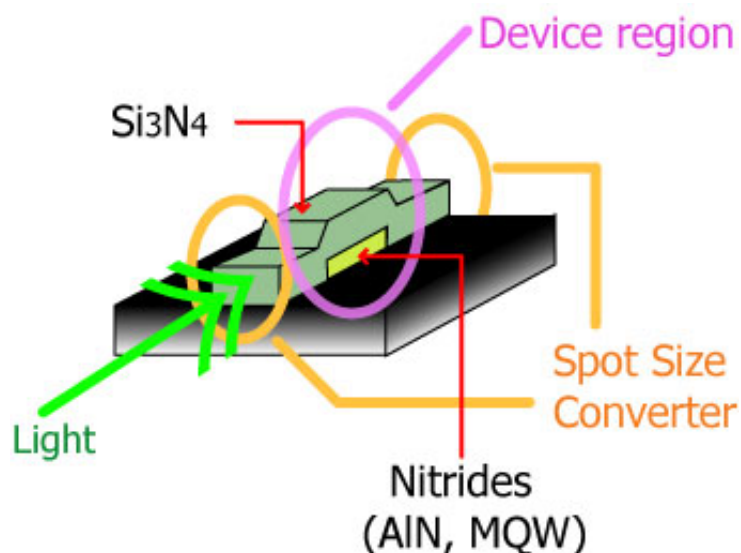


図6.6 Concept of easy-formable spot size converter

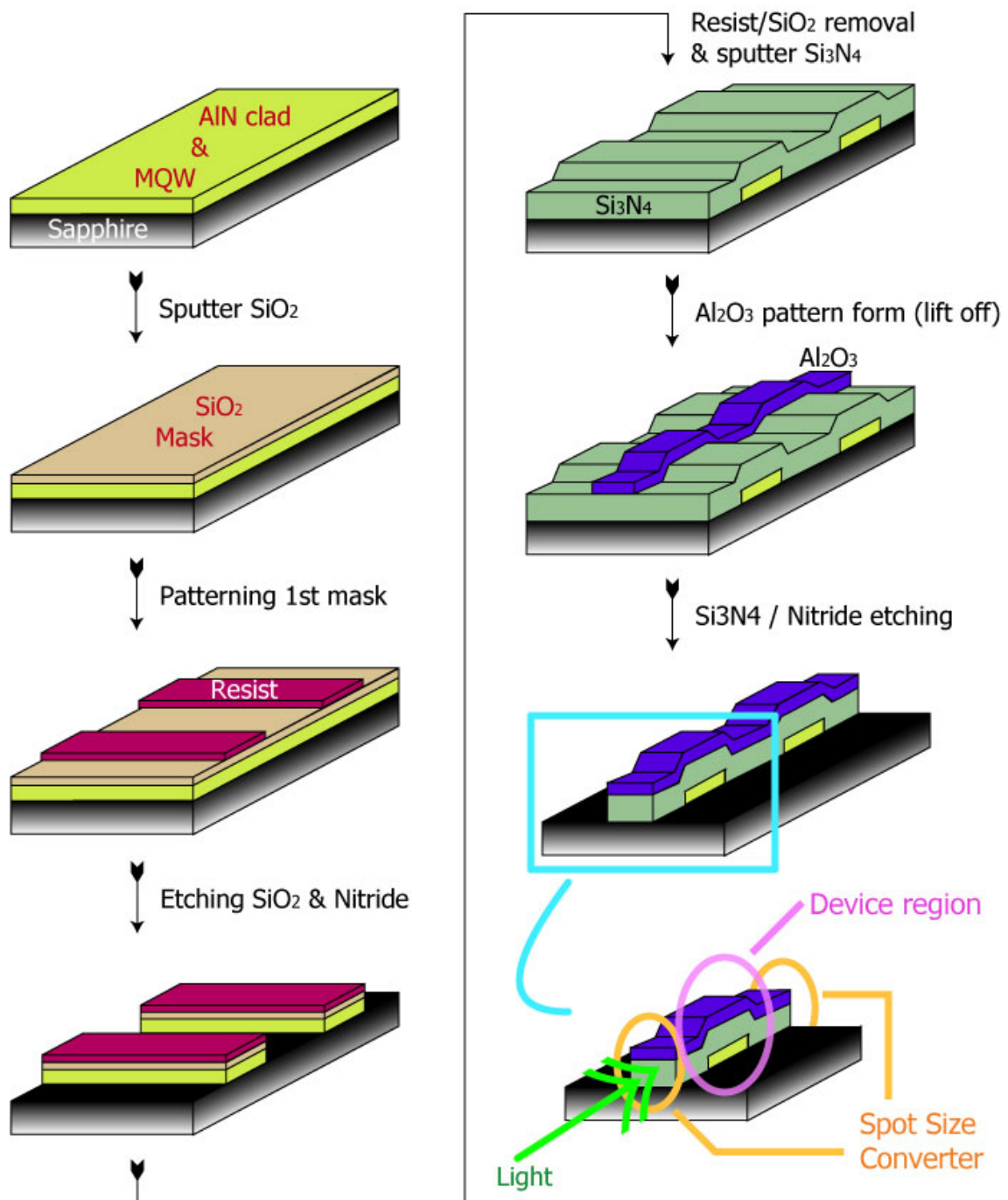


図6.7 Fabrication flow for proposed SSC.

以上の考えから、実際の作製を検討した。時間の問題として、試行レベルで本研究の終了となったが、その結果について次節で述べる。

6.3 Fabrication Attempt of New Spot Size Converter

実際にスポットサイズコンバータを含んだ構造の検討を行った結果を、時間の関係上試行レベルではあるが、この節で述べる。

はじめに前節図6.7で示した図の完成系にある形状を満たす形を実現する為、2枚のマスクを用意した。概略図は図6.8に示すものである。1枚はアクティブ層を作る為の1枚目のマスクに当たるもので、設計上太さ $450\mu\text{m}$ の太さとした。図中の紫の縦ライン2本で区切られた部分である（紫の横線は設計上入ってしまったものである）。また、2枚目のマスクは導波路形状を示すものであり、図6.7のプロセスの中では2回目のパターニングの際に用いるものであった。基本構造として $2.5\mu\text{m}$ の太さの直線導波路を、また比較用に $1.5\mu\text{m}$ の太さの導波路、さらには検討用にデバイス動作部分以外のところで導波路幅を増やした構造を三本用意した。このパターンを繰り返し作り上げたマスクが用意したものであった。また、2枚のパターンを一致させる為に目印となるマーキングを用意した。

