

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

N 極性 GaN テンプレートを用いた
GaN 格子極性反転構造の作製

2010 年 1 月 26 日提出

指導教員：尾鍋 研太郎 教授

086051：福原 裕次郎

目次

第1章	序論	
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	波長変換素子の重要性	1
1.1.2	非線形光学効果と第二高調波発生	1
1.1.3	GaN を用いた分極反転構造	2
1.1.4	RF-MBE 法による格子極性制御法	2
1.1.5	Ga 極性 GaN テンプレートを用いた格子極性反転構造の作製	3
1.2	本研究の目的	5
1.3	本研究の構成	5
第2章	第二高調波のための格子極性反転構造の設計	
2.1	格子極性反転構造の設計	6
2.1.1	位相整合条件	6
2.1.2	格子極性反転構造の設計	8
第3章	試料作製方法	
3.1	結晶成長方法(分子線エピタキシー法)	10
3.1.1	分子線エピタキシー法の概要	10
3.1.2	格子極性制御方法	12
3.2	試料加工方法	12
3.2.1	フォトリソグラフィ法	12
3.2.2	電子線リソグラフィ法	13
3.2.3	ウェットエッチング	15
3.3	試料評価方法	15
3.3.1	反射高エネルギー電子線回折(RHEED)	15
3.3.2	X線測定	17
3.3.3	ラマン分光測定	20
3.3.4	フォトルミネッセンス(PL)測定	22
3.3.5	カソードルミネッセンス(CL)測定	23
3.3.6	原子間力顕微鏡(AFM)	23
3.3.7	ケルビン力顕微鏡(KFM)	24
3.3.8	ピエゾ力顕微鏡(PFM)	25
3.3.9	走査型電子顕微鏡(SEM)	26
3.3.10	微分干渉顕微鏡	26

第4章	ウェットプロセスによる格子極性反転構造の作製	
4.1	フォトリソグラフィ法による格子極性反転構造の作製	28
4.1.1	フォトリソグラフィ法による作製プロセス	28
4.1.2	N 極性 GaN テンプレートの作製	29
4.1.3	フォトリソグラフィ法によるパターンニング	32
4.1.4	KOH エッチング	32
4.1.5	GaN の再成長	33
4.2	フォトリソグラフィ法による格子極性反転構造の評価	34
4.2.1	GaN 再成長時の RHEED 評価	34
4.2.2	KOH ウェットエッチングによる評価	37
4.2.3	ラマン分光法による評価	38
4.2.4	フォトルミネッセンス法による評価	41
4.3	簡易プロセスを用いた格子極性反転構造の作製	43
4.3.1	簡易プロセスを用いた作製プロセス	43
4.3.2	GaN 再成長	44
4.4	簡易プロセスを用いた格子極性反転構造の評価	44
4.4.1	ラマン分光測定による評価	44
4.4.2	X 線逆格子空間マッピング測定による評価	46
4.4.3	フォトルミネッセンス法による評価	48
4.4.4	カソードルミネッセンス法による評価	51
4.4.5	ケルビン力顕微鏡による格子極性の評価	53
4.4.6	ピエゾ力顕微鏡による格子極性の評価	56
4.5	SiO ₂ マスクを用いたウェットプロセスによる格子極性反転構造の作製	58
4.5.1	SiO ₂ マスクを用いた作製プロセス	58
4.5.2	SiO ₂ マスクを用いた N 極性 GaN のパターンニング	59
4.5.3	KOH エッチングによる評価	61
第5章	ドライエッチングを用いた周期極性反転構造の作製	
5.1	ドライエッチングを用いた周期極性反転構造の作製プロセス	63
5.2	ドライエッチングを用いた N 極性 GaN の加工	63
5.2.1	ドライエッチングを用いた加工方法	63
5.2.2	加工パターン AFM 測定	64
5.3	再成長時の Ga 極性 GaN 成長条件	66
5.4	GaN 再成長と評価	68
5.4.1	GaN 再成長時の成長条件	68
5.4.2	再成長後の SEM 像による評価	68
5.4.3	ラマン分光法による評価	69
5.4.4	KFM による表面電位測定	70

5.4.5	ピエゾ力顕微鏡による格子極性の評価	72
第6章	総括	73
参考文献		
謝辞		

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 波長変換素子の重要性

近年の情報化社会の目覚ましい発展は光通信が支えている部分が多い。現在の FTTH(Fiber To The Home)契約数は増加しており、日本国内では当たり前となってきた今日においては、特にそうであろう。光通信利用者の増加により、必要な通信容量は増大している。

現在、光通信の伝送方式として、世界的に用いられている波長分割多重(WDM; Wavelength Division Multiplexing)方式がある。これは、光ファイバ内の波長の異なる光が互いに干渉しないという性質を利用し、様々な波長の光を同時に光ファイバ内で送信するものであり、伝送容量を大幅に増加させることができる。

しかし、現在の主流の通信システムである、OEO(Optical-Electrical-Optical)方式、すなわち光信号を電位信号に変換し、電気信号で処理をした後に、電気信号を光信号に再び変換する方式では、光交換器等において膨大な波長の情報量を高速かつ並列に処理する必要がある。OEO 変換時の高速処理化には、電子回路を集積化しなければならないが、発熱量および消費電力の増大が懸念される。さらに、今後増大していく通信量を踏まえると、消費電力等はさらに増大すると考えられる。また、OEO 方式では、通信の中継に、中継ノードが必要となり、ここで波長変換をするための光送受信器が必要となり、多大なコストがかかるという問題点がある。

以上の問題を解決するために用いられる方式が、光信号を光信号のまま光変換器により変換する OOO(Optical-Optical-Optical)方式である。この全光方式は、伝送速度の制約がなく、上記のコストもかからず、また消費電力も大幅に低減できる。

また、レーザー光について考えた際に、ガスレーザーや半導体レーザーでは、物性的性質からレーザー光の波長が制限されていることが多い。また、レーザー光として用いられているものであっても強度が不十分なことが多い。このような場合において、光の波長を変換することで、十分な強度で、様々な波長のレーザー光源が求められているといえる。

1.1.2 非線形光学効果と第二高調波発生

このような光の波長を変換するための方法として、非線形光学効果を用いる方法が挙げられる。例えば、第二高調波発生 (SHG; Second harmonic generation)、すなわち基本波に対して波長が半分の光を発生させることで波長変換を行う方法である。本研究では、非線形光学効果のうち第二高調波について着目し、以下述べる。

第 2 章で詳述するが、一般に、第二高調波は強度の強いレーザー光を非線形光学定数が多い試料への入射により応答する非線形分極により発生する。第二高調波を高効率に発生させるためには、基本波と第二高調波が位相整合している必要がある。この位相整合条件は基本波と第二高調波に対する屈折率が等しいことにより実現することができるが[1]、GaN 等の通常の物質は波

長分散を有するため[2]、位相整合条件を満たさない。そのため、位相整合条件を満たすために、(1)複屈折を利用する方法、(2)導波路構造を利用する方法、(3)非線形感受率を空間的に変調する擬似位相整合法が用いられる。(1)複屈折を利用する方法は、本研究で扱う半導体においては用いることができない。半導体は一般にほぼ光学的に等方的であり、常光線と異常光線の屈折率差がないためである[2]。この問題を解決する方法として、本研究においては、分極を空間的に周期的に反転させることにより非線形感受率を変調する(3)擬似位相整合法を用いて第二高調波を発生させることを試みる。その中でも、本研究では特に(2)導波路構造および(3)分極反転構造による擬似位相整合法を組み合わせる方法について提案する。この点については第2章において詳しく述べる。

1.1.3 GaN を用いた分極反転構造

上でも述べたように、2 次の非線形感受率を変調する方法として、結晶中の分極を空間的に反転させる方法がある。この分極反転構造の作製には、一般に LiNbO_3 等の強誘電体を用いられることが多い[3]。それは、強誘電体は強い自発分極を持ち、大きい2 次の非線形光学定数を有すること[4]、またポーリング法という比較的簡単な方法により分極反転構造を作製できること[3]が理由として挙げられる。

一方、GaAs や GaN といった半導体材料も高い非線形光学定数を有し[5]、分極反転構造として用いることができる。実際、GaAs、AlGaAs 等を用いた分極反転構造は、副格子空間エピタキシーという方法を用いて作製され[6,7]、第二高調波発生が確認されている[8]。

その一方で、GaN 等の窒化物半導体は構成原子の電気陰性度の差が大きいことから、大きいイオン性を有する。それゆえ、大きい自発分極を有し[9]、非線形光学定数の値も強誘電体と比べて同程度の値を有している[5]。また、GaN では後述するように RF によりプラズマ化した窒素を用いた分子線エピタキシー (RF-MBE) 法等の成長方法によって、成長する格子極性を制御することで自発分極の向きを制御することができる[10]。したがって、GaN を用いて上記の分極が反転した構造が作製でき、高効率な第二高調波発生が可能と考えられる。なお、GaN に関しては、後述する Ga 極性および N 極性といった格子極性により分極の向きが決まるため[11]、分極反転構造のことを、以下格子極性反転構造という。

その他の GaN を用いる理由として、光の透過波長域が広いということが挙げられる。 LiNbO_3 等の強誘電体は、光の透過波長域が狭く光が吸収されてしまうため、発生できる第二高調波の波長域が限られてしまう。その点、GaN は $0.365\ \mu\text{m}$ から $13.6\ \mu\text{m}$ まで透過でき[12]、紫外線および遠赤外線等の波長域において高効率な第二高調波を発生させることができると考えられる。さらに、GaN デバイスはサファイア基板上への集積化技術が確立されており[11]、それらと格子極性反転構造のモノリシック集積が可能である。

1.1.4 RF-MBE 法による格子極性制御法

六方晶 GaN(wurtzite 構造)は、図 1.1 のように Ga 極性、N 極性の2種類の格子極性が存在する。これらの2種類は原子の空間的配置によって決まっており、一方を c 軸に方向に沿って反転させ

るともう一方の格子極性になる関係となっている。図 1.1 の方向を[0001]方向とした場合、Ga 極性は、Ga 原子の直上に N 原子が結合しているものをいい、N 極性は、N 原子の直上に Ga 原子の上が結合しているものとなる。基板上に成長する GaN の格子極性によって、表面の性質および自発分極の向きが異なる。以下、格子極性による GaN の性質違いについて述べる。

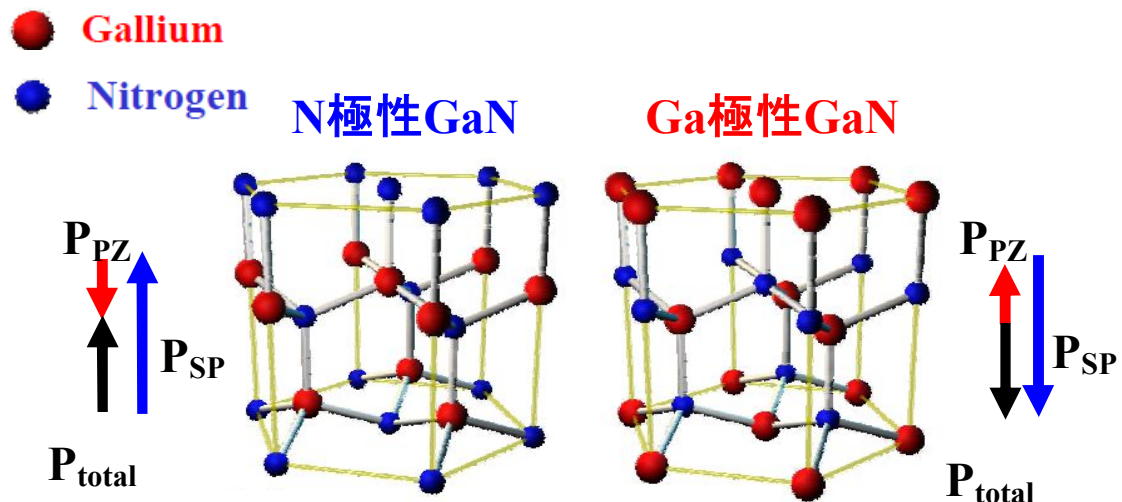


図 1.1 GaN における格子極性のモデル

GaN における III 族の Ga 原子は正に帯電し、V 族の N 原子は負に帯電している。このことから、Ga 極性 GaN は、図 1.1 における第 1 層の N 原子と直上の第 4 層 Ga 原子が引き合い、Ga 原子は[000-1]方向に、N 原子は[0001]方向に相対的にずれる。したがって、Ga 極性 GaN 全体としては、正電荷が[000-1]方向に、負電荷が[0001]方向に重心がずれることになり、全体として分極は、[000-1]方向に生じる。これを自発分極という。さらに、N 極性 GaN は、Ga 極性 GaN と同様に考え、[0001]方向に自発分極が生じることがわかる。また、Ga 原子と N 原子の電気陰性度の差は大きいので、他の半導体と比較して自発分極が大きい[9]。このことに起因して GaN は 2 次の非線形光学定数値が $d_{33}=5.0 \text{ pm/V}$ と大きい値を有する。

第 3 章で詳述する RF-MBE 法において Ga 極性 GaN、N 極性 GaN をそれぞれ作り分けることができる[10]。これにより、図 1.2 のようにどちらかの格子極性の GaN を先に成長し、その後 GaN を加工した後に、もう一方の格子極性条件で成長することで、同一基板上に異なる格子極性を有する GaN、すなわち格子極性反転構造を作製することができる。

また、Ga 極性 GaN と N 極性 GaN は、強アルカリに対する GaN 表面の反応性が異なる。詳細は第 3 章において述べるが、強アルカリ水溶液、例えば KOH 水溶液と N 極性 GaN は反応性があるのに対し、Ga 極性 GaN は反応しにくい[13][14]。これらの格子極性を判定する直接的な方法として、同軸型直衝突イオン散乱分光法(CAICISS)[15]および収束電子回折法(CBED)[16]があるが、CAICISS は空間分解能が低く、CBED は透過型電子顕微鏡(TEM)による測定のため試料を破壊的に加工する必要がある。

1.1.5 Ga 極性 GaN テンプレートを用いた格子極性反転構造の作製

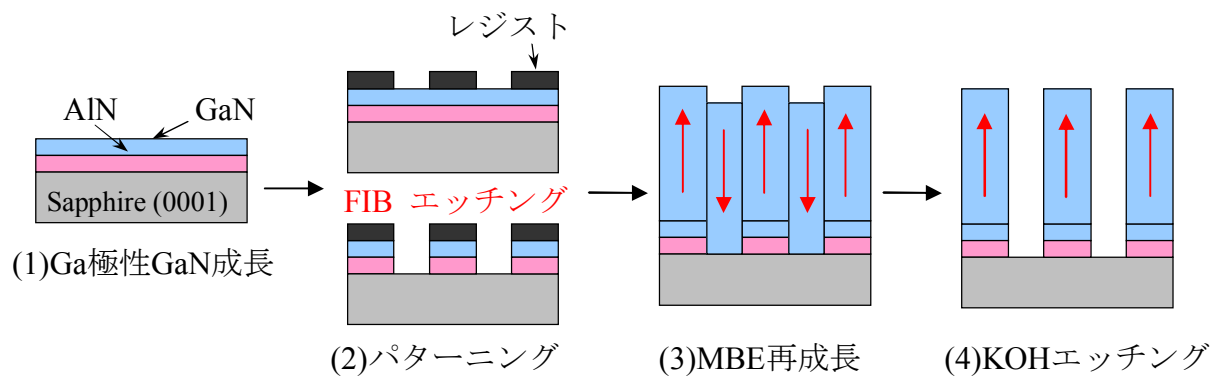


図 1.2 Ga 極性 GaN テンプレートを用いた格子極性反転構造の作製

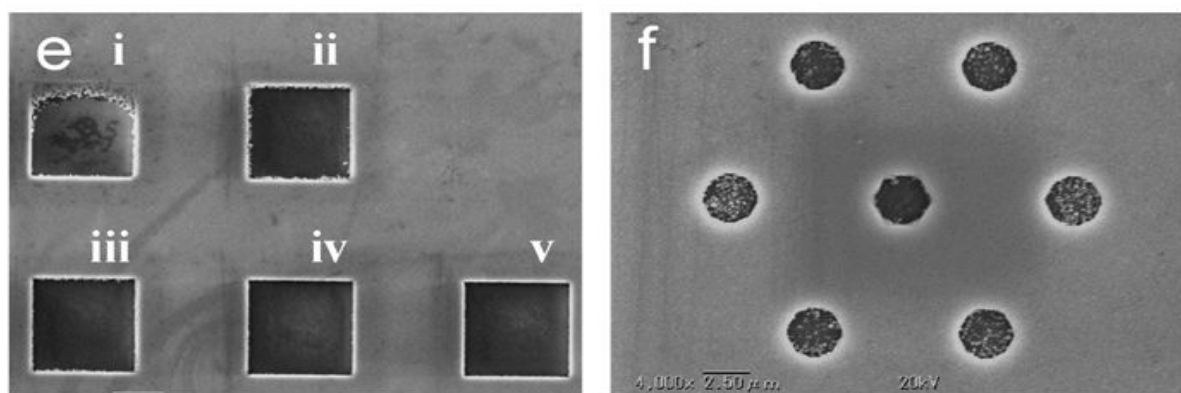


図1.3 KOHエッチング(2 mol/L, 40℃)45分間後の格子極性反転構造のSEM像

従来、格子極性反転構造を作製する方法として、図 1.2 に示すように Ga 極性 GaN を先に成長し、その後 GaN を加工後、N 極性 GaN 成長条件により再成長するという方法で成長されていた。このプロセスにおいて、GaN の加工は反応性イオンエッチング(RIE)、または集束イオンビーム(FIB)によるエッチング、すなわちドライエッチングにより加工されてきた[12,17,18]。

図 1.2 に本研究室において作製した Ga 極性 GaN テンプレートを用いた格子極性反転構造の作製プロセスを、図 1.3 に作製後の KOH エッチング(40℃、2 mol/L)後の SEM 像を示す。

図 1.3 から KOH によりエッチングされている部分とエッチングされていない部分がある。KOH によりエッチングされている部分は N 極性 GaN が成長していたことが、エッチングされていない部分は Ga 極性 GaN が成長していたことわかる。したがって、Ga 極性 GaN テンプレートを用いて格子極性反転構造が作製できたことがわかる。

一方、N 極性 GaN が KOH 水溶液と反応性があることを考慮すると、N 極性 GaN を先に成長することにより、その後の N 極性 GaN の加工をドライエッチングの代わりに、KOH 水溶液によるウェットエッチングにより行うことができる。そして、加工後に Ga 極性 GaN 成長条件により再成長することで格子極性反転構造を作製することができる。

この方法の一番の特徴は、プロセスを全てウェットプロセスにより行うことができる点である。一般に、ドライエッチングを行う装置は、容易に使用しにくいことが多く、また使用方法も簡単

とはいえない。一方、KOH 水溶液を用いたウェットプロセスでは、KOH 水溶液に GaN を浸すことのみによりエッチングが行える点から、非常に簡便なプロセスであるといえる。

1.2 本研究の目的

以上の背景をもとに、本研究では N 極性 GaN テンプレートを用いて GaN 格子極性反転構造を作製し、その格子極性の評価、光学特性、構造特性を明らかにすることを目的とする。さらに、第二高調波発生に必要な GaN のミクロンパターンもしくはサブミクロンパターンの作製のためのプロセスについて検討する。

具体的には以下の 2 点の目的として研究を進めた。

(1) N 極性 GaN テンプレートを用いたウェットプロセスを用いた格子極性反転構造の作製

KOH エッチングにより GaN のパターンがマスクパターンからずれることを考慮して、マスクの検討をする。具体的にはフォトリソグラフィおよび SiO₂ マスクを検討し、それぞれ格子極性反転構造を作製し、評価を行う。また、簡便に評価するために簡易プロセスを用いてマクロパターンの格子極性反転構造の作製をする。

(2) N 極性 GaN テンプレートを用いたドライエッチングによる周期極性反転構造の作製

GaN の加工にドライエッチングを用いて、GaN 周期極性反転構造の作製をする。また、この周期極性反転構造について、格子極性および光学評価の評価を行う。

1.3 本研究の構成

本論文は全 6 章から構成されている。序論では、本研究で扱った N 極性 GaN テンプレート上の GaN 格子極性反転構造に関して背景を述べ、さらに本研究の目的を述べた。

第 2 章では、第二高調波発生等の非線形光学効果の理論的背景について述べる。

第 3 章では、本研究において作製した試料の結晶成長方法、加工方法、評価方法について述べる。

第 4 章では、ウェットプロセスによる格子極性反転構造の作製、およびその格子極性、構造特性、光学特性の評価について述べる。

第 5 章では、ドライエッチングプロセスによる格子極性反転構造の作製、およびその格子極性、構造特性、光学特性の評価について述べる。

最後に、第 6 章では、本研究における総括を述べる。

第 2 章 第二高調波発生のための格子極性反転構造の設計

本章では、本研究の目的とする第二高調波発生 of の原理および必要となる格子極性反転構造 of の設計について詳述する。非線形光学効果 of のうち 2 次 of のものに限って説明することにする。

2.1 格子極性反転構造 of の設計

2.1.1 第二高調波発生

媒質中の分極は形式的に以下のように \mathbf{E} のべき級数展開することができる。

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \\ &= \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \cdots \\ &= \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \cdots)\end{aligned}\tag{2.1}$$

今、 \mathbf{E} の二次までの現象を考え、第 2 高調波発生について述べる。すなわち、 $\mathbf{P}_{NL} = \chi^{(2)} \mathbf{E}^2$ とすると、Maxwell 方程式は、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x, t) = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(x, t) + \mu_0 \chi^{(2)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E^2(x, t)\tag{2.2}$$

と表すことができる。ここで基本波、第 2 高調波を x 軸方向に進む平面波を、

$$E(x, t) = \frac{1}{2} \{ E_\omega e^{-i(\mathbf{k}_\omega x - \omega t)} + E_{2\omega} e^{-i(\mathbf{k}_{2\omega} x - 2\omega t)} \} + c.c.\tag{2.3}$$

とおくと、 ω 成分と 2ω 成分 of の式に分離できて、以下の二つの式が導ける。

$$\omega \text{ 成分 } \frac{\partial^2}{\partial x^2} E^{(\omega)}(x) e^{-i\mathbf{k}_\omega x} = -\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(\omega)} E^{(\omega)}(x) e^{-i\mathbf{k}_\omega x} - \frac{1}{2} \mu_0 \chi^{(2)} \omega^2 E^{(2\omega)}(x) E^{(\omega)*}(x) e^{-i(\mathbf{k}_{2\omega} - \mathbf{k}_\omega)x}\tag{2.4}$$

2ω 成分

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E^{(2\omega)}(x) e^{-i\mathbf{k}_{2\omega} x} = -4 \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(2\omega)} E^{(2\omega)}(x) e^{-i\mathbf{k}_{2\omega} x} - 2 \mu_0 \chi^{(2)} \omega^2 E^{(\omega)}(x) E^{(\omega)*}(x) e^{-2i\mathbf{k}_\omega x}\tag{2.5}$$

特に 2ω 成分について考える。式(2.5)を積分すると、

$$\frac{dE^{(2\omega)}(x)}{dx} = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0 \varepsilon^{(2\omega)}}} \chi^{(2)} [E^{(\omega)}(x)]^2 e^{i(\Delta k)x}\tag{2.6}$$

ここで、 $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$ である。

さらに、第二高調波への変換効率が低く、基本波の減衰が無視できるとした場合、波長変換の際に周波数 ω の波 of の減衰はなく $E^{(\omega)}(z)$ が一定とみなせる。その場合、式(2.6)を積分すると、

$$E^{(2\omega)}(l) = \frac{\omega \chi^{(2)}}{4\epsilon_0 \sqrt{\epsilon^{(2\omega)}} c} [E^{(\omega)}(z)]^2 \left| \frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k / 2} \right| \quad (2.7)$$

となる。ただし、 $E^{(2\omega)}(0) = 0$ とした。

$\Delta k = 0$ のとき、第 2 高調波の強度が最大になり、このとき強度は結晶の厚さの 2 乗に比例する。これを位相整合という。

位相整合するとき、

$$\begin{aligned} \Delta k &= k^{(2\omega)} - 2k^{(\omega)} \\ &= \left(\frac{2\omega}{c} n^{(2\omega)} \right) - 2 \left(\frac{\omega}{c} n^{(\omega)} \right) \\ &= \left(\frac{2\omega}{c} \right) \{ n^{(2\omega)} - n^{(\omega)} \} = 0 \end{aligned}$$

であるので、位相整合条件は、

$$n^{(2\omega)} = n^{(\omega)} \quad (2.8)$$

となる。

しかし、通常の等方的な結晶では図 2.1 のような波長分散があり、基本波と第二高調波の屈折率は等しくなく、一般にこの条件は満たされない。そこで、位相整合条件を満たす方法として以下の方法が挙げられる。

- (1) 複屈折を利用する方法
- (2) 導波路構造を利用する方法
- (3) 擬位相整合法

(1)の複屈折を利用する方法について説明する。光学的に等方的でない一軸結晶等の結晶中において、光波には二つの固有偏光、すなわち常光線および異常光線が存在し、それぞれ異なる屈折率を持って伝搬する。これを複屈折という。複屈折を利用する方法は、基本波の結晶への入射角を調節することにより、上記常光線と異常光線の屈折率を位相整合条件に合わせることで第二高調波を発生する方法である。

(2)波長サイズの空間の光導波路に光波を伝搬させる場合、光波の実効的位相速度は光導波路の幅に依存する。また、かかる場合、光波は定在波条件により離散的な固有モードのみが存在し、異なる位相速度の複数の導波モードが同時に存在する。具体的にはサイズを変化させることにより実効的屈折率を変調し、位相整合条件を満たす。この方法は、回折効果を受けず長距離にわたって集束状態を保てるため、相互作用長を長くすることができる。したがって、基本波がそれほど強くない場合であっても高い変換効率を実現し得る。この点がこの方法の最大の利点である。

(3)擬位相整合法は、1962 年に **Armstrong** らが提案したものであり[19]、非線形感受率を周期的に偏重して位相整合を達成するものである。等方性結晶等や複屈折が小さい場合、複屈折による位相整合が利用できない。この点を克服したのが、擬位相整合法である。この方法は、非線形感受率を空間的に変調し位相整合を達成するものである。この方法のもう一つの利点は、偏光

の配置を用いることができる点である。GaN の非線形感受率は d_{33} において最大となり、基本波、第二高調波ともに同じ偏光状態であることが必要となるが、複屈折を用いた位相整合ではこれは不可能である。

本研究では格子極性反転構造、特に周期極性反転構造の作製を試み、擬似位相整合を達成し、高効率に第2高調波を発生させることを目的とした。

基本波と第2高調波は干渉しあうが、その干渉波の山と谷の位相差に相当する光路差をコヒーレント長という。これは、干渉項の正弦波の位相が $\frac{\pi}{2}$ 進む時の光路差に相当するので、コヒーレント長 L は、

$$\frac{1}{2} \Delta k L = \frac{\pi}{2} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \therefore L &= \frac{\pi}{2k_{\omega} - k_{2\omega}} \\ &= \frac{\lambda}{4n_{\omega}} \frac{1}{n_{2\omega} - n_{\omega}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

ただし、 $k_{\omega} = \frac{n_{\omega}\omega}{c}$, $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} n_{\omega}$ を利用した。

このコヒーレント長によって、最大結晶長を見積もることができる。

コヒーレント長ごとに分極を反転することで、非線形光学定数 $\chi^{(2)}$ の符号を反転させ、第2高調波の強度を結晶長に対して単調増加させることができる。図 2.2 の青い線はバルクの第2高調波の強度を、赤い線は擬似位相整合時の第2高調波の強度を示す。擬似位相整合時で、第2高調波の強度は結晶長に応じて大きくなる。

なお、上記分極反転構造に限らず、周期的に屈折率分布を持ったフォトニック結晶を用いても第二高調波を発生させることができる[20,21,22]。上記分極反転構造は、屈折率分布は変化しないが、非線形感受率は周期的に変調されているため、非線形フォトニック結晶と呼ばれることもある。

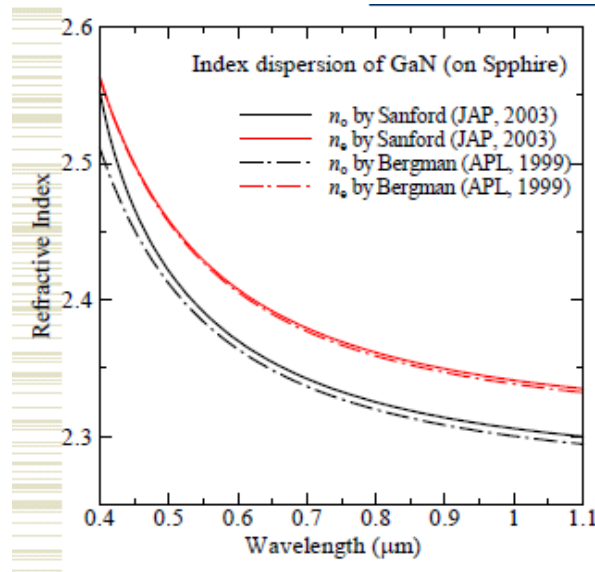


図 2.1 GaN の波長分散

2.2.2 格子極性反転構造の設計

前節より、高効率な第2高調波を発生させるには、コヒーレント長を周期として分極を反転することが必要であるとわかった。そこで、本節では GaN に対するコヒーレント長を求め、格子極性反転構造の設計を行なう。

GaN の屈折率波長分散に関して、以下の Sellmeir の式が成り立つと仮定する 2。

$$n^2 = 1 + \frac{A_0}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} + \frac{A_1}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} \quad (2.11)$$

この式における定数を表 2.1 に示す。コヒーレント長はこの式で求めた屈折率を(2.10)に代入して求めることができる。例えば、波長 1000nm の波を入射するときのコヒーレント長は $L = 0.937\mu\text{m}$ である

この周期ごとに分極を反転させることによって、擬似位相整合を達成することができる。つまり、GaN においては、図 2.2 のようにコヒーレント長ごとに Ga 極性、N 極性を周期的に配置することで、擬似位相整合を達成できる。

表 2.1 Sellmeir の式の定数値[2]

A_0	0.083	λ_0	0.3548
A_1	4.085	λ_1	0.1803

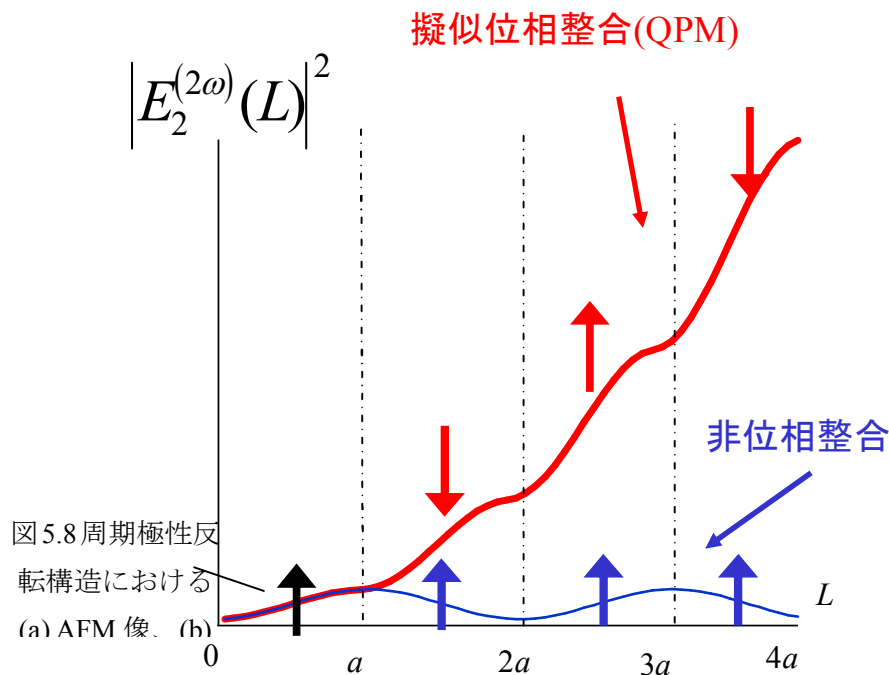


図 2.2 格子極性反転構造における擬似位相整合条件

第3章 試料作製方法

3.1 結晶成長方法(分子線エピタキシー法)

