



Title	有機金属気相成長法を用いた窒化ガリウムのエピタキシャル極性反転に関する研究
Author(s)	池田, 和久
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/103088
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

有機金属気相成長法を用いた窒化ガリウムの
エピタキシャル極性反転に関する研究

池 田 和 久

2025 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論	5
1.1 窒化物半導体の歴史.....	5
1.2 光量子技術の進展.....	9
1.3 量子部品のチップ化の重要性.....	11
1.3 光量子技術における窒化ガリウムの優位性.....	13
1.4 本論文の構成	15
参考文献	18
第 2 章 背景理論・設計.....	23
2.1 緒言	23
2.2 窒化物半導体の極性反転の理論.....	23
2.3 擬似位相整合 (QPM) の理論.....	28
2.4 結言	36
参考文献	37
第 3 章 波長変換デバイス用 $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製	39
3.1 緒言	39
3.2 酸化 AlN 中間層による $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製	39
3.2.1 実験方法	39
3.2.2 酸化温度の GaN 再成長後の表面モフォロジへの影響	44
3.2.3 異なる GaN 再成長温度の違いによる表面の変化	47
3.3 波長変換デバイス用 $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製	50
3.3.1 現状の課題.....	50
3.3.2 実験方法	52
3.3.3 $-c$ -GaN 薄膜の表面平坦化.....	54
3.3.4 エピタキシャル極性反転構造の作製.....	58
3.4 チャンネル導波路の作製.....	64
3.5 結言	67
参考文献	69
第 4 章 酸化 AlN 中間層フリー $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製	71
4.1 緒言	71
4.2 酸化 AlN 中間層フリー GaN 極性反転積層構造の作製プロセス.....	71
4.3 AlN 中間層の有無による再成長 GaN の変化	74
4.4 各酸化時間における酸化 AlN 中間層フリー $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製	77
4.5 GaN 再成長時における低温バッファ層の役割の調査	85
4.6 結言	87

参考文献	89
第 5 章 多層極性反転に向けた $-c/+c$ GaN 極性反転構造の作製	91
5.1 緒言	91
5.2 $-c/+c$ GaN 極性反転構造作製プロセス	91
5.3 酸化時間の再成長 GaN 表面モフォロジへの影響	93
5.4 結言	102
参考文献	104
第 6 章 結論	107
謝辞	111
研究業績	113

第 1 章

序論

1.1 窒化物半導体の歴史

半導体物質の研究は 19 世紀初頭に始められており¹、これまで長年にわたって多くの種類の半導体が研究されてきた。1940 年代の後半にトランジスタが発明されて以降²、電子機器は大幅に小型化され、以降コンピュータは大きな成長を遂げていった。1950 年代の初めには Ge が主要な半導体だったが、1960 年代からは Si がその中心となり、現在になってもマルチメディアの IT 時代を代表する材料となっている。Si が使用される主な理由は、Si デバイスは室温動作に優れており、高品質の SiO₂ を熱酸化で形成できることである。しかも、Si はシリカやシリケートの形で地殻の 25 % を形成しており、地球上の元素量において酸素の 49.5 % の次に多いため経済的である^{1,3}。1970 年代になると集積回路の進展が著しくなり、80 年代には超大規模集積回路（VLSI）へと進んでいった。

しかし、主に用いられてきた Si は価電子帯から伝導帯への遷移に運動量変化を伴う間接遷移型半導体であることや電子の有効質量が大きいことから、発光デバイスやさらに超高速の電子デバイスを実現可能な新たな半導体が必要とされた。この要求のため各種のデバイスにおいて多数の化合物半導体技術が研究され始めた。多くの化合物半導体は価電子帯から伝導帯への遷移に運動量変化を伴わない直接遷移型半導体であり Si にない電気的、光学的性質を持っている⁴。特に GaAs に代表される化合物半導体材料が急速に発展したことで、高速大容量の光通信を中心とした光エレクトロニクス基礎が築かれた⁵⁻⁷。