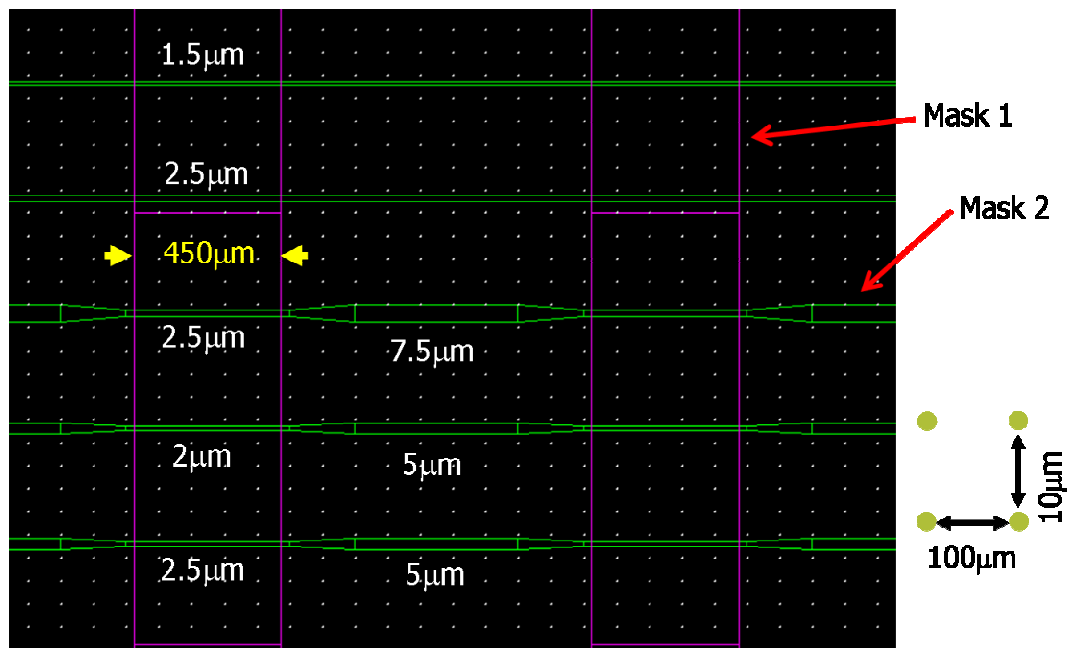


図6.8 patterns of the designed mask for SSC.

続いて実際のプロセスを検討した。図6.7のプロセスの中で前半部は人為的ミスがない限りほぼ確実に出来上がる部分であったのでこの部分は略す。第一の問題となりうる部分は成長されたデバイス動作をする部分とない部分の段差が $1\mu\text{m}$ 程度ある（ 500nm 程度の可能性もある）ところに対する Si_3N_4 の製膜の問題で

あった。うまく製膜できるかが懸念されたが、はじめの検討であるので当研究室にあるULVAC製の基板回転機構のないスパッタでの製膜を試みた。結果としては、懸念されたとおり段差部分での製膜に問題があり、製膜の膜厚が足りないと段差部分で空隙が生じてしまう結果となった。ただし、より厚膜の製膜(4 μm 程度)まで行くとこの問題は見た目上はかなり解消されたようであった。また、この問題は解決策としてCVDによる製膜等で解決が可能であると考えられた。(参考: 図6.9) この点については回転式スパッタによる解決もあり得る。また、厚い Si_3N_4 膜を作製してもこの問題は継続することが図6.9(c)に示された結果からわかった。

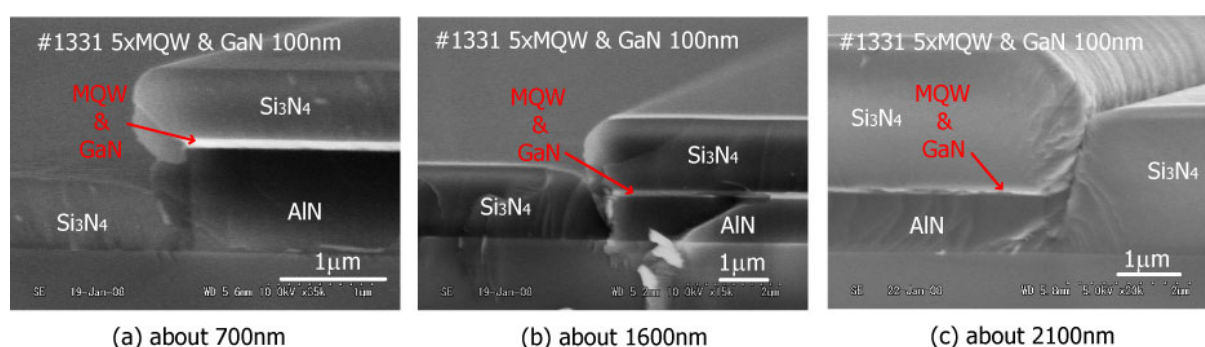


図6.9 Sputter over step

続いて行うプロセスである $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜のリフトオフにおいても問題が生じた。リフトオフを実行する際には反転ベークによるネガレジスト (AZ-5214、Appendix A 【*****】参照) によってパターンを作製したが、段差の部分に不要なパターンが生じてしまい、その部分にも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が残る結果となった。この点については、 Si_3N_4 膜の段差部分の問題が解決されれば解消するものと考えられ、そのほかにもより膜厚の厚いレジストを利用するなどの検討で改良されることが考えられたが、時間の関係上この検討は行えなかった。

図6.10に示したのが構造試作結果である。形状は良好とまではいえないがデバイス動作部とスポットサイズコンバータの部分が同時に出来上がっていることがわかる (図中の奥側、高い部分がデバイス動作部、横のラインより手前側がスポットサイズコンバータの部分である Si_3N_4 のみの導波路、横のラインは問題として取り上げた段差部分に生ずる不必要なマスク膜による名残である)。解決すべき点は残ってはいるが作製可能である事を示すことができた。

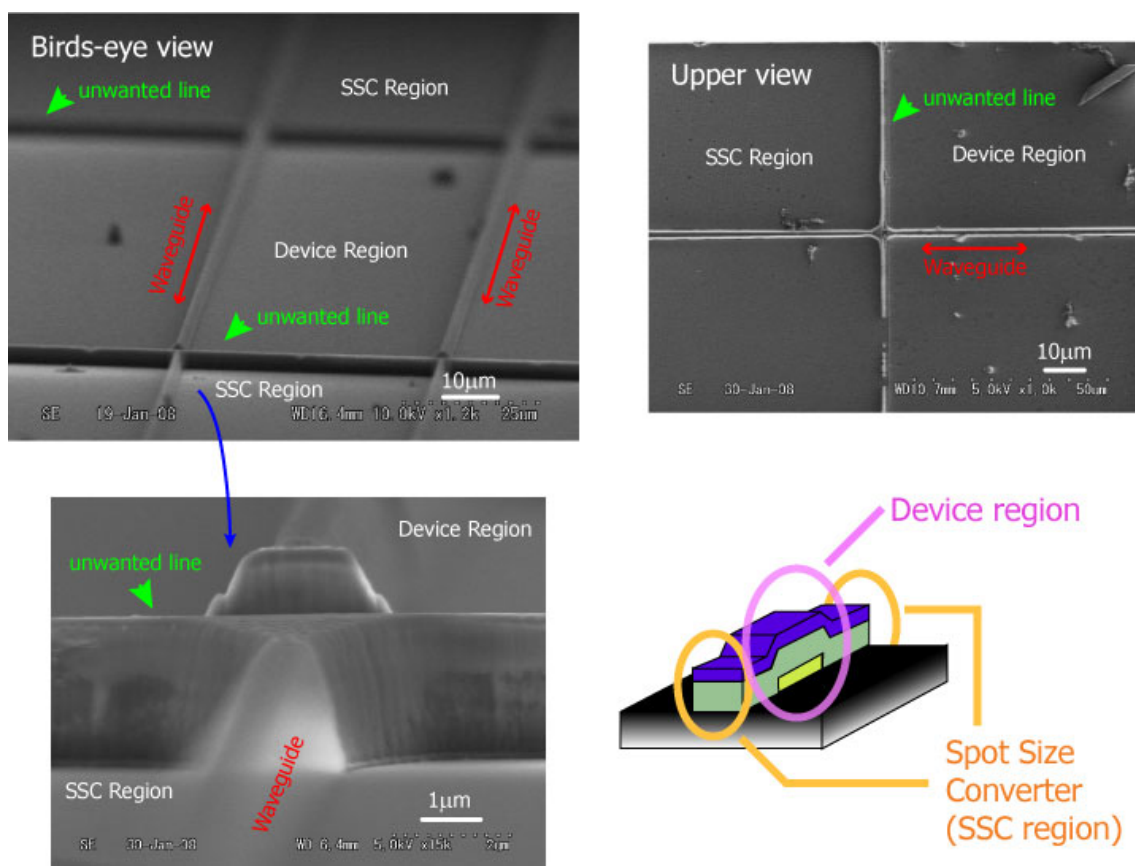


図6.10 Overview of the fabricated waveguide with spot size converter.