3.1.1 分子線エピタキシー法の概要

本研究では、結晶成長法として分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)法を用いて GaN を成長した。RF(Radio Frequency)プラズマ装置によりV族である窒素を供給しているため、特にRF-MBE法という。RF-プラズマ装置を使用している理由は、これを使用することにより、解離エネルギーが大きい窒素分子を解離でき、より反応性の高い原子状窒素をV族源として供給できるためである。

分子線エピタキシー法とは、超高真空中で原料を蒸発させ、分子線の形で加熱されている基板上に真空蒸着することで、単結晶薄膜を成長する方法のことをいう。すなわち、MBE 法は真空蒸着法の一つである。

一般に MBE 法のメリットとして主に以下の点が挙げられる[23]。

- ・ 10^{-9} Pa 程度の超高真空中で成長するため、残留ガスが少なく不純物の混入が非常に少ない
- ・ 残留ガスが少なく MOVPE 法等と比べて超高真空のため蒸着速度を遅くでき、成長する膜厚を数Åオーダー(単原子層オーダー)で制御可能
- ・ 結晶成長する系が真空中におかれているため、電子線を当てることでその場観察が可能 (Reflection High Energy Electron Diffraction ; RHEED 等を使用)

また、本研究においては、RF-MBE 法により格子極性を制御できること、また後で述べる RHEED によって格子極性が判別できることも利点となる。

以下、本研究で使用した MBE 装置(ULVAC MBC-1000S)について説明する。

まず、真空系について述べる[24]。MBE 装置の排気系は、ロータリーポンプ(Rotary Pump ; RP)、ターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : TMP)、チタンゲッターポンプ(Titanium Getter Pump ; TGP)、イオンポンプ(Ion Pump ; IP)の4種類を使用している。

準備室の排気系には RP と TMP を使用している。RP とは、偏心した回転軸を持ったローターが回転することによって、油で気体を排気するものをいう。大気圧から使用できるため、粗引きに使われることが多い。到達圧力は 10^{-3} Pa 程度である。また TMP とは、高速回転するファンで気体分子をはじき、気体を排気するものをいう。構造上排気された気体がチャンバーに戻ることはない。これにより、準備室内の圧力は最高で 6.7×10^{-7} Pa に達する。

成長室内の排気系は、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、チタンゲッターポンプ、イオンポンプから構成されている。チタンゲッターポンプはチタン製のフィラメントを電気加熱して、チタンの清浄な蒸着膜を作ることによって化学的に活性な気体分子を吸着する真空装置である。イオンポンプの原理は、チタン製の陰極と陽極間に高電圧を生じさせ、両極間において気体分子と電子が衝突しイオン化したものを陰極のチタンに衝突させる。そして、イオン化した気体が陰極に吸着され、衝突時に叩き出されたチタンも気体分子と吸着される。イオンポンプは、チタンゲッターポンプと異なり化学的に不活性の気体も排気できることがメリットである。これらの真空ポン

プにより、成長室内の到達圧力は 10^{-10}Pa 程度まで達する。また、これらの真空度はピラニ真空計および電離真空計で計測している。

チャンバー内の残留ガスは四重極質量分析計によって測定される。四重極質量分析計とは、高周波、高電圧をかけた4本の電極ロッドのうちに相対する2本質量電荷比に応じて分離する装置のことをいう。

III族原料はクヌードセンセル (Knudsen cell ; K cell) に充填されており、これをヒーターで加熱することにより分子線を基板結晶に照射する。フラックス量はKセル近くのフラックスモニターで圧力を測定することで見積もっている。なお、セル内に不純物が混入しないように、Asを除くセルは常にヒーターで $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱保持されている。

V族供給源としては、アンモニアやジメチルヒドラジン等も考えられるが、本研究ではRFプラズマ窒素源を使用した。窒素分子の解離エネルギーが大きく、窒素ガス供給のみでは窒化物の成長ができないことから、窒素分子を分解して反応性の高い原子状窒素等を発生する必要があるためである。また、V/III供給比はIII族の窒素流量を変化させることで調節した。

また、RHEEDフィラメントの使用上限圧力は $6.65\times 10^{-4}\text{Pa}$ であるが、実際の成長中の成長室内圧力は 10^{-3}Pa オーダーになることもあり得る。そのため、RHEED周辺をロータリーポンプとターボ分子ポンプで差動排気することで、RHEEDの安定な動作を可能にしている。詳しいRHEEDの原理については3.3.1で述べる。

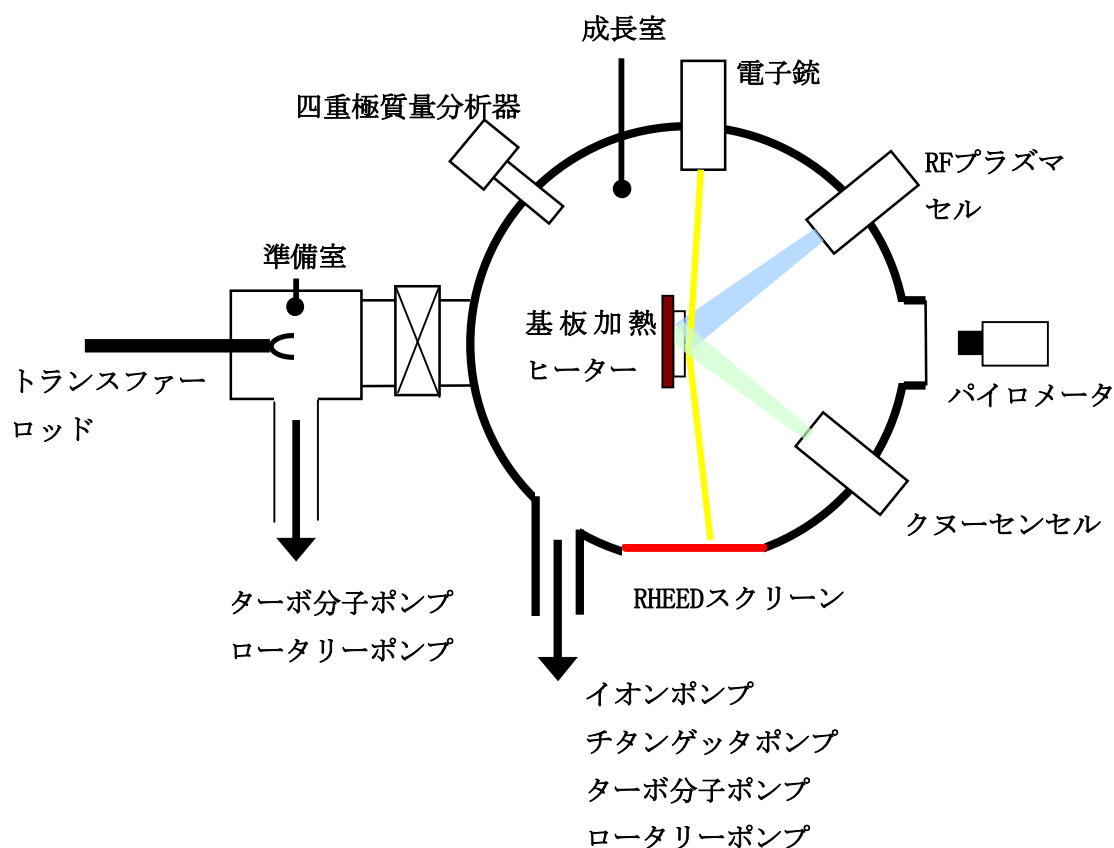


図 3.1 分子線エピタキシー装置の概略図

3.1.2 RF-MBE 法による GaN 格子極性制御方法

MBE法を用いることでGaNの格子極性を選択して成長する方法は既に知られている[25]。N極性GaNはサーマルクリーニング後、低温で窒化した後にGaNを成長すると得られる。200℃程度の低温窒化はサファイア基板の表面第1層のO原子をN原子に置換することに相当し、薄いAlN層が形成される[26]。Ga極性GaNはサーマルクリーニング後に、高温で窒化し、バッファ層としてAlNを成長した後にGaNを成長することで得られる。700℃程度の高温窒化はサファイア基板の表面第2層以降の層のO原子をN原子に置換することに相当し、これによって表面にAl極性のAlNが成長することが知られている[10]。これによって、バッファ層のAlNがAl極性で成長し、GaN成長においてもIII族の極性が引き継がれ、Ga極性GaNが成長すると考えられる。

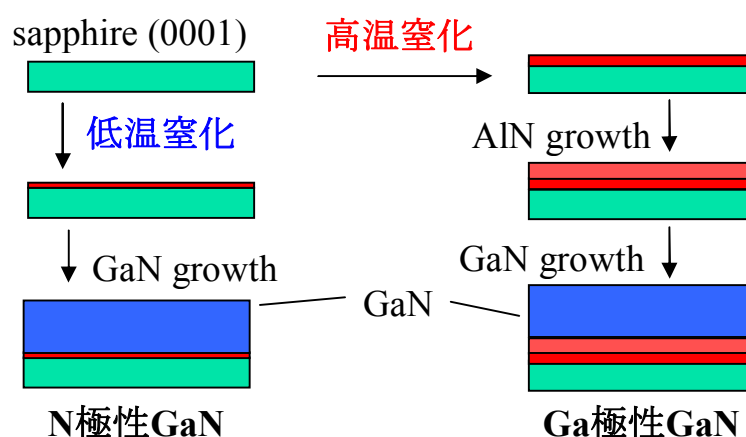


図 3.5 RF-MBE 法を用いた格子極性制御法

3.2 試料加工方法

3.2.1 フォトリソグラフィ法

フォトリソグラフィ法とは、パターンが描かれているフォトマスクの上から光を当て、その下に置かれた試料面上のレジストにパターンを転写・現像することで2次元的なパターンを作製する方法をいう。

露光のスポットサイズは、光に回折限界があることから照射する光の波長によって決定される。

フォトリソグラフィ法の特徴としては、

- ・小時間かつ大面積にパターンが作製でき、工業的に利用されやすい
- ・電子線リソグラフィとは異なり、パターンごとにフォトマスクを作製しなければならないため、パターンが多いときは不向き

本研究では、格子極性反転構造の作製のプロセスにおいて、フォトリソグラフィを用いた。光は深紫外線を利用した。

3.2.2 電子線(electron beam ; EB)リソグラフィ法

電子線リソグラフィ概要

電子線リソグラフィとは、高速に加速された電子線を設計したパターン通りにレジストに照射し、現像することで2次元的なパターンを作製することをいう。

EB リソグラフィの特徴として以下のことがいえる。

- ・フォトリソグラフィにおいて問題となる回折限界がないため、フォトリソグラフィに比べてより小さな加工寸法に達することができる
- ・フォトリソグラフィとは異なりフォトマスクを用いずに済むため、様々なパターンで実験するのに適している
- ・1点ずつ電子線を当てるため、大面積のパターンを描画するために長時間かかる

電子線がレジストに照射されると高分子の励起等が起こり、この結果主鎖切断や架橋反応が起こる。電子線リソグラフィでは、この主鎖切断を利用しレジスト上にパターンを作製する。ドーズ量が大きすぎる、いわゆるオーバードーズのときは架橋反応が起き、この部分は現像されないため、ドーズ量には注意する必要がある[27]。電子線リソグラフィでは、電子銃で加速された電子線がレジストによって散乱される。この散乱過程における電子散乱の広がりが決まり、これによって解像度が決まる。電子の散乱の軌跡はモンテカルロシミュレーションによって求められており、一般的に加速電圧が大きいほど解像度は大きくなる。

本研究では、サブミクロンスケールのフォトニック結晶のパターン作製、格子極性反転構造のラインパターン作製のために用いた。

本研究で用いた装置は、JSM-5300 である。この装置は元々SEM やカソードルミネッセンス測定のために使用していたが、ブランキング電極が付属していたため電子線リソグラフィ装置として利用した。本実験では、加速電圧は 30 kV で行った。これは、加速電圧が大きいほど加工面積が微小化できるためである。

SEM の倍率が電子線リソグラフィではフィールド面積に相当する。SEM の倍率とフィールド面積との関係の例を以下の表 3.2 に、電子線リソグラフィ装置のモデル図を図 3.6 に示す。

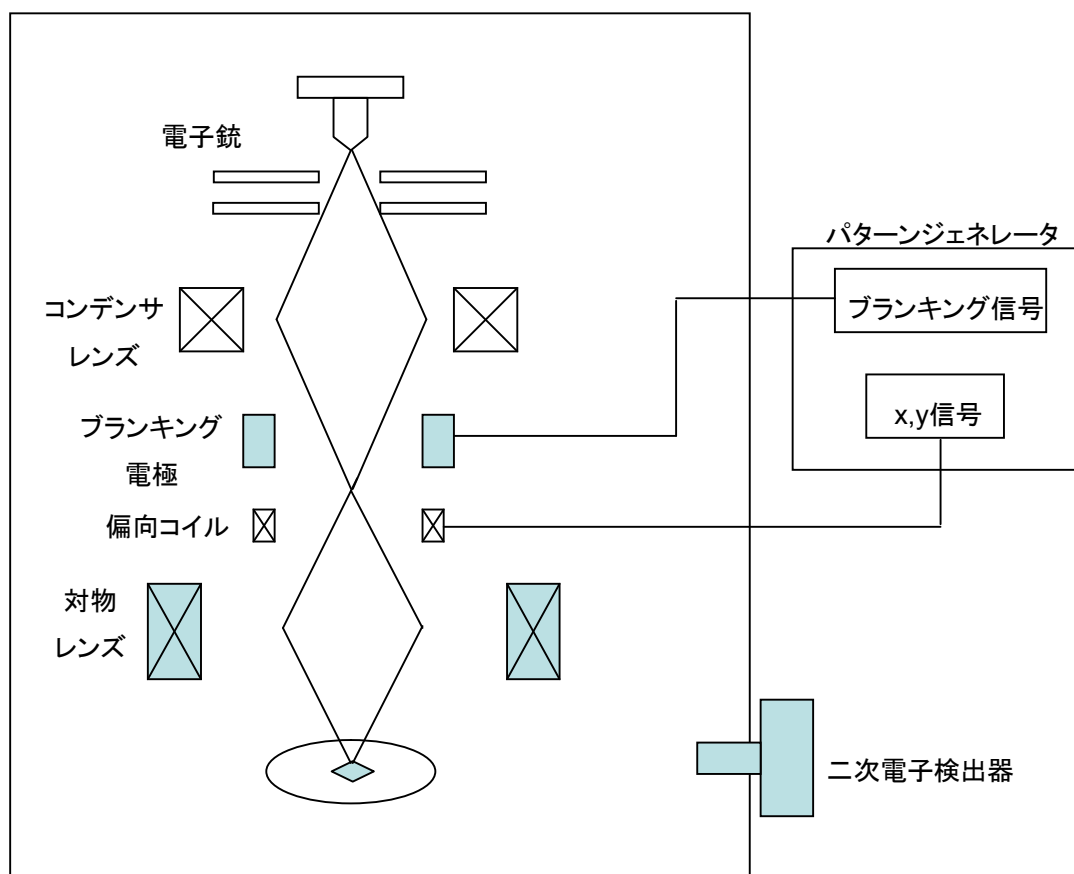


図 3.6 SEM を用いた電子線リソグラフィ装置

表 3.2 SEM 倍率とフィールド面積との関係

SEM 倍率	フィールド面積(mm ²)
20 倍	5mm × 5mm
50 倍	2mm × 2mm
100 倍	1mm × 1mm
200 倍	0.5mm × 0.5mm
500 倍	0.2mm × 0.2mm
1000 倍	0.1mm × 0.1mm
2000 倍	0.05mm × 0.05mm

ドーズ量の定義

ドーズ量とは、電子線の照射面積あたりに照射された電荷量で定義され、以下の式で表される。

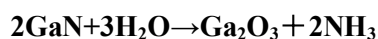
$$\text{ドーズ量}[\text{C}/\text{cm}^2] = \frac{\text{ビーム電流}[\text{A}] \times \text{ドーズ時間}[\text{ms}/\text{dot}] \times \text{ドット構成数}[\text{dots}]}{\text{照射面積}[\text{cm}^2]}$$

電子線リソグラフィ装置では、ビーム電流、ドーズ時間、ドット数、フィールド面積を制御できる。レジストの感度より、この式で表されるドーズ量が大きい場合レジストは感光する。

3.2.3 ウェットエッチング

現在、多くの III 族窒化物のデバイス作製プロセスにおいて、ドライエッチングが使われている。しかし、試料がイオンにより損傷し、それによってスムーズな側壁を得ることが難しいのが現状である。その点ウェットエッチングでは、試料の異方性を利用して、試料への損傷も少なく、また低コストでエッチングが可能である。本研究では、半導体加工プロセスにおいてリソグラフィでレジストにパターンを作製した後、KOH ウェットエッチングにより GaN へ転写を行なった。

以下 GaN の極性と強アルカリの関係について述べる。GaN は c 軸の極性によって強アルカリに対する耐性が異なる。Ga 極性 GaN は強アルカリとは反応しにくく、エッチングされない。これは OH⁻イオンと Ga 原子のバックボンドが 3 つあり、これらと OH⁻が相互作用することで、OH⁻と Ga 原子が反応しにくくなるためである。逆に N 極性 GaN は強アルカリによってエッチングされることが分かっている。バックボンドが Ga 極性の場合と異なり、1 つしかないため OH⁻が Ga 原子と反応しやすいからである。このとき、KOH を触媒として、以下のような反応が起こると考えられる[13]。



Ga₂O₃ は水溶性のため Ga₂O₃ の発生はエッチングの障害とならず、エッチングが進む。

3.3 試料評価方法

3.3.1 反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction;RHEED)

反射高速電子線回折法とは、10kV~30kV 程度の高エネルギーの電子線を試料の表面に 5°以下の浅い角度で入射させ、対面のスクリーンに映る回折像から試料の表面観察や結晶構造を観察する方法である。入射角は非常に小さいため、電子線の試料垂直方向への進入深さは数 nm であり、表面状態に敏感である。また、RHEED は、試料面に対してほぼ平行方向に入射するため、MBE 成長中のその場観察に使用できる。本研究では、MBE 成長中や成長後の表面の平坦性、表面再構成、GaN の極性を調べるために、以下 RHEED の原理を説明する[28,29,30]。

一般に波が 3 次元結晶中に入射するとき、散乱波の方向は、散乱波が強め合う条件として以下のブラッグの式で表される。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots)$$

これを逆格子空間における表示では、入射波を \mathbf{k}_0 、散乱波を \mathbf{k}_1 、結晶の逆格子ベクトルを \mathbf{G} とすると、

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}$$

とかける。これは、図 3.7 のような、 $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$ の球上に逆格子点が存在することに相当する。

この球のことをエwald球といい、ブラッグの条件は、エwald球と逆格子点の交点で表すことができる。

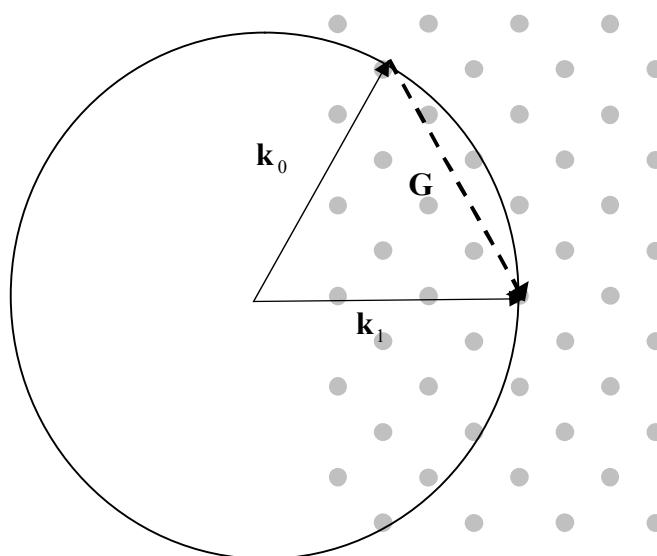


図 3.7 エワルド球とブラッグ回折条件の模式図

凹凸がない表面状態の場合は、表面より上に格子点が存在しないため格子間隔が試料垂直方向に無限大となり、逆格子空間では逆格子点の代わりに試料面垂直方向に長さが無限大の逆格子ロッドが形成される。エワルド球と逆格子ロッドとの交点は半円形のスポットとなり、ラウエゾーンと呼ばれる。

部分的に凹凸がない図 3.8(a)のような表面状態の場合、試料水平方向への単位構造の繰り返し数が少なくなり、散乱強度を表すラウエ関数の収束が悪くなることから、逆格子ロッドの半径が大きくなる。このため、エワルド球と逆格子点の交点が長さを持つようになり図 3.8(a)のようにストリークパターンが表れる。

図 3.8(b)のように、凹凸があり 3 次元の結晶とみなせる場所に入射した場合は、スクリーンにエワルド球と逆格子点の交点かつ消滅則を満たしたスポットが表れる。

また、平坦性が高い表面の原子の未結合手（ダングリングボンド）が組み換えられ、表面再構成が起きているとき、表面においては長周期の構造ができる。この長周期化した構造が回折像に反映され図 3.8(c)のようなより間隔が小さいパターンが表れる。

表面再構成からは表面状態や c 軸に対する極性が区別できることが知られている。例えば、 250°C において、 N 極性 GaN では周期が (4×4) または (6×6) の表面再構成パターンが、 Ga 極性 GaN では、周期が (2×2) の表面再構成パターンが観察できることが知られているので[31,32]、RHEED 像からも GaN の極性を判断できる。したがって、格子極性反転構造が作成できていることを確認することが可能である。

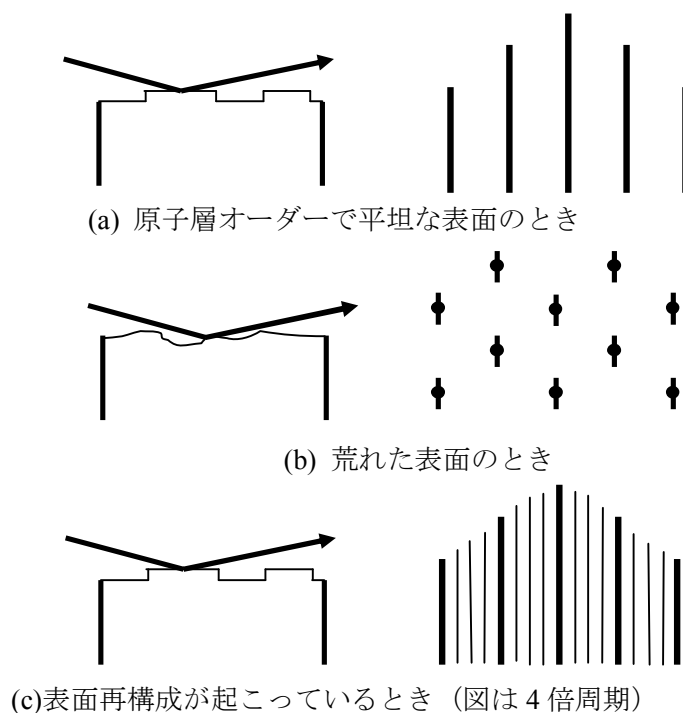


図 3.8 試料の表面状態と RHEED パターン

3.3.2 X 線測定

X 線回折測定

本研究では、X 線を用いた測定として X 線回折測定と X 線反射率測定法を用いた。まず、X 線回折測定は、X 線を試料に入射し、ブラッグの法則を満たす回折した X 線を測定することで、測定試料の結晶配向性や結晶の格子定数を測定する方法である。本研究では、Ga₂N 層の歪みを測定するために用いた。

使用した装置は4軸 X 線回折装置(旧 Philips 社 X'Pert MRD)であり、高分解能でスキャンすることができる。本装置においては、試料回転角 ω 、検出器回転角 2θ 、試料の面内回転角 ϕ 、試料あり角 φ の4つの角度を独立して動かすことができる。本装置の X 線源として、Cu をターゲットした特性 X 線を用いている。この特性 X 線には、それぞれ波長が異なる $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線、 $K\beta_1$ 線が含まれるため、試料入射前に Ge の 4 結晶配置により、入射 X 線を単波長化している。使用した波長は、 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ である。

この波長に対して、X 線回折は、

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

というブラッグ条件を満たすように起こる。ここで、 d は回折を起こす面間隔を表している。本研究に用いた Ga₂N はウルツ鉱型構造であるため、面間隔はミラー指数(hkl)を用いて、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

となる。なお、 i は $i = -(h+k)$ で定まるため、ミラー指数は $(h\ k\ l)$ により定まる。したがって、六方晶 (hkl) のブラッグ条件は、

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right\}$$

と表すことができる。

主に X 線回折測定は、以下の測定がよく行われる。本研究では、 2θ スキャンと非対称面逆格子空間マッピング測定から歪を求めたが、順を追って説明する。

(1) ω スキャン（ロッキングカーブ測定）

ロッキングカーブ測定とは、 2θ を固定し、 ω 変化させる測定、すなわち検出器を固定した状態で、試料結晶を回転させる測定をいう。この方法により、単結晶中における面方位の揺らぎを測定することができる。

理想的には、単結晶においては、ブラッグ点は広がりをもたないが、実際に成長した試料では基板と成長層との格子定数の違いから結晶全体が湾曲していることが多い。したがって、逆格子空間中においては原点を中心とした球面の面内方向に広がりを持つため、面方位の揺らぎを測定する必要があるのである。

(2) 2θ スキャン

2θ スキャンとは、 ω を固定し、 2θ 変化させる測定、すなわち結晶試料を固定した状態で、検出器を回転させる測定をいう。これにより、逆格子空間中での動径方向の変化を測定できる。これにより、結晶の面間隔の変化を観察することができる。本研究においては、GaN の試料垂直方向、すなわち c 軸方向の格子定数を求めるために用いた。

GaN(0002)面回折においては、 $(h, k, l) = (0, 0, 2)$ として、

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

となる。したがって、測定した回折角をこの式に代入することで、格子定数 c を求めることができる。

(3) 非対称面逆格子空間マッピング測定

非対称反射とは、結晶の表面に対して X 線の入射角と反射角が異なる反射をいう。入射 X 線と反射 X 線は回折を起こす面に対して対称となり、結晶表面にたいしては必ずしも入射角と反射角が一致しない。一方、結晶表面に対して入射角と反射角が対称となるような反射を対称反射という。この場合結晶表面に平行な面による回折を測定することになる。上述した 2θ スキャンは対称反射を測定するものである。

非対称反射の測定により、結晶表面に平行ではない面についての格子間隔を測定できる。この格子間隔は結晶表面に垂直および水平方向の格子定数により求められるため、この測定により結晶表面に水平方向の格子定数と垂直方向の格子定数の関係がわかる。

続いて、逆格子空間マッピング測定について説明する。上述した ω スキャンおよび 2θ スキャンは、逆格子空間において一次的にスキャンしたものであり、 ω および 2θ を固定してスキャンしているため、例えば 2θ スキャンでは ω 方向に角度が異なる面については測定できない。一方、逆格子空間において二次元的に測定できれば多くの情報を得ることができる。具体的には、 ω を固定して 2θ スキャンを行い、さらに ω の値を少し変えて 2θ スキャンをする、というのを繰り返すことにより二次元的に逆格子空間をスキャンすることができる。これを逆格子空間マッピング測定という。

次に、GaN における逆格子空間マッピング測定を用いて結晶表面に水平および垂直な格子定数の求め方を説明する。サファイア基板のある面と GaN のある面の回折が同時に測定できる場合、二つの面の角度差が逆格子空間マッピング測定で求めることができる。そして、この二つの面の結晶表面からの角度は結晶表面に垂直および水平の格子定数をもって表すことができるから、GaN の垂直と水平の格子定数の関係が求まるのである。具体的には、本実験において測定され GaN(10-14)面とサファイア基板(11-29)面の角度差は、

$$\Delta\Psi = \theta_{\text{GaN}, (10-14)} - \theta_{\text{Sapphire}, (11-29)} = \tan^{-1}\left(\frac{c_g}{2\sqrt{3}a_g}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{2c_s}{9a_s}\right)$$

と表される。ここで、 a_g および c_g は GaN c 面に水平および垂直な格子定数、 a_s および c_s はサファイア基板(0001)面に水平および垂直な格子定数をそれぞれ表す。よって、GaN c 面に垂直な格子定数 a_g は、

$$a_g = \frac{c_g}{2\sqrt{3} \tan\left\{\Delta\Psi + \tan^{-1}\left(\frac{2c_s}{9a_s}\right)\right\}}$$

と表わされ、求めた c_g から a_g を求めることができる。

X 線反射率測定

続いて、X 線反射率測定法の 1 つである GIXR (Grazing Incidence X-Ray Reflectometry) について以下説明する。GIXR とは、非常に浅い角度(0.3°~1.5°程度)で X 線を入射させ、全反射の臨界角と振動周期から密度、膜厚を測定また表面状態を観察する方法のことをいう。

本研究では、結晶成長した N 極性 GaN の膜厚を測定するためにこの方法を用いた。膜厚を見積もる方法としては、分光エリプソメトリーを用いる方法や後述する走査型電子顕微鏡の断面観察から見積もる方法等がある。しかし、本研究で成長した N 極性 GaN は 20 nm から 50 nm 程度と比較的膜厚が小さく、走査型電子顕微鏡では界面が明確でないため見積もることが困難である。そこで、簡便な膜厚測定方法として、本方法を用いた。

図 3.9 に例として作製した GaN の GIXR 測定グラフを示す。これをソフトウェア WinGIXA でフィッティングし、フリンジの間隔から膜厚を見積もったところ 50 nm と求まった。広角側で振動が確認できないのは、GaN の下地のサファイア基板と GaN の界面や GaN の表面が粗いことに起因するものである。

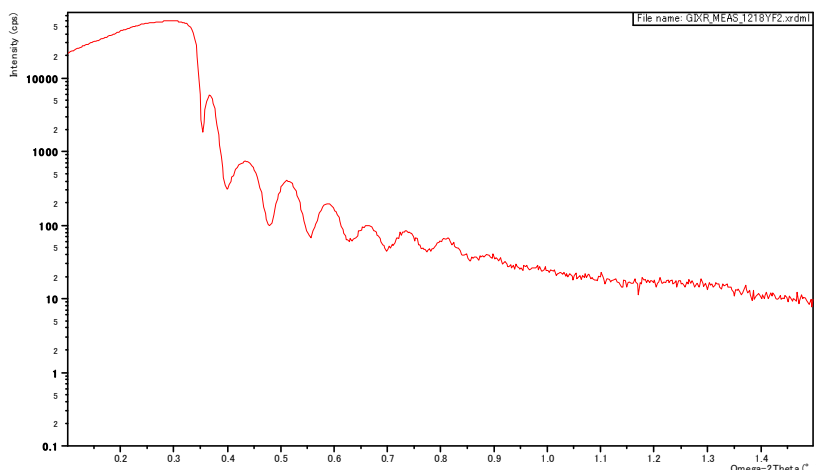


図 3.9 N 極性 GaN の GIXR

3.3.3 ラマン分光測定

ラマン分光法測定とは、レーザー等の光を入射したときに、光と物質が相互作用をすることにより生じる入射光の波長以外の波長成分を測定し、物質の構造等の情報を得るものである。本研究においては、特に試料の歪および自由電子のキャリア密度を測定し、格子極性反転構造の格子極性による違いを測定した。本システムでは、入射光としてレーザーを用いた。ラマン散乱光は微弱であり、強度の大きいラマン散乱光を得るには、高い単色性を有し、強励起ができるレーザーを用いることが必要だからである。また、ラマン分光法ではプローブとして光を用いるため、非破壊的に測定が行える。顕微ラマン分光装置により、1 μm 程度の高空間分解能測定を行える。本研究では、レーザー光として He-Ne レーザー(波長 632.8 nm)を用いた。