ワイドギャップ半導体は次世代の光エレクトロニクスを担う材料である。ワイドギャップ半導体は大きなバンドギャップを持ち⁸⁻¹⁰、高い絶縁破壊電圧など応用上優れた物性を持っている。そのため、ワイドギャップ半導体は省エネ、大電力、高周波デバイスへの応用ができる材料であった。しかし、ワイドギャップ半導体の実用化には、(1) 同種の基板が存在しないことによりきれいな単結晶が得られないこと、(2) p 型伝導が得られないといった困難であること、(3) In を結晶に導入することが困難といった問題があった。しかし、1986 年に赤崎、

天野らによって AlN 緩衝層による高品質な GaN が成膜できることが報告された¹¹。それに加えて 1989 年には電子線を照射することによって p 型伝導化を達成するといった大きなブレークスルーが起こった¹²。これにより、同年に世界初の GaN p-n 接合青色 LED が実現された。また、In の取り込みの課題に対しても、1991 年にはキャリアガスを水素から窒素にすることで初の発光性の InGaN 成長に成功した¹³。1993 年には日亜化学の中村らによって GaN/InGaN/GaN のダブルヘテロ構造をもつ LED が作製され¹⁴、市販が開始された。しかし、当時は発光層である InGaN 層の In 組成を大きくする技術が確立していなかった。この問題を解決するために量子井戸構造の LED が開発された¹⁵。その結果、図 1.1 に示すように、1995 年に高 In 組成の GaInN 単一量子井戸層をもつ青色 LED が商品化され、光の三原色である赤、青、緑がすべてそろいこれらを組み合わせることによって白色光が作れるようになった¹⁶。

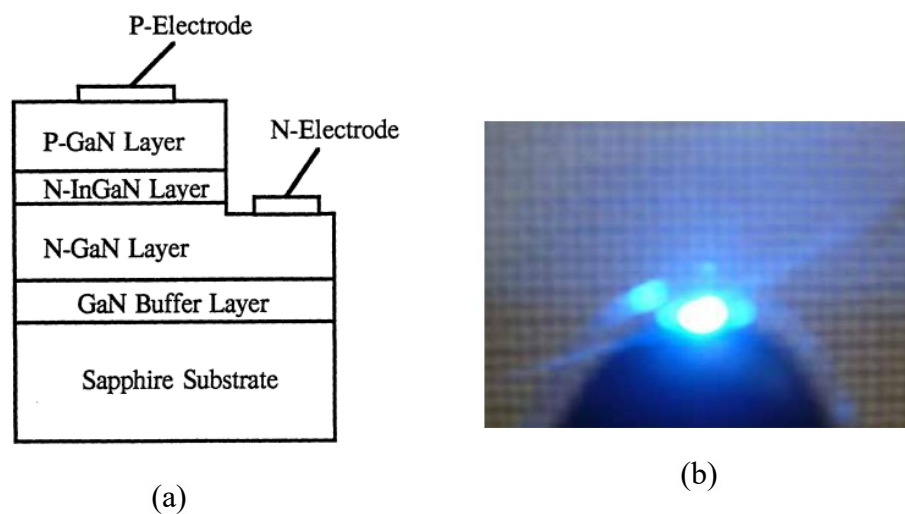


図 1.1 青色 LED の概略図

(a) GaN/InGaN/GaN ダブルヘテロ構造 LED (Ref. 15 から引用)、
(b) LED からの発光 (Ref. 16 から引用)

2000 年代になると、窒化物半導体により広い波長帯での発光を目指す研究が活発となった。その短波長側のものが紫外 LED や LD である¹⁷⁻²¹。これらは主に水や空気の殺菌技術や医療分野での応用が期待されている²²⁻²⁴。深紫外 LED の発光層には AlGaIn が用いられ、基板には AlN を用いる²⁵。そのためこの時期から AlGaIn の厚膜化や低転位化に関する研究が活発となった²⁶⁻²⁸。一方の長波