6.4 Summary of this Chapter

この章では、これまでの窒化物加工の技術および Si_3N_4 層の導波路利用の検討結果を利用してスポットサイズコンバータを窒化物ISBT全光スイッチに導入する実現可能な形の提案および初期検討を行った。構造として、極力アライメントの回数を減らし、かつスポットサイズコンバータとして効果を期待できる構造を提案できた。

伝搬特性の評価等は実行するまでに至らなかったが、加工面で見て実現可能であることを示すことができた。問題点もいくつかある状況であったが、解決方法もある程度わかり、実現に向けた筋道がつけられた結果と成ったと考えられる。

CHAPTER 7

CONCLUSIONS

本研究では卒業論文研究時より含め、約3年間の間窒化物サブバンド間遷移超高速全光スイッチの研究の一環として、デバイス特性向上に向けた検討を行ってきた。本研究前半ではデバイス作製の際に大きく特性を左右する導波路の加工についての検討を行い、後半ではそれらの検討により生み出した技術を利用して新しいアイデアのもと、デバイス特性や生産性向上につながる新規構造を提案し、検討を行った。

最もはじめに行った検討は導波路作製技術のうち、加工方法としてはほぼ唯一の方法と考えられてきたドライエッチングによる加工について検討を行った。

その中でエッチング時間とエッチング深さの関係などの検討から、新規加工シークエンスをエッチングに導入し、その結果マスクの後退を抑制するとともにエッチングの際にしばしば生ずる問題となっていたエッチング底面に残る突起の問題の解消、さらには導波路形状の向上を実現する結果となった。この技術を用いて実際のデバイスを作製し、伝搬特性やスイッチ特性を測定した結果、同じ成長サンプルから加工したものと比較して、伝搬特性の向上およびスイッチ特性の向上を実現した。スイッチ特性については成長サンプル内の場所依存の影響も考えうるが加工形状の向上がデバイス特性に影響したと考えられる結果であった。これまで論文等でほとんど検討されてこなかった窒化アルミニウムベースの構造からの導波路加工を検討した事も特筆すべき点であった。

続いて窒化物ベース構造の加工にウェットエッチングを導入することが導波路形状の格段の上昇につながる結果となる事を見出し、この検討を行った。これまでウェットエッチングでは結晶方位に依存した形状しかエッチングができな六方最密構造の結晶であること、またウェットエッチング自体がほとんど進行しない為、導波路加工には適用が難しいと考えられていたものであったが、この適用により画期的に導波路形状を向上させることに成功した。実際にこの技術を用いて導波路を形成し、伝搬特性の向上を達成した。特性の改善までには至らなかったが、吸収の観測およびスイッチ動作も観測した。量子井戸構造などの改善によりより一層の特性改善が見込まれる結果となった。また、この検討では、窒化アルミニウムベースの構造で初めてリッジ導波路を作製した事も特記に値する。エッチング条件の検討により当初は問題となっていたGa_{0.5}N層を挟んだ場合に生ずる段差の問題等も解決することができた。

これらの加工条件の検討の成果や経験を元に、続いて新規構造の提案および検討を行った。

新規構造の第一点としてはこれまでの基本構造であった量子井戸を有機金属気層成長法または分子線エピタキシーによる窒化物の膜で挟んだ（クラッドとした）構造であったが、特に成長膜である必要が少くない上部クラッド構造を前記2種の成長法より容易な製膜法で製膜可能な膜であるSi₃N₄膜で置き換える事を提案した。この膜は、これまでの基本構造として上部クラッドに用いていた窒化アルミニウムに比べ、製膜方法がより簡便でかつ屈折率から見て導波路として利用可能であった。この上部クラッドの置き換えが実現すれば現在のデバイス作製がより高速化、簡便化する以外にも有機金属気層成長法での量子井戸成長の検討に対しても効果的な技術となりうる事が考えられ、さらには新規構造第二点となるスポットサイズコンバータにも利用可能となる利点が考えられた。

実際の検討では、デバイス動作を示さない量子井戸を含む導波路においてバックグラウンドロスがほとんどない事を観測した（リッジ導波路：成長膜はエッチングしていない）後、デバイス動作が期待される導波路での検討を行った。結果、 Si_3N_4 膜を当初窒化アルミニウムのエッチングマスクとして利用していた事からこの層にダメージが加わり、この影響からTMモードの伝搬ロスが生じてしまっていた可能性が浮上した。この点は加工条件の検討により解決法を示すことができたので今後の検討で解決されるものと考えられた。

またこの結果から、もう一点の問題として、量子井戸構造が上部クラッドの有無で変化を起こしている可能性を指摘する結果となった。この事は私の検討のみならず成長の検討の分野にとってもインパクトのある結果となり、今後の検討の一指標として大きなものであった。また、私の検討としてはこの問題は量子井戸の層数を減らし、ドーピング量を上げること、および必要量の上部窒化アルミニウム層を成長する事で解決が見込まれることが考えられた。

この検討ではこの2点の問題により、具体的なデバイス動作を実現するには至らなかったが、短波の部分で吸収と考えられる伝搬特性を観測し、実際のデバイス応用への可能性を示すことができた結果となった。

新規構造の第二点としてはプロセス面から見て作製が容易であり、効果的と考えられるスポットサイズコンバータの構造提案を行った。実際のデバイス動作等の確認は研究期間の問題でできなかったが、これまでほとんど検討されてこなかった、窒化物デバイスでのスポットサイズコンバータであるが、この検討によりひとつの解決策を示せた結果であると考えられる。

以上のように本研究では窒化物サブバンド間超高速全光スイッチの特性改善に向けた検討を特に導波路加工および形状の面から取り組み、一部今後の研究に任せる部分となってしまったところもあるが、効果的な改善をさまざまな点で実現した検討であったと考えられる。

APPENDIX

APPENDIX A

【*】 使用した MOVPE 装置は、

AIXTRON 社製 AIX200/4 RF-1719

窒化物成長用 MOVPE 装置であり、2 インチ基板の成長が可能な装置である。RF コイルにより温度を上げることが可能であり、窒化物成長に必要な高温（～摂氏 1300 度）を実現することが出来る。水平型リアクターには原料となる三族及び五族の原料が別個のラインで横方向から注入できる構造となっており、基板が回転することにより基板内で膜圧の均一な構造を成長可能である。

成長原料として窒化物系統の成長に必要な有機金属系三族原料の TMG [Trimethylgallium: $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$]、TMA [Trimethylaluminum: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$]、TEG [Triethylgallium: $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]、TMI [Trimethylindium: $\text{In}(\text{CH}_3)_3$]およびドーピング用の Cp_2Mg [Cyclapentadienylmagnesium: $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$]が三族系原料ラインに、五族系原料ラインに五族原料のアンモニア $[\text{NH}_3]$ 及びドーピング用原料のシラン $[\text{SiH}_4]$ が用意されている。