以下、光と GaN の相互作用について述べる。結晶中に光が入射することで、双極子モーメントが誘起される。このときの電場は、

$$E_i = e_i E_i \exp\{i(\omega_i t - k_i r)\}$$

と、誘起された分極は、電場強度が十分に小さいとき、

$$P = \alpha E_i = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ix} \\ E_{iy} \\ E_{iz} \end{pmatrix}$$

と電場に比例したものとして書ける。ここで、 α は分極率を表す。この分極率は、原子の振動により変化するものであるため、基準振動による μ 番目の原子の変位を基準振動で表すと、

$$u_{\mu} = A_{\mu} \exp \{ \pm i(\omega_{\mu} t - k_{\mu} r) \}$$

ここで、 A_{μ} は番目の原子の振動の振幅を表す。このとき、分極率は基準振動を用いて、以下のよう展開できる。

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_{\mu} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u_{\mu}} \right)_0 u_{\mu} + \sum_{\mu, \mu'} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial u_{\mu} \partial u_{\mu'}} \right)_0 u_{\mu} u_{\mu'} + \dots$$

式中の「0」の文字は、平衡位置における値を表す。これにより、光により誘起された分極は、

$$P = \alpha^0 e_i E_i A_{\mu} \exp \{ i(\omega_i t - k_i r) \} + \sum_{\mu} \alpha^0 e_i A_{\mu} E_i \exp \{ i(\omega_i \pm \omega_{\mu}) t - (k_i \pm k_{\mu}) r \} + \dots$$

と表すことができる。ラマン散乱光は、この分極により発生する。ラマン散乱光の周波数を ω_s 、ラマン散乱光の波数を k_s とすると、特に上式の第1項、第2項および第3項を比較して、以下のよう書ける。

$$\omega_s = \omega_i \quad k_s = k_i$$

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \quad k_s = k_i \pm k_{\mu}$$

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'} \quad k_s = k_i \pm k_{\mu} \pm k_{\mu'}$$

第1項は弾性散乱であり、レイリー散乱を表し、第二項は1つのフォノンとの相互作用により生じたラマン散乱を、第三項は2つのフォノンとの相互作用により生じたラマン散乱を表す。このように、フォノンとの相互作用による周波数のシフトをラマンシフトという。

本研究で作製するのは、ウルツ鉱型の GaN であり、空間群は C_{6v} に属する。したがって、GaN の振動モードは Γ 点における光学モードは、 $A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ が存在する。それぞれの振動の様子を図 3.10 に示す。これらの基準振動のうち、 B_1 モードはラマン不活性であるため、ラマン散乱には影響しない。ここで、ラマン活性であるモードとは、振動に伴って分極率が変化するようなモードをいう[33]。ウルツ鉱型構造のラマンテンソルは、

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}, E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}, E_2 = \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

と書ける[34]。これらから、完全な六方晶 GaN 結晶は、後方散乱配置の下、入射方向、光の偏光方向を $z(xx)\bar{z}$ とすると、 A_1 モード、 $E_2(\text{high})$ モード、 $E_2(\text{low})$ モードのみが許容されることがわかる。ここで、 $z(xx)\bar{z}$ の z は入射方向、 \bar{z} は散乱方向を、括弧内の左側の文字は入射光の偏光方

向、右側の文字は散乱光の偏光方向を表す。なお、 $z(xy)\bar{z}$ の下では、 A_1 モードは許容されないことが計算からわかる。

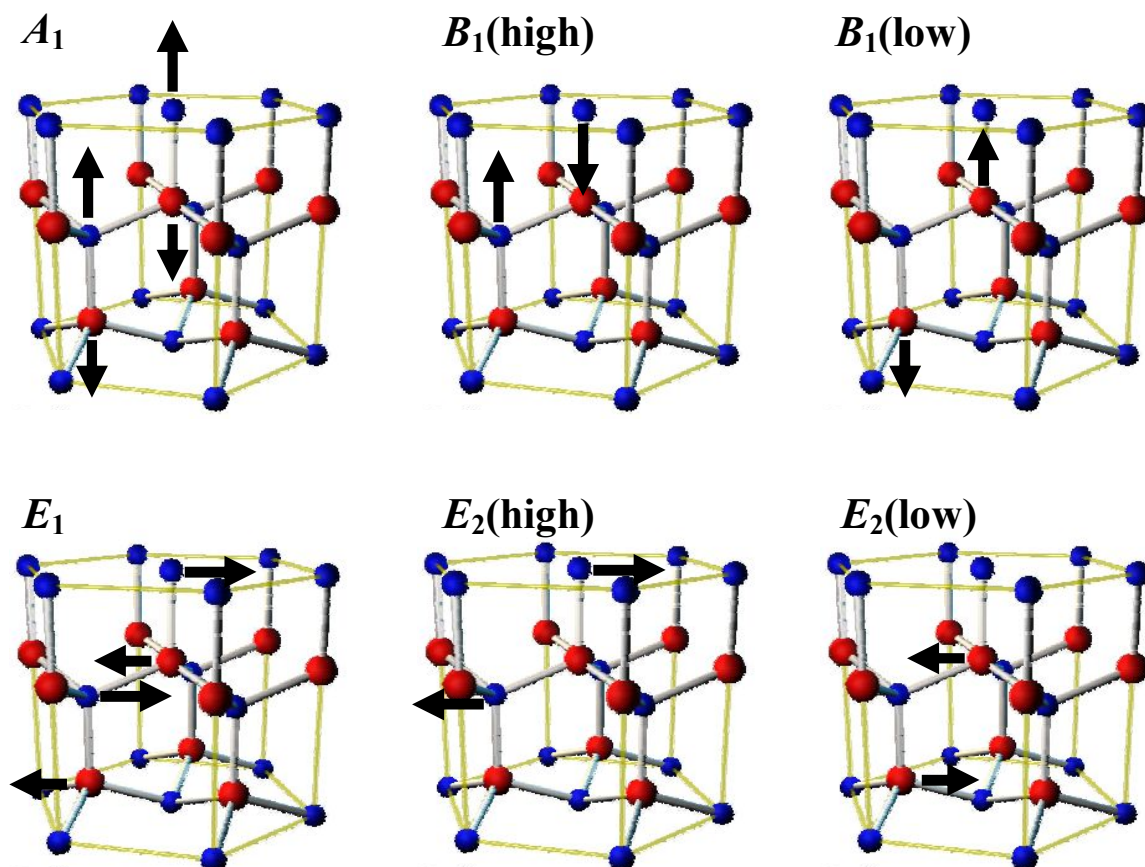


図 3.10 六方晶 GaN における光学フォノンモード

3.3.4 フォトルミネッセンス(Photoluminescence ; PL)測定

フォトルミネッセンス法とは、半導体等の測定試料に光を入射し、それによって励起された電子が価電子帯の正孔と再結合する際に発生する光の測定を指す。試料が半導体の場合、励起光は試料のバンドギャップより大きなエネルギーの光を入射することで、バンドギャップに起因する発光、不純物からの発光や励起子に起因した発光を測定することができる。これによって、測定試料の結晶品質やバンド構造等を推定することができる。

本研究では、励起光は He-Cd レーザー（波長 325 nm）を用いた。冷凍機によって 10K まで冷却することができ、ヒーターと組み合わせることで温度依存性を測定することができる。

本研究では、格子極性反転構造における光学品質、および格子極性による発光強度の違い、光学品質を調べるために用いた。

3.3.5 カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence ; CL)測定

カソードルミネッセンスとは、半導体等の測定試料に電子線を入射し、それによって励起された電子が価電子帯の正孔と再結合する際の発光をいう。

フォトルミネッセンス法は光で電子を価電子帯から伝導帯に励起するが、カソードルミネッセンス法では電子線を用いて電子を伝導帯に励起するところが特徴的である。フォトルミネッセンス法では、ワイドギャップ半導体などのバンドギャップが大きい試料の発光を測定するために、波長が測定試料のバンドギャップより大きい光源を用いなければならない。一方、電子線で励起する場合は、1kV 程度の加速電圧でも十分ワイドバンドギャップの試料より大きいエネルギーで電子を励起することができる。したがって、ワイドバンドギャップ半導体におけるルミネッセンス測定に適した方法といえる。

また、回折限界のためにスポットサイズが波長よりも小さくできない光とは異なり、電子線ではスポットサイズをより小さくすることができる。したがって、試料の場所を変えて測定することで、分解能の高いマッピング測定を行うことも容易である。

本研究では、格子極性反転構造における極性による発光強度の違い、および極性反転ドメイン境界における発光強度の変化を測定するために用いた。

3.3.6 原子間力顕微鏡(atomic force microscopy ; AFM)

原子間力顕微鏡は、走査型プローブ顕微鏡の一種で、カンチレバーの先端に付いている探針と試料間に働く原子間力によりたわむカンチレバーから表面の凹凸を調べ、表面観察を行う顕微鏡である。探針先端の半径が 10nm 程度と小さいため、比較的高い分解能を持っている。また、走査型トンネル顕微鏡のようにトンネル電流利用せず、原子間力を利用しているため絶縁性試料も測定可能である[35]。

AFM 測定方法には、探針と試料を常に接触した状態で走査するコンタクトモードと、ノンコンタクトモードがある。コンタクトモードの方は分解能が高い反面、試料表面が損傷する可能性があるというデメリットがある。本研究では分解能を重視し、コンタクトモードを用いた。また、後述する KFM 測定の際の AFM 像はノンコンタクトモードにより、PFM 測定の際はコンタクトモードにより測定した。

AFM 装置の概略図を図 3.11 に示す。本装置では、試料面内方向である X、Y 軸方向および試料面垂直方向である Z 軸方向への試料の移動はピエゾスキャナにより行う。また、カンチレバーの探針と試料の間に働く原子間力が一定となるように、レーザーを 4 分割検出器で検出した位置をピエゾスキャナにフィードバックしている。

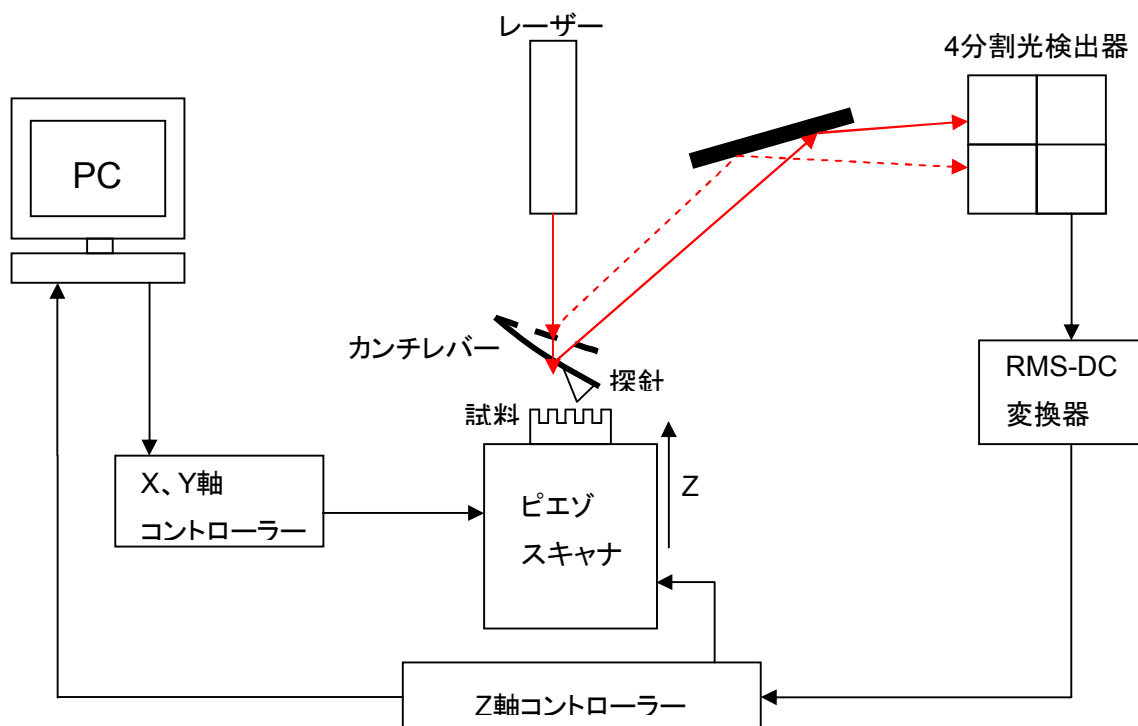


図 3.11 AFM(KFM,PFM)測定系

3.3.7 ケルビン力顕微鏡(Kelvin probe force microscopy ; KFM)

ケルビン力顕微鏡は、走査型プローブ顕微鏡の一種で、ケルビンプローブフォース顕微鏡とも呼ばれる。測定試料表面とカンチレバーの先端にコーティングされた金属との仕事関数の差（接触電位差に相当）、すなわち測定試料の表面電位を求めるものである。

以下、原理について説明する。

まず、試料表面とカンチレバーの距離を z 、この間の静電容量を C 、電位差を U とすると、その間に働く力 F は、

$$F = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

と表すことができる。

また、交流電圧と直流電圧を、

$$V_t = V_{AC} \sin \omega t + V_{DC}$$

として印加すると、 $\Delta\phi$ を測定試料表面のフェルミ準位とカンチレバー探針にコーティングされている金属のフェルミ準位のエネルギー差とすると、電位差は、

$$U_t = V_t - \frac{\Delta\phi}{q} = V_{AC} \sin \omega t - \frac{\Delta\phi}{q} + V_{DC}$$

と表せるため、このとき働く力は、

$$F = -\frac{1}{2} \left(V_{AC} \sin \omega t - \frac{\Delta\phi}{q} + V_{DC} \right)^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

すなわち、

$$F = -\frac{1}{2} \left\{ \left(V_{DC} - \frac{\Delta\phi}{q} \right)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial z} - \left(V_{DC} - \frac{\Delta\phi}{q} \right) V_{AC} \frac{\partial C}{\partial z} \sin \omega t + \frac{1}{4} V_{AC}^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cos 2\omega t$$

と、書き表すことができ、振動しない項、 ω で振動する項、 2ω で振動する項に分けることができる。このうち ω で振動する項のみをロックインアンプにより取り出し、探針試料間の静電気力を最小にすることで、 ω で振動する項のみを0にすることができる。常に静電気力を最小、すなわち ω で振動する項を0にするように直流電圧の値をフィードバック制御すれば試料表面の電位を、

$$\frac{\Delta\phi}{q} = V_{DC}$$

として求めることができる。以上の方法が、ケルビン法を走査型プローブ顕微鏡に応用したものである。

上記静電気力成分は測定試料と探針に常に作用することから、KFM 測定における探針と試料はノンコンタクトモードにより測定される。

本研究においては、カンチレバーの探針にコーティングされた金属は仕事関数の値が 5.1 eV であるロジウムを用いた[36]。

3.3.8 ピエゾ力顕微鏡(Piezoresponse force microscopy ; PFM)

ピエゾ力顕微鏡も、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、圧電効果を利用することで、測定試料の分極の向き等を測定する顕微鏡のことをいう。ここで、圧電効果とは、ある種の力を試料に加えたときに試料内に生じる歪みに応じて分極が発生する効果をいい、逆に試料に電界を加え分極を起こし歪みを発生させる効果（逆圧電効果）を含む。

GaN 等の圧電性物質においては、c 軸方向に存在する分極と同じ方向に外部電場を印加した場合、試料は圧電定数に応じて膨張し、分極と逆方向に外部電場を印加した場合、試料は圧縮する。試料内のイオンの相対的位置関係が変わるためである。この関係の概略図を図 3.12 に示す。

以上の性質を用いて、以下具体的にピエゾ力顕微鏡について説明する。まず、カンチレバーと測定試料の間に交流電圧を印加する。このとき印加した電場が測定試料の分極と同じ方向である場合は、試料が膨張し、AFM のカンチレバーは通常の歪みよりも上に歪み、印加した電場が測定試料の分極と逆方向である場合は、試料が圧縮することから AFM カンチレバーは上向きの歪みが減少する。

このことから微小な交流電場を圧電性物質に印加した場合圧電応答は振動を示す。試料中の分極が図 3.12 の(a)の向きの場合、この振動は交流電場と同位相となり、一方分極が(b)の向きの場合この振動は交流電場と逆位相となる。この位相差によって、試料中の分極の向きを決めるのがピエゾ力顕微鏡である。

序論でも述べたように Ga 極性 GaN は[000-1]方向に自発分極を、N 極性 GaN は[0001]方向に自発分極を有しており、この分極の向きをピエゾ力顕微鏡で測定することで GaN の格子極性を判定した。

なお、本測定においては交流電圧をカンチレバーに印加する必要があるため、カンチレバーの探針は、Si を金属であるロジウムをコーティングしたものを用いた。

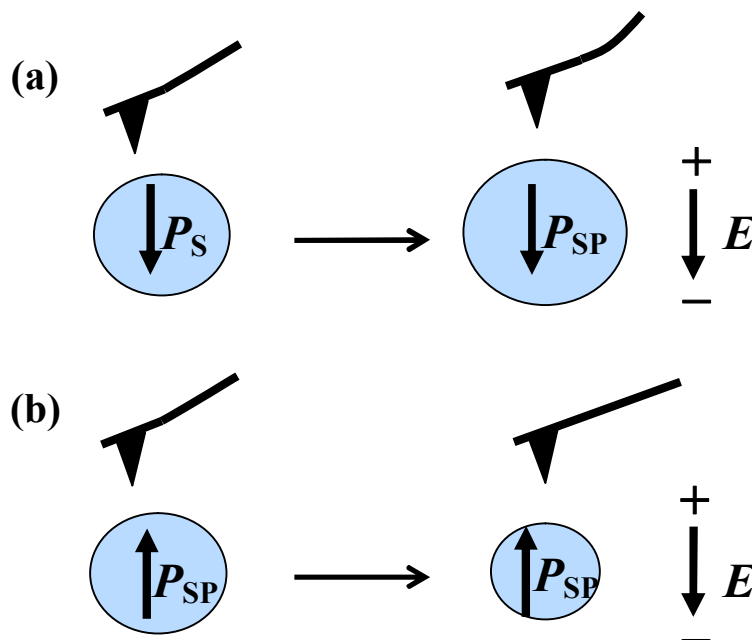


図 3.12 逆圧電効果のモデル図

3.3.9 走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope ; SEM)

走査電子顕微鏡とは、中真空下において試料に電子線を当て、そこから出てきた二次電子を検出することで表面を観測する装置のことをいう。二次電子は数十 eV 以下のエネルギーのものが多く、表面付近から放出された二次電子のみが試料の外に叩き出されるため、試料の表面状態を知ることができる[37]。装置の概略図は図 3.6 のパターンジェネレータを除いた図に相当する。

今回使用した SEM は東京大学新領域創成科学科物質系専攻高木・野原研究室所有の VE-7800(キーエンス)を使用した。この装置は、観察倍率 15 倍～100000 倍であり、分解能は 30nm である。真空状態はロータリーポンプで保っており、到達圧力は $6.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ である。また、電子の加速電圧の範囲は 0.5eV～20eV である。

3.3.10 微分干渉顕微鏡(differential interference contrast ; DIC)

微分干渉顕微鏡は、ノマルスキー顕微鏡とも呼ばれ、照明光をノマルスキープリズムで分け、分かれた光の位相差によって生じる干渉光の明暗を像として観察する顕微鏡である。試料の高さの差を色の差に置き換えるため、立体的に観察できる。本研究では、結晶成長後の表面状態、現

像後やエッチング後等における加工具合を調べるために使用した。

第4章 ウェットプロセスによる格子極性反転構造の作製

この章では、ウェットプロセスを用いたマクロパターンの格子極性反転構造の作製とその評価について述べる。本研究の目的である第二高調波を発生させるためには、数ミクロン程度のパターンの格子極性反転構造が必要となるが、マクロパターンでは Ga 極性 GaN と N 極性 GaN の違いについての評価が容易なことから、本章ではマクロパターンの格子極性反転構造を作製した。

4.1 フォトリソグラフィ法による格子極性反転構造の作製プロセス

4.1.1 フォトリソグラフィ法による作製プロセス

まず、本研究において提案するウェットプロセスを用いた格子極性反転構造の作製プロセスの概略について述べる。図 4.1 に本研究で提案したプロセスを示す。

初めにサファイア(0001)基板上に N 極性 GaN を成長する。N 極性 GaN を用いるのは、N 極性 GaN は後で行うウェットエッチングのエッチャント KOH と反応性を持たせるためである。その後、N 極性 GaN 上にフォトレジストをスピコートし、紫外線でフォトレジストを感光させ、現像液によりフォトレジストをパターンニングする（フォトリソグラフィ法）。そして、GaN を KOH 水溶液によりエッチングすることで、GaN にパターンニングを施しサファイア基板を露出させる。その後、フォトレジストを除去した後、Ga 極性成長条件で GaN を再成長、すなわちサファイア基板上に高温窒化後 AlN バッファ層を成長し、GaN を再成長させる。これにより、サファイア基板が露出している部分は Ga 極性 GaN が成長し、N 極性 GaN が残っている部分は、N 極性 GaN が下地の極性を引き継いで成長する。

以上によりウェットプロセスにより格子極性反転構造が作製される。なお、KOH エッチングを再度行うことで Ga 極性 GaN のみがエッチングされずに残り、格子極性反転構造が作製できていることが確認できる。

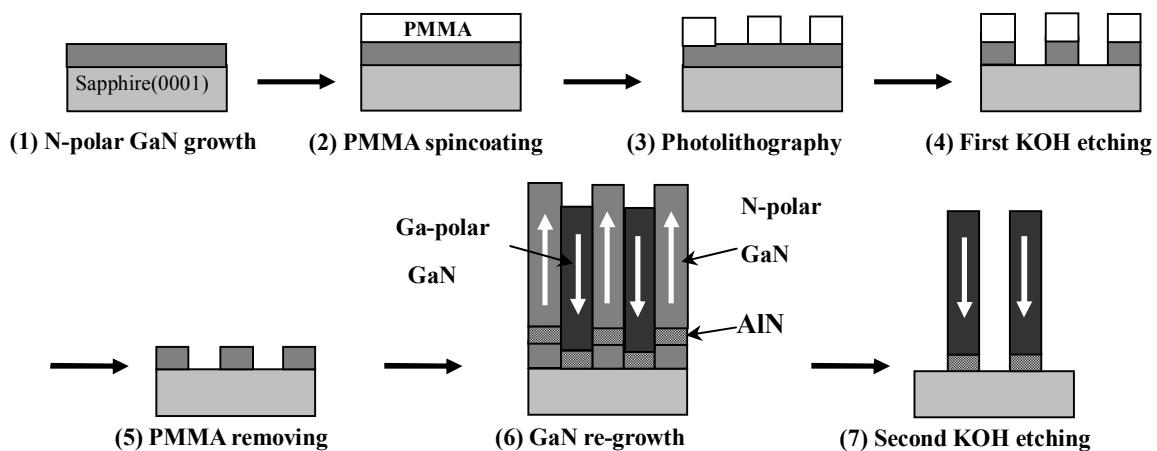


図 4.1 フォトリソグラフィ法を用いた格子極性反転構造の作製プロセス

4.1.2 N 極性 GaN テンプレートの作製

4.1.1 で述べたプロセスのうち N 極性 GaN の成長について説明する。

まず、成長前処理としてサファイア基板の処理を以下の手順で行った。この処理の目的は、基板に付着している有機物の除去、基板の表面状態をエッチングすることによる表面平坦性の向上、成長ごとの表面状態を揃えることである。

1. メタノール中での洗浄
2. アセトン中での洗浄
3. アセトン中での 10 分間の超音波洗浄
4. メタノール中での 5 分間の超音波洗浄
5. 超純水での 10 分間の流水洗浄
6. 130°C のリン酸と硫酸による混酸溶液中(H_3PO_4 : H_2SO_4 =1: 1)で 10 分間の表面処理
7. 超純水での 20 分間の流水洗浄
8. 窒素ブロー

まず、本実験ではメタノールとアセトンを用いた洗浄後、超音波による有機洗浄を行った。基板表面に付着している有機物を取り除くためである。上記有機洗浄の順番について、アセトンが水に溶解しにくいこと、メタノールは水に溶解することを考慮して、アセトン、メタノールと順に超音波洗浄している。続いて、有機洗浄時の有機物を取り除くため、純水（抵抗率: $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）により洗浄した。次に、リン酸と硫酸の混酸をエッチャントとして、サファイア基板の表面をエッチングした。基板表面の平坦性の向上と成長ごとの表面状態を揃えることを目的としている。このエッチャント溶液を取り除くため、流水洗浄をした後、窒素ブローにより乾燥させ、基板の前処理は終了となる。て、MBE 法によりサファイア(0001)基板上に N 極性 GaN を成長した。本章では、オールウェットプロセスにより格子極性反転構造を作製するため、GaN のエッチング方法として、KOH 水溶液によるエッチングを用いる。したがって、KOH 水溶液と反応性がある N 極性 GaN をテンプレートとして用いる必要がある。

次に図 4.2、表 4.1 に N 極性 GaN テンプレートの成長シーケンスおよび成長条件を示す。まず基板表面の吸着物を脱離させるため、サーマルクリーニング(thermal cleaning: T.C.)を 900°C で 10 分間行った。次に N 極性 GaN 成長のため、低温(200°C)でサファイア基板表面の窒化を 90 分間行った。これにより、サファイア基板の表面原子層における第 1 層の酸素原子が窒素原子に置換されると考えられ、格子不整合度の緩和が期待できる。GaN 成長時は温度を 800°C で固定し、成長時間と窒素流量を変化させた。成長時間は膜厚を変えるために、窒素流量は表面状態を改善するために変化した。

N 極性 GaN テンプレート成長時の RHEED 像を図 4.3 に示す。MBE 成長前のサファイア基板の RHEED 像により、チャージアップしたスポット形状が確認できた。これは、基板表面に吸着物が残っていて表面は余り平坦ではないことを示している。その後、サーマルクリーニングを行って後の RHEED 像はストリークパターンが確認できた。表面吸着物が脱離したため、表面平坦性が

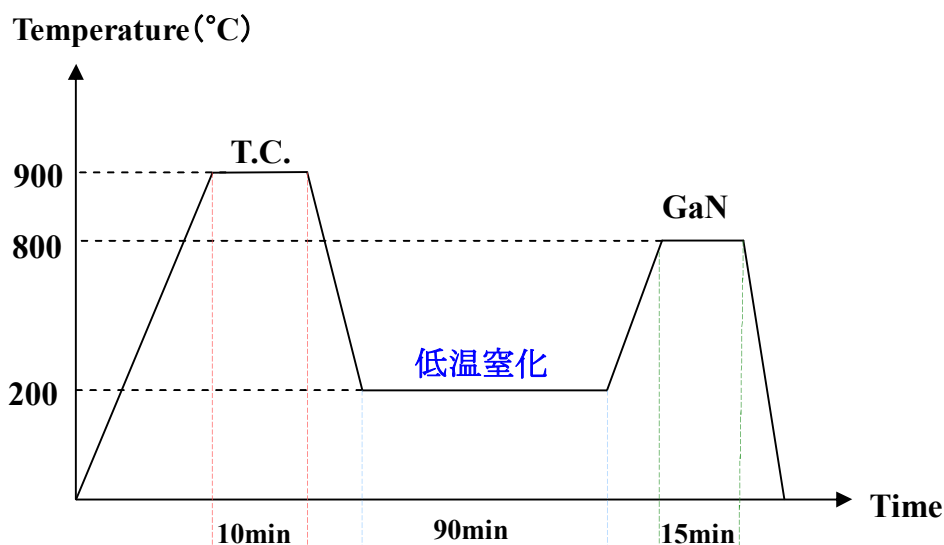


図 4.2 N 極性 GaN テンプレートの成長シーケンス

表 4.1 N 極性 GaN テンプレートの成長シーケンス

	サーマルクリーニング	低温窒化	GaN
基板温度(°C)	900	200	800
時間(min)	10	90	15~30
窒素流量(sccm)		1.00	0.85
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400
イオン偏向電極(V)			250

向上したものと考えられる。

その後、低温窒化した後は、表面が均一に窒化されず表面がやや荒れた。また、低温窒化の前後で、格子の周期間隔比が[1-100]方向入射と[11-20]方向入射とで逆転していることが分かる。これは AlN や GaN はサファイアの単位胞に対して、30°回転した状態で成長し、[1-100]方向入射と[11-20]方向入射の関係が逆転するためである。これにより低温窒化で表面原子層の酸素原子が窒素原子に置き換わったことにより AlN 層が形成されていることが確認できる。なお、サファイア基板上に成長した AlN および GaN の結晶方位関係は図 4.4 に示されている通りであり、格子定数から計算する GaN とサファイア基板の格子不整合度は 30%以上あるが、30°回転して成長するとき実際の格子不整合度は 16%となる。

GaN 成長後の RHEED 像より、GaN 成長後、250RHEED 像においてははっきりとしたストリークパターンと N 極性 GaN に特有な(4×4)の表面再構成とが確認された。この結果から表面が平坦な N 極性 GaN が成長したことが分かる。

一方、成長条件高窒素流量における GaN 成長では表面再構成パターンが確認できない場合がある。これは、表面再構成は Ga の結合手が余ることによって起こるが、窒素過剰の状況ではこの結合手が全て結合してしまい、表面再構成は起こりにくくなるためである。したがって、窒素流量