側においては 2009 年には Eu の添加による GaN 系の赤色 LED を実現するなどの進展があった²⁹。また、In の取り込み量は成長下地基板となる GaN の面方位によって変化することから、これまで主に使用されてきた *c* 面以外の面を使用することも検討されていった^{30, 31}。光デバイスの研究と並行して電子デバイス応用に向けた研究も進められた。図 1.2 に示すように、GaN は Si や SiC といった半導体と比較して、高い電子移動度、および飽和電子速度を有するため、特に高周波電子デバイスとしての応用が有望視されている³²。さらに、AlGaIn/GaN 構造を採用すると、高い二次元電子ガス (2DEG) 密度と優れた電子移動度を実現できることから、電子デバイスとしてのさらなる発展が期待される³³。2004 年にユーディナデバイス社によって GaN の高電子移動度トランジスタ (HEMT) デバイスがはじめて発表されることによって RF デバイス応用でのマーケットの参入に成功した³⁴。しかし、デプレッション型であったことからコストと不便さが問題となった。2009 年には Efficient Power Conversion (EPC) 社から世界初のエンハンスメント型 GaN on Si が発表され³⁴、Si 技術や設備を用いた GaN デバイスの量産化への道が開かれた。

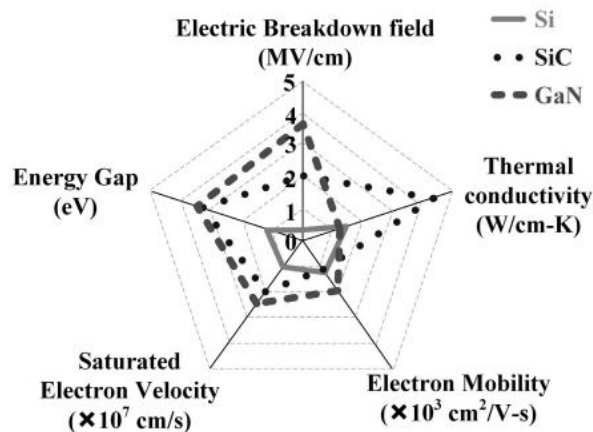


図 1.2 パワー半導体応用における Si、SiC と GaN の比較 (Ref. 32 から引用)

2010 年代になると、これらのデバイスを複数組み合わせた応用技術の開発が進められていくことになった。そのうちの 하나가ディスプレイへの応用を目的としたマイクロ LED である。マイクロ LED とはチップサイズが $100 \mu\text{m}^2$ 以下の

LED とされており、各ピクセルが独立して発光するため、従来のディスプレイ技術である液晶や有機 EL と比較して高い輝度やコントラスト比を実現できることが期待されている³⁵。2012 年に Sony が世界で初めてマイクロ LED をもちいた 55 インチテレビのパネルを発表し、2018 年には Samsung が 146 インチのマイクロ LED テレビを発表した³⁶。2020 年代になっても多くの企業が研究を始めており、その関心は次世代 XR (Extended Reality) 技術へ向けられている。XR とは VR (仮想現実: Virtual Reality)、AR (拡張現実: Augmented Reality)、MR (複合現実: Mixed Reality)、SR (代替現実: Substitutional Reality) の総称である。これは今後、市場の成長が見込まれており、図 1.3 に示すように、投稿論文数も年々増加していることから、窒化物半導体光デバイスの主要な応用分野の一つとなっている³⁷。電子デバイスに関しては、2010 年代になると高品質な自立 GaN 基板が作製されるようになったこともあり、2011 年に GaN 基板の裏にカソード電極を付ける縦伝導 GaN HEMT の研究が開始された³⁸。また、GaN FET、駆動回路を単一のデバイスにモノリシックに集積する GaN パワー IC の研究が始まり、2015 年に香港科技大学 (HKUST) にてその最初のデバイスが発表された³⁹。現在ではいくつかの企業にて商用の GaN パワー IC が生産開始されている。

