

● 機能性材料の結晶化と応用に関する研究

次世代電子デバイス開発に向け、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、窒化物半導体にフォーカスし、2009年度の成果を報告する。

1. ホウ酸系非線形光学結晶による紫外光発生

微細配線化が進む超高集積半導体素子の開発において、マスク欠陥検査技術の超高分解能化が必須となっている。ハーピッチ45nmの配線マスクの検査には波長193~199nmの真空紫外領域の短波長光が、32nm世代以降にはさらに短波長の光が必要とされている。実用的なビーム品質とスキャン速度が確保できることから、近赤外レーザー光と複数の非線形光学結晶を組み合わせた紫外光源が注目されている。2007年にJST-CREST(研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」)の研究プロジェクトに採択され、現在、民間企業2社と波長変換方式の199nm光源の長寿命化に関する研究、新しい170nm台の真空紫外光源開発に取り組んでいる。ここでは、2009年度の主な成果を報告する。

担当者らが開発している、非線形光学結晶CsLiB₆O₁₀(CLBO)は、紫外光発生において優れた特性を発揮することが知られている。CLBO結晶内部に成長段階で取り込まれる水不純物を低減するため、育成溶液を脱水処理した後に結晶成長を行った。赤外透過スペクトルから、得られた結晶の内部水不純物は従来結晶の含有量の20%程度まで低減できていた。一方、従来の結晶は育成後の加熱処理によって水不純物を低減しても、レーザー損傷特性、素子耐久性で劣っていることが明らかになった。不純物取り込みに伴って形成される結晶欠陥が品質に大きく影響したものと考えられる。

(株)東芝・NEC(株)合弁会社のアドバンスド・マスク・インスペクション・テクノロジー(株)(AMiT)において、和周波発生(1/1064nm + 2/488nm

=1/199nm)による199nm光発生CW光源装置(100mW級出力)を用いてCLBOを評価した。基本波の1064nm光源は、単一周波数で動作するファイバーレーザー、244nm光源は、アルゴンレーザーの内部SHGによる光源である。一定出力、変換効率が維持できる期間から素子の寿命を評価した。入射基本波の増減により出力一定化を行なう連続運転モードで試験した結果を図1に示す。従来の結晶は1日程度の素子寿命であったが、今回の新しい素子は、7日以上という顕著な素子寿命の伸長(変換特性の維持)を示した。さらに、紫外光に対する耐性が向上したことから、従来100mW級であった装置で、倍程度の出力が再現性良く得られるようになり、73~90時間程度、出力200mW以上の出力が維持できるようになった。結晶のシフト機能を用いると、一年以上の素子寿命が期待できることになる。

その他、CLBOに関しては大阪大学科学教育機器リノベーションセンターの先端機器開発プロジェクトの1つとして、共同利用可能な全固体193nmレーザー微細加工装置の整備を進めている。また、米国

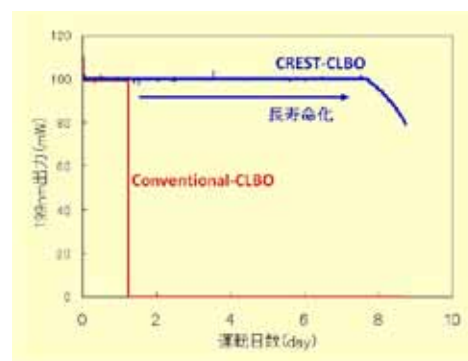


図1 CLBOによる199nm発生寿命試験結果、旧来の育成法による特性と、今回取り組んだ乾燥育成素子の結果

企業と続けている共同研究を発展させるため、文部科学省 産学官連携戦略展開事業(戦略展開プログラム)－国際的な産学官連携活動の推進－の一環として、大阪大学産学連携推進本部と連携しながら、さらなる国際産学共同研究を検討する予定である。