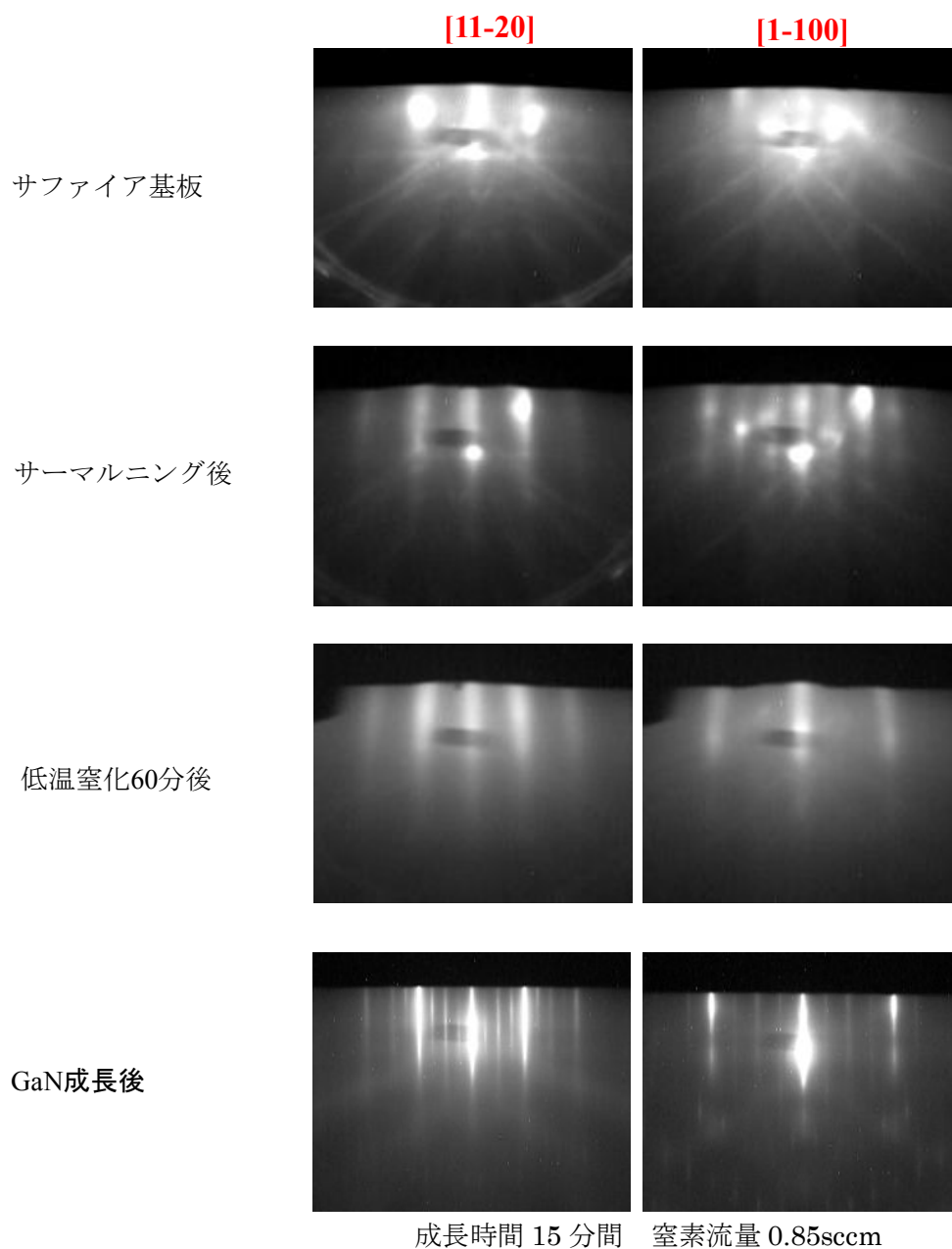


図 4.3 N 極性 GaN テンプレートの RHEED 像

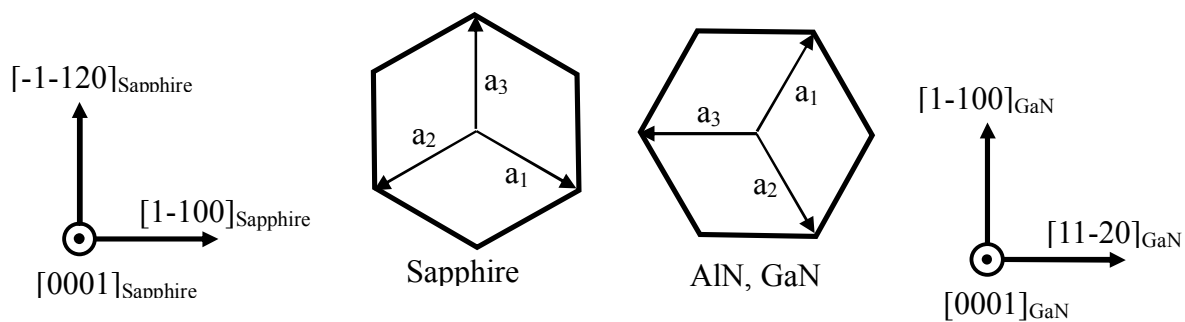


図 4.4 Sapphire[0001]基板と AlN、GaN の結晶方位関係

が比較的大きい条件では RHEED 像からは直接 N 極性 GaN が成長したことは確認することができないと考えられる。

4.1.3 フトリソグラフィ法によるパターンニング

次に、フトリソグラフィ法によりレジストのパターンニングプロセスについて述べる。

まず、N 極性 GaN 上にフォトレジストをスピンコーティングした。フォトレジストはポジ型であるメタクリル酸メチル樹脂(PMMA : MICRO CHEM 社 495PMMA A3)を使用した。回転条件は 500 rpm で 10 秒間、4000 rpm で 45 秒間回転塗布した。初め 500 rpm で比較的遅く回転させるのは、溶媒に溶けたフォトレジストを試料表面に均一に塗布するためである。なお、その後の速い回転の回転数でレジストの膜厚が決定される。

その後、プリベークとして、自然対流式定温乾燥機(アズワン: DOV-750P)により 170℃で 30 分間ベークした。これにより、スピンコートしたレジスト中の有機溶媒を蒸発させ、下地の GaN との密着性を強くすることができる。

そして、紫外線によりマスクを通してレジストを露光した。これにより、マスクパターン通りに、レジストが露光される。マスクパターンは 500 μm ごとにラインがあるものである。露光時間は 90 分間とした。露光時間が長いのは、白色光源をフィルタに通して使用しており、紫外域の波長に対して強度が弱いためである。

レジストを露光した後、現像液(OEBR1000)を用いてレジストへのパターンニングを行った。現像液は高分子 PMMA を溶解するものであり、良溶媒と呼ばれる。現像液に露光された PMMA レジストが浸漬されると、溶媒分子が高分子 PMMA 中に拡散され、高分子膜 PMMA は膨らむ。この過程がさらにすすむことにより、高分子が溶媒に拡散し、溶解する。本実験においては、現像時間 15 秒間の後、メタノールで 5 秒間、純水により 25 秒間のリンスを行った。このときのノマルスキー像を図 4.5 に示す。

その後、ポストベークとして 95℃で 30 分間ベークを行った。現像液や有機溶媒の蒸発に伴いレジストを硬化させ、また下地との密着性を良くする効果がある。

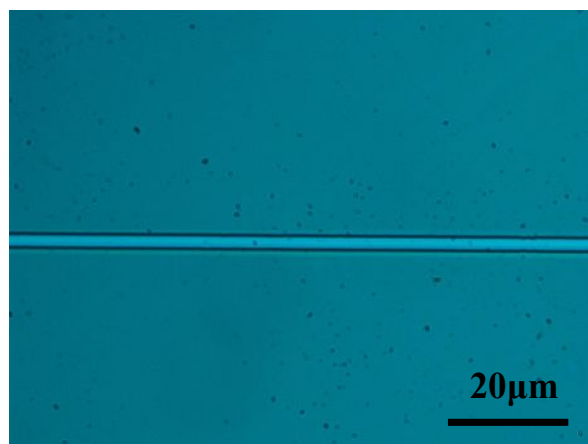


図 4.5 露光時間 90 分間 現像時間 15 秒間後のノマルスキー顕微鏡像

4.1.4 KOH エッチング

続いて、レジストにパターニングされたものを GaN に転写するために、KOH エッチングを行った。2mol/L KOH 水溶液をオイルバススターラー（アズワン）により 40℃で一定に保ち、GaN のエッチングを 5 分間行った。エッチャントの温度が高いほどエッチレートが大きいことが知られているが[38]、本実験では膜厚が 30 nm~ 50 nm という比較的薄い N 極性 GaN を使用しているため、それに適したものとしてこの温度を用いた。

図 4.6 に KOH エッチング後のノマルスキー顕微鏡による像を示す。この結果より、現像後のパターンのサイズよりパターンが広がっていると考えられる。また、ノマルスキー顕微鏡からはラインパターンが GaN に転写しているようにも観察できた。しかし、後述するように、KOH エッチングによりサファイア基板はライン通りには転写できていなかったことを 4.2.2 において述べる。その後、アセトンによりフォトリジストを取り除いた。以上により、N 極性 GaN の加工テンプレートが完成する。

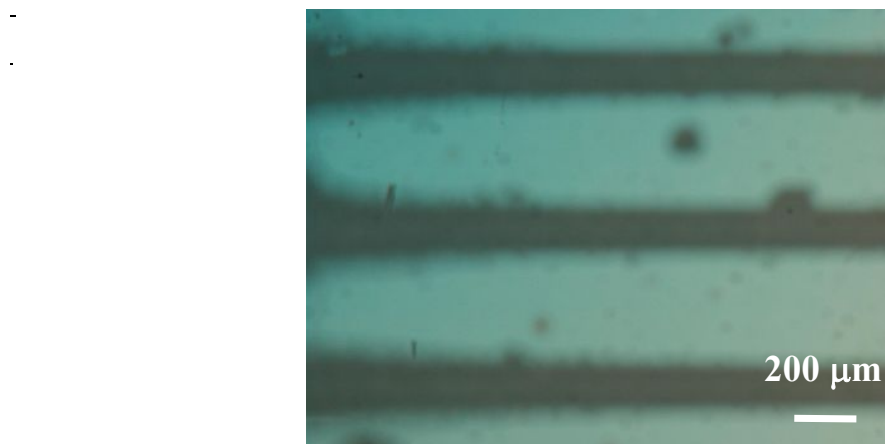


図 4.6 KOH エッチング後のノマルスキー像

4.1.5 GaN の再成長

前節までに加工した N 極性 GaN テンプレート上に GaN の再成長を行う。再成長するための前処理として、以下の表面処理を行った。

1. メタノール中での洗浄
2. アセトン中での洗浄
3. アセトン中での 10 分間の超音波洗浄
4. メタノール中での 10 分間の超音波洗浄
5. 超純水での 10 分間の流水洗浄
6. 塩酸溶液中(36%,室温)で 10 分間の表面処理
7. 超純水での 20 分間の流水洗浄
8. 窒素ブロー

まず、N 極性 GaN 成長の時と同様に有機洗浄を行った。SEM の使用により測定により試料固定にカーボンテープを使用する場合は、流水洗浄を行った後、塩酸での表面処理を行う。これは、カーボンテープにより付着する炭素等を取り除くため、および表面の酸化膜を除去するためである。サファイア基板の表面をエッチングするため通常用いる磷酸と硫酸の混酸は、GaN と反応してしまうおそれがあるため用いなかった。

次に GaN の再成長を行なった。成長条件および成長シーケンスを表 4.2、図 4.7 に示す。基板を MBE 装置に導入し、900°C でのサーマルクリーニングを 20 分間行った。これは、基板表面に付着した気体分子などの不純物を脱離させるための工程である。

表 4.2 GaN 再成長の成長条件

	サーマルクリーニング	高温窒化	AlN	GaN
基板温度(°C)	700	700	700	700
時間(min)	10	45	6	180
窒素流量(sccm)		1.0	1.0	1.0
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400	400
イオン偏向電極(V)			250	250
Alフラックス(Pa)			5.0×10 ⁻⁵	
Gaフラックス(Pa)				1.0×10 ⁻⁴

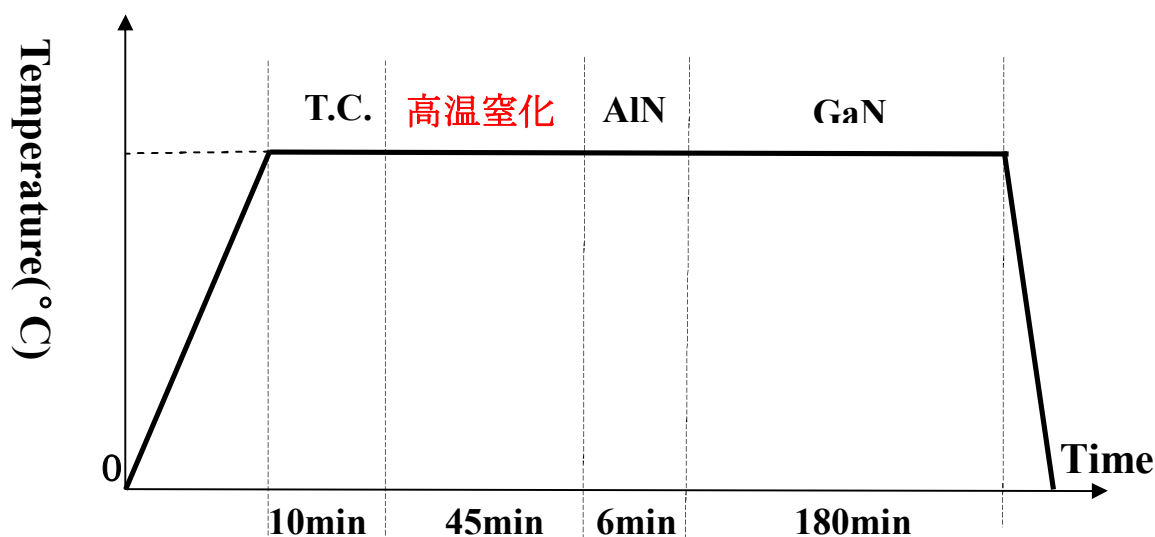


図 4.7 格子極性反転構造 MBE 再成長のシーケンス

4.2 フォトリソグラフィ法による格子極性反転構造の評価

4.2.1 GaN 再成長時の RHEED 評価

再成長時の RHEED 像を図 4.8 に示す。(a)は 4.1.2 で示したように、N 極性 GaN テンプレート成長後(250°C)の RHEED 像である。N 極性 GaN 特有の(4×4)の表面再構成パターンが確認でき、N 極性 GaN の成長が確認できる。

(b)は、この試料に 4.1.4 で述べた KOH エッチングをした後の RHEED 像である。スポットの形状から表面平坦性が悪いサファイア基板が露出していることがわかる。このことから、膜厚が 50nm の N 極性 GaN は、KOH 水溶液(40°C、2 mol/L)で 10 分間エッチングすれば十分であるといえる。

次にサーマルクリーニング後の RHEED 像を(c)に示す。スポット形からサファイア基板の形状を受け継いでいることが分かる。(d)より 30 分間高温窒化した後では、ストリークパターンが観察され、サファイア基板の部分の表面平坦性が向上したことを確認した。

(e)は AlN 成長時の RHEED 像である。スポッティ形状も確認できることから、Al rich の条件で成長しているものと考えられる。

次に GaN を成長中の RHEED 像が(f)、(g)、(h)である。(f)からストリークパターンが観察できることから、GaN の成長により AlN バッファ層より表面平坦性が良くなっていることがわかる。さらに、成長時間が経つにつれ、スポッティ形状を含む像からストリーク形状に近づくため、GaN の表面平坦性が徐々に良くなっていることがわかる。また、それぞれ像からの(2×2)の表面再構成が観察された。これは、サファイア面が露出していた部分が Ga 極性で成長していることを示している。

GaN 再成長後、基板温度 250°C で RHEED 像を観察すると、試料の場所によって(i)、(j)の 2 種類の像が観察された。(i)は成長中 RHEED 像を測定していた場所で Ga 極性 GaN に特有な(2×2)の表面再構成パターンが観察されることから、Ga 極性 GaN が成長していると考えられる。(j)においては、N 極性 GaN に特有な(4×4)の表面再構成パターンが観察されることから、N 極性 GaN が成長していると考えられる。さらに、(i)からラウエゾーンが確認され平坦性の高い Ga 極性 GaN が成長していることが分かる。(j)からはスポットが観察できるので、この場所は平坦性が低いと考えられる。

以上より、異なる場所において異なる表面再構成パターンを確認できたことから、同一基板上に Ga 極性および N 極性 GaN 成長できたことがわかった。

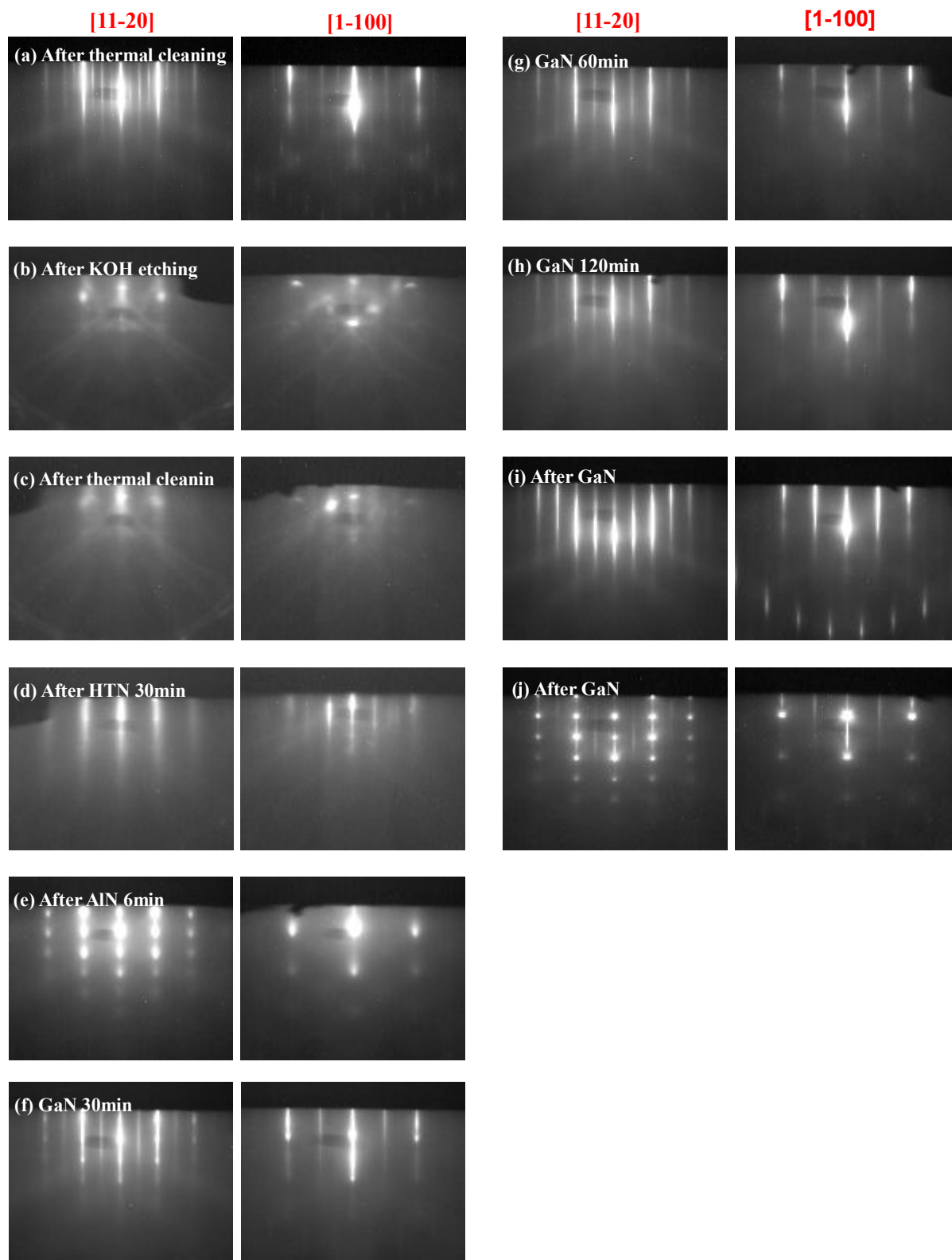


図 4.8 GaN 再成長における RHEED 像

4.2.2 KOH ウェットエッチングによる評価

続いて、格子極性反転構造が作製できたか否かを評価するために KOH エッチングを行った。上述の通り、Ga 極性 GaN は KOH 水溶液に対して反応性がないのに対して、N 極性 GaN は KOH 水溶液に対して反応性がある。この性質を利用すれば、格子極性反転構造を KOH エッチングすると、N 極性 GaN のみがエッチングされサファイア基板が露出し、Ga 極性 GaN はエッチングされず残るはずである。これにより、格子極性反転構造が作製できていることを確認できる。

概略図を図 4.9 に示す。

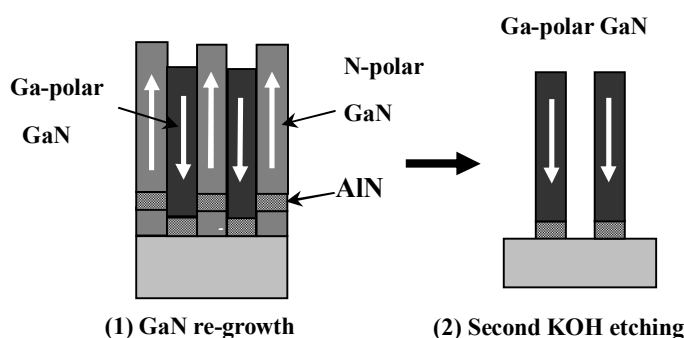
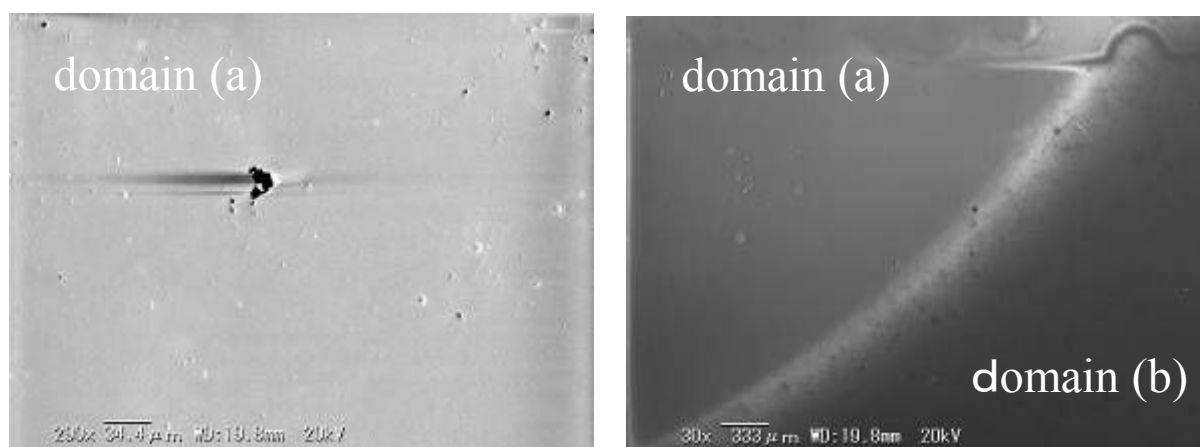


図 4.9 KOH エッチングによる評価

KOH 水溶液は濃度を 2 mol/L とし、温度は 40°C に水浴で一定にし、120 分間エッチングを行った。エッチング後の SEM 像を図 4.10 に示す。作製したラインパターン通りには極性反転構造は作製できていないことがわかった。図 4.10(a)よりこの部分では KOH エッチング後はサファイア基板が露出していることがわかる。一方、図 4.10(b)においてはサファイア基板が露出している部分とエッチングされていない部分が存在することがわかる。これにより、domain (a)の部分では N 極性 GaN が成長していたことが、また domain (b)部分では Ga 極性 GaN が成長していたことがわかる。

以上の結果から、KOH エッチングにより、ウェットプロセスにより GaN 格子極性反転構造の作製が確認できた。



(a) エッチング時間：120 分

(b) エッチング時間:120 分(極性反転ドメイン境界)

図 4.10 KOH エッチング後の SEM 像

4.2.3 ラマン分光法による評価

GaN 格子極性反転構造についてラマン分光測定を行った。第3章で述べたようにラマン分光測定によって、歪みの大きさおよびキャリア密度の大きさを見積もることができる[34]。プロセスにより作製した格子極性反転構造についてのラマン分光測定結果を図4.11に示す。

E_2 モードは、non-polar モードであり、歪のみ影響を受ける。 E_2 モードについてのラマンシフトは、Ga 極性 GaN において 572.3 cm^{-1} 、N 極性 GaN において 570.5 cm^{-1} を示す。

$A_1(\text{LO})$ モードについては、N 極性 GaN におけるピークのエネルギーの方が、Ga 極性 GaN におけるピークのエネルギーよりも大きく、N 極性 GaN は 738.4 cm^{-1} 、Ga 極性 GaN は 737.8 cm^{-1} である。

この値から歪を算出する方法についてまず説明する。 E_2 モードにおけるラマンシフトと面内方向の歪については、

$$\Delta\omega_s = 2(a - bC_{13}/C_{33})\varepsilon_a, \quad (4.1)$$

という関係がある。ここで、 ω_s は E_2 モードにおける無歪の GaN のピークエネルギーとの差を、 a および b は E_2 モードについての変形ポテンシャルを、 C_{ij} は弾性スティフネス定数を表している。

続いて、キャリア密度の求め方について説明する。 $A_1(\text{LO})$ モードは polar モードであり、歪だけでなくプラズモンの影響を受けうる。また、ラマンシフトは歪によるシフトの項と LO フォノンとプラズモンのカップリングモードの項に分解することができる。以上により、歪とキャリア密度を独立に求めることができる。これを式に表すと式(4.2)のようになる。

表 4.3 ラマン分光測定による解析に用いたパラメータ

C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	e_{13} (C/m ²)	e_{33} (C/m ²)	m^*	ε
106	398	-0.34	0.67	$0.20 m_0$	5.35

表 4.4 ラマン分光測定による解析に用いたフォノンパラメータ

a_{E2} (cm ⁻¹)	b_{E2} (cm ⁻¹)	$a_{A1(\text{LO})}$ (cm ⁻¹)	$b_{A1(\text{LO})}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{0,E2}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{0,A1(\text{TO})}$ (cm ⁻¹)	$\omega_{0,A1(\text{LO})}$ (cm ⁻¹)
-830	-860	-660	-1140	567.5	536.0	733.0

表 4.5 ラマン解析から求めた物性値

	ピエゾ分極 (C/m ²)	トータル分極 (C/m ²)	分極誘起電荷 (cm ⁻²)
Ga極性	2.9×10^{-3}	-3.1×10^{-2}	-1.9×10^{13}
N極性	-1.8×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.0×10^{13}

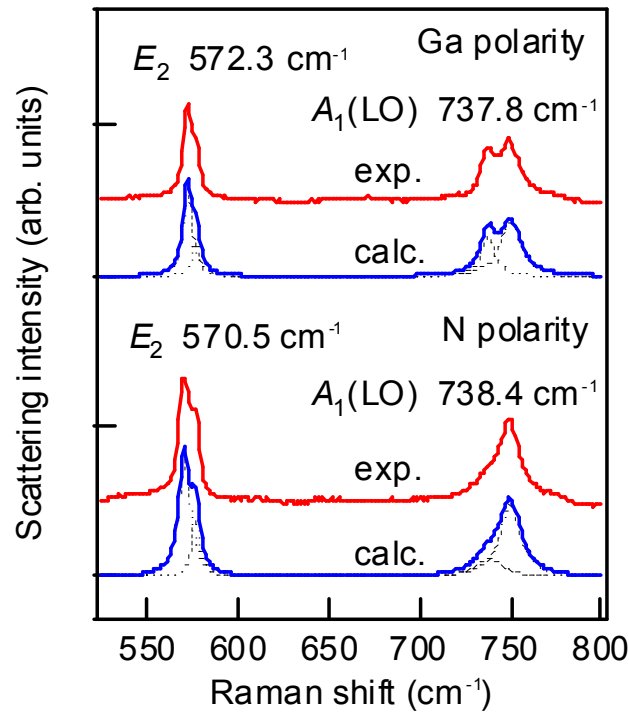


図 4.11 Ga 極性領域および N 極性領域におけるラマンスペクトル

$$\omega_{s, A1(LO)} = \omega_{0, A1(LO)} + \Delta\omega_s + \Delta\omega_t \quad (4.2)$$

以上より、歪を求めたところ、Ga 極性 GaN において -2.8×10^{-3} 、N 極性 GaN において -1.7×10^{-3} の二軸性圧縮歪であることがわかった。なお、本解析においては、表 4.3、表 4.4 にある値を用いて歪およびキャリア密度を計算した[39,40,41]。

以上により求めた歪からピエゾ分極の大きさを求めることができる。特に本実験の場合は圧縮歪であるため、自発分極とピエゾ分極は逆向きとなり、トータル分極は弱めあってしまう。このため、ピエゾ分極の大きさによっては非線形光学効果が弱められる可能性があるため問題となる。面内方向の歪とピエゾ分極は式(4.3)の関係にある。

$$P_{PZ} = 2(e_{13} - e_{33}C_{13} / C_{33}) \varepsilon_a, \quad (4.3)$$

ここで、 e_{ij} は圧電定数を意味する。以上より、求めた値を表 4.5 にまとめた。ピエゾ分極は Ga

極性 GaN において $2.9 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ 、N 極性 GaN において $-1.8 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ であり、GaN の自発分極の値は $3.4 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ と知られているため[9]、本試料におけるピエゾ分極は十分小さい。したがって、歪の影響は非線形光学効果に影響を及ぼさないといえる。

さらに、GaN における全分極は、自発分極とピエゾ分極を合わせて、

$$P_{\text{total}} = P_{\text{SP}} + P_{\text{PZ}} \quad (4.4)$$

と表せるため、トータル分極は Ga 極性 GaN において $-3.1 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ 、N 極性 GaN において $3.2 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ と求まる。したがって、表面に誘起される電荷数の面密度は、Ga 極性 GaN において $1.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、N 極性 GaN において $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となる。

一方、キャリア密度はについて以下のように求める。まず、LO フォノンと結晶中のプラズモンはカップリングする。そのため、図 4.12 に表されるように、カップリングしていないときは、LO フォノンであればほぼ一定のエネルギーであり、プラズモンがラマンシフトはキャリア密度に比例する。一方で、カップリングすると、式(4.5)に表されるようになる。

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_{\text{LO}}^2 + \omega_p^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_{\text{LO}}^2 + \omega_p^2}{2}\right)^2 - \omega_p^2 \omega_{\text{TO}}^2} \quad (4.5)$$

ここで、 ω_p はプラズモン周波数、 ω_{\pm} はラマンシフト、 ω_{LO} 、 ω_{TO} はそれぞれ LO フォノン、TO フォノンの周波数を示す。GaN の ω_{LO} 、 ω_{TO} は既に知られており、表 4.4 に示す。

さらに、プラズモン周波数は、

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\infty} m^*} \quad (4.6)$$

と表されるため、この式と式(4.5)から、

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\infty} m^*}{e^2} \frac{\omega_{\pm}^2 - \omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\pm}^2 - \omega_{\text{TO}}^2} \omega_{\pm}^2 \quad (4.7)$$

と表され、キャリア密度を求めることができる。

フォトリソグラフィ法を用いたウェットプロセスで作製した格子極性反転構造について、式(4.7)によりキャリア密度を計算したところ、Ga 極性 GaN では $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、N 極性 GaN では $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。N 極性 GaN の方が、キャリア密度が大きい傾向であるのは、従来のドライエッチングプロセスにより作製された格子極性反転構造の結果と一致している。しかし、本研究において特筆すべき点は、従来の格子極性反転構造よりもキャリア密度が小さく、結晶品質が比較的高いことである。

本研究においては、後述するようにケルビン力顕微鏡によって、表面電荷に起因する表面電位を測定し、GaN の格子極性を判定する。しかし、表面電荷が試料中の背景電荷によって遮蔽される場合、Ga 極性および N 極性を判定することができない。そこで、GaN の c 面表面の表面電荷の遮蔽を考察する必要がある。以下、表面電荷数の面密度と背景電荷数の面密度を比較することで、遮蔽効果が起こっているか否かの議論をする。

フォトリソグラフィ法を用いたプロセスにおいて、Ga_N は 180 分間成長しており、Ga_N は膜厚が 600 nm 程度と考えられる。背景電荷の面密度は、キャリア密度と膜厚の積となるため、上記成長膜厚を仮定すれば、本実験における背景電荷の面密度は、Ga 極性において $6.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であり、Ga 極性において $9.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ である。したがって、多く見積もっても、 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。この値は、上記で求めた表面電荷数密度 $1.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、または $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ よりも小さい。したがって、背景電荷は表面電荷を遮蔽していないといえる。従来の研究においては、キャリア密度が大きく、背景電荷が表面電荷を完全に遮蔽していたものと考えられる[42]。

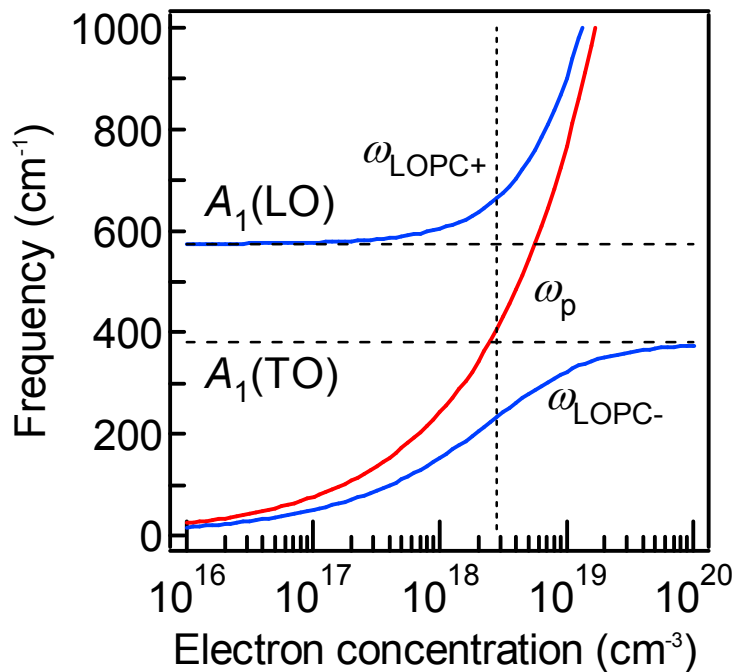


図 4.12 GaN におけるプラズモンおよびプラズモン・フォノンカップルモードの分散関係

4.2.4 フォトルミネッセンス法による評価

フォトリソグラフィ法を用いて作製した GaN 格子極性反転構造について、Ga 極性および N 極性 GaN についてそれぞれフォトルミネッセンス測定を行った。図 4.13 より Ga 極性および N 極性 GaN について、室温において発光が確認できた。したがって、ウェットプロセスを用いて作製した格子極性反転構造は良好な光学品質を有する。