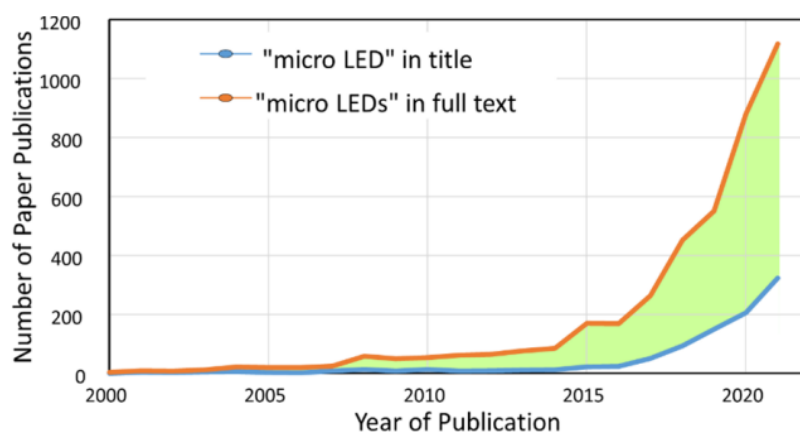


図 1.3 マイクロ LED に関する投稿論文数の推移 (Ref. 37 から引用)

2020 年代になると、GaN や AlN に Sc を添加することにより窒化物半導体に誘電体メモリ機能といった強誘電体の性質を持たせるといった新たな応用に向

けた研究が活発になっている^{40,41}。また、近年では窒化物半導体はその非線形光学定数の大きさ⁴²や高い屈折率⁴³を有することから、光量子技術への応用も期待されている。

1.2 光量子技術の進展

近年の光量子技術は進展しており、量子通信の分野における貢献はセキュリティ、コンピューティング、センシングにおいて様々な研究がなされている。その中でも最もよく知られている例は量子暗号技術の QKD (量子鍵配布: **Quantum Key Distribution**) である⁴⁴。これは光子の量子状態を使用して、2つの遠く離れた通信相手間で秘密鍵を共有する方式である。量子情報におけるノークロニング定理は通信を行うユーザーに盗聴の有無を検出する能力を与え⁴⁵、光ファイバーを用いた実験では 800 km 以上⁴⁶、自由空間での実験では 2000 km で実証に成功している⁴⁷。量子力学の原理を利用した次世代の通信ネットワークとして期待される量子インターネットは、量子コンピュータや量子メモリなどの量子情報処理ノードを量子通信路で結合したネットワークであり、任意のユーザー間で効果的な QKD を実現する。また、量子インターネットは量子テレポーテーションを活用することで、物理的にハッキング不可能な方法での量子情報の転送を可能にする。中国では 2016 年に打ち上げた高度約 500 km の衛星「墨子」を用いて、衛星による QKD と量子テレポーテーションの実証に成功している⁴⁸。この実験により、図 1.4 のような宇宙空間を使用して 1000 km を超えて信号を通信できる新時代への道を切り開いている。



図 1.4 宇宙-地上間 QKD の概要図 (Ref. 48 から引用)

量子コンピュータの中でも光方式の量子コンピュータは量子ビットとして用いる光は他の方式における量子ビットと異なり、周囲との相互作用が弱いため、大気中に安定して存在できデコヒーレンスに対して強い。そのため、他の方式のように極低温や超高真空を必要としないといった利点がある⁴⁹。光方式の量子コンピュータは特定の量子計算⁵⁰と一方向量子計算のような汎用的な量子計算を可能にするモデルに分類できる⁵¹。さらに、量子状態をエンコードする方法にも光子の偏光などを用いる離散方式とスクイーズド光の振幅を用いる連続方式がある⁵²。特定の量子計算の例にはボゾンサンプリングがある⁵⁰。これは古典的なコンピュータでは現実的な時間で計算を終えるのが困難である。しかし、光方式の量子コンピュータはボゾンサンプリングの効果的な実装を可能にする。量子コンピュータの優位性を示す成果は2020年に中国のグループによって達成されている⁵³。この研究では50のモードのスクイーズド光、100モードの干渉計、100個の光検出器を用いており、古典コンピュータで6億年かかる計算を200秒で実行することを示している。日本においても光方式の量子コンピュータの開発は精力的に進められており、2024年に東京大学、NTTらのグループはクラウドから利用可能な量子コンピュータを公開している(図1.5)⁵⁴。また、9月には東京大学から光方式の量子コンピュータ開発のスタートアップであるOptQC社が設立されるなど産学官の連携によって開発が進められている⁵⁵。