図 a-1 に原料ラインの模式図を示す。

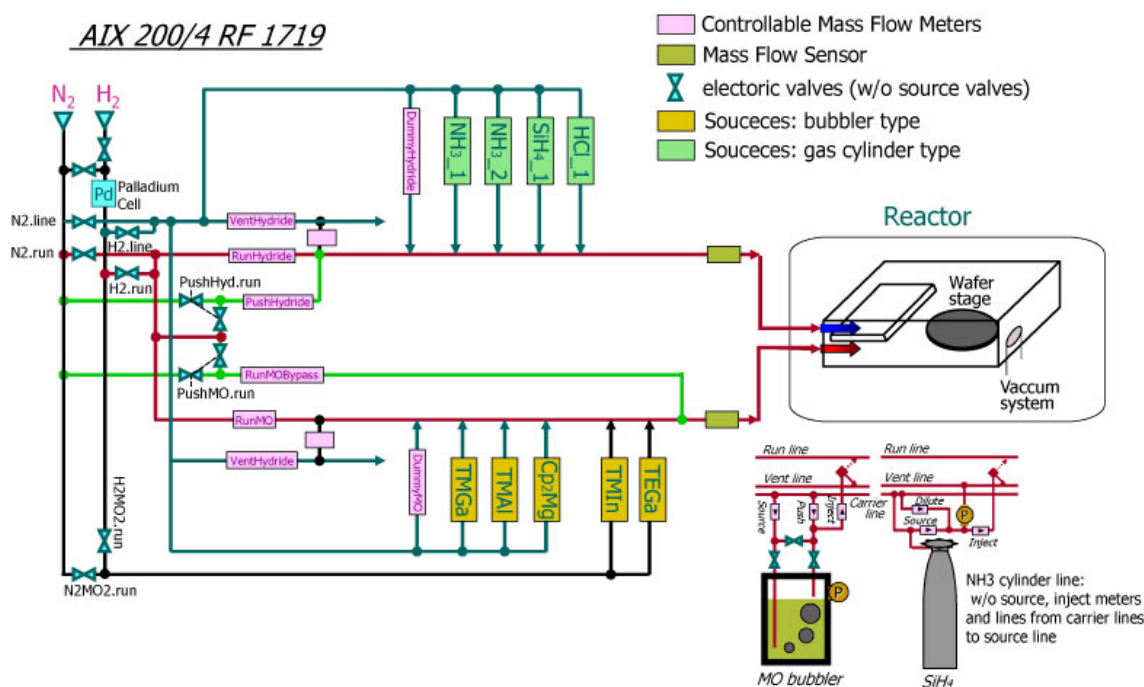


図 a-1 Schematic diagrams of the MOVPE apparatus.

また、成長中表面観察用に Epitune と呼ばれる機構が用意されており、成長中に表面に 945nm の波長のレーザを当て、反射光を観測することで薄膜の厚さ制御を可能とすると共に、成長膜圧の変化に伴う反射率変化の振動を見ることである程度の結晶性の予測が出来る。

【**】実験に使用した MBE 装置は株式会社東芝研究開発センターに所属する装置であった。実験も東芝の方をお願いした。基板として両面研磨 2 インチサイズにおける条件が定められており、この条件を満たすテンプレートを上記 MOVPE 装置で成長した。

【***】SiO₂エッチングマスクとなるレジスト(東京応化工業製レジスト、TSMR 8900)のパターニング条件は次の通りであった。

- I. サンプルを超音波洗浄 (アセトン、IPA)
- II. ヒーターで有機溶媒を飛ばす (120°C, 10min)
- III. スピンコーティング : Primer & TSMR 8900 各500×5 - 6000×40
- IV. プリベーク 110°C × 90sec
- V. パターン露光 約5sec (i線、強度に応じて変化)
- VI. 現像 TMAH (Tetra-methyl-Ammonium-Hydroxide) 25sec程度
(現像時間は表面の様子でわかる。取れる部分のムラがなくなったらOK)
- VII. ポストベーク 110°C × 90sec

--プリベークはレジストの水分を飛ばすために行う。ポストベークはレジストを固めるために行う。ポストベークの時間は長すぎると形がだれ、ドライエッチングの際にこれをマスクとして削るSiO₂が台系と奈ってしまう。逆に長時間ベークすると、レジストの強さが上がり(形は蒲鉾のようになる)、エッチング耐性が上がってSiO₂の形がよくなることも考えられる。

また、露光時間が短いとレジストが取りきれない現象が起こる一方、長いと残したい部分に光が回折、反射して導波路が細く、台系になってしまう。

レジストについてはTSMR-8900以外にもAZ-5214と呼ばれるリフトオフに使用されるレジストを検討した。このレジストはリバースベークを行うことにより、反転現像が可能なレジストであり、レジスト形状としては良好なものを得られたが、エッチング耐性が弱く、使用が出来なかった。

【****】 実験に使用した ICP-RIE 装置は、

キャノンアネルバ社製 ICP-RIE 装置 ANELVA L-201D

この装置は4インチ基板までのドライエッチングに対応した装置である。石英製のエッチングチャンバーに、13.56MHz 動作をする一重の ICP コイル、及び DC セルフバイアスを発生させる RF ソース (400kHz) が備え付けられている。実験基板導入用にロードロックチャンバーが備え付けられた構造であり、エッチングチャンバーは常時高真空に保たれている。また、チャンバーは冷却水循環により常時低温に保たれており、エッチウェハーも He の裏面冷却で低温に保つことが可能である。

原料ガスは各種化合物のエッチング用に多種が用意されており、塩素 (Cl_2)・メタン (CH_4)・水素 (H_2)・フロン (CHF_3)・酸素 (O_2)・アルゴン (Ar) 及び 2007 年度に導入された BCl_3 が使用可能である。このため、この装置では Si 系、GaAs 系、InP 系、及び窒化物系各種のエッチングが可能であり、当研究室の多くの研究で使用されてきている。

プラズマの強度の範囲としては ICP パワーが 1000W 程度まで、RF パワーが 300W 程度まで調整可能である。また、各パワーソースは反射パワーが常時 0 に保たれるよう調整を行う機構を備えているが条件によっては必ずしもその条件が保たれるとは限らない。

図 a-2 にエッチングチャンバーの模式図を示した。

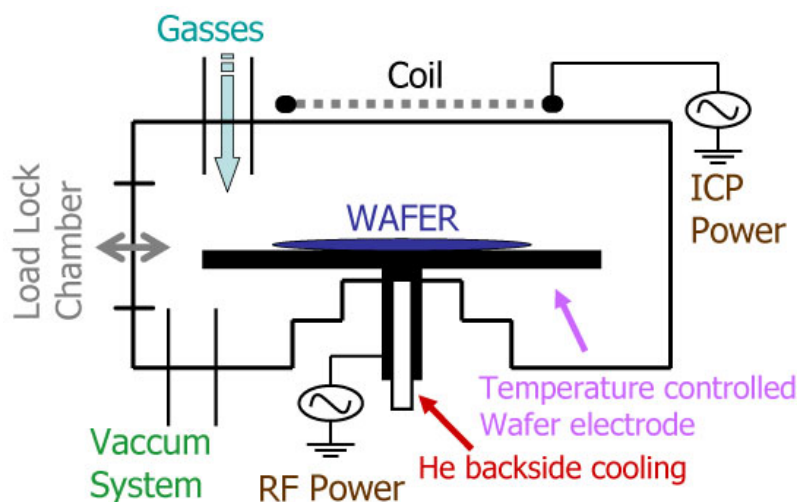


図 a-2 Schematic diagram of the ICP etching chamber.