また、N 極性 GaN のピークエネルギーの方が、Ga 極性 GaN のピークエネルギーよりも若干大きい。この原因は Burstein-moss シフトまたは上述した歪みによるバンド構造の変化によるものと考えられるが、ラマン分光測定によって見積もったキャリア密度は比較的小さいものであり、Burstein-moss シフトによるずれではないと考えられる。一般に Burstein-moss シフトでは、高濃度電子蓄積により、キャリアの縮退による吸収端がシフトし、このシフト量は試料のキャリア密度に依存して変化する。

また、GaN において不純物ないし欠陥があるときにしばしば確認されるイエロールミネッセンス[43]は確認されなかった。この点はラマン分光測定によって求めたキャリア密度が小さかったこ

とともに一致しており、GaN 格子極性反転構造の結晶品質が良いことを示している。

以上から、Ga 極性 GaN の方が N 極性 GaN より下地から強い二軸性圧縮歪を受けていることがわかる。しかし、格子極性反転構造のモデル図 4.14 からわかるように、両極性の GaN は下地が AlN バッファ層であり、格子定数の違いから生じる歪は理想的には同じになるはずである。しかし、本試料の AlN バッファ層の下地は、N 極性 GaN 部分では N 極性 GaN であり、Ga 極性 GaN 部分ではサファイア基板となっており、異なる格子定数および熱膨張係数を持ったものが下地となっている[44,45]。そのため、室温では、Ga 極性 GaN、N 極性 GaN で歪み方が異なる。したがって、PL のピークエネルギーが異なると考えられる。

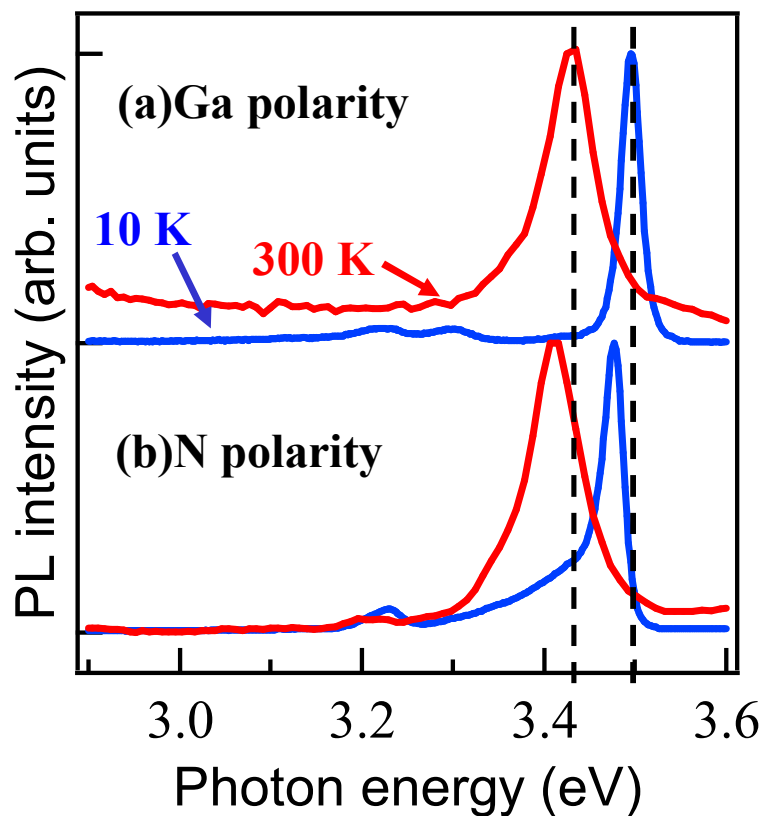


図 4.13 Ga 極性領域および N 極性 GaN の PL スペクトル

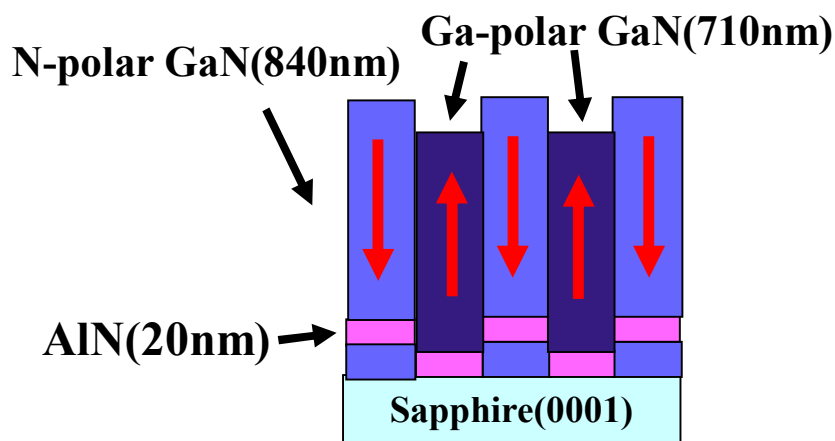


図 4.14 Ga 極性領域および N 極性 GaN の PL スペクトル

4.3 簡易プロセスを用いた格子極性反転構造の作製プロセス

4.3.1 簡易プロセスを用いた作製プロセス

この手法は、GaN 格子極性反転構造の評価、具体的にいうと X 線回折測定、ラマン分光測定および PL 測定等が行いやすいようにフォトリソグラフィにおけるマスクを用いることなく、マクロパターンを作製するものである。まず、フォトリソグラフィ法により作製するときと同様に、N 極性 GaN テンプレートを作成する。その後、GaN 上に 10 mm のパターンサイズの O リングを置き、ガラス板を O リング上に置く。このガラスマスクとサファイア基板の裏をはさみでガラスマスクを固定した。これにより、KOH 水溶液がガラスマスクと O リングにはさまれた空間には侵入せず、その部分における N 極性 GaN はエッチングされない。その後、40°C の KOH 水溶液(2 mol/L)に 30 分間このまま浸し、KOH エッチングを行った。図 4.15 の(2)のように、O リング

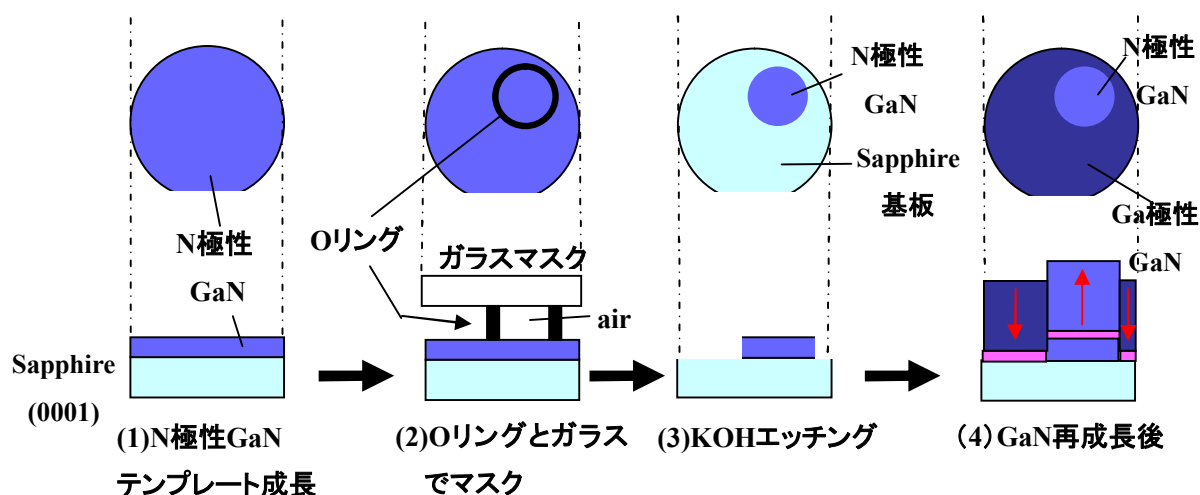


図 4.15 簡易プロセスの概略図

より内側は KOH によりエッチングされず、N 極性 GaN が残る一方で、外側はサファイア基板が露出する。その後、Ga 極性成長条件の下、GaN を再成長し、格子極性反転構造が作製される。

4.3.2 GaN 再成長

GaN 再成長については、フォトリソグラフィ法により作製した格子極性反転構造と同様の Ga 極性成長条件および成長シーケンスにより成長を行った。これにより、サファイア基板(0001)が下地の領域は、Ga 極性 GaN が成長し、N 極性 GaN 部分が下地の領域は N 極性 GaN が引き継ぐためである。ただし、成長時間は膜厚による変化を確認するために 180 分間から 300 分間とした。表 4.6 に再成長条件を示す。

表 4.6 GaN 再成長条件

	サーマルクリーニング	高温窒化	AlN	GaN
基板温度(°C)	700	700	700	700
時間(min)	10	45	6	300
窒素流量(sccm)		1.0	1.0	1.0
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400	400
イオン偏向電極(V)			250	250
Alフラックス(Pa)			5.0×10 ⁻⁵	
Gaフラックス(Pa)				1.0×10 ⁻⁴

4.4 簡易プロセスを用いた格子極性反転構造の評価

以上により、作製した格子極性反転構造の構造特性および光学特性、格子極性の評価を行った。構造評価に関しては、X 線回折測定、ラマン分光測定により、光学評価に関しては、ラマン分光測定、カソードルミネッセンス測定、格子極性については、KFM および PFM を用いて評価した。

4.4.1 ラマン分光測定による評価

GaN 格子極性反転構造についてラマン分光測定を行った。上記簡易プロセスにより作製した格子極性反転構造についてのラマン分光測定結果を図 4.16 に示す。

E_2 モードについてのラマンシフトは、Ga 極性 GaN、N 極性 GaN とともに 569.8 cm^{-1} である。

また、 $A_1(\text{LO})$ モードについては、N 極性 GaN におけるピークのエネルギーの方が、Ga 極性 GaN におけるピークのエネルギーよりも大きく、N 極性 GaN は 737.2 cm^{-1} 、Ga 極性 GaN は 735.4 cm^{-1} である。

以上より、歪およびキャリア密度を見積もった。式(4.1)より、試料中の面内方向の歪は、Ga 極性 GaN、N 極性 GaN とともに -1.6×10^{-3} の二軸性圧縮歪である。式(4.3)より、ピエゾ分極を求めたところ、Ga 極性 GaN、N 極性 GaN とともに $1.6 \times 10^{-3}\text{ C/m}^2$ である。

以上の結果から、簡易プロセスにおける格子極性反転構造における歪は、フォトリソグラフィ法を用いて作製した格子極性反転構造よりもより小さい二軸性圧縮歪を有し、より小さいピエゾ分極を有することがわかった。これは、成長時間が 180 分から 300 分に増えたことにより、GaN の膜厚が大きくなりそれにより試料中の歪が緩和したためと考えられる。

格子極性反転構造においては、膜厚が大きい方が二軸性圧縮歪は小さくなり、それにより自発分極を打ち消す向きに働くピエゾ分極が小さくなる。したがって、膜厚が大きい方が歪による非線形光学効果には影響がなく、有利であると考えられる。また、式(4.4)から、トータル分極は Ga 極性 GaN において $-3.2 \times 10^{-2}\text{ C/m}^2$ 、N 極性 GaN において $3.2 \times 10^{-2}\text{ C/m}^2$ と求まり、表面に誘起される電荷数の面密度は、Ga 極性 GaN、N 極性 GaN とともに $2.0 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ 見積もられた。これらの値を表 4.7 にまとめる。

また、簡易プロセスにより作製した格子極性反転構造について、式(4.7)によりキャリア密度を計算したところ、Ga 極性 GaN では $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、N 極性 GaN では $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と見積もることができた。このキャリア密度の値は、フォトリソグラフィ法を用いた格子極性反転構造と同様に、従来格子極性反転構造より小さい。

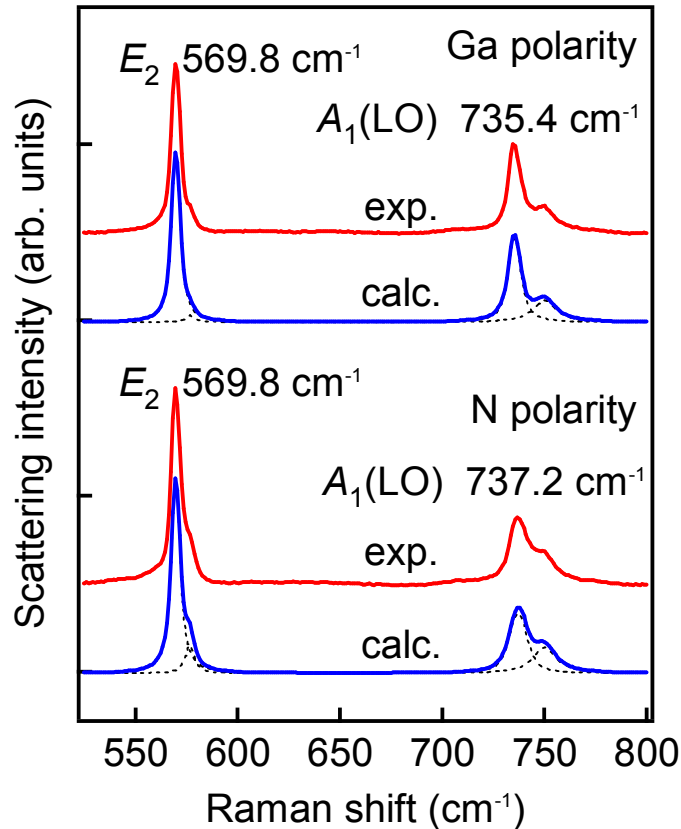


図 4.16 Ga 極性領域および N 極性領域におけるラマンスペクトル

表 4.7 ラマン解析から求めた物性値

	ピエゾ分極 (C/m ²)	トータル分極 (C/m ²)	分極誘起電荷 (cm ⁻²)
Ga極性	1.6×10^{-3}	-3.2×10^{-2}	-2.0×10^{13}
N極性	-1.6×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.0×10^{13}

次に、背景電荷による遮蔽の影響を考察する。GaN の膜厚は、フォトリフレクタンス測定による反射率のフリンジ間隔から、Ga 極性 GaN で 710 nm、N 極性 GaN で 840 nm とわかっている。これを用いて背景電荷の面密度を計算すると、本実験における背景電荷の面密度は、多く見積もっても $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度であることがわかった。この値は、上記で求めた表面電荷数密度 $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ よりも小さく、背景電荷は表面電荷を遮蔽していないといえる。これにより、後述する KFM により表面電位が測定できると考えられる。

4.4.2 X 線逆格子空間マッピング測定による評価

続いて、GaN の歪の大きさを求めるため、 2θ スキャンおよび X 線逆格子空間マッピング測定を行った。 2θ スキャンにおいては、GaN(0002)面からのブラッグ回折を、逆格子空間マッピング測定においては、GaN(10-14)面およびサファイア基板(11-29)面からのブラッグ回折を測定した。

図 4.17(a)は N 極性 GaN の 2θ スキャンを示す。GaN(0002)面からのブラッグ回折ピークが 34.57° に、サファイア基板(0006)面からの回折ピークが 41.65° にあるのが確認できる。また、サファイア基板の回折ピークが 2 つに分かれているが、これは X 線源において発生する $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線の波長において回折が起きているためであると考えられる。本実験における計算では、ピークフィッティングによりピークが分離できたため、より回折強度が大きい方を計算に用いた。

この GaN の回折角度から、c 軸方向の N 極性 GaN の格子定数は、 5.190 \AA であることがわかった。また、GaN とサファイア基板の回折ピークにおける半値幅はほぼ同じであり、GaN 格子極性反転構造において結晶品質の良い N 極性 GaN が作製されていることがわかる。

次に、図 4.17(b)に Ga 極性 GaN の 2θ スキャンを示す。GaN(0002)面からのブラッグ回折ピークが 34.56° に、サファイア基板(0006)面からの回折ピークが 41.6° にあるのが確認できる。c 軸方向の Ga 極性 GaN の格子定数は 5.191 \AA であることがわかった。

次に、図 4.18(a)、(b)に Ga 極性と N 極性の GaN(10-14)面およびサファイア基板(11-29)面における逆格子空間マッピング測定の結果を示す。それぞれの図から GaN(10-14)面とサファイア基板(11-29)面の面の傾き差を求めたところ、Ga 極性については 6.020° 、N 極性については 6.028° であることがわかった。この結果と上記対称面における 2θ スキャンにより求めた c 軸方向の格子定数から、a 軸方向の格子定数は Ga 極性 GaN において 3.183 \AA 、N 極性 GaN において 3.184 \AA よりと求まった。さらに、面内方向の歪および成長方向の歪を計算したところ、Ga 極性 GaN において -1.8×10^{-3} 、N 極性 GaN において -1.7×10^{-3} であった。この値からわかるように、ラマン測定により見積もった歪の値とほぼ同じであることがわかった。また、Ga 極性 GaN と N 極性 GaN の歪の値はほとんど変わらない。

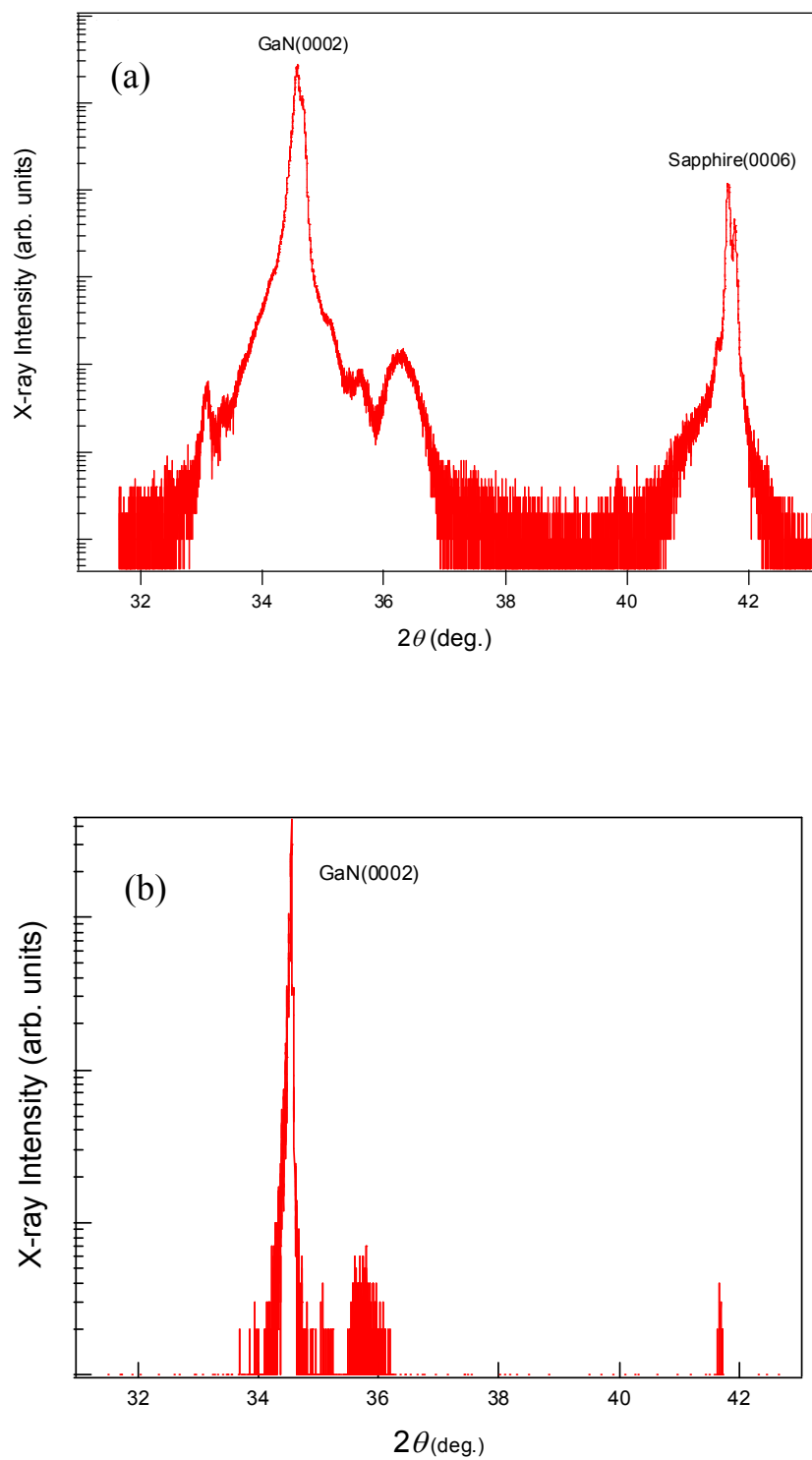


図 4.17 (a) Ga 極性領域および(b) N 極性領域における $2\theta(0002)$ スキャン

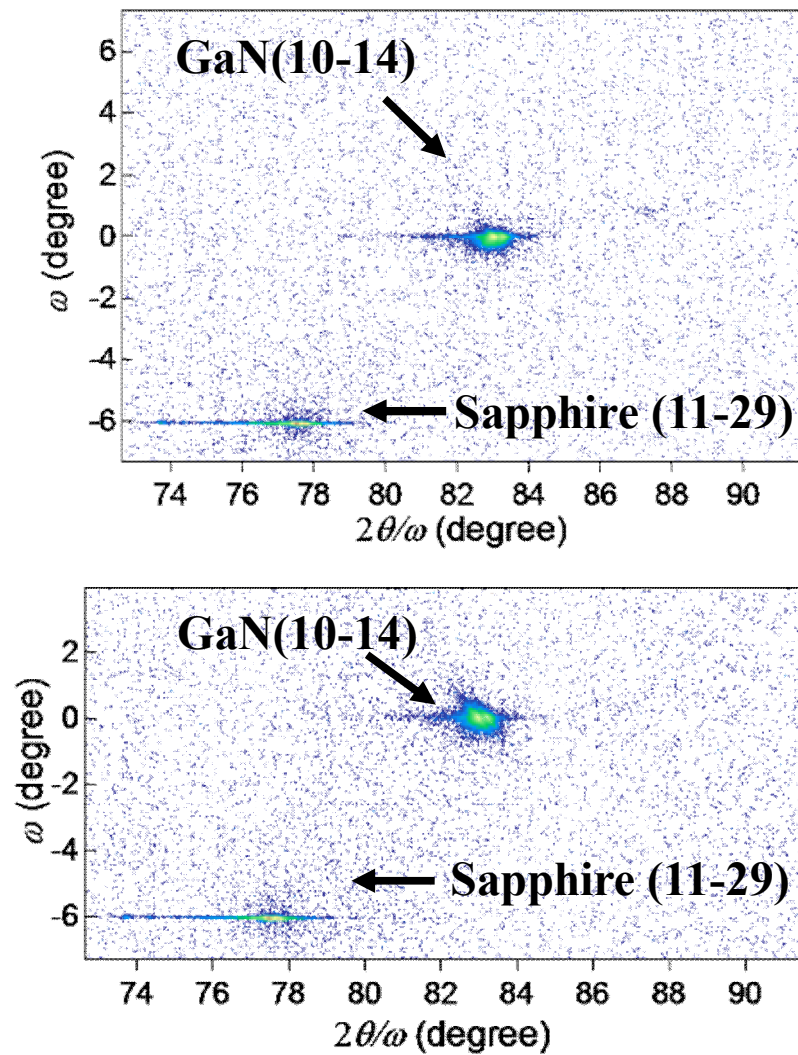


図 4.18 (a) Ga 極性領域および(b) N 極性領域における X 線逆格子空間マッピング測定

4.4.3 フォトルミネッセンス法による評価

簡易プロセスを用いて作製した GaN 格子極性反転構造について、Ga 極性領域および N 極性領域においてそれぞれフォトルミネッセンス測定を行った。Ga 極性領域および N 極性領域において、室温における PL スペクトルを図 4.19 に示し、温度特性を図 4.20 に示す。

図 4.19 から室温において発光していることがわかる。良好な結晶光学品質を有する格子極性反転構造が作製されたことがわかる。また、Ga 極性領域と N 極性 GaN のピークエネルギーの差はほとんどなかった。ラマン分光測定により見積もったように、Ga 極性領域と N 極性領域における歪が等しいからである。

また、図 4.20 の発光スペクトルの温度依存性から、温度上昇とともにバンド端発光のピークエネルギーは Ga 極性、N 極性の両方の領域について低エネルギー側にシフトしており、N 極性 GaN に強く発光している不純物準位からの発光強度は減少している。これは、不純物準位からの熱励起が生じたためと考えられる。

さらに、Ga 極性領域では 200°C においてもバンド端発光が確認できるのに対し、N 極性領域では 200°C においてバンド端発光が確認できなかった。これは Ga 極性 GaN 領域の方が、N 極性領域より光学品質が良いことを示している。この結果は、N 極性結晶中に比較的多い欠陥等により非発光再結合中心を生成されることに起因すると考えられる。

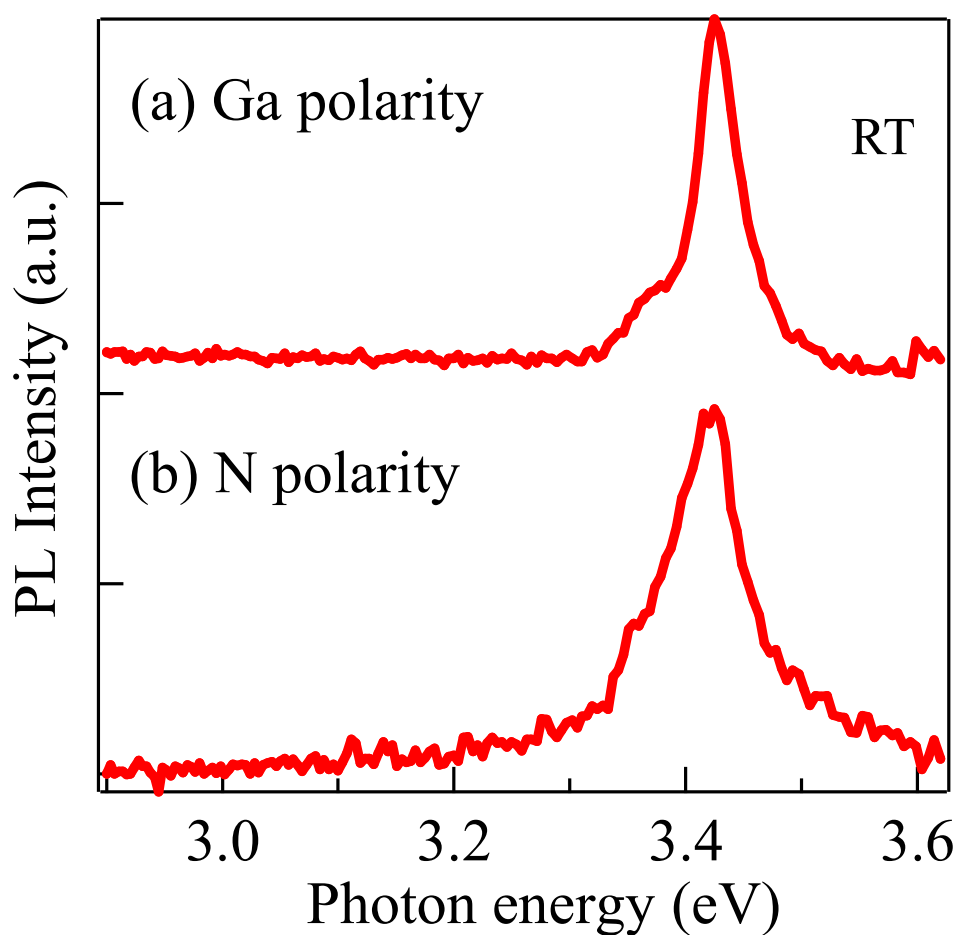


図 4.19 (a) Ga 極性領域および(b) N 極性領域における PL スペクトル (室温)

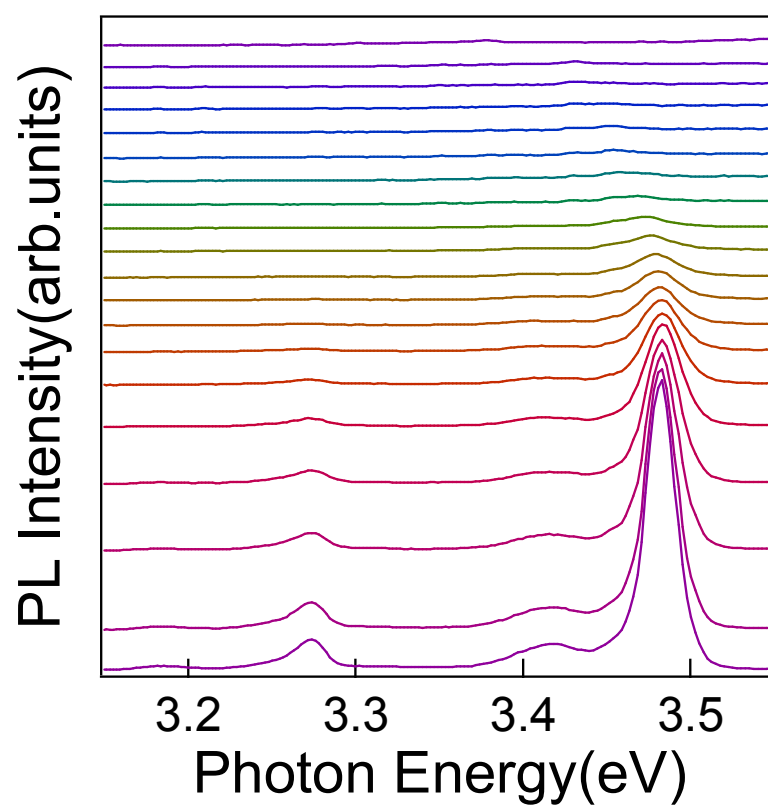


図 4.20 Ga 極性領域における PL スペクトルの温度特性

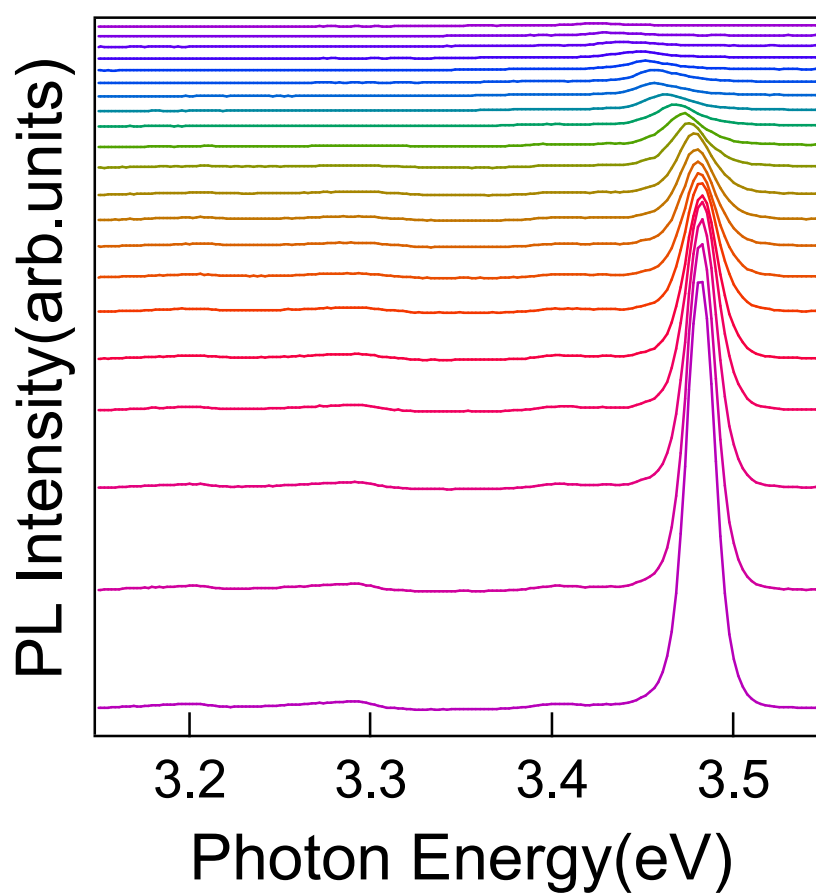


図 4.21 N 極性領域における PL スペクトルの温度特性

4.4.4 カソードルミネッセンス (CL) 法による評価

極性反転ドメイン境界における光学特性を調べるために、カソードルミネッセンス測定を行った。この方法は、電子線により試料中の電子を励起するため、微小領域におけるルミネッセンスを測定することができる。それゆえ、微小領域におけるカソードルミネッセンスの空間的なマッピング測定を行うことができる。従来の格子極性反転ドメイン境界付近において、発光強度が境界ではない部分と比べて増大するという報告がある[46]。そのため、本実験により、極性反転ドメイン境界における構造評価のため、マッピングによる CL 発光を測定した。