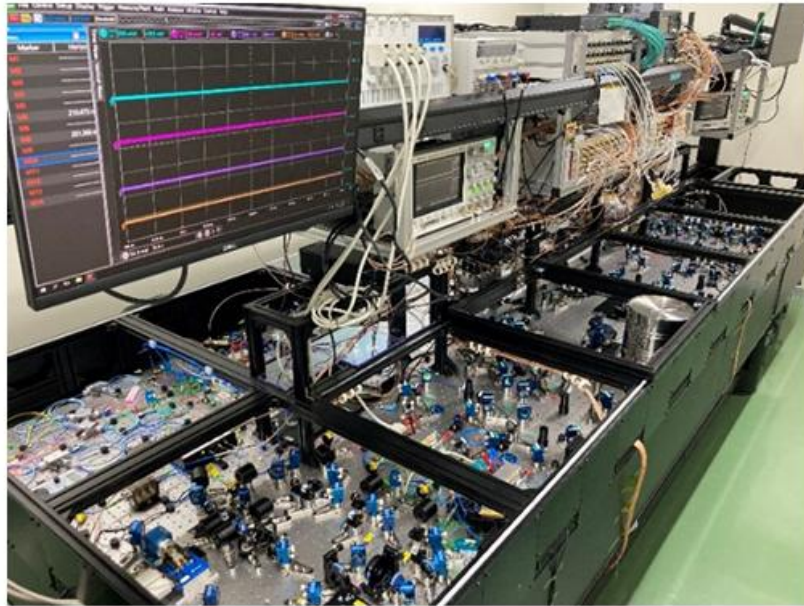


図 1.5 光量子コンピュータ実機 (Ref. 55 から引用)

1.3 量子部品のチップ化の重要性

従来の量子通信システムでは、光子の状態や進行方向を変更するためにディスプレイな光学素子を用いている。一般的に、これらは光学ガラス、光学結晶で組み立てられて自由空間または光ファイバーを介して接続される。また、光子は非線形光学結晶を用いた波長変換である光パラメトリック下方変換によって発生させている。量子情報応用において超低損失、高速、高忠実度といった厳しい要件に最適化するために個々のコンポーネントを最適化できることは便利だが、そのため自由空間光学系で少しの計算を行うにも光学素子が数百個、大きな数平方メートルの装置が必要となっている。また、環境ストレスや温度変動によるミスアライメントを抑えるために、高い機械的、熱的安定性が必要であるがこれを離散的な光学系では達成することは困難である。したがって現在の離散的なコンポーネントで構成されている大型システムは、計算処理能力の需要にこたえることが難しくなることが予想されるため、チップスケールで構成されることが求められている。その一方で、量子フォトニックチップは小型化に加えて安定性が際立っている。チップでは個々のコンポーネントの一つ一つを個別に構築するのではなく、リソグラフィによって一括で構成される。このため、振動や温度変化によるミスアライメントを最小限に抑えられる。また、チップ当た