2. LPE法によるGa₂N結晶成長

窒化物半導体Ga₂N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。Ga₂N結晶は分解性材料であるため、融液から常圧で直接育成することはできないが、Naをフラックスに用いることで数十気圧の窒素ガス下、800℃前後で溶液から単結晶の析出が可能になる。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、転位密度が $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ の高品質結晶の作製に成功している。ここでは、文献1でまとめている結晶育成の成果を紹介する。揺動攪拌機能付の大型高圧チャンバーを用い、2インチMOCVD-GaNを基板としてLPE成長を試みた。チャンバー揺動の溶液攪拌効果により、LPE-GaN結晶の平坦性、均質性が向上し、結晶の成長速度は最大で $30 \mu\text{m/h}$ が得られた。図2にLPE成長させた2インチサイズのGa₂N結晶(研磨前と研磨後)を示す。

また、HVPE-GaN基板の上にLPE成長させたGa₂N結晶(研磨後)を図3に示す。基板を取り除いた時の結晶厚さは $750 \mu\text{m}$ であった。結晶は可視領域で透明

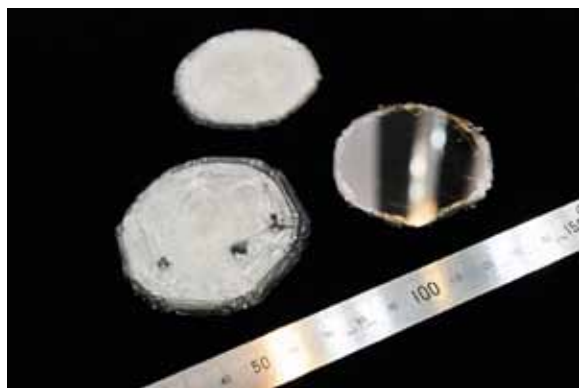


図2 Na-flux LPE法で得られた2インチGa₂N結晶(研磨前と研磨後)。

であり、吸収端波長は 372 nm であった。移動度は $900 \text{ cm}^2/\text{Vcm}$ が得られ、Si, O不純物起因の残留キャリア濃度は $\sim 4 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であった。さらに、Ge添加によりLPE-GaN結晶が低抵抗化、Zn添加により高抵抗化することが明らか

になった。Ge濃度 $2.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の時に $0.016 \Omega \text{ cm}$ 、Zn濃度 $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ の時に $10^8 \Omega \text{ cm}$ が得られた。

LPE成長と平行し、バルク状Ga₂N単結晶の育成に取り組んでいる。図4はNaフラックス中で自然核成長によって得られた $\sim 2 \text{ mm}$ のGa₂N結晶(a)を種子結晶として用い、大型化を試みた例である。96時間の成長で、(b)に示す $\sim 8 \text{ mm}$ サイズまで大型化できている。今後、バルク状の大型結晶からc面の有極性基板や無極性のa面、m面基板を切り出し、電子デバイス、光デバイスの特性評価を行う予定である。なお、Ga₂N結晶については、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Ga₂N結晶の無極性面成長、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。また、2009年度にNEDO「次世代高効率・高品質照明の基板技術開発(2009-2010年度ステージI、2011-2013年度ステージII、名城大他)」に採択され、高輝度LED照明の実現に向けたGa₂N結晶の基盤技術開発に取り組んでいる。

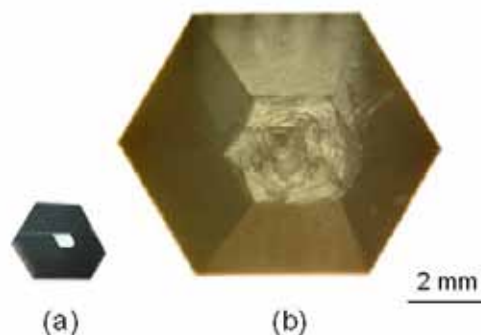


図4 (a) 自然核発生により得られたGa₂N単結晶
(b) 自然核結晶を種子結晶に用いて成長させたGa₂N単結晶

参考文献

[1] Y. Mori et al., Physica Status Solidi C (2010) in press.