【****】リフトオフに際して使用したレジスト（AZ-5214）の条件やリフトオフに関する部分について。

パターニング条件は以下の通りであった。

- I. サンプルを超音波洗浄（アセトン、IPA）
- II. ヒーターで有機溶媒を飛ばす（120°C, 10min）
- III. スピンコーティング：Primer & AZ-5214 各500×5 -3000×30
- IV. プリベーク 90°C × 60sec
- V. パターン露光 約4.5sec（i線、強度に応じて変化）
- VI. リバースベーク 120°C × 120sec
- VII. 全面露光 約7.7sec（i線、強度に応じて変化）
- VIII. 現像 TMAH (Tetra-methyl-Ammonium-Hydroxide) 3min程度

--論文中でも述べているが、特に SiO₂ が層構造に入るとパターニングが失敗することが非常に多い。反射等の問題であると考えられる。リフトオフできる膜厚が半分以下になってしまう結果となる。

--パターニングがうまくいけば細大 1μm 程度の膜をリフトオフ可能である。EB 蒸着により希望の膜を製膜した後、ホットプレート等で温めたアセトンによる処理でレジストの除去が可能であり、リフトオフができる。

--露光条件は他系統（InP 等）の条件をそのまま使用する事が難しい。これは i 線に対してサファイアや AlN 等が透明であることが大きく影響しており、裏面反射等によく気をつける必要がある。

APPENDIX B

成長に際する基板内分布について述べる。

この研究では成長方法として MOVPE と MBE を両用する方法を利用した。両成長法を比べると、一般的には MOVPE が MBE に比べ膜厚均一性に優れた成長方法である。しかし、現在の段階では MQW 部以上は MBE による成長がデバイス作製に際しては不可欠な状況にある。結果、下部クラッド構造は MOVPE により成長を行ったが、上部構造は MBE による成長のサンプルで研究を行った。

導波路作製をし、特性評価を行う際に、サンプルの膜厚・膜質均一性は安定した特性評価を行う観点から非常に重要な要素となる。実際にはサンプルの中心部をなるべく利用するようにして検討を実行しているが、どうしてもサンプルの端を利用する結果となった結果もあった。

実際の MOVPE による下部クラッド層上 MBE 膜の不均一性については成長サンプルを基本的にすべて導波路作製にまわしていた為に厚み分布計測などは行われていなかった。また、膜質の分布は成長サンプルを細かく分け、各種測定が必要である為、困難でもあった。これは成長サンプルが貴重なものであることが原因であったが、今回の私の検討で 4 章において取り上げたウェット処理を応用することにより、ある程度の不均一性の確認が導波路作製途中において確認できた。

図 b-1 に示した顕微鏡写真はプロセスの中で、短時間のドライ・ウェット処理を繰り返す AlN エッチングを行っている途中（プロセスの参考としては 3 章の図 3.2 を参考に。最後のドライエッチングにウェット処理を導入している）の表面の状況であった。写真のサンプル中に円状の模様が確認できるかと思う。また、その模様の外側ははっきりとしたパターンが確認できる一方、模様の内側は白濁した状態で、パターンは確認が難しい状況であることもわかる。

これは、ウェット処理がドライ加工でダメージを受けた部分まで除去するプロセスとなることから、ドライエッチングをある程度行った際にどこまでダメージが加わったかを示す指標として受け取る事が可能であると考えられる。また、MQW をまたぐ部分では GaN がウェットエッチングのマスクとして働く為、この部分付近までダメージが加わった際は表面がでこぼこになり、白濁する状況となるはずである。実際図中のサンプルの状況は白い輪の外側は MQW より下側まで削られており、ほぼハイメサの導波路となっている一方、白い輪の内

側のある部分までは MQW をはさんでダメージが伝わった部分、中心付近はいまだ上部 AlN クラッド層をエッチング仕切れてはいない状況と考えられる。

このように MOVPE テンプレート上 MBE 構造は膜厚・膜質の分布がかなりあることが考えられる。一方、写真では示さないが、MOVPE 成長での MQW (パルス・インジェクション法を使用) した際にはこのような状況はほとんど起こらなかった。MOVPE 成長における均一性の利点の一つがこの点に示されることになる。

また、3 章で示した #818 の導波路加工条件の向上による特性上昇の件についてもこのような膜厚・膜質分布が影響していることが考えられた。以前の結果ではサンプルの中心部を、条件検討後ではサンプルの最外部を使用する結果となったことから、吸収波長が長波にシフトした点についてはこの影響が考えられる。一方、導波損やスイッチ特性については膜としての不均一があったとしても膜質が中心部の方がよいはずであるので、この点では特性は悪くなる影響が強いと考えられる。MQW の膜厚の変化でスイッチ特性が上昇する可能性はあるが、膜質の観点とともに考えると、分布の観点からの特性への影響は負の影響が強いことが考えられ、特性改善が導波路形状の向上によると 3 章では結論付けることとなった。

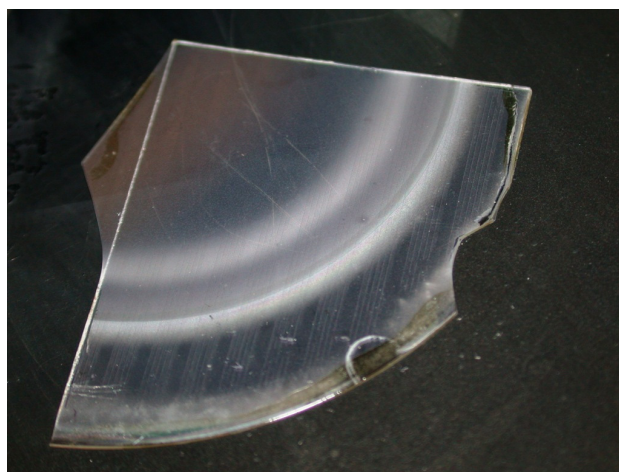


図 b-1 Surface image of the sample (between AlN etching sequences)

APPENDIX C

近日共同研究をさせていただいている東芝の研究で特性向上があった。この点については本研究とは関係が少ない為軽く言及するにとどまる。

特性の向上は基板番号#818 で達成された。これは 3 章でドライ加工条件向上の影響を示すものとして利用していた成長基板と同じものであった。特性は吸収変調@入力パルス強度で表すと 10dB@46pJ という結果であった。特性としては 10dB@100pJ であった本研究と比較するとかなり特性が上昇したものであった。

この特性向上は、実はドライ加工条件が改善する前に 7dB@200pJ の特性を示した導波路の作製を行ったサンプルと同じサンプルから劈開を行ったものであった。また、特性向上のために検討された項目として、劈開形状の向上があったそうである。

各サンプルの比較を図でまとめたものが図 c-1、表で示したものが表 c-1 である。オレンジ色が最初の実験、紫色は加工条件がよくなったもので加工した結果である。水色の結果が特性向上のものである。加工条件の向上では、安定的なエッチング形状向上とマスク後退の減少を実現したが、それ以前の条件でも一部は良好な導波路となっていた可能性があった。また劈開形状は表 c-3 の通りであり、挿入損失も良好になっていた。

また、今回の劈開の向上がどの程度か不明であるのでわからないが、吸収波長を考えると、7dB@200pJ の際にだいぶ近いところで検討していることがわかる。これから、劈開条件の向上が相当なものである可能性もある。実際、劈開条件が 3.5dB 程度上昇することは容易に想定可能である。これは、本研究でもウェット加工による測定の際に大体の見積もりで 8dB の TE モードの損失のうち、伝搬損として考えられるのが 2dB 程度、導波路界面での損失が 6dB 程度と、研磨をし、かなり良好な界面と考えられたサンプルでもこれだけの入出力の差があったと考えられる事からも言えることである。