図 4.22 に室温で測定した極性反転ドメイン境界付近の(a)SEM 像および(b,c,d)CL マッピング像を示す。図 4.22(c)からバンド端発光は、N 極性 GaN の方が Ga 極性 GaN より強度が大きい。また、図 4.22(d)からイエロールミネッセンスに相当するエネルギー 2.4 eV の発光に関しては、Ga 極性 GaN の方が N 極性 GaN よりも強度が大きい。イエロールミネッセンスは、不純物ないし欠陥による深い準位からの発光により起こるため、Ga 極性 GaN の方がより不純物が多く含まれているとも考えられる。このように解釈した場合、従来 Ga 極性 GaN の方が N 極性 GaN よりも不純物濃度が低いという傾向とは反するものとなる。また、図 4.23(a)に極性反転ドメイン境界付近の CL スペクトルを、(b)に CL 強度のラインプロファイルを示す。この図からも上記の結果となることが明らかにわかる。また、図 4.23(b)のバンド端発光については、極性反転ドメイン境界の Ga 極性領域側で強度が小さくなり、N 極性領域側では他の N 極性領域部分よりも強度が大きい。これは、Ga 極性 GaN 表面から N 極性 GaN 表面に電子が移動することによって、面内方向にバンドが湾曲したことに起因すると考えられる。

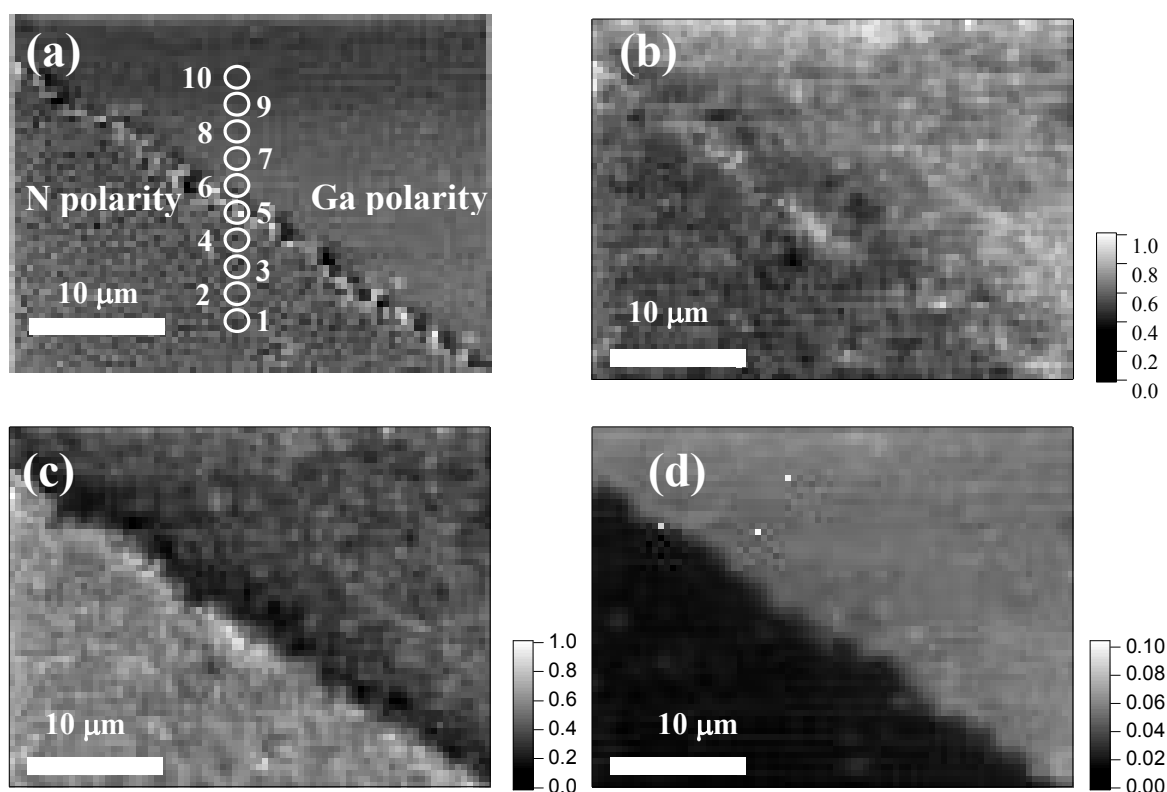


図 4.22 極性反転ドメイン境界における CL 発光マッピング（室温）；

(a) SEM 像、(b) 335 nm から 610 nm までの発光、(c) バンド端発光、(d) イエロールミネッセンス

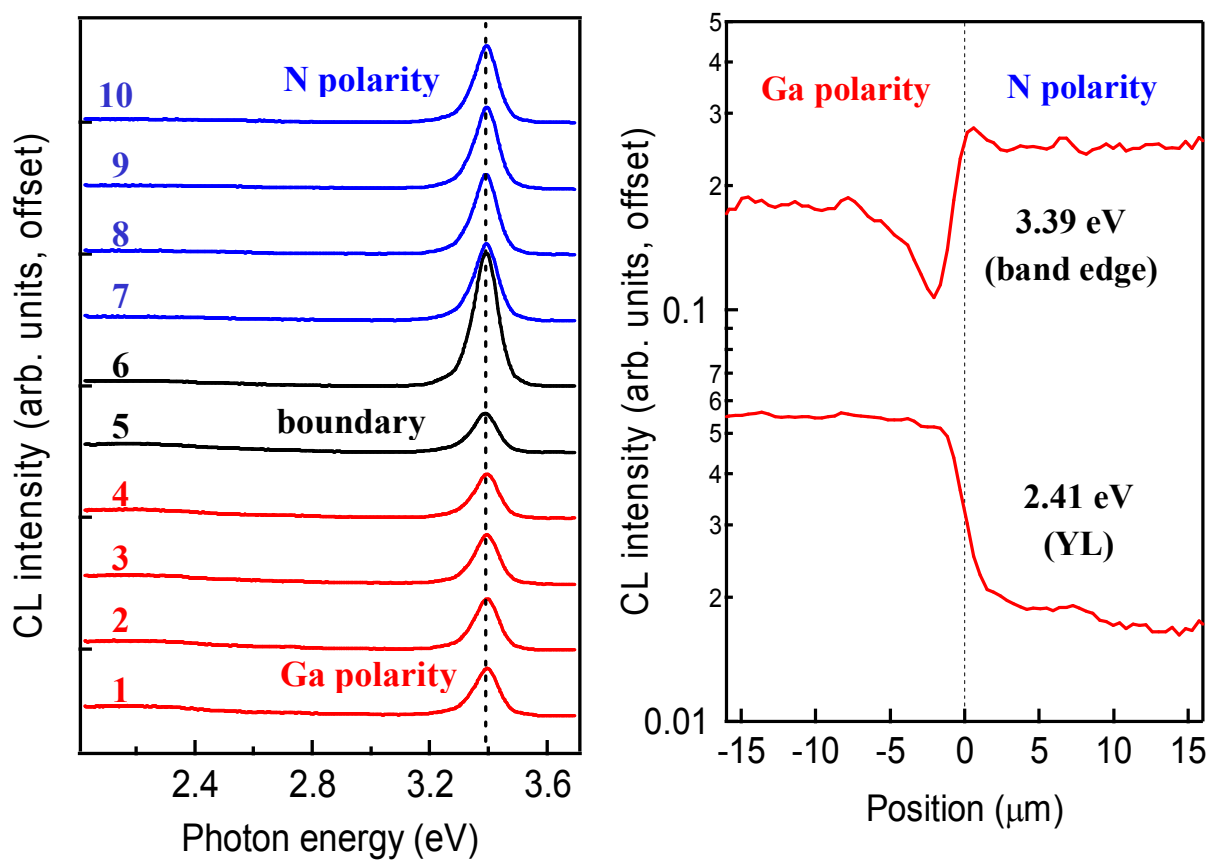


図 4.23 (a) 極性反転ドメイン境界における CL スペクトル、(b) CL ピーク強度のラインプロファイル

4.4.5 ケルビン力顕微鏡による格子極性の評価

前述のとおり、GaN の格子極性を判定する方法としては、格子極性の違いにより KOH 水溶液に対する耐性が異なることを利用して、KOH エッチングによって判定できる。しかし、この方法では、試料がエッチングされてしまうという欠点が存在する。そのため、GaN の格子極性を非破壊的に、かつマイクロメートルオーダーにおいて判定できる手法が望まれる。本節においては、このような手法の1つとしてケルビン力顕微鏡により GaN の格子極性を判定した結果について述べる。本実験では、まず AFM 像を測定し、その測定した場所と同じ場所をカンチレバーがスキャンして測定試料の表面電位を測るというものである。

測定条件は、カンチレバー共振周波数 23 kHz、電圧変調周波数 22 kHz、交流電圧 5 V、走査周波数(x 方向 1 スキャンの往復時間に相当) 1.0 Hz のもと、ロジウムをコーティングした Si カンチレバーで大気中において測定した。

測定結果を図 4.24, 4.25 に示す。図 4.21(a)が GaN 格子極性反転構造の極性反転ドメイン付近の AFM 像、図 4.23(a)が AFM 像の断面プロファイルである。図 4.25(a)から N 極性 GaN が Ga 極性 GaN より 140 nm 膜厚が大きいことがわかる。初めに成長した N 極性 GaN テンプレートが 50 nm の膜厚、すなわち再成長前の膜厚差は 50 nm であったにも関わらず、再成長後は 140 nm に膜厚差が大きくなっていることがわかった。これは、N 極性 GaN の方が Ga 極性 GaN よりも、成長速度が大きいことを意味する。また、この試料について変調分光法において反射率のフリンジから膜厚を求めたところ、膜厚が N 極性 GaN は 840 nm、Ga 極性 GaN は 710 nm と見積もられている。これは、本測定で求めた膜厚差とほぼ一致しており、妥当なものであるといえる。したがって、この GaN 試料は5時間成長したことを考慮すると、成長速度については、Ga 極性 GaN は 140 nm/hr、N 極性 GaN は 170 nm/hr と見積もることができる。

図 4.24(b)は AFM 像と同時に測定された同じ場所の表面電位像を示す。この像から、表面電位は AFM 像からわかる格子極性反転ドメイン境界を境に変化していることがわかる。また、図 4.25(b)から N 極性 GaN の表面電位は Ga 極性 GaN よりも 1.4 eV 大きいことがわかった。これは、前述の通り piezo 分極が自発分極に比べ無視しうることを考慮すると、自発分極の向きが逆であることを反映しているものである。以上より、KFM により測定した表面電位像により格子極性を判定できた。また、図 4.25(b)から表面電位は極性反転ドメイン境界において、なだらかに変化していることがわかる。これは、N 極性 GaN から Ga 極性 GaN へキャリアが拡散していることが主な原因であると考えられる。そもそも図 4.26 に示されているように、KFM によって Ga 極性 GaN 表面または N 極性 GaN 表面とカンチレバー探針にコーティングされたロジウムのフェルミ準位の差を測定していることになる。したがって、N 極性 GaN 表面と Ga 極性 GaN 表面の表面電位差は両者の表面におけるフェルミ準位の差に相当することになる。図 4.26 に示すように、表面においては N 極性 GaN の表面の方が Ga 極性 GaN の表面よりフェルミ準位が高いため、N 極性 GaN から Ga 極性 GaN へキャリアが移動すると考えられる。しかし、表面は 140 nm ほど離れているため、直接キャリアが移動するとは考えにくく、図 4.27 のように GaN のバルク内を通してキャリアが移動する考えるのが妥当である。これにより、平衡状態においては、半導体の pn 接合と同様な考え方で、極性反転ドメイン境界において、バンドがなだらかに変化するものと考えられる。

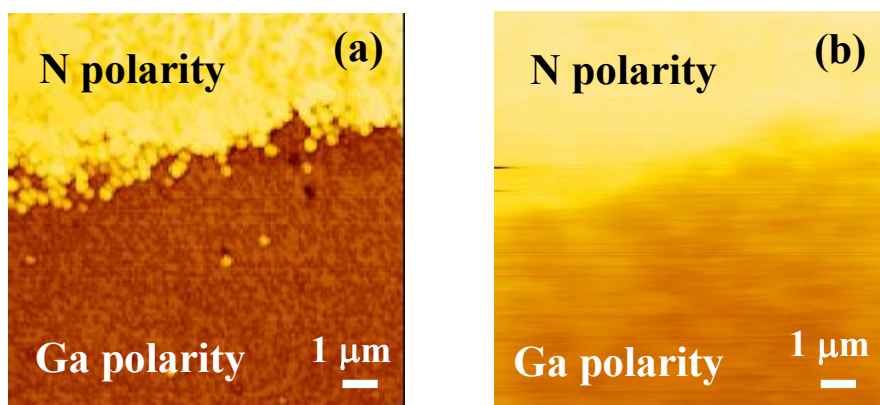
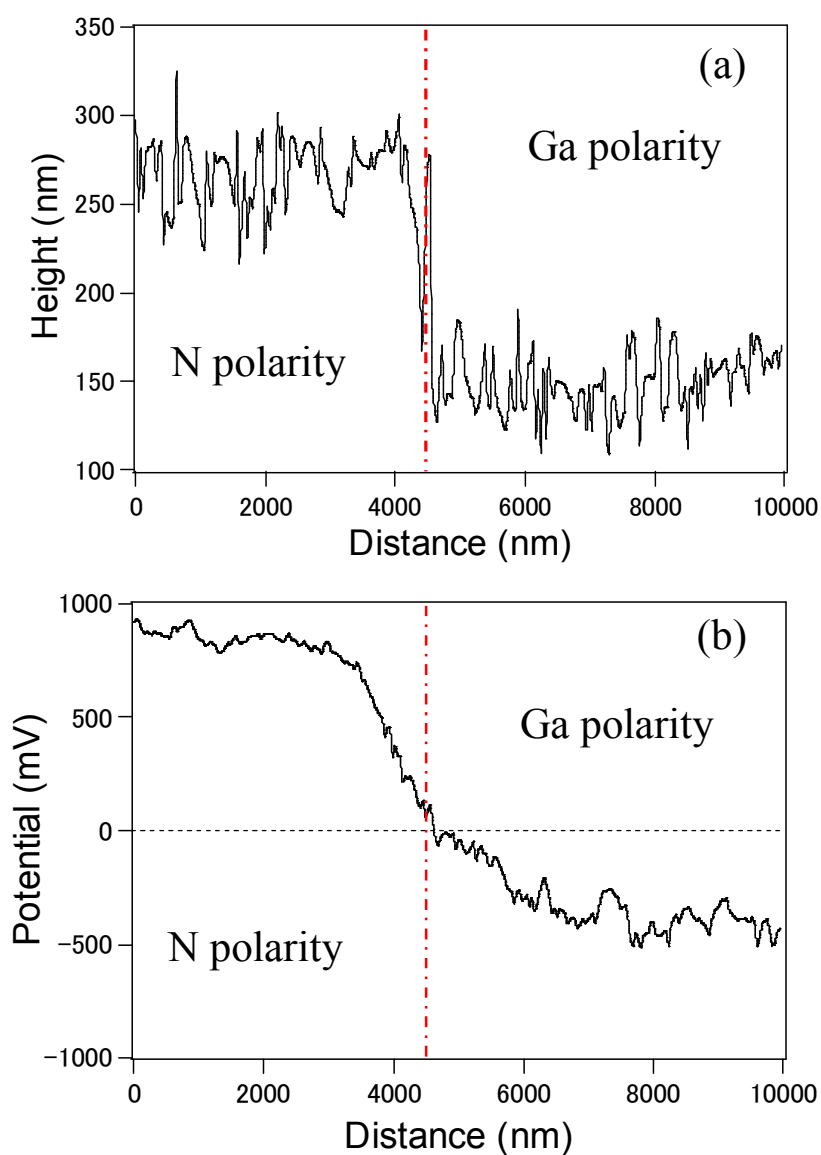


図 4.24 極性反転ドメイン境界における(a) AFM 像、(b) 表面電位像

図 4.25 極性反転ドメイン境界における(a) AFM 像の断面プロファイル、
(b) 表面電位像の断面プロファイル、

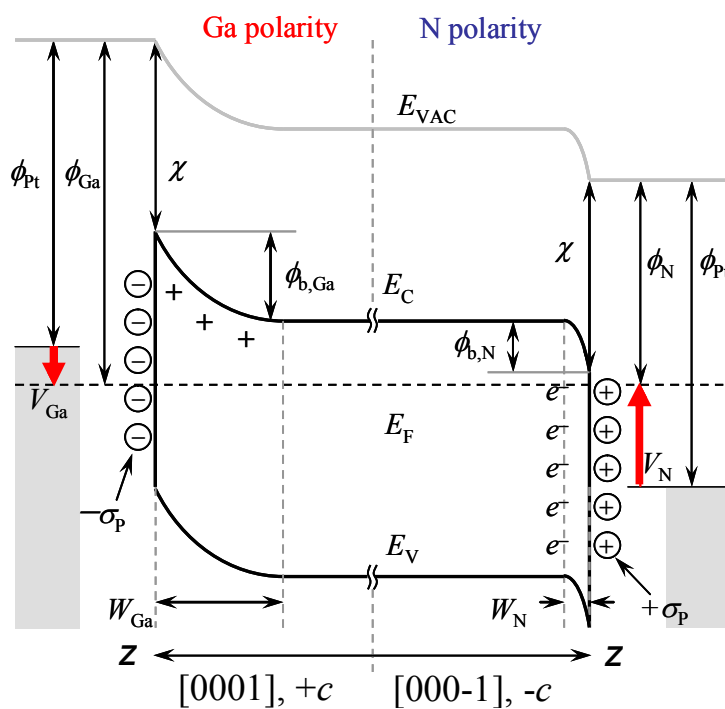


図 4.26 Ga 極性領域および N 極性領域における表面を含めたバンドプロフィール

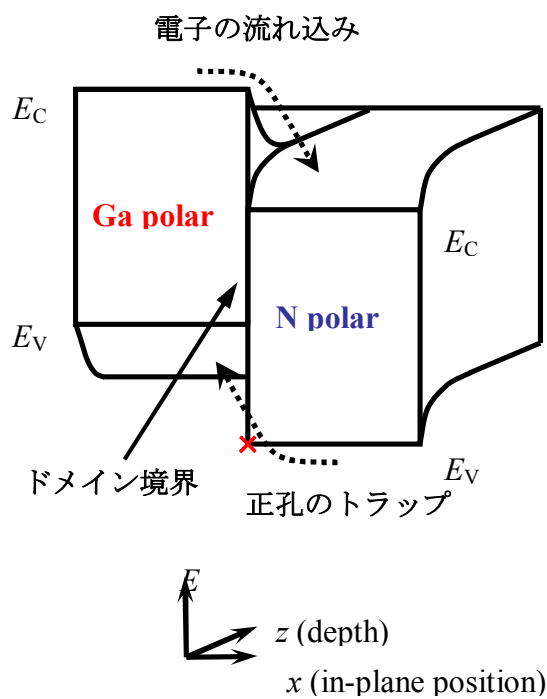


図 4.27 Ga 極性 GaN 表面から N 極性 GaN 表面へのキャリア拡散のモデル

さらに、求めた表面電位より Ga 極性 GaN 表面における仕事関数は 5.5 eV、N 極性 GaN 表面における仕事関数は 4.1 eV と見積もられた。ただし、一般的に表面電位は表面吸着物、特に分極を持つ水分子等の吸着物によって値が大きく変動してしまう。そこで、表面電荷から、厳密に表面の仕事関数を求めるためには窒素雰囲気中または真空中で測定することまたは 100°C 以上の温度のアニールにより水分子を蒸発させた後に測定する等の実験環境が必要になる。本実験においては、大気中においてアニール等の処理を施さずに測定したため、仕事関数の値そのものは信頼できない可能性がある。しかし、測定結果から、GaN の格子極性を判断するには十分なほど表面電位の違いが現れていることが確認できたといえる。

以上より、ケルビン力顕微鏡により、非破壊的に GaN 格子極性を判定することに成功した。

4.4.6 ピエゾ力顕微鏡による格子極性の評価

ケルビン力顕微鏡とは別の非破壊的格子極性判定法として、ピエゾ力顕微鏡により簡易プロセスを用いて作製した GaN 格子極性反転構造の格子極性を測定した。

まず、格子極性反転構造の極性反転ドメイン境界において、スキャンエリアの大きさを変えて測定した。図 4.28 に(1)20×20 μm^2 、(2) 10×10 μm^2 、(3) 5×5 μm^2 、(4) 2×2 μm^2 とした測定結果を示す。全てのスキャンエリアサイズの AFM 像において、極性反転ドメイン境界を明瞭に確認できた。また、境界の形状が凸凹しているのがわかる。これは、簡易プロセスにおいて O リングをサファイア基板上に押し付けたときにできたむらがそのまま反映されていると考えられる。また PFM 像における位相像から、AFM 像で確認できる極性反転ドメイン境界の形状がそのまま確認できる。これにより、格子極性が PFM 位相像により判定できた。

また、(4) 2×2 μm^2 における PFM 位相像からわかるように、数十 nm 程度の分解能をもって GaN の格子極性を判定できている。したがって、擬似位相整合を達成するために必要な 2 μm 程度の周期のラインアンドスペース構造においても、GaN 格子極性を判定できる。KFM 測定による表面電位像観察では、高い分解能をもって GaN 格子極性を判定できなかったことを踏まえると、現時点でこの PFM 測定が非破壊的 GaN 格子極性判定法として最も適したものであるといえる。

さらに、図 4.29 に PFM 位相像についてカンチレバーと試料間に印加する印加電圧依存性を示す。電圧振幅は、(1) 10 V、(2) 5 V、(3) 2 V として測定した。電圧振幅が小さくなるにつれて、PFM 位相像のコントラストが小さくなり、ノイズが支配的となっている。これは、電圧が小さくなるにつれて、試料の圧電応答による振動が小さくなり、相対的にノイズが大きくなることに起因すると考えられる。したがって、GaN 格子極性を明瞭に判定するためにはより大きい電圧をかける必要がある。

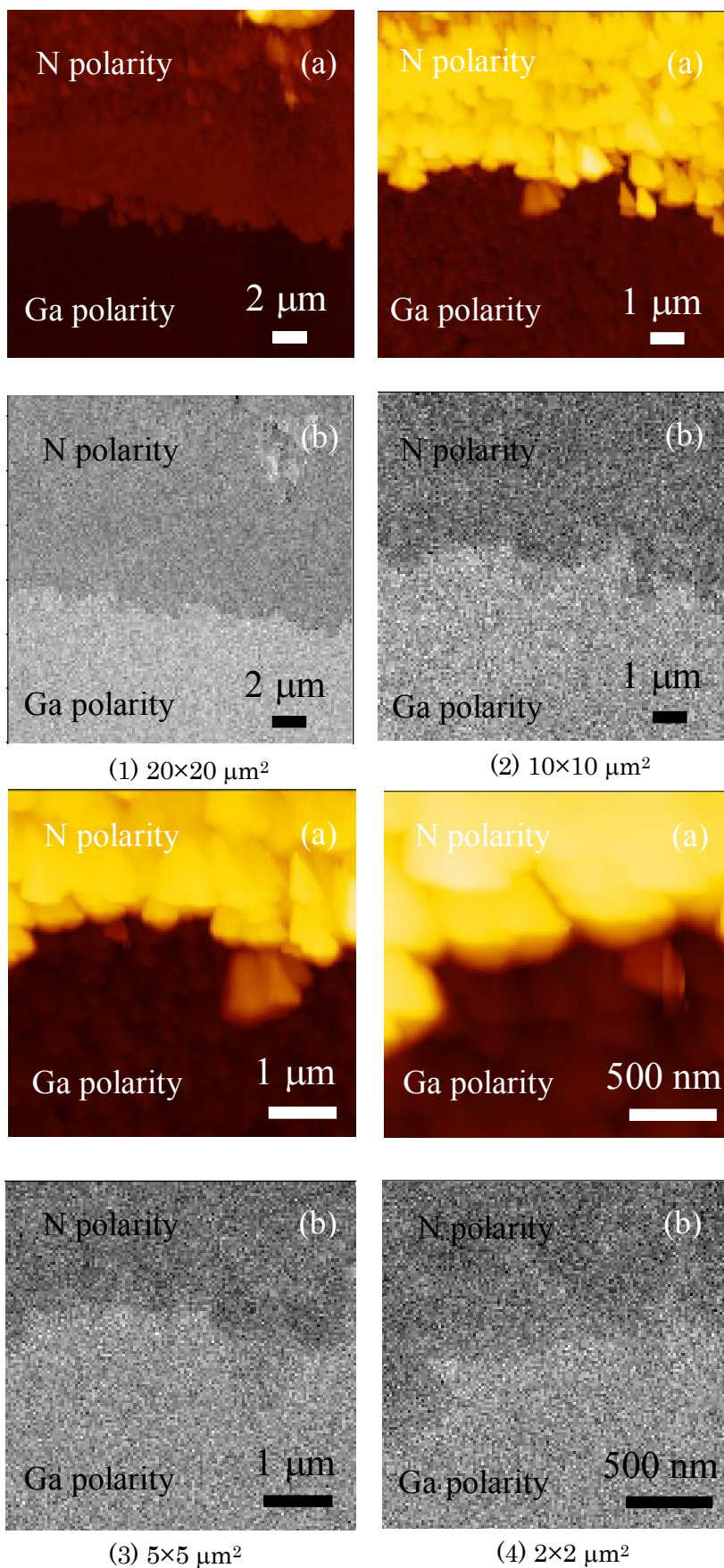


図 4.28 極性反転ドメイン境界における(a) AFM 像、(b) PFM 位相像

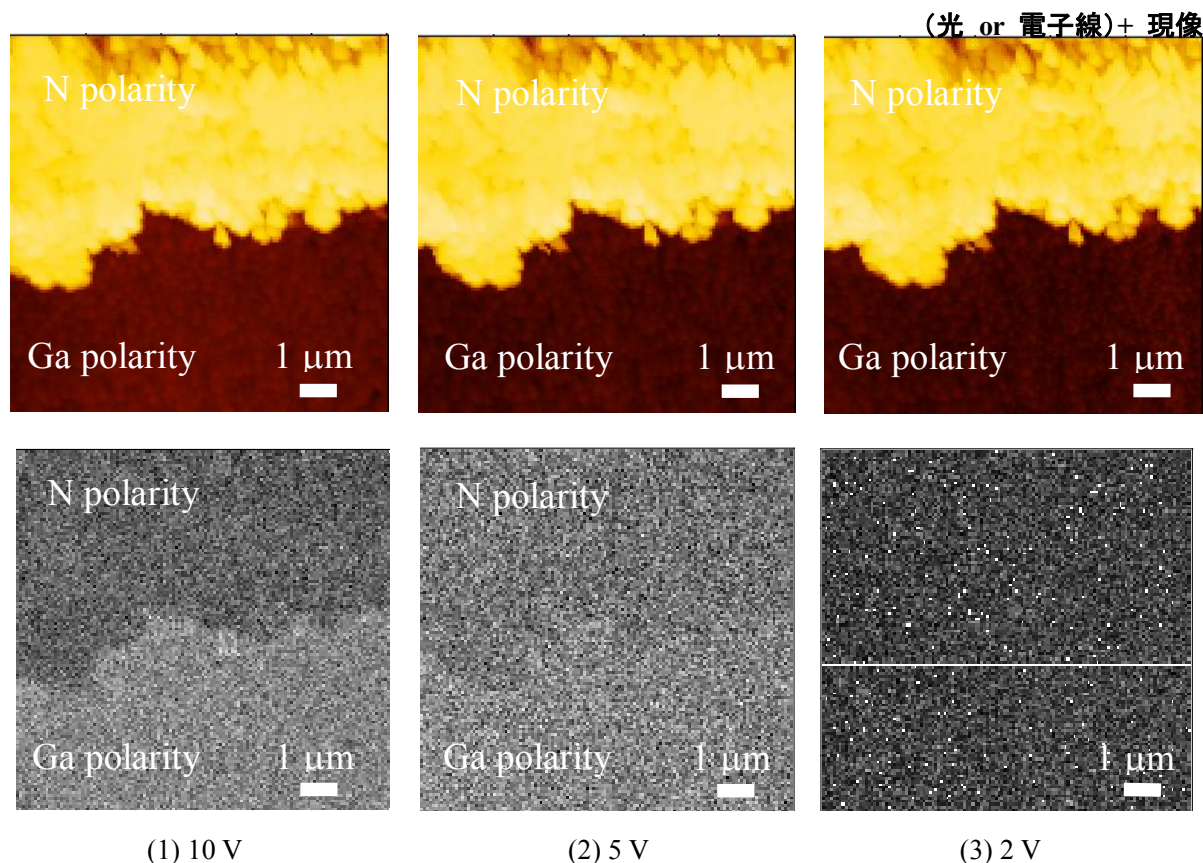


図 4.29 極性反転ドメイン境界における(a) AFM 像、(b) PFM 位相像の印加電圧依存性

4.5 SiO₂ マスクを用いたウェットプロセスによる格子極性反転構造の作製

4.5.1 SiO₂ マスクを用いた作製プロセス

4.1 節、4.2 節で述べたフォトリソグラフィを用いたプロセスは、PMMA フォトマスクを使用したものであったが、KOH エッチングの際マスクが剥がれてしまい、レジストのパターンがそのまま転写できないという問題点があった。そこで、KOH エッチングにより剥がれない別のマスクとして、SiO₂ マスクを用いた。GaN と SiO₂ マスクの密着性の向上を図ったものである。

以下、本プロセスの概略を説明する。図 4.30 に本プロセスの概要を示す。まず、N 極性 GaN 上に SiO₂ 系被膜形成用塗布液をスピコートし、大気または窒素雰囲気下において、アニールを行い、SiO₂ 膜を形成した。その後、PMMA レジストをスピコートし、プリベークを行う。さらに、電子線リソグラフィによりレジストをパターンニングした後、SiO₂ を BHF (Buffered hydrogen fluoride; バッファードフッ化水素酸) でエッチングする。その後、レジストをアセトンでリンスした後、KOH 水溶液によるエッチングにより、GaN をパターンニングする。そして、残った SiO₂ マスクを BHF により取り除く。これにより、パターンニングされた N 極性 GaN テンプレートが完成する。最後に、Ga 極性成長条件により GaN を再成長し、格子極性反転構造が作製される。

