

機能性材料の結晶化と応用に関する研究

吉村 政志 大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻
 北岡 康夫 大阪大学大学院工学研究科附属フロンティア研究センター

概要： 次世代電子デバイス開発において、機能性結晶が様々な分野で重要な役割を担っている。担当者らの研究グループでは結晶育成をコア技術として、半導体基板等の微細加工用レーザー、マスク欠陥検査用レーザー光源に用いられるホウ酸系非線形光学結晶、次世代パワーデバイスや高輝度LED、LD等の開発に不可欠な低転位窒化物半導体結晶、及びテラヘルツ波発生用の新規有機非線形光学結晶の開発を行っている。ここでは、非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀、窒化物半導体GaNにフォーカスし、研究背景から最近の成果について報告する。

1. ホウ酸系非線形光学結晶による紫外光発生

固体レーザーからの近赤外光を複数の非線形光学結晶により波長変換し、コヒーレント紫外光を得る全固体光源が注目されている。装置の小型化、長寿命化、低コスト化が実現するだけでなく、高繰り返しパルスで動作が可能になり、ビーム品質も優れているといった利点を備えている。特に、高繰り返しパルスは多層基板などの微細孔加工光源、半導体リソグラフィ基板・マスクなどの検査光源に適しており、波長変換方式の光源に期待されるところが大きい。担当者らはこれまで新しいホウ酸系非線形光学結晶開発を手掛けているが[1]、ここでは1995年に発表したCLBO (CsLiB₆O₁₀) [2]について、これまでの研究と最近の成果を紹介する。

CLBOは紫外域の吸収端が180nmと既存のBBO (β -BaB₂O₄) に比べて10nm短いため、高出力紫外光を発生させた時に生じる光損傷の閾値が高く、自己加熱の程度も小さくなる。また、BBOに比べて複屈折が小さいため、位相整合の角度許容幅が大きくなり、ウォーク・オフ角が小さくなるといった利点を持つ。さらに、温度許容幅も広いことから、自己加熱による位相不整合が生じにくくなり、実効非線形光学定数の値がBBOよりも小さいにも係わらず、高出力な紫外光発生が可能となる。波長266nm以下の紫外光に関しては、現在最も高出力光が発生できる結晶として注目されている。CLBOは他の非線形光学材料と比較しても優れたレーザー損傷耐性と生産性を有しているため、既に世界中で広く利用されている結晶である。一方、産業界からは高出力化・長寿命化の要求により、さらに高い損傷閾値を持ち、長期的な耐久性を備えた結

晶開発が求められている。

経済産業省「光子計測・加工技術」プロジェクト(1997-2001年度)では、三菱電機(株)、(株)光学技研との共同研究により、CLBO結晶用の溶液攪拌機構を開発した(9カ国で特許が成立)[3]。この方法により、紫外光パルスに対する損傷耐性が1.7倍向上することが明らかになった。さらに、三菱電機(株)の高出力レーザーへの搭載が可能となり、平均出力196Wの高繰り返しグリーンレーザー光(波長:532nm, 繰り返し10kHz)から、42Wという世界最高出力の266nm紫外光の発生に成功した[4]。溶液攪拌技術はその後タンパク質結晶に展開し、研究室発のベンチャー企業「(株)創晶」のコア技術となり、さらに後述のGa₂S₃結晶のNaフラックスLPE法へと展開している。

NEDO基盤技術研究促進事業における三菱電機(株)との共同研究(2003-2006年度)では、CLBO原料の潮解性を利用した原料合成技術(水溶混合)を開発し(1カ国で特許が成立, 5カ国で審査中)[5]、溶液攪拌と組み合わせることでさらに結晶性が向上することを見いだした[6]。特に、この方法を導入することで結晶内のレーザー損傷耐性の分布が小さくなり、高均質性の結晶が得られるようになった。現在最も良質な結晶は、石英の2.7倍程度の損傷閾値を有している。これらCLBOに関する育成技術は、(独)物質・材料研究開発機構からのスピンオフベンチャー「(株)オキサイド」にライセンスしている。CLBOの結晶性が著しく向上した結果について、CLBOユーザーである(株)東芝・NEC(株)合併会社(AMiT(株))より、今春に学