詳細は今後の研究により解き明かされることとなるであろうが、実用化に向け期待の持てる結果である。

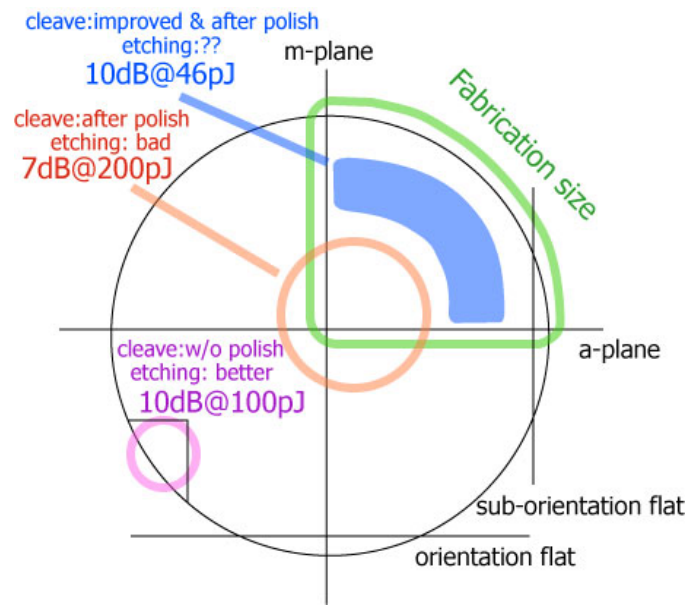


図 c-1

表 c-1

特性	Etching	Cleave	Position	TE loss	ISBT @
7dB@200pJ	Conventional	Polish	Center	11	1300-1400nm
10dB@100pJ	Improved	×	Edge	12	1500-1600nm
10dB@50pJ	Conventional	Polish+ Improved	Middle	7.5	~1425nm

ACKNOWLEDGEMENTS

本論文をまとめるにあたり、懇切なるご指導、ご鞭撻を賜るとともに素晴らしい研究環境を与えてくださいました東京大学大学院工学系研究科総合研究機構、電子工学専攻兼担杉山正和准教授に謹んで感謝の意を表します。東京大学先端科学技術研究センター、電子工学兼担種村拓夫講師には、常に有意義な御教示、御助言を頂きましたこと、心より感謝いたします。東京大学生産技術研究所、電子工学兼担平川一彦教授、及び東京大学工学系研究科電子工学専攻竹中充講師には本研究に際し、多大な御協力を頂きました。ありがとうございました。

東京農工大学清水大雅助教授、東京大学先端科学技術センター肥後昭男助教及び久保田 雅則助教、また中野・杉山・種村研究室のオーバードクターの方々には日ごろよりの親切なご助言を頂きました。重ねて御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、共同研究グループとして、若輩者の私に多大なる御協力、御助言を頂きました株式会社東芝研究開発センター先端電子デバイスラボトリー鈴木信夫博士、飯塚紀夫博士、吉田春彦博士、ほか研究員の皆様に心より御礼申し上げます。また、東京大学でサブバンド間遷移デバイスグループとして私に多くの知識や協力をしていただきました脇一太郎博士(現昭和シェル石油)、Chaiyasit Kumtornkittikul博士 (現東芝)、Hassanet Sodabanlu氏、梁正承氏、および大橋翔氏に感謝いたします。

研究に際しまして、スーパーコンティニウム光源を快く貸与していただいた東京大学菊池・五十嵐研究室の皆様および応対くださったChow Kin Kee博士に感謝申し上げます。

研究生活において非常に居心地のよく、アドバイスの受けやすい環境を作り上げてくださいました中野・杉山・種村研究室の皆様、密接に関連した研究室としてお付き合い下さいました東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻霜垣研究室の皆様、また同学年として共に切磋琢磨した同級生の皆様にも感謝いたします。

最後に、研究室のトップとして多くの場面で私をご指導くださいました東京大学先端科学技術センター、電子工学兼担中野義昭教授に感謝を申し上げ、謝辞とさせていただきます。

“思考は流水の如く心は大木の如く”

2008春

清水 俊匡

REFERENCES

- [1] 光産業技術振興協会 (OITDA) Optoelectronic Technology Roadmap for Human Interface (2005).
- [2] K. Tajima, "All-optical Switch with Switch-off Time Unrestricted by Carrier Lifetime," Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **32**, L1746-L1749 (1993).
- [3] S. Nakamura, K. Tajima, and Y. Sugimoto, "Experimental investigation on high-speed switching characteristics of a novel symmetric Mach-Zehnder all-optical switch," Appl. Phys. Lett., **65**, 283-285 (1994).
- [4] T. H. Wood, C. A. Burrus, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. S. Damen, A. Gossard, and W. Wiegmann, "High-speed optical modulation with GaAs/GaAlAs quantum Wells in a p-i-n diode structure," Appl. Phys. Lett., **44**, 16-18(1984).
- [5] S. Tarucha, H. Iwamura, T. Saku, and H. Okamoto, "Waveguide-type optical modulator of GaAs quantum well double heterostructures using electric field effect on exciton absorption," Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L442-L444(1985).
- [6] K. Wakita, I. Kotaka, O. Mitomi, H. Asai, Y. Kawamura, and M. Naganuma, "High-speed InGaAlAs/InAlAs multiple quantum well optical modulators," IEEE J. Lightwave Technol., **8**, 1027-1032(1990).
- [7] O. Mitomi, I. Kotaka, K. Wakita, S. Nojima, K. Kawano, Y. Kawamura, and H. Asai, "40Ghz bandwidth InGaAs/InAlAs optical intensity modulator," Appl. Opt., **31**, 2030-2035(1992).
- [8] N. J. Halas, D. Kröke, and D. Grischkowsky, "Ultrafast light-controlled optical-fiber modulator," Appl. Phys. Lett., **50**, 886-888(1987).
- [9] N. J. Doran and D. Wood, "Nonlinear-optical loop mirror," Opt. Lett., **13**, 56-58 (1988).
- [10] T. Morioka and M. Saruwatari, "Ultrafast All-Optical Switching utilizing the Optical Kerr Effect in Polarization-Maintaining single-Mode Fibers," IEEE J. Sel. Area. Com., **6**, 1188(1988).
- [11] N. J. Doran, D. S. Forester, and B.K. Nayar, "Experimental investigation of all-optical switching in a fibre loop mirror device," IEE Electron. Lett. **25**, 267-268(1989).