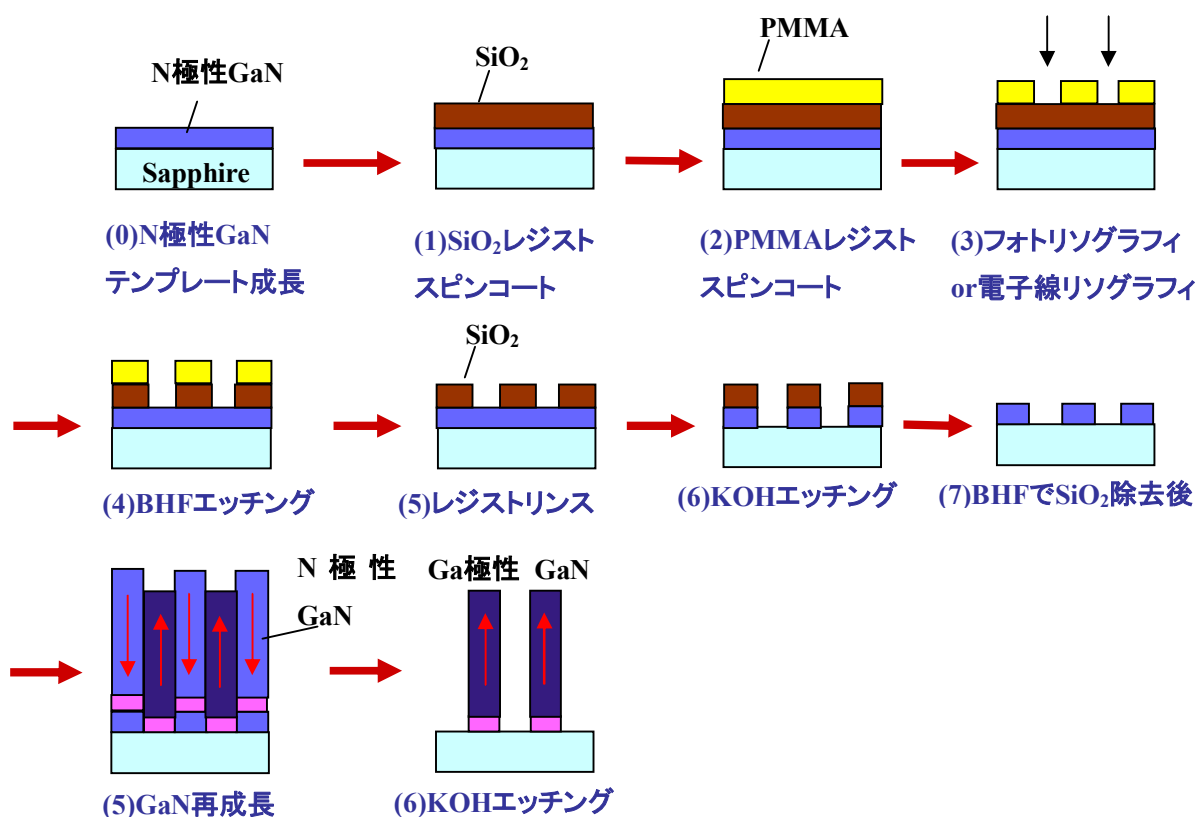


図 4.30 SiO₂ マスクを用いた格子極性反転構造の作製プロセス

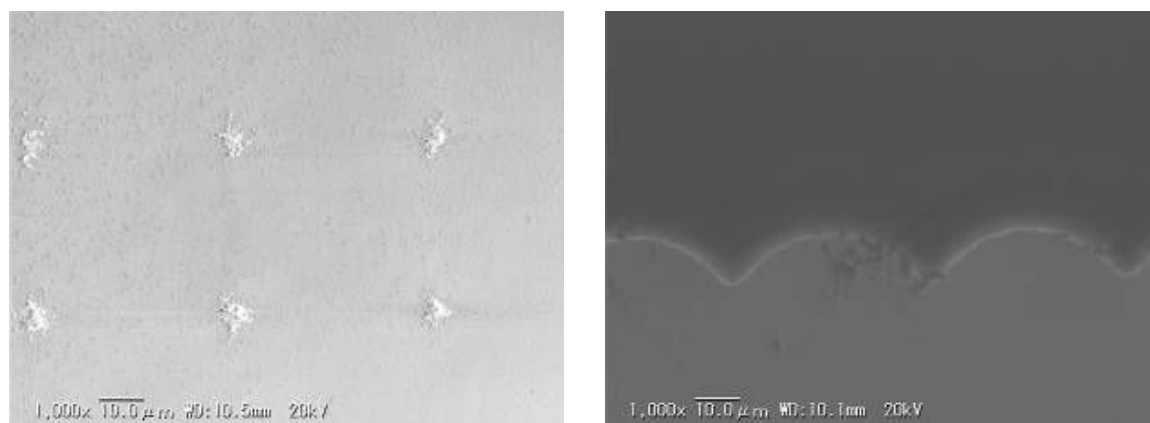
本実験では、SiO₂系被膜形成用塗布液(OCD; 東京応化工業)を 4000 rpm でスピニングコートし、SiO₂のアニールを大気中または窒素雰囲気下において 500°C で 60 分間行った。大気中アニールでは、サファイア基板裏面にコーティングされたモリブデンが酸化してしまい、透明色の酸化モリブデンとなるので注意が必要である。そもそもサファイア基板裏面のモリブデンは MBE 成長時に基板裏のヒーターによる熱輻射を吸収するために用いられる。しかし、モリブデンが酸化モリブデンとなると、GaN 再成長時に熱輻射を吸収できず所望の温度まで到達できないと考えられる。そこで、再成長をすることを考えると、真空中または窒素雰囲気下においてアニールをすべきである。

また、バッファードフッ酸(ステラケミファ)は 10:1 (HF: NH_4F = 4.6 wt %: 36.4 wt %)の濃度のものを使用した。

4.5.2 SiO₂ マスクを用いた N 極性 GaN のパターニング

本実験では、SiO₂系被膜形成用塗布液（OCD-10000）を 4000 rpm でスピコートし、SiO₂ のアニールを窒素雰囲気下において 500℃ で 60 分間行った。その後、4000 rpm で PMMA レジストをスピコートし、30 分間 170℃ でプリバークを行った。さらに、電子線をビーム電流 5.0×10^{-9} A、ビーム時間 80ms/dot、格子間隔 40 μm という条件で照射し、その後現像液 OEPR により 15 秒間で現像を行った。さらに、SiO₂ のエッチングとして、BHF(10:1)を 20 秒間行い、パターニングした後、KOH エッチングを 40℃ で 10 分間行い、GaN をパターニングした。

KOH エッチング後の表面像を SEM により観察した像を図 4.31 に示す。この図から、 SiO_2 にパターニングした部分はエッチングされてしまい、サファイア基板が露出していることがわかる。また、一部エッチングされていない部分があるが、これは N 極性 GaN が残っている部分であると考えられる。図 4.30 にこのエッチングのモデルを示す。図 4.32 からわかるように、N 極性 GaN が残っている部分の中心部分は SiO_2 がパターニングされていた部分であり、そこから、円形に KOH エッチングが進んでいるものと考えられる。図 4.31(b) はパターニングしたフィールドの端の部分であるが、円形にエッチングすることからも上記のことが説明できる。これは、膜厚に対して長時間 KOH エッチングして、GaN のエッチングが横方向に広がったためであると考えられる。以上のような、N 極性 GaN テンプレートにおいても、再成長することによって格子極性反転構造が作製できると考え、このテンプレートについて GaN を表 4.8 の条件で再成長した。



(a) パターニング中心部

(b) パターニング端部

図 4.31 KOH エッチング後の SEM 像

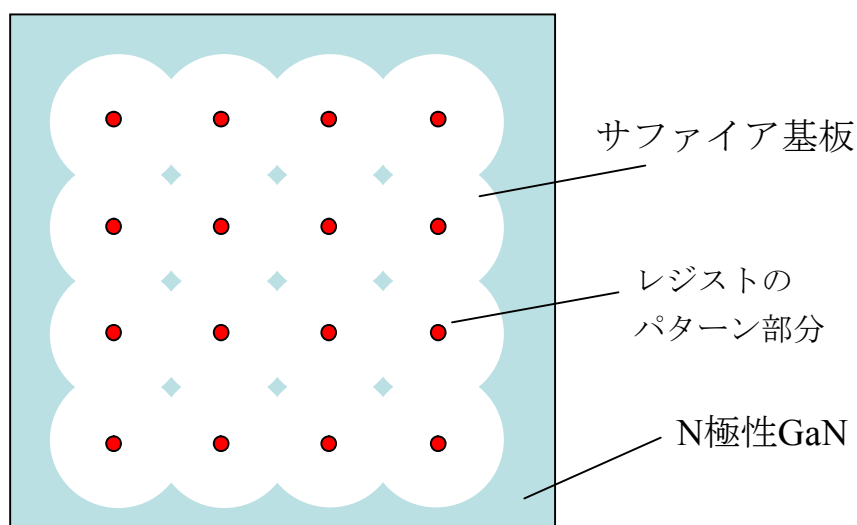


図 4.32 KOH エッチング後のパターニングのモデル図

表 4.8 GaN 再成長条件

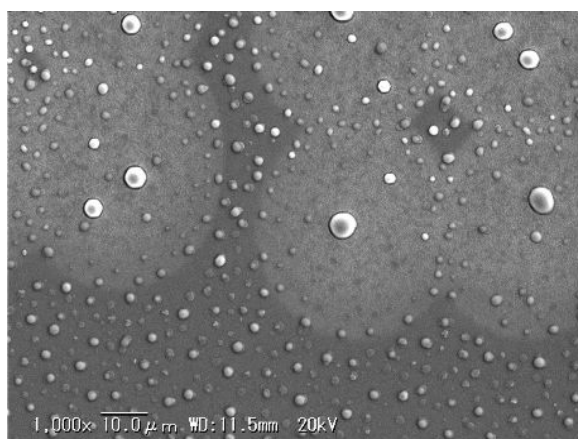
	サーマルクリーニング	高温窒化	AlN	GaN
基板温度(°C)	700	700	700	700
時間(min)	10	45	6	300
窒素流量(sccm)		1.0	1.0	1.0
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400	400
イオン偏向電極(V)			250	250
Alフラックス(Pa)			5.0×10 ⁻⁵	
Gaフラックス(Pa)				1.0×10 ⁻⁴

4.5.3 KOH エッチングによる評価

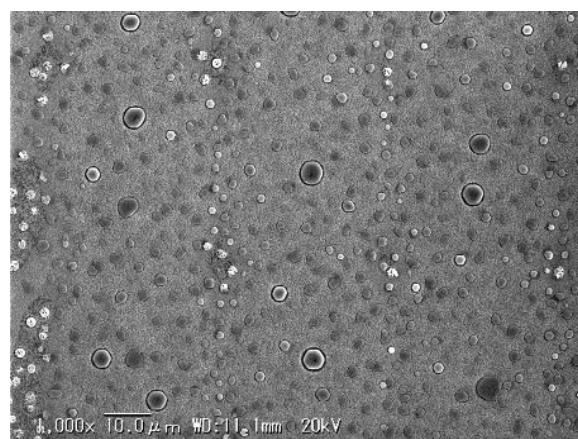
再成長したサンプルについて KOH エッチングによる格子極性の評価を行った。図 4.33(a)再成長後の SEM 像からドロップレットが析出していることがわかる。成長が Ga 過剰条件で行われたためである。そこで、Ga ドロップレットを取り除き、KOH の GaN のみへのエッチングの影響を調べるために、KOH エッチング前に 30 分間塩酸による処理を行った。塩酸処理後の SEM 像である図 4.33(b)からわかるように、ドロップレットの跡が残っていた。これは成長中にドロップレットであったものが GaN に成長したためと考えられる。

次に、格子極性反転構造の格子極性を評価すべく、40°C に一定にした 2 mol/L の KOH 水溶液でエッチングを行った。図 4.34 に SEM 像の KOH エッチング時間の依存性を示す。KOH エッチング時間を長くするにつれ、N 極性 GaN 領域のみがエッチングされていくのがわかる。240 分間 KOH エッチングした時点で完全にエッチングされていることがわかる。これにより、エッチングされている部分は N 極性 GaN が成長し、その他のエッチングされていない部分は Ga 極性 GaN が成長していることがわかる。したがって、図 4.31(a)でわずかに残っている N 極性 GaN の部分上に N 極性 GaN が下地の極性を引き継いで成長し、格子極性反転構造が作製できたことがわかる。

この結果からわかるように、本実験ではフォトリソで作製したものよりもパターンの広がりを抑えることができ、数十ミクロン程度のホールパターンの周期が作製できることを示唆するものである。

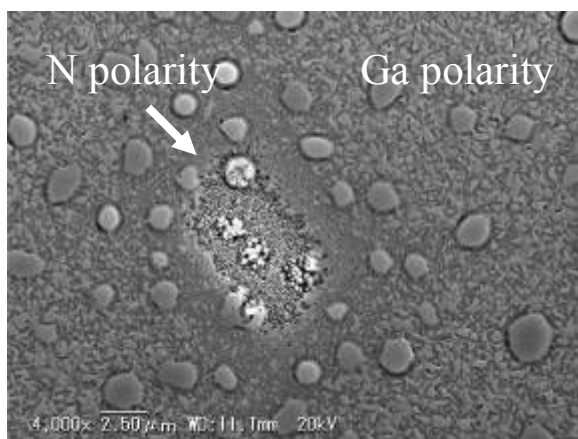


(a) 塩酸処理前

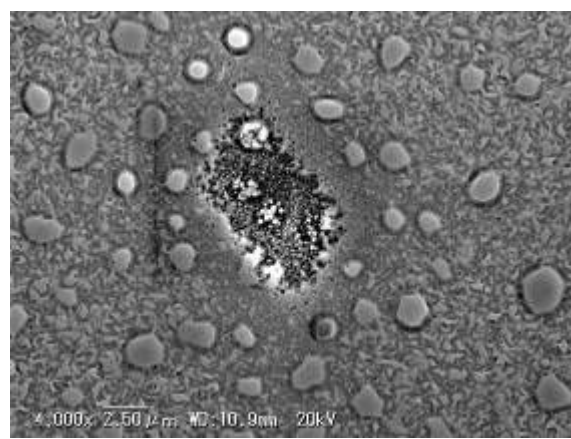


(b) 塩酸処理(30 分間)後

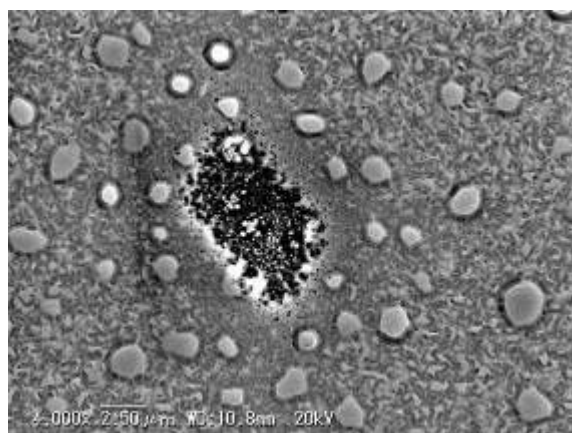
図 4.33 GaN 再成長後の SEM 像



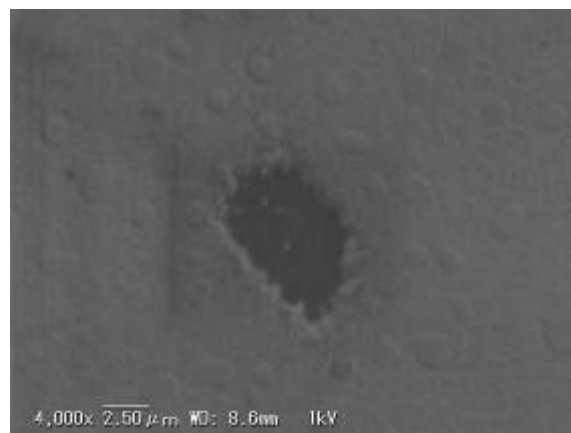
(a) KOH エッチング 15 分



(b) KOH エッチング 45 分



(c) KOH エッチング 90 分



(d) KOH エッチング 240 分

図 4.34 KOH エッチング時間依存性

第5章ドライエッチングを用いた周期極性反転構造の作製

5.1 ドライエッチングを用いた周期極性反転構造の作製プロセス

本章では、N 極性 GaN をドライエッチングプロセスにより加工したテンプレート上への格子極性反転構造の作製について説明する。ドライエッチングプロセスは、サブミクロンパターン加工をする際に比較的精度が良く加工ができることから、格子極性反転構造を作製する際に有利である。まず、本実験で行ったドライエッチングを用いたプロセスについて説明する。

図 5.1 に GaN 周期極性反転構造作製プロセスを示す。初めにサファイア(0001)基板上に N 極性 GaN を成長する。次に、その上に電子線リソグラフィ法によりレジストをパターンニングする。そして、N 極性 GaN を反応性イオンエッチングすることで、GaN にパターンニングを施しサファイア基板を露出させる。その後、レジストをリンスした後、Ga 極性 GaN 成長条件の下で GaN を再成長させる。以上によりウェットプロセスにより格子極性反転構造が作製される。

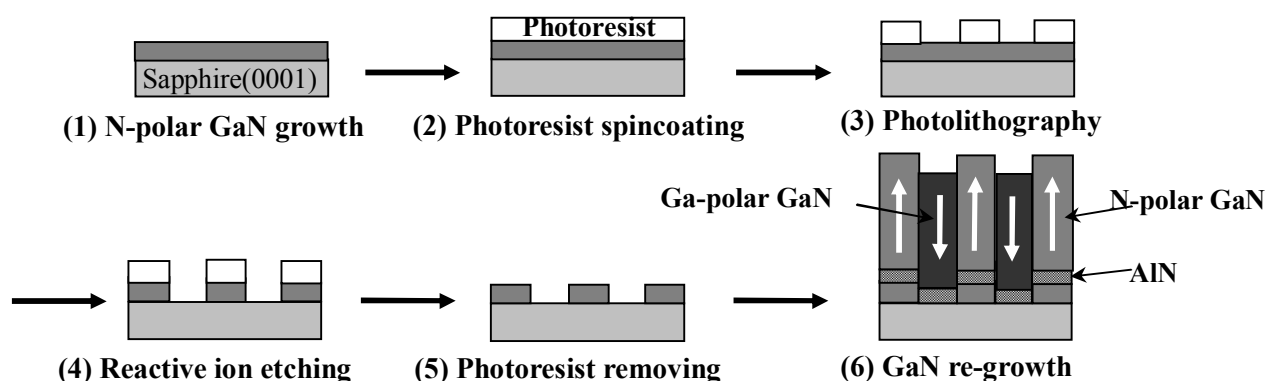


図 5.1 ドライエッチングを用いた周期極性反転構造の作製プロセス

5.2 ドライエッチングを用いた N 極性 GaN の加工

5.2.1 ドライエッチングを用いた加工方法

まず、フォトレジストの電子線リソグラフィによる加工を行った。電子線リソグラフィ加工は図 5.2 のような設計に基づいて行われた。ラインアンドスペースは 1:1 とし、設計周期は 2 μm 、4 μm 、6 μm 、8 μm 、10 μm 、20 μm 、50 μm とした。N 極性 GaN の反応性イオンエッチングを行った。Cl₂ ガスによるエッチングを行った。また、ライン方向は GaN における[11-20]方向とした。ドライエッチングプロセスとは別に KOH エッチング等のウェットエッチングを組み合わせる際に、ライン方向が[11-20]方向の方が平坦な側壁が得られると考えられるからである[47]。その後、反応性イオンエッチングにより、N 極性 GaN の加工を行った。エッチング条件として、エッチングガスは Cl₂ を使い、30 秒間エッチングを行った。エッチング時間は、エッチング後にサファイア

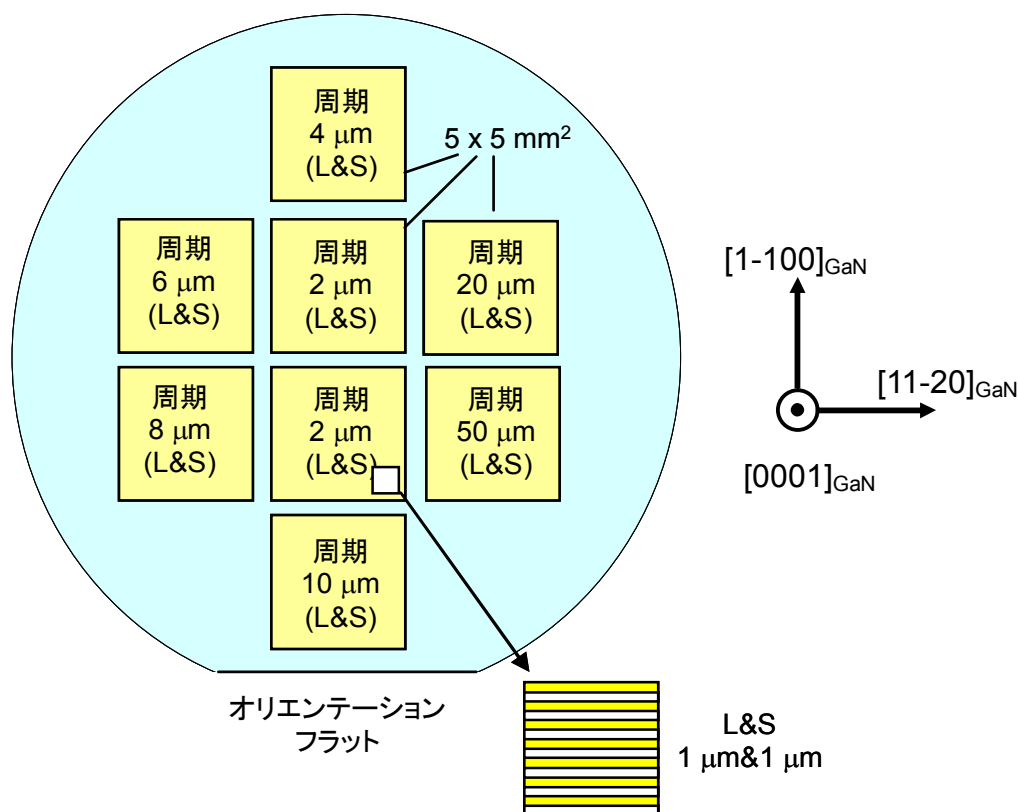


図 5.2 電子線リソグラフィの加工パターン

基板上に GaN が残らないよう、N 極性 GaN の膜厚に対して長めにエッチングを行った。その後、フォトリソグラフィを除去した。

5.2.2 加工パターンの AFM 測定

上記 N 極性 GaN の加工後、加工の評価として AFM 測定を行った。図 5.3 に各周期ごとの AFM 像を示す。AFM 像から実際の周期を測定したところ、表 5.1 のようになっている。これは、電子線リソグラフィにおけるパターンを反映したものと考えられる。また、図 5.4 からわかるように AFM 像の断面解析から、サファイア基板が完全に露出している部分と露出していない部分の長さを比較すると、サファイア基板が完全に露出している部分の割合が小さいことがわかった。2 μm 周期のパターンでは、ラインアンドスペースの比が 2:1 であり、最もサファイア基板が露出している部分の割合が小さかった。これは、RIE において垂直にエッチングが行われなかったためである。ラインアンドスペースの比が 1:1 のとき最も第二高調波への変換効率が大きいため、本プロセスにより作製する場合は電子線リソグラフィ時にスペースの部分の割合を大きくする必要があると考えられる。

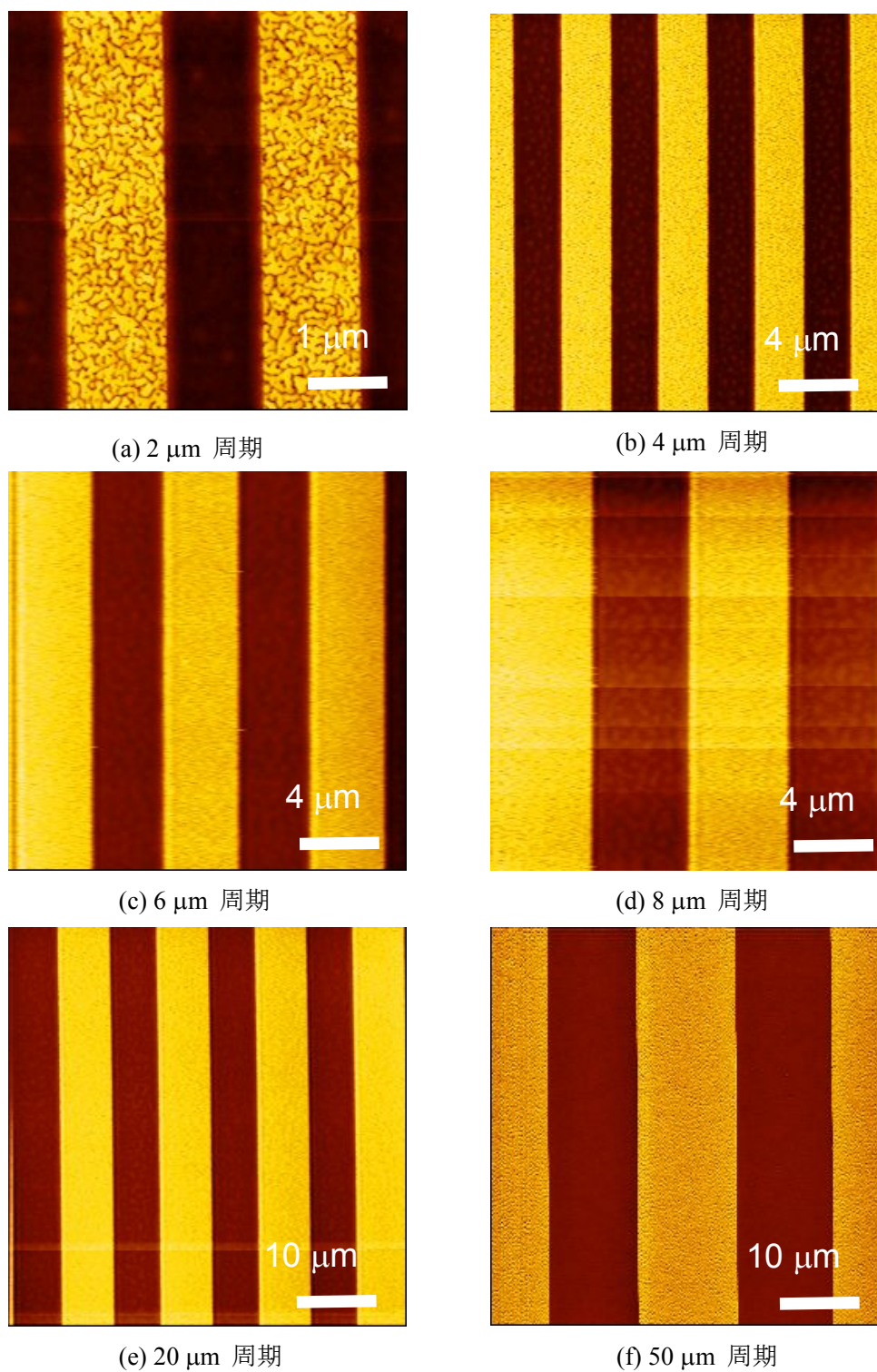


図 5.3 反応性イオンエッチング後の AFM 像

表 5.1 パターンの設計周期と測定周期

設計周期	2 μm	4 μm	6 μm	8 μm	10 μm
測定周期	2.4 μm	4.8 μm	7.4 μm	9.8 μm	12.4 μm

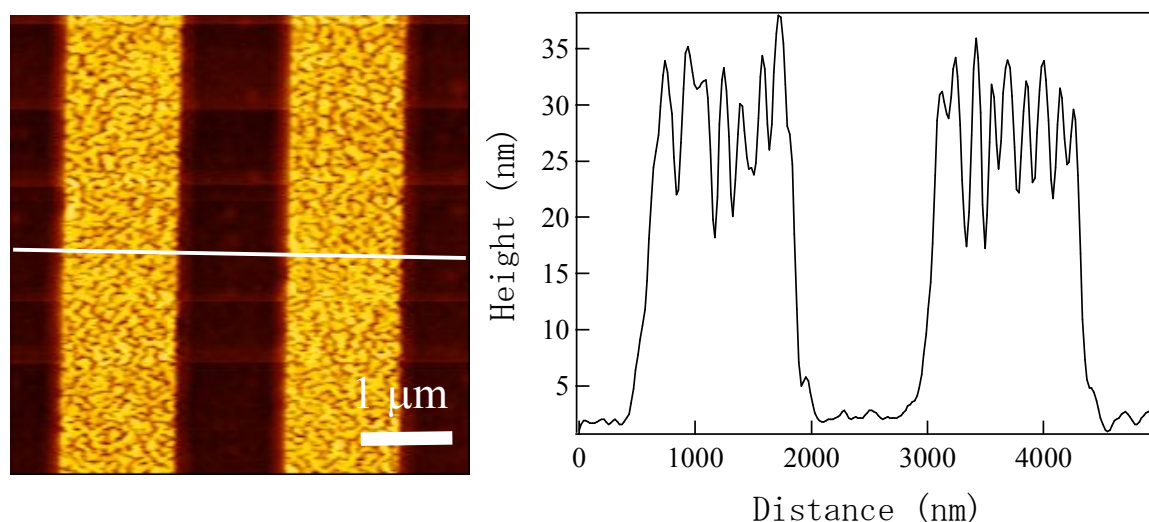


図 5.4 AFM 像の断面プロファイル (周期 2 μm)

5.3 再成長時の Ga 極性 GaN 成長条件

再成長時の GaN の表面平坦性を確認するため、成長条件を変化させ Ga 極性 GaN の成長を行った。成長温度は 700℃および 730℃、GaN 成長中の窒素流量は 1.00 sccm、1.25 sccm で成長を行った。

730℃においては、目視の観察により 1 インチφ 基板内に膜厚むらが生じていることがわかった。また、700℃においては、窒素流量 1.00 sccm のとき、基板端において金属ドロップが析出しているのが確認できた。基板中央端は中央に比べて温度が低いという温度むらにより、基板端においては低温のためマイグレーションが促進されないことにより、金属ドロップが析出したものと考えられる。

また、図 5.5 に基板中心および基板端における AFM 像を示す。RMS は 6~7 nm 程度と比較的大きい値であることがわかった。これは Ga 過剰の成長条件で成長したことにより Ga 原子同士の結合により表面が平坦でなくなったことによるものと考えられる。

さらに、700℃において窒素流量を増加し 1.25 sccm において成長を行ったところ、基板端においても金属ドロップは析出されず、AFM 測定により見積もった RMS 値も 4 nm 程度と小さいものとなっていた。これは窒素流量を増やしたことにより、窒素過剰条件において成長したこと、および表面ストイキオメトリーに近づいたことを示している。

以上より、成長温度 700℃において、窒素流量 1.25 sccm で成長したところ、表面ストイキオメトリーに近い条件において平坦な表面で成長できることがわかった。

表 5.2 Ga 極性 GaN 成長条件

	サーマルクリーニング	高温窒化	AlN	GaN
基板温度(℃)	700, 730	700, 730	700, 730	700, 730
時間(min)	10	45	6	45
窒素流量(sccm)		1.00	1.00, 1.25	1.00, 1.25
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400	400
イオン偏向電極(V)			250	250
Alフラックス(Pa)			5.0×10 ⁻⁵	
Gaフラックス(Pa)				1.0×10 ⁻⁴