りの初期の平均コストは高いものの、大幅に削減できる。原則として、統合フォトニックチップは、量子通信アプリケーションに必要な効率、コスト効果、スケーラビリティ、柔軟性、性能など、多くの望ましい特性を組み合わせることができ、魅力的なプラットフォームとなっている⁵⁶。カナダのスタートアップ企業である Xanadu 社は 2021 年にシリコン窒化物 (SiN_x) 導波路をベースとした 8 量子ビットを搭載したワンチップ光量子コンピュータの作製したことを報告している⁵⁷。また、2025 年には世界初となる汎用光量子コンピュータ「Aurora」の開発に成功したと発表している⁵⁸。12 量子ビットを実装したこのシステムは、室温で動作可能な設計を採用している。Aurora は数百万の量子ビットへの拡張が可能であり実用規模の量子コンピューティングに向けた道筋を示している。 SiN_x は二次の非線形感受率を持たず、可視光領域では不透明であるため、三次の非線形光学効果を利用した四光波混合により、波長 1500 nm 帯のスクイーズド光を発生させている。しかし、三次の非線形光学効果は二次の非線形光学効果に比べて極めて小さいため、スクイーディングレベルは 1.2 dB と非常に低くなっている。さらに、 SiN_x は電気光学効果を利用できず、位相シフタでは熱光学効果を用いる必要があるため、応答速度がミリ秒オーダーと遅いといった問題がある。

1.3 光量子技術における窒化ガリウムの優位性

一方で窒化物半導体である GaN は強誘電体に匹敵する大きな非線形光学定数を有しており⁴²、強誘電体と比較して光損傷耐性が高いため高効率の波長変換デバイスとして適していると思われる。また強誘電体材料における緑色光誘起赤外吸収（GLIIRA）等の非線形吸収がないといった利点がある。GaN はパワーデバイスや LED などの光デバイスとしてこれまでに数多く研究されてきた材料であるため、エッチングなどの周辺技術が成熟しているといった利点もある。さらに GaN を用いたスクイーズは励起光である InGaN レーザと集積化できることも期待される。加えて電気光学効果が大きいいため電界印加によるマッハツェンダー干渉計も作製可能で、モノリシックな光量子回路の作製が期待できる⁵⁹。GaN 集積光量子回路の概略図を図 1.6 に示す。励起レーザとしては単一波長可変レーザが必要とされており、2024 年にはその作製に成功している⁶⁰。しかし、スクイーズである波長変換デバイスは GaN の極性を反転させた特殊な構造が求められることもあり、まだ作製できていないのが現状である。