- [12] L.C. West and S. J. Eglash, "First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well," Appl. Phys. Lett., **46**, 1156(1985)
- [13] B. F. Levine, R. J. Malik, J. Walker, K. K. Choi, C. G. Bethea, D. A. Kleiman, and J. Vandenberg, "Strong 8.2 μ m infrared intersubband absorption in doped GaAs/ AlAs quantum well waveguides," Appl. Phys. Lett., **50**, 273-275(1987).
- [14] A. Harwitt and J. S. Harris, "Observation of Stark shifts in quantum well intersubband transitions," Appl. Phys. Lett., **50**, 685-687(1987)
- [15] Z. Ikonić, V. Milanović, D. Tjapkin, "Bound-free Intraband absorption in GaAs-Al_xGa_{1-x}As semiconductor quantum wells," Appl. Phys. Lett., **54**, 247(1989)
- [16] S. Noda, T. Uemura, T. Yamashita, and A. Sasaki, "All-optical modulation using an *n*-doped quantum-well structure," J. Appl. Phys., **68**, 6529-6531(1990).
- [17] B. K. Ridley, "Theoretical model for polarization superlattices: Energy level and intersubband transitions," J. Appl. Phys. **94**, 3972-3978(2003).
- [18] B.K. Ridley, "Electron scattering by confined LO polar phonons in a quantum well," Phys. Rev., **B39**, 5282-5286(1989).
- [19] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, T. Asano, S. Noda, and O. Wada, "Ultrafast intersubband relaxation (≤ 150 fs) in AlGaN/GaN multiple quantum wells," Appl. Phys. Lett., **77**, 648-650(2000).
- [20] B. F. Levine, "Quantum-well infrared photodetectors," J. Appl. Phys., **74**, R1-R81(1993)
- [21] C. G. Bethea, B. F. Levine, V. O. Shen, R. R. Abbott, and S. J. Hsieh, "10- μ m GaAs/ AlGaAs Multiquantum Well Scanned Array Infrared Imaging Camera," IEEE Trans. Electron Devices, **38**, 1118-1123(1991).
- [22] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser: An intersub-band semiconductor laser operation above liquid nitrogen temperature," IEEE Electron. Lett., **30**, 865-866(1994).
- [23] J. Devenson, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov, " High temperature operation of $\lambda \approx 3.3\mu$ m quantum cascade lasers," Appl. Phys. Lett, **91**, 141106(2007)
- [24] T. Asano, S. Yoshizawa, and S. Noda, "Carrier relaxation dynamics in an ultrafast all-optical modulator using an intersubband transition," Appl. Phys. Lett., **79**, 4509-4511(2001)
- [25] H. Ishikawa, H. Tsuchida, K. S. Abedin, T. Shimoyama, T. Mozume, M. Nagase, R. Akimoto, T. Miyazaki, and T. Hasama, "Ultrafast All-Optical Refractive

- Index Modulation in Intersubband Transition Switch Using InGaAs/AlAs/AlAsSb Quantum Well,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L157-L160(2007).
- [26] H. Tsuchida, T. Shimoyama, H. Ishikawa, T. Mozume, M. Nagase, and J. Kasai, “Cross-phase-modulation-based wavelength conversion using intersubband transition in InGaAs/AlAs/AlAsSb coupled quantum wells,” *Opt. Express*, **32**, 751-753(2007).
- [27] B. Sung, H. C. Chui, M. M. Fejer, and J. S. Harris, Jr., “Near-infrared wavelength intersubband transitions in high indium content InGaAs/AlAs quantum wells grown on GaAs,” *IEEE Electron. Lett.*, **33**, 818-820(1997).
- [28] H. Yoshida, T. Shimoyama, A. V. Gopal, J. Kasai, T. Mozume, and H. Ishikawa, “Ultrafast All-Optical Switching and Modulation Using Intersubband Transitions in Coupled Quantum Well Structures,” *IEICE Trans. Electron.*, **E87-C**, 1134-1141(2004).
- [29] A.V. Gopal, H. Yoshida, T. Mozume, T. Shimoyama, and H. Ishikawa, “1.35 μ m intersubband transition in InGaAs/AlAsSb single quantum wells,” *IEEE Electron. Lett.* **38**, 600-602(2002).
- [30] T. Shimoyama, H. Yoshida, J. Kasai, T. Mozume, A. V. Gopal, H. and Ishikawa, “InGaAs-AlAsSb Coupled Quantum Well Intersubband Transition All-Optical Switch With Low Switching Energy for OTDM Systems,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **15**, 1363-1365(2003).
- [31] A. V. Gopal, T. Shimoyama, H. Yoshida, J. Kasai, T. Mozume, and H. Ishikawa, “Intersubband Absorption Saturation in InGaAs-AlAs-AlAsSb Coupled Quantum Wells,” *IEEE J. Quantum Electron.*, **39**, 1356-1361(2003).
- [32] R. Akimoto, B. S. Li, K. Akita, and T. Hasama, “Ultrafast intersubband optical switching in II-VI-based quantum well for optical fiber communications,” *Phys. Stat. Sol.*, **243**, 805-812(2006).
- [33] B.S. Li, R. Akimoto, K. Akita, and T. Hasama, “ $\lambda \sim 1.49$ -3.4 μ m intersubband absorptions in (CdS/ZnSe)/BeTe quantum wells grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 221915(2006)
- [34] G. W. Cong, R. Akimoto, K. Akita, T. Hasama, and H. Ishikawa, “Low-saturation-energy-driven ultrafast all optical switching operation in (CdS/ZnSe)/BeTe intersubband transition,” *Opt. Express*, **15**, 12123-12130(2007).
- [35] N. Suzuki and N. Iizuka, “Feasibility Study on Ultrafast Nonlinear Optical Properties of 1.55- μ m Intersubband Transition in AlGaIn/GaN Quantum Wells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1006-L1008(1997).
- [36] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, and T. Tachibana, “Intersubband transition

- in $(\text{GaN})_m/(\text{AlN})_n$ superlattices in the wavelength range from 1.08 to 1.61 μm ,” Appl. Phys. Lett., **81**, 1234-1236(2002).
- [37] N. Suzuki, N. Iizuka, and K. Kaneko, Toshiba review 2005.
- [38] C. Kumtornkittikul Doctoral thesis (the Univ. Tokyo, 2006), “GaN/AlN Multiple Quantum Wells and Nitride-Based Waveguide Structures for Ultrafast All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition.”
- [39] S. Nicolay, E. Feltin, J. F. Carlin, M. Mosca, L. Nevou, M. Tchemycheva, F. H. Julien, M. Ilegems, and N. Grandjean, “Indium surfactant effect on AlN/ GaN heterostructures grown by metal-organic vapor-phase epitaxy: Applications to intersubband transitions,” Appl. Phys. Lett., **88**, 151902(2006).
- [40] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, S. Golka, W. Schrenk, G. Strasse, L. Kirste, S. Nicolay, E. Feltin, J. F. Carlin, and N. Grandjean, “Near infrared absorption and room temperature photovoltaic response in AlN/GaN superlattices grown by metal-organic vapor phase epitaxy,” Appl. Phys. Lett. **89**, 041106(2006).
- [41] N. Suzuki and N. Iizuka, “Electron Scatterin Rates in AlGaIn/GaN Quantum Wells for 1.55- μm Inter-Subband Transition,” Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L369-L371(1998).
- [42] N. Suzuki and N. Iizuka, “Effect of Polarization Field on Intersubband Transition in AlGaIn/GaN Quantum Wells,” Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L363-L365(1999).
- [43] H. M. Ng, C. Gmachl, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho, “Molecular Beam Epitaxy of GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ superlattices for 1.52-4.2 μm intersubband transitions,” J. Cryst. Growth, **220**, 432-438(2000).
- [44] C. Gmachl, S. V. Frolov, H. M. Ng, N. G. Chu, and A. Y. Cho, “Sub-picosecond electron scattering time for $\lambda \sim 1.55\mu\text{m}$ intersubband transition in GaN/AlGaIn multiple quantum wells,” IEE Electron. Lett., **37**, 378-380(2001).
- [45] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, “Near-infrared intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells grown by molecular beam epitaxy,” Appl. Phys. Lett., **81**, 1803-1805(2002).
- [46] I. Waki, C. Kumtornkittikul, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, “Shortest intersubband transition wavelength (1.68 μm) achieved in AlN/GaN multiple quantum wells by metalorganic vapor phase epitaxy,” Appl. Phys. Lett., **82**, 4465-4467(2003).
- Erratum: Appl. Phys. Lett. **84**, 3703(2004).
- [47] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugida, K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Ultrafast intersubband transition and nonlinear