会報告を行う予定である[7]。AMiT(株)は45nmプロセス用のフォトマスクの欠陥検査装置を開発しており、検査用の198.5nm深紫外レーザーにCLBOを搭載している。

担当者らは結晶内部に含まれる水不純物[8]に着目し、紫外光発生を行う際の影響について詳しく調査した。その結果、CLBOを長期間加熱することで、内部の水不純物が低減し、それに伴ってCLBO結晶中での高強度紫外光に対する非線形吸収が抑制され、レーザー損傷耐性が向上することを見いだした[9]。高ビーム品質の平均最高出力300WのNd:YAGレーザー(繰り返し周波数10kHz, M²=1.2)を基本波として用い、脱水CLBOを用いることで図1に示す10.2Wの世界最高出力213nm光を発生させることができた[10]。

NEDO産業技術研究助成の国際連携(2006-2007年度)によって、米国アリゾナ大学と共同研究を実施した。ここでは、発振波長の設計自由度を有し、高出力化に適した新しいInGaAs系光励起半導体レーザー(OPSL: optically pumped semiconductor laser)によって連続波・単一周波数の976nm光を発生させ、その

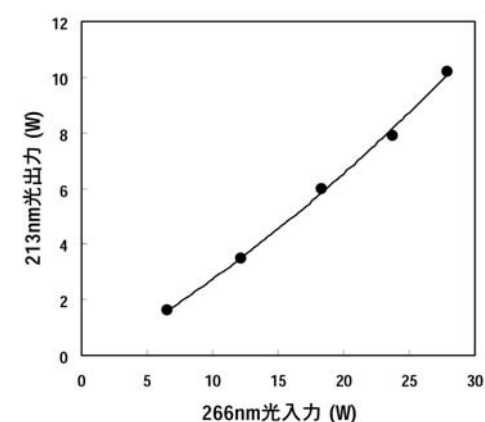


図1 CLBO結晶を用いた高出力213nm光発生

SHG (第2高調波発生)によって気体Arイオンレーザーと同一波長の488nm青色光を得た(最高出力1W)。さらに、上記CLBOによって外部共振器SHGを行い、出力215mW(変換効率33%)の244nm光を得ることができた(図2, 3)[11]。

NEDOの研究では、大阪大学においてNd:YAGレーザーからK₂TiOPO₄-OPO/LiB₃O₅-SHGとCLBO-SHG&SFGの波長変換を利用したパルス動作の真空紫外198.5nm光源(波長可変, 平均出力12mW@1kHz)の開発も行った[12]。基本波からの変換効率は1%であり、今後この光源を高出力化し、32nmノード用マスク検査装置への応用を目指した波長179nmの真空紫外光源に利用する予定である。

また、2007年度からはJST-CRESTの採択を受け、CLBO育成溶液中の水不純物を低減に取り組んだ。新しい装置で育成したCLBO結晶を図4に示す。成長中に生成する結晶欠陥(水不純物、及び吸着サイトを含む)が大幅に低減し、レーザー損傷耐性の大幅な向上、紫外レーザーの長寿命化が実現できることを確認している。