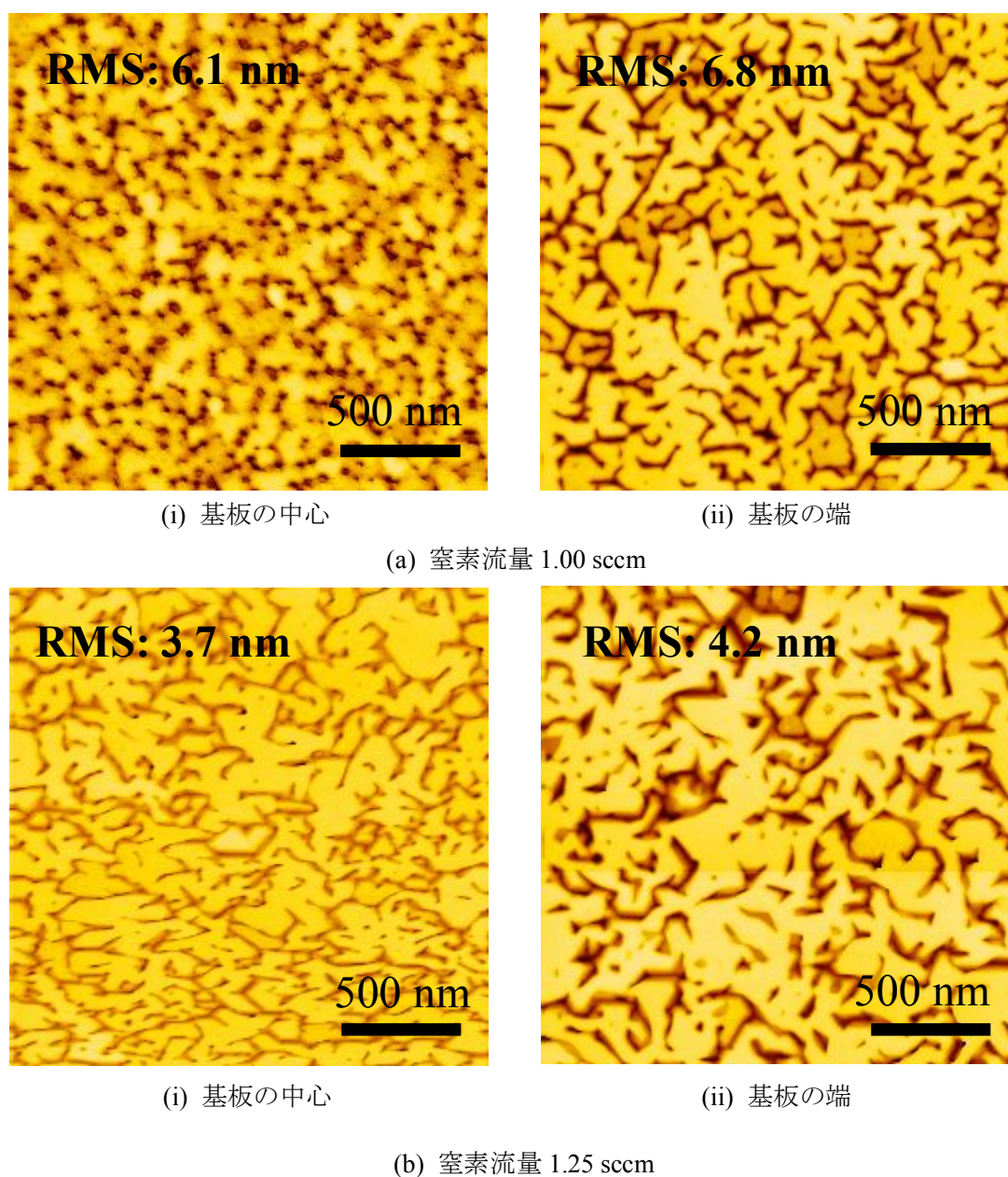


図 5.5 Ga 極性 GaN の AFM 像

5.4 GaN 再成長と評価

5.4.1 GaN 再成長時の成長条件

上記の Ga 極性 GaN の成長結果から、表面平坦性が最も高かった表 5.3 の条件において、ドライエッチングにより加工した N 極性 GaN テンプレート上に再成長を行った。GaN の成長時間のみ 300 分間とした。

表 5.3 GaN 再成長条件

	サーマルクリーニング	高温窒化	AlN	GaN
基板温度(°C)	700,	700	700	700
時間(min)	10	45	6	300
窒素流量(sccm)		1.00	1.25	1.25
N ₂ プラズマ出力(W)		500	400	400
イオン偏向電極(V)			250	250
Alフラックス(Pa)			5.0×10 ⁻⁶	
Gaフラックス(Pa)				1.0×10 ⁻⁴

5.4.2 再成長後の SEM 像による評価

図 5.6 に GaN を再成長した後、SEM により観察した像を示す。全ての周期において N 極性 GaN のライン幅の方が、Ga 極性 GaN のライン幅より大きいことがわかり、特に(a)周期 2 μm のライン幅について顕著であることがわかる。これは、RIE を行った際サファイア基板が完全に露出している部分が 1:1 より小さいことに起因するものと考えられる。また、垂直にエッチングされない部分の大きさは周期に依らず一定であるため、周期が小さくなるにつれて上記傾向は顕著になり、ラインアンドスペースは 1:1 から遠ざかる傾向にある。したがって、反応性イオンエッチングによるプロセスでは、作製するパターンの周期によって電子線リソグラフィ等による加工のラインアンドスペースの比を変える必要があると考えられる。具体的には、周期が比較的短いとき電子線リソグラフィ等の加工においてスペースの割合を大きくし、周期が比較的長いときはラインアンドスペースの比をより 1:1 に戻していく必要があると考えられる。

また、N 極性 GaN の表面が平坦でないことがわかる。本実験で行った反応性イオンエッチングの際、N 極性 GaN の膜厚に相当するエッチング時間より長くエッチングを行っている。したがって、サファイア基板表面が平坦でなくなり、N 極性 GaN の表面も平坦に成長しないものと考えられる。また、成長温度が 700°C と比較的低いことから、Ga 原子のマイグレーションが起こりにくいことも起因していると考えられる。

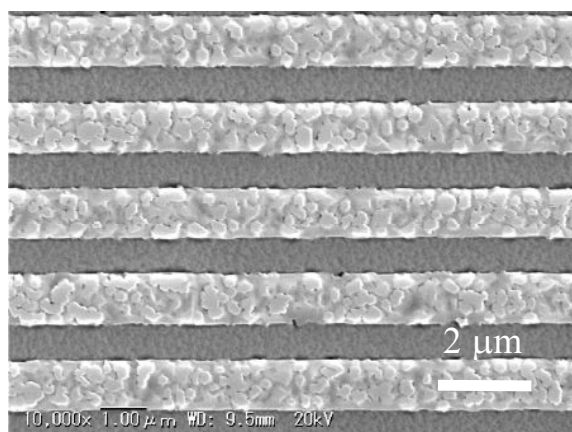
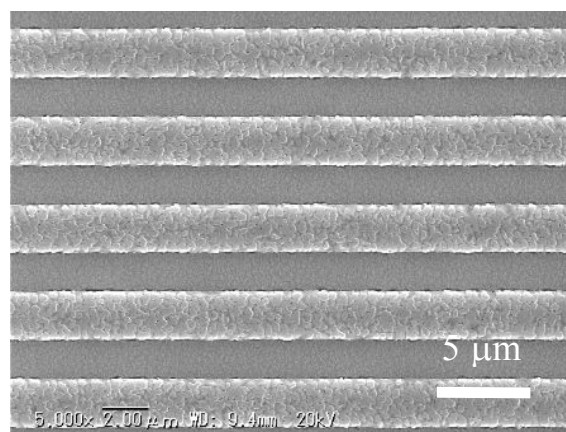
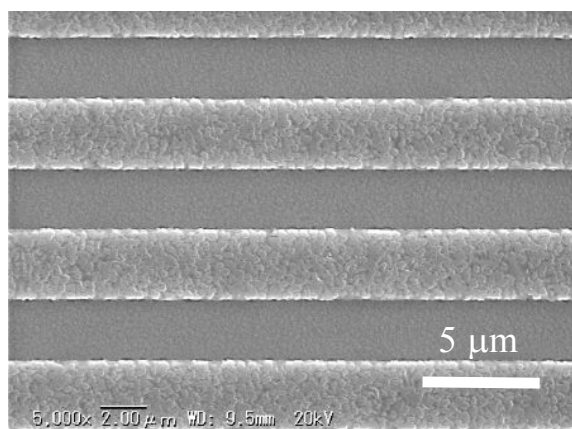
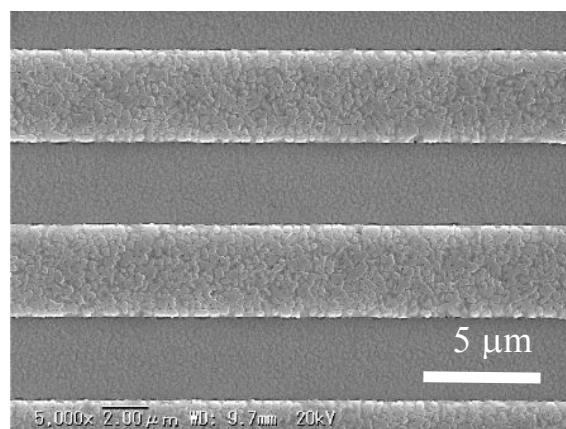
(a) 設計周期: 2 μm (b) 設計周期: 4 μm (c) 設計周期: 6 μm (d) 設計周期: 8 μm

図 5.6 再成長後の SEM 像

5.4.3 ラマン分光法による評価

Ga 極性領域および N 極性領域において、ラマン分光法による測定を行った。図 5.7 に(a)Ga 極性領域および(b)N 極性領域におけるラマンスペクトルを示す。 E_2 モードの周波数は、Ga 極性において 569.8 cm^{-1} 、N 極性において 569.4 cm^{-1} であり、面内方向の歪は Ga 極性において -1.6×10^{-3} 、N 極性において -1.4×10^{-3} 二軸性圧縮歪である。また $A_1(\text{LO})$ モードの周波数は Ga 極性において 738.8 cm^{-1} 、N 極性において 737.9 cm^{-1} であり、キャリア密度は Ga 極性において $1.8 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、N 極性において $1.4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ である。Ga 極性の方がキャリア密度は大きく、この傾向はウェットプロセスを用いて作製した格子極性反転構造とは逆の傾向を示している。また、このキャリア密度の値は、ウェットプロセスの値より大きい。これは、ドライエッチング時に使用した Cl_2 ガスが GaN 中に不純物として存在したためだと考えられる。

歪の値から、ピエゾ分極の値は Ga 極性において $-1.7 \times 10^{-3}\text{ C/m}^2$ 、N 極性において $1.5 \times 10^{-3}\text{ C/m}^2$ 、であり、全分極の値は Ga 極性において $-3.2 \times 10^{-2}\text{ C/m}^2$ 、N 極性において $3.2 \times 10^{-2}\text{ C/m}^2$ 、であり、

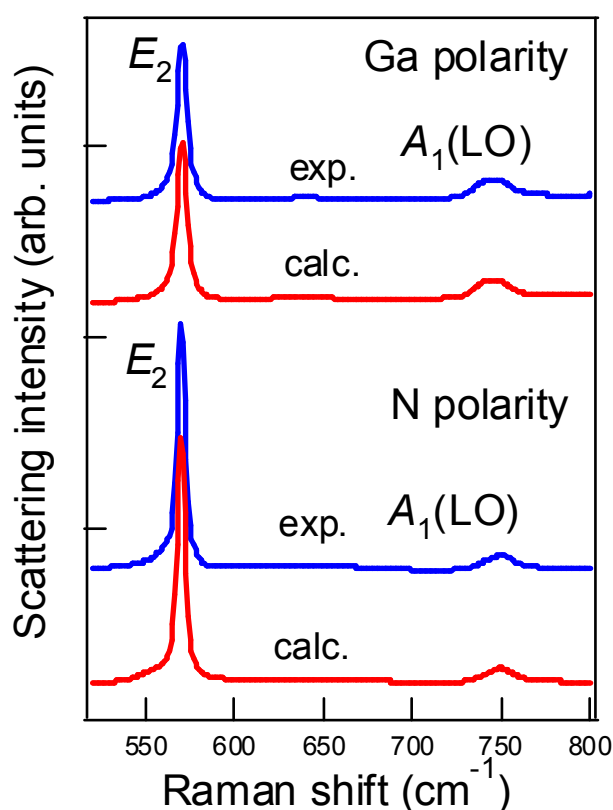


図 5.7 (a)Ga 極性領域、(b)N 極性領域におけるラマンスペクトル

表 5.4 ラマン解析から求めた物性値

	ピエゾ分極 (C/m ²)	トータル分極 (C/m ²)	分極誘起電荷 (cm ⁻²)
Ga極性	1.7×10^{-3}	-3.2×10^{-2}	-2.0×10^{13}
N極性	-1.5×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.0×10^{13}

分極により表面に誘起された電荷面密度は Ga/N 極性において $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられた。さらに、N 極性 GaN の膜厚を $1.2 \mu\text{m}$ 、Ga 極性 GaN の膜厚を $1.0 \mu\text{m}$ と仮定すると、見積もられたキャリア密度の値から、自由電子の面密度は Ga 極性において $1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、N 極性において $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。この試料は、成長速度から膜厚は 1000 nm 程度と考えると、キャリア密度の値を用いると、試料中の自由電子の面密度は $1.7 \sim 1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。これにより、分極誘起電荷は自由電子によりほぼ遮蔽されていることがわかる。

以上得られた値を表 5.4 にまとめる。

5.4.4 KFM による表面電位測定

再成長後の GaN 格子極性を確認するため、周期 $50 \mu\text{m}$ の部分において、KFM により表面電位を測定した。測定条件は、カンチレバー共振周波数 27 kHz 、電圧変調周波数 26 kHz 、交流電圧

10 V、走査周波数 0.50 Hz のもと、ロジウムをコーティングした Si カンチレバーで大気中において測定した。

図 5.7 に同時に測定した AFM 像と表面電位像を示す。AFM 像から N 極性 GaN の膜厚は Ga 極性 GaN の膜厚より 200 nm 大きい。初めに N 極性 GaN の膜厚は 30 nm 程度であったことから、N 極性 GaN の方が成長速度は速い。

また、表面電位像から形状像と同じパターンで表面電位が変化しているのがわかる。Ga 極性 GaN と N 極性 GaN の表面電位差は 0.13 eV であり、Ga 極性 GaN の方が、表面電位が高い。これは、4 章で評価した表面電位測定の傾向と逆の傾向を示している。以下、この理由について考察する。

まず、ラマン分光測定により分極誘起電荷が試料の自由電子に遮蔽されていることから、これに起因する表面におけるバンドベンディングはほとんど生じていなく、Ga 極性 GaN と N 極性 GaN の表面準位はほぼ同じであると考えられる。これは、自由電子によって遮蔽されていないと考えられる 4.4.5 における試料では表面準位の差が 1.4 eV あったのに対し、本試料においては 0.13 eV しか差がないことから明らかである。

さらに、本試料では、従来の傾向と異なり、Ga 極性領域の方が、N 極性領域に比べてキャリア密度が大きい。このことから、図 4.26 における Ga 極性表面のバンドベンディングが下向きに曲がり、Ga 極性 GaN と N 極性 GaN の表面準位の関係が入れ代わったのではないかと考えられる。

したがって、本試料のようなキャリア密度が大きい試料においては、より直接的に格子極性を判定するために、後述するように表面電荷や自由電子に左右されないピエゾ力顕微鏡により測定することが望ましいと考えられる。

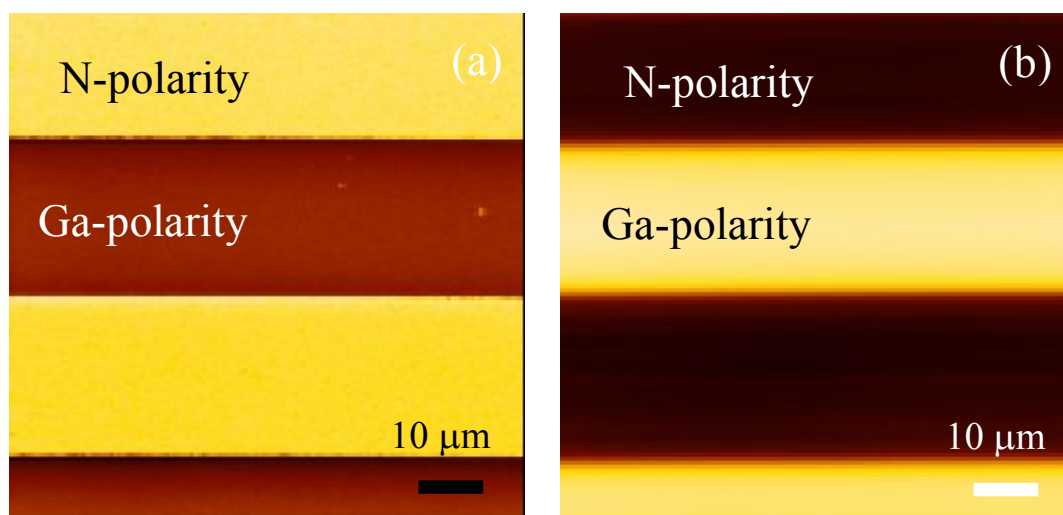


図 5.8 周期極性反

5.4.5 ピエゾ力顕微鏡による格子極性の評価

ドライエッチングプロセスを用いて作製した周期極性反転構造についてもピエゾ力顕微鏡を用いて格子極性を評価した。本実験では、印加交流電圧を 10 V、交流周波数を 5.0 kHz、スキャンスピードを 0.05 Hz として測定を行った。

図 5.9 に同時に測定した AFM 像と PFM(位相)像を示す。AFM 像で確認できる極性反転ドメイン境界の形状が PFM(位相)像においても確認できることがわかる。ただし、PFM 像においては、4.4.6 で述べた PFM 像と同様、ノイズが多く含まれていることがわかった。

以上の結果から、ピエゾ力顕微鏡によって非破壊的に格子極性が判定できた。したがって、ドライエッチングを用いたプロセスにより、周期極性反転構造が作製できたといえる。

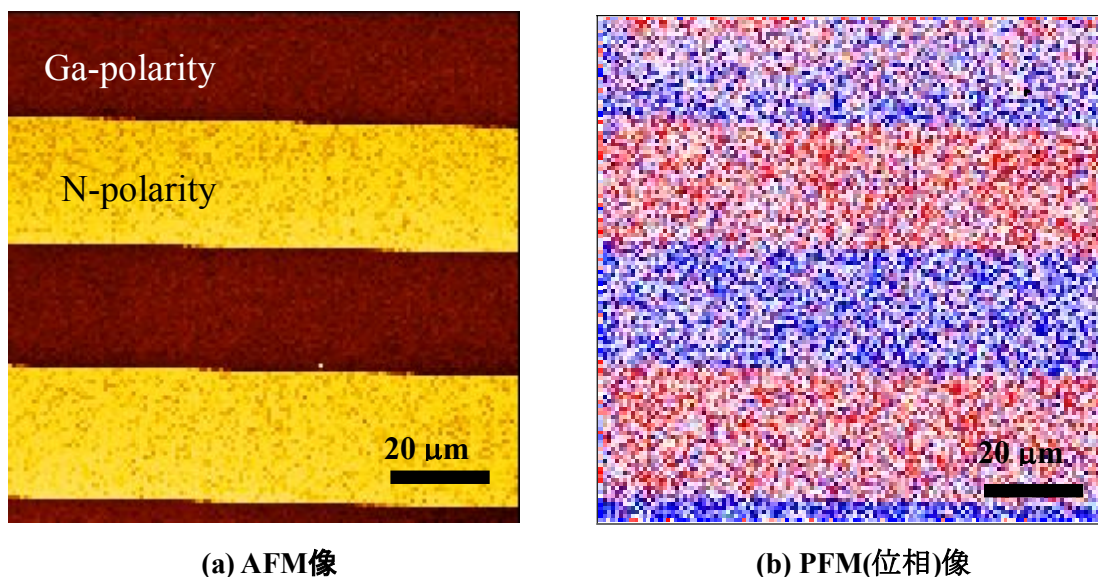


図 5.9 周期極性反転構造における(a) AFM 像、(b) PFM 位相像

第 6 章 総括

本研究のまとめを以下に述べる。

ウェットプロセスを用いて格子極性反転構造を作製することに成功した。GaN の格子極性の違いは KOH エッチングによる反応性の違い、ケルビン力顕微鏡による表面電位の差、ピエゾ力顕微鏡の位相差、RHEED の表面再構成パターンから確認した。

ラマン分光測定および X 線回折測定により、格子極性反転構造における Ga 極性および N 極性 GaN の歪の値は 1.6×10^{-3} 程度であった。これにより、ウェットプロセスで作製したピエゾ分極の大きさが大きくて $1.8 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ 程度であり、自発分極に比べ無視できる値であることがわかった。したがって、GaN における圧縮性歪は非線形光学効果に影響がないといえる。また、このピエゾ分極の値および自発分極の値から、GaN の分極により誘起された電荷の数は $2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。

さらに、ラマン分光測定から格子極性反転構造における Ga 極性および N 極性のキャリア密度を測定した。高々 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の値であったことから、従来作製されてきた格子極性反転構造より不純物が少なく品質が良いものが作製できていることがわかった。また、この値と膜厚から見積もられる格子極性反転構造の自由電子の面密度は多く見積もって $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ であったことから、上記の分極により誘起された表面電荷の数値より小さく、表面電荷は試料中の背景電荷により遮蔽されないことが確認できた。これにより、分極電荷により生じる GaN のバンドベンディングをケルビン力顕微鏡で確認できることがわかった。従来の作製されていた格子極性反転構造では、分極電荷が背景電荷に遮蔽されるほどキャリア密度が大きかったことを考慮すると、この点は本研究における特徴の 1 つであるともいえる。

ケルビン力顕微鏡による表面電位測定により、GaN の格子極性を非破壊的に測定した。また、本測定から Ga 極性 GaN の表面における仕事関数を 5.5 eV、N 極性 GaN の表面における仕事関数を 4.1 eV と見積もることができた。

さらに、ピエゾ力顕微鏡により GaN の格子極性を非破壊的に測定した。本測定による分解能は数十 nm 程度と高い分解能をもって格子極性が判定できることがわかった。これに加えてこの方法は非破壊的測定であることから、第二高調波発生に必要な周期であるサブミクロンオーダーのパターンにおいて、格子極性反転構造を作製した際、最も有力な格子極性判定法であるといえることができる。

以上により、簡便なプロセスであるウェットプロセスにおいても品質の良い格子極性反転構造が作製できることを示した。また、格子極性反転構造の格子極性を判定するための手法、すなわち直接的なエッチングによる手法および非破壊的手法を確立した。

SiO₂ マスクを用いたウェットプロセスにより格子極性反転構造を作製した。KOH ラマンエッチングにより反転構造が作製できたことを確認した。フォトレジストで作製したものよりもパターンの広がりを抑えることができ、数十ミクロン程度のホールパターンの周期が作製できることを示唆するものである。

さらに、ドライエッチングプロセスにより 2 μm から 50 μm を周期とした周期極性反転構造を作

製した。ラマン分光測定の結果から、ウェットプロセスで作製した構造に比べて、歪の値はほぼ同じで、キャリア密度の値が大きいことがわかった。また、キャリアの遮蔽から上記ケルビン力顕微鏡により、極性判定ができなかったため、ピエゾ力顕微鏡により極性判定を行った。

今後は、ナノインプリント等を用いて、サブミクロンパターンの格子極性反転構造またはフォトリソグラフィ法で作製することで GaN の第二高調波発生デバイスが作製できるものと考えられる。

その際、本研究で示したウェットプロセスの開発および格子極性判定手法が役に立つと考えられる。

参考文献

- [1] ヤリーヴ 光エレクトロニクス (丸善, 2000)
- [2] N. A. Sanford, L. H. Robins, A. V. Davydov, A. Shapiro, D. V. Tsvetkov, A. V. Dmitriev, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, J. APPL. PHYS. **94**, 2980(2003).
- [3] 宮澤信太郎監修 分極反転デバイスの基礎と応用 (オプトロニクス社, 2005)
- [4] J. Seres, Appl. Phys. B **73**, 705(2001).
- [5] T. Kondo and I. Shoji, “Photonics based on wavelength integration and manipulation” IPAP p.151-155 (2005).
- [6] S. Koh, T.Kondo, T.Ishiwada, C.Iwamoto, H.Ichinose, H.Yaguchi, T.Usami, Y.Shiraki and R.Ito Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1493-L1496 (1998).
- [7] S. Koh, T. Kondo, Y. Shiraki, R. Ito, J. of Cryst. Growth, **227**, 183–192 (2001).
- [8] S. Koh, Y. Shiraki, T. Kondo, R. Ito, IEEE Nonlinear Optics, Materials, Fundamentals, and Applications Conference Proceeding, Kaua'i-Lihue, HI, P.383-384 (2000).
- [9] A. Zoroddu, F. Bernardini, and P. Ruggerone, Phys. Rev. B **64**, 045208 (2001).
- [10] X. Q. Shen, T. Ide, S. H. Cho, M. Shimizu, S. Hara, H. Okumura, S. Sonoda and S. Shimizu, J. Cryst. Growth **218**, 155 (2000).
- [11] 高橋清監修 ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス (森北出版株式会社, 2006)
- [12] A. Chowdhury, H.M. Ng, M. Bhardwaj, N.G. Weimann, Appl. Phys.Lett. **83** (6) 10-77 (2003).
- [13] H. M. Ng, N. G.Weimann and A. Chowdhury, J. Appl. Phys. **94**, 650 (2003).
- [14] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, Deren Yang, Duanlin Que, Y. Suzuki and Y. Fukuda, J. APPL. PHYS., **90** 4219(2001).
- [15] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L829 (1981).
- [16] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders and J. W. Steeds, Appl. Phys. Lett., **69**, 2394 (1996).
- [17] M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. J. Schuck, and R. D. Grober, Phys.Status Solidi B **228**, 505 (2001).
- [18] R. Katayama, Y. Kuge, T. Kondo, and K. Onabe, J. of Cryst. Growth **301**, 447 (2007).
- [19] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962).
- [20] 迫田和彰 フォトニック結晶入門 (森北出版, 2004)
- [21] K.Sakoda: Optical Properties of Photonic Crystals (Springer Verlag, Berlin 2001)
- [22] J. Torres, D. Coquillat, R. Legros, J. P. Lascaray, S. Ruffenach, O. Briot, R. L. Aulombard, D. Peyrade, Y. Chen, M. Le Vassor d'Yerville, E. Centeno, D. Cassagne, J. P. Albert, phys. stat. sol. (b), **240**, 455 (2003).
- [23] 高橋清 分子線エピタキシー技術 (工業調査会, 1984)
- [24] 堀越源一 真空技術 (東京大学出版会, 1994)
- [25] R. Katayama, K. Onabe, Physica E **32**, 245 (2006).
- [26] G. Namkoong, W. A. Doolittle, A. S. Brown, M. Losurdo, P. Capezzuto, and G. Bruno, J. Appl. Phys. **91** (4) 2499 (2002).
- [27] 横山浩監修 電子線リソグラフィ教本 (オーム社, 2007)
- [28] 日本表面科学会編 ナノテクノロジーのための表面電子回折法 (丸善, 2003)
- [29] 日本表面科学会編 表面科学の基礎と応用 (フジテクノシステム, 1991)
- [30] W.Braun, “Applied RHEED”, Springer (1999).
- [31] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J. E. Northrup, Appl. Phys. Lett. **72**(17), 2114 (1998).
- [32] A. R. Smith, V. Ramachandran, R. M. Feenstra, D. W. Greve, M. -S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J. E. Northrup, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (3) 1641 (1998).

- [33] アトキンス 物理化学（下）（東京化学同人，2001）
- [34] W.H.Weber, R.Merlin, “Raman Scattering in Materials Science“, Springer (2000).
- [35] 日本表面科学会 ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡（丸善，2002）
- [36] Y. Ikuno and K. Kusakabe, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **6**, 103 (2008).
- [37] 日本表面科学会 ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡（丸善，2004）
- [38] J. R. Mileham, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, and J. D. MacKenzie, R. J. Shul and S. P. Kilcoyne, J. Vac. Sci. Technol. A, **14**(3), 836 (1996).
- [39] T. Inoue, Y. Toda, K. Hoshino, T. Someya, and Y. Arakawa, phys. stat. sol. (c) **0**(7), 2428 (2003).
- [40] Z. C. Feng, M. Shurman, and R. A. Stall, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(4), 2428(1997).
- [41] G. H. Watson, Jr, W. B. Daniels and C. S. Wang, J. Appl. Phys. **52**, 956 (1981).
- [42] M. Park, J. Cuomo, J. Rodriguez, W.-C. Yang, R. J. Nemanich, and Ambacher, J. APPL. PHYS., **93** 9542 (2003).
- [43] B. GIL, “Group III Nitride Semiconductor Compounds”, Oxford Univ Pr (1998).
- [44] 赤崎勇 III 族窒化物半導体（培風館，1999）
- [45] M. Leszczynskit, T. Suskit, P. Perlint, H. Teisseiret, I. Grzegoryt, M. Bockowskit, J. Junt, S. Porowskit and J. Major, J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, 149 (1995).
- [46] P. J. Schuck, M. D. Mason, R. D. Grober, O. Ambacher, A. P. Lima, C. Miskys, R. Dimitrov, and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., **79**, 952 (2001).
- [47] M. Itoh, T. Kinoshita, C. Koike, M. Takeuchi, K. Kawasaki and Y. Aoyagi, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 3988 (2006).

謝辞

本研究において、御指導、御協力をいただいた方々にこの場を借りてお礼を申し上げたいと思います。

尾鍋研太郎教授には、大変興味深い研究テーマを与えていただきました。また、研究室内の輪講、セミナー等において、研究者・技術者としての考え方、厳密な論理の重要性を教えていただきました。学んだ論理的洞察力・考察力や科学的見地はこれからの生活においても役に立つものだと思っています。本当にありがとうございました。

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻岡本博教授には、ラマン分光測定の便宜を図っていただきました。ありがとうございました。

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻高木英典教授には、AFM や SEM の便宜を図っていただきました。ありがとうございました。

東京大学物性研究所先端分光研究部門の高橋敏男教授には、GIXR 測定等のための X 線装置使用の便宜を図っていただきました。ありがとうございました。

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻近藤高志准教授には、本研究におけるリソグラフィ研究に関して御協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

独立行政法人情報通信研究機構中尾正史さんには、本研究におけるドライエッチングプロセスに関して御協力いただきました。深く感謝申し上げます。

東北大学金属研究所片山竜二准教授（尾鍋研前助教）には、本研究全般において御指導をいただきました。特に、実験設備のセッティング、研究の方向性、学会発表等様々なことについて指導していただきました。心から感謝申し上げます。

尾鍋研究室窪谷茂幸助教には、実験設備のセッティングや様々な研究の方向性等有意義な議論をすることができ有意義に研究生生活を過ごすことができました。ありがとうございました。

尾鍋研究室博士課程 2 年ティユクアントゥさんには、試料評価の実験装置の使い方等をご指導いただきました。ありがとうございました。

尾鍋研究室博士課程 1 年角田雅弘さんには、様々な研究生生活のアドバイスを頂くとともに励ましてくださいました。

尾鍋研究室修士課程 2 年加藤宏盟さんには、研究生生活だけでなく快く接してくださいました。ありがとうございました。

尾鍋研究室修士課程 2 年関裕紀くんには、共に配属された同期として生活面から研究面まで色々話し相手になっていただきました。ありがとうございました。

尾鍋研究室修士課程 2 年中村桂土くんには、共に配属された同期として生活面から研究面までお世話になりました。ありがとうございました。

尾鍋研究室修士課程 1 年菊地健彦くんには、生活面全般においてお世話になりました。ありがとうございました。

尾鍋研究室修士課程 1 年岡野誠さんには、様々な研究についての議論をすることができ大変有意義なひと時を過ごすことができました。ありがとうございました。

尾鍋研究室修士課程 1 年石田崇くんには、研究生生活全般についてお世話になりました。ありがとうご

ございました。

尾鍋研究室修士課程 1 年王彦哲くんには、生活面全般についてお世話になり、また食欲に語学を学ぶ姿勢に励まされました。ありがとうございました。

尾鍋研究室物理工学科 4 年立川卓くんには、生活面全般についてお世話になりました。ありがとうございました。

尾鍋研究室物理工学科 4 年大原佑騎くんには、研究生活全般についてお世話になりました。特に GaN の格子極性反転構造の作製の研究についてともに取り組み、より良い結果を導くことができました。ありがとうございました。

最後に、今まで非常に長い間学生生活を支えてくれた両親に心から感謝したいと思います。

2010 年 1 月 柏にて