- susceptibility at 1.55 μ m in GaN/AlN multiple quantum wells,” Appl. Phys. Lett., **84**, 1102-1104(2004)
- [48] N. Suzuki, N. Iizuka, and K. Kaneko, “Simulation of Ultrafast GaN/AlN Intersubband Optical Switches,” IEICE Trans. Electron. **E88-C**, 342-348(2005).
- [49] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, “Sub-picosecond all-optical gate utilizing an intersubband transition,” Opt. Express, **13**, 3835(2005).
- [50] J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Intersubband relaxation dynamics in GaN/AlN multiple quantum wells studied by two-color pump-probe experiments,” Phys. Rev. B, **71**, 165334(2005).
- [51] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, “All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition in GaN Quantum Wells,” IEEE J. Quantum Electron. **42**, 765-771(2006).
- [52] C. Kumtornkittikul, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “GaN/AlN Multiple Quantum Wells Grown on GaN-AlN Waveguide Structure by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy,” J. Electron. Mater., **35**, 744-746(2006).
- [53] C. Kumtornkittikul, **T. Shimizu**, N. Iizuka, N. Suzuki, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “AlN Waveguide with GaN/AlN Quantum Wells for All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition,” Jpn. J. Appl. Phys., **15**, L352-355(2007).
- [54] 高橋清監修、長谷川文夫、吉川明彦編著、“ワイドギャップ半導体光・電子デバイス”、森北出版、ISBN4-627-77321-8、2006年。
- [55] 池上徹彦監修、土屋治彦、三上修編著、“半導体フォトニクス工学”、コロナ社、ISBN4-339-00623-8、1995年。
- [56] S. Nakamura, “GaN Growth Using GaN Buffer Layer,” Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1705-L1707(1991).
- [57] S. Nakamura, “*In Situ* monitoring of GaN Growth Using Interference Effects,” Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 1620-1627(1991).
- [58] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” J. Appl. Phys., **94**, 3675-3696(2003).
- [59] J. S. Yang, H. Sodabanlu, I. Waki, M. Sugiyama, Y. Nakano, and Y. Shimogaki, “Low Temperature Metal Organic Vapor Phase Epitaxial Growth of AlN by Pulse Injection Method at 800°C,” Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L927-L929(2007).
- [60] N. Li, I. Waki, C. Kumtornkittikul, J. Liang, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, “Fabrication of AlGaIn-Based Waveguides by Inductively Coupled Plasma Etching,” Jpn. J. Appl. Phys., **10B**, L1340-L1342(2004).
- [61] H. M. Ng, D. Doppalapudi, D. Korakakis, R. Singh, T. D. Moustakas, “MBE

- growth and doping of III-V nitrides,” J. Cryst. Growth, **189/190**, 349-353(1998).
- [62] D. Zhuang, J. H. Edgar, “Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review,” J. Mater. Sci. and Eng., **R48**, 1-46(2005).
- [63] I. Cimalla, C. Foerster, V. Cimmalla, V. Lebedev, D. Cengher, and O. Ambacher, “Wet chemical etching of AlN in KOH solution,” Phys. Stat. Sol. (c), **3**, 1767-1770(2006).
- [64] K. Zhu, V. Kuryatkov, B. Borisov, G. Kipshidze, S. A. Nikishin, H. Temkin, and M. Holtz, “Plasma etching of AlN/AlGaInN superlattices for device fabrication,” Appl. Phys. Lett., **81**, 4688-4690(2002).
- [65] Y. Takushima, F. Futami, and K. Kikuchi, “Generation of over 140-nm-wide super-continuum from a normal dispersion fiber by using a mode-locked semiconductor laser source,” IEEE Photon. Technol. Lett., **10**, 1560-1562(1998).
- [66] Y. Ozeki, K. Taira, K. Aiso, Y. Takushima, and K. Kikuchi, “Highly flat super-continuum generation from 2ps pulses using 1-km-long erbium-doped fibre amplifier,” Electron. Lett., **38**, 1642-1643(2002).
- [67] http://www.jp.jobinyvon.horiba.com/product_j/elli/outline/outline3.htm
- [68] 大橋翔卒業論文（東大工学部電子工学、2007年）
- [69] I. Moerman, P. P. V. Daele, and P. M. Demeester, “A Review on Fabrication Technologies for the Monolithic Integration of Tapers with III-V Semiconductor Devices,” IEEE J. Sel. Quantum Electron., **3**, 1308(1997)

PUBLICATIONS

[Papers]

- [1] T. Shimizu, C. Kumtornkittikul, N. Iizuka, N. Suzuki, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Fabrication and Measurement of AlN Cladding AlN/GaN Multiple-Quantum-Well Waveguide for All-Optical Switching Devices Using Intersubband Transition,” Jpn. J. Appl. Phys., **10A**, 6639-6642(2007).
- [2] C. Kumtornkittikul, T. Shimizu, N. Iizuka, N. Suzuki, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “AlN Waveguide with GaN/AlN Quantum Wells for All-Optical Switch Utilizing Intersubband Transition,” Jpn. J. Appl. Phys., **15**, L352-355(2007).

[International Conferences]

- [1] T. Shimizu, C. Kumtornkittikul, N. Iizuka, N. Suzuki, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Intersubband Transition of AlN/GaN Quantum Wells in Optimized AlN-Based Waveguide Structure,” Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore Convention Center (USA), JThD21 (2007).
- [2] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, C. Kumtornkittikul, T. Shimizu, M Sugiyama, and Y. Nakano, “Intersubband Transition in GaN/AlN Multiple Quantum Wells for Optical Switches,” The Ninth International Conference on Intersubband Transitions in Quantum Wells (ITQW07), University of Leeds (UK), invited(2007).
- [3] N. Iizuka, K. Kaneko, N. Suzuki, C. Kumtornkittikul, T. Shimizu, M Sugiyama, and Y. Nakano, “GaN-Based High-Speed Intersubband Optical Switches,” 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2007), Tsukuba International Congress Center (Japan), E-7-1, invited(2007).

[Domestic Conferences]

- [1] 清水俊匡, C. Kumtornkittikul, 飯塚紀夫、鈴木信夫、杉山正和、霜垣幸浩、中野義昭、“ISBT スイッチング実現に向けた ICP エッチングによる AlN ベース導波路作製と吸収測定”、第 67 回応用物理学会学術講演会、立命館大学、30a-ZX-5(2006).

- [2] 清水俊匡、C. Kumtornkittikul、飯塚紀夫、杉山正和、中野義昭、“AlN/GaN-MQW サブバンド間遷移スイッチの吸収飽和特性改善に向けた導波路作製の検討”、第 54 回応用物理学関連連合講演会、青山学院大学、30p-SG-2(2007).
- [3] 清水俊匡、C. Kumtornkittikul、飯塚紀夫、杉山正和、中野義昭、“AlN/GaN-MQW サブバンド間遷移導波路デバイスへの SiNx クラッドの適用”、第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、4P-P3-6(2007).
- [4] T. Shimizu, J. S. Yang, C. Kumtornkittikul, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, “Inductively coupled plasma etching of AlN-based waveguide structure for the measurement of inter-subband transition by AlN/GaN-multiple quantum wells,” Electric Materials Symposium, Hotel Sunvaley Fujimi, B17 (2006).
- [5] T. Shimizu, N. Iizuka, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Nobel Fabrication Method for AlN-based Intersubband Transition Switches by the Combination of Dry and Wet Etching,” Electric Materials Symposium, Laforet Biwako, B10 (2007).
- [6] 飯塚紀夫、清水俊匡、C. Kumtornkittikul、杉山正和、中野義昭、“GaN/AlN サブバンド間遷移光スイッチの吸収飽和特性改善”、第 55 回応用物理学会関連連合講演会、日本大学、発表予定(2008).