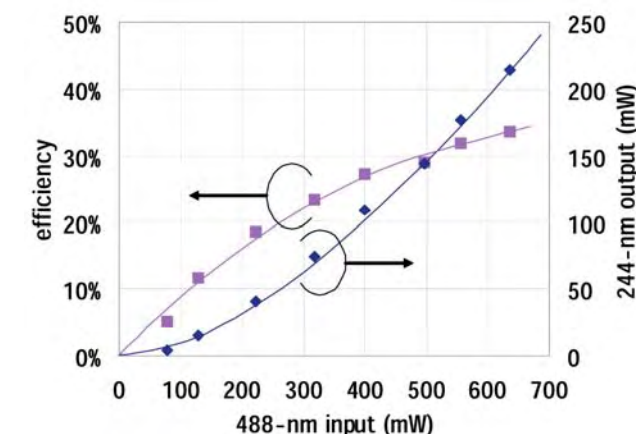


図3 244nm光出力特性

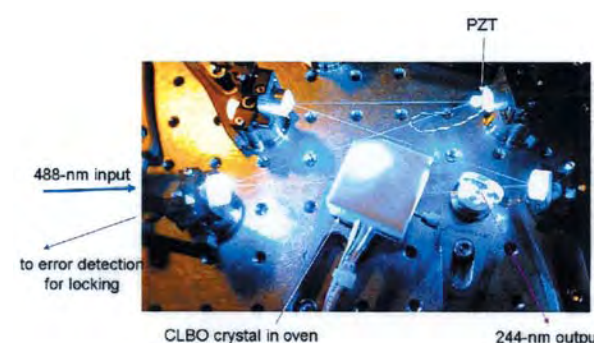


図2 外部共振器SHGによる244nm光発生

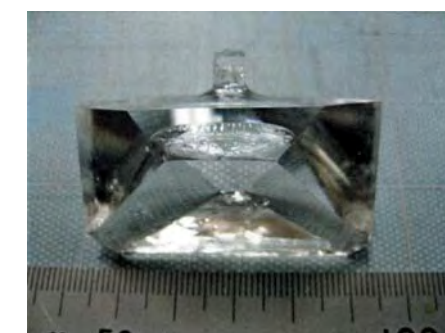


図4 乾燥窒素気中で育成したCLBO結晶

2. LPE法によるGaN結晶成長

窒化物半導体GaNは、照明事業や次世代光エレクトロニクス産業を創出する高輝度LEDや可視光～紫外LDなど発光デバイスや、次世代自動車産業を支えるハイブリッドカーなどの電子デバイスなど、新産業創出だけでなく、世界中が注目する環境・省エネルギー対策に対しても、必要不可欠なデバイスを提供する材料である。現在、気相成長で作製した2インチ結晶が実用化されているが、さらなる市場拡大や電子デバイス応用への展開を実現するために、大口径・低コスト・高品質な結晶育成技術の開発が望まれている。

GaN結晶は昇華性材料であるため、SiやGaAsのように融液から常圧で直接育成することはできない。1997年に東北大学の山根らにより、Ga-Na溶液に数十気圧の窒素ガスを導入し、800℃前後に加熱してGaN結晶を析出させるNaフラックス合成法が発見された[13]。担当者らはこのNaフラックスを用いて液相エピタキシャル成長(Na-flux LPE: Liquid Phase Epitaxy)に取り組み、2003年にGaNのLPE成長を初めて報告した[14]。MOCVD法で作製した基板結晶に比べ、転位密度が $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と、数桁減少していることが明らかになった。転位の減少過程をTEMによって調査した結果を図5に示す。下地結晶中に含まれていた転位はLPE成長初期段階(数 μm 成長)で大幅に減少していることが分かる。LPE成長初期段階の転位の減少は、下地結晶から引き継がれた転位が一つの転位部分に集中することによって起っていることがわかった。

この結果を契機として、工学研究科フロンティア研究拠点構想のマッチングファンドを活用した大規模な産学連携が2003年に始まり、さらにNEDOナノテクノロジープログラム・省エネルギー技術開発プロジェクト(2004-2006年度)を通して、大型化・厚膜化の研究を行った。温度・圧力条件に加え、不純物添加の影響も詳細に調べ、2005年には2インチ結晶のLPE成長に成功した[15]。図6に示すように、転位密度 $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ オーダーであった基板は、LPE開始時に 10^6 cm^{-2} オーダーまで低転位化するが、さらに膜厚が増加するに従ってファセット会合が繰り返され、 $10^2 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ オーダーのファセット領域が拡大する機構が明らかになった。2mm厚のGaN結晶では、高転位領域で 10^4 cm^{-2} オーダー、低転位領

域で 10^2 cm^{-2} オーダーのファセットが出現し、低転位領域が優勢になっていた。さらに、育成炉に温度差、機械揺動を加えることで、溶液中に対流を発生させると、図7のように結晶が厚膜化、平坦化することも明らかになった[16]。