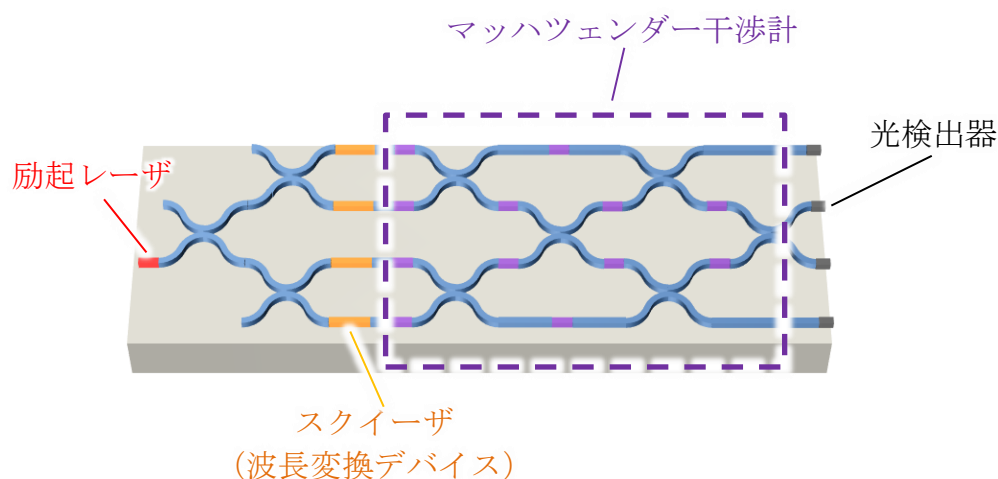


図 1.6 GaN による光方式の量子コンピュータの概略図

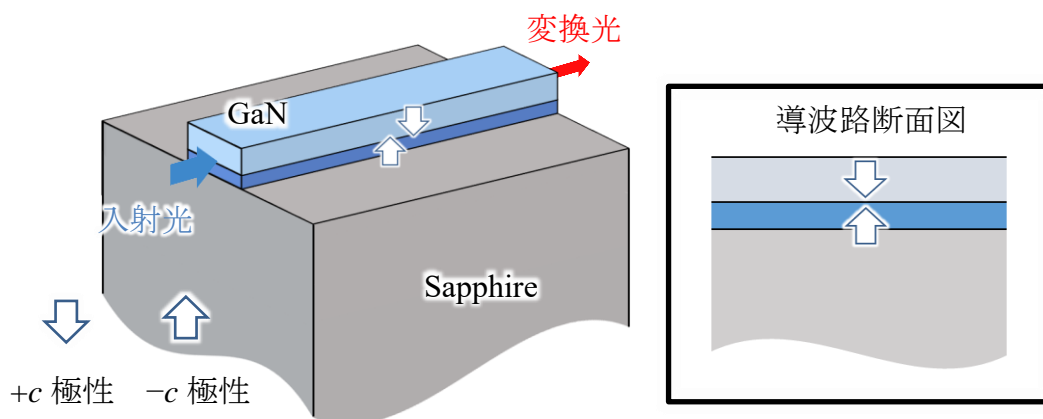


図 1.7 波長変換デバイスの概略図

図 1.7 に示すような積層方向に極性を反転させた横型擬似位相整合 (QPM) 構造により、高効率な波長変換デバイスが実現可能である。第 2 章で説明するように、異なる導波モードの間で位相整合条件を満たすようにデバイスの膜厚を変化させる。波長変換効率は電界分布の節の部分で GaN の極性を反転させるほど増加する⁶¹。GaN による量子コンピュータでは量子光源として InGaN レーザの波長である 405 nm とその倍の 810 nm の波長変換を目指している。このとき総膜厚 500 nm 以下の薄い二層極性反転構造を成膜する必要がある。エピタキシャル成長でこの構造を実現するためには、一層目には厚さ 200 nm 以下で平坦な GaN 薄膜をサファイア基板上に成膜しなければならない。第 2 章で詳しく述べるが、極性反転は従来、反転部ではなくその再表面にデバイス形成して用いていた。そのため、このような薄膜で界面が平坦な極性反転構造はまだ報告されていないのが現状である。GaN は極性により成長挙動が大きく異なることが知られており、 $-c$ -GaN は $+c$ -GaN よりヘテロエピタキシャル成長の初期から二次元成長しやすい⁶²。よって、膜厚 200 nm 以下で極性を反転させるには下層に $-c$ -GaN を用いるのが適している。しかし、適切ではない条件下では $-c$ -GaN はヒロック成長しやすく、平坦膜を成長可能な条件のウィンドウが狭い。そのため、本研究では MOVPE (有機金属気相成長法: **Metal Organic Vapor Phase Epitaxy**) を用いてまずヒロック成長を抑制し平坦な $-c$ -GaN 薄膜を得るための GaN 成長条件を探

索した。そのあとで平坦な $-c$ -GaN 上に $+c$ -GaN をさせる極性反転積層構造の作製を試みた。

1.4 本論文の構成

本論文は有機金属気相成長 (MOVPE) 法を用いた窒化ガリウム (GaN) の極性反転に関する研究をまとめたものであり、全 6 章で構成される。本論文の構成を図 1.8 に示す。

第 1 章である本章では、まず GaN をはじめとした窒化物半導体研究の歴史について述べ、GaN の電気的性質や光学的性質とその応用先について説明した。次に、GaN の新たな応用先として光量子回路をとりあげた。光量子回路ではチップ化が求められているが、現状のシリコン窒化物を用いた光集積デバイスでは高スクイージングレベル達成と高速な光量子回路の実現は困難であることを指摘した。これに対し、GaN による導波路デバイスではこれらの問題