GaNの結晶成長は主に有極性のc面に対して実施してきたが、2005年頃から無極性結晶の育成に取り組み、LPE法においても良好な結晶特性が得られることが明らかになった[17]。現在は、NEDO「ナノエレクトロニクス半導体新材料・ナノデバイス新構造技術開発(2007-2011年度、福井大学、名城大学他との共同研究)」により結晶の大型化と無極性化、高性能な光・電子デバイスに向けた研究開発を進めている。2008年には、福井大学においてc面GaN結晶を基板としたAlGaIn/GaNダブルヘテロ接合FETの評価が始まり、電子デバイスへの応用研究が本格化している。

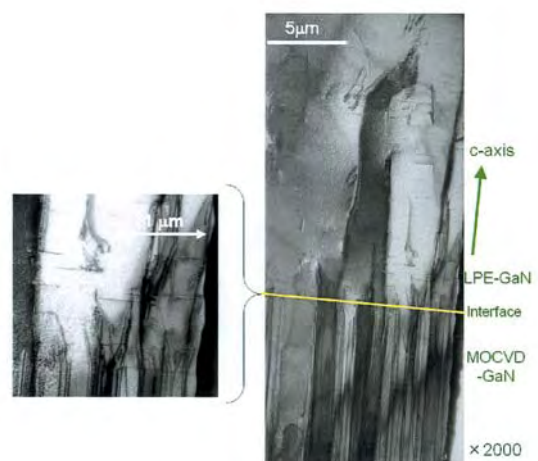


図5 下地GaN結晶とLPE成長部界面のTEM写真

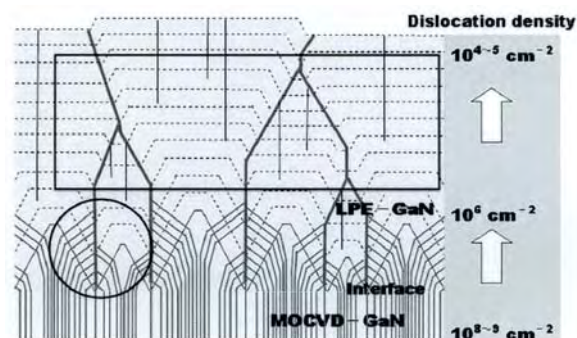


図6 LPE GaN結晶の転位減少の様子



図7 LPE法で得られた2インチGaN結晶

参考文献

- [1] T. Sasaki et al., Mater. Sci. Eng., **R30**, 1 (2000).
- [2] Y. Mori et al., Appl. Phys. Lett., **67**, 1818 (1995), Acta Cryst., **C51**, 2222 (1995), J. Cryst Growth, **156**, 307 (1995), Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 296 (1995).
- [3] K. Nakai et al., Proc. CLEO/Pacific Rim, P2.71, 967 (1999), 小野ほか, レーザー研究, **30**, 538 (2002).
- [4] 小島ほか, 三菱電機技報, **76**, 663 (2002), 西岡ほか, 日本結晶成長学会誌, **30**, 46 (2003).
- [5] M. Nishioka et al., Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 1073 (2004).
- [6] M. Nishioka et al., J. Cryst. Growth, **279**, 76 (2005).
- [7] 今井ほか, 第56回応用物理学関連連合講演会, 2p-ZN-3 (2009).
- [8] Y. Morimoto et al., J. Mater. Res., **16**, 2082 (2001), L. Kovacs et al., Opt. Mat., **24**, 457 (2003).
- [9] M. Nishioka et al., Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L699 (2005), T. Kawamura et al., Appl. Opt. in press.
- [10] T. Katsura et al., Tech. Digest CLEO/Europe-IQEC, CA5-3-TUE (2007).
- [11] Y. Kaneda et al., Opt. Lett., **33**, 1705 (2008).
- [12] Y. Kaneda et al., CLEO/QELS, CThW4 (2008).
- [13] H. Yamane et al., Chem. Mater., **9**, 413 (1997).
- [14] F. Kawamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L4 (2003), Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L879 (2003), 日本結晶成長学会誌, **30**, 96 (2003).
- [15] 川村ほか, 日本結晶成長学会誌, **32**, 3 (2005), Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L1136 (2006).
- [16] F. Kawamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 7689 (2007), J. Cryst. Growth, **310**, 3946 (2008).
- [17] T. Iwahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L103 (2007), Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L227 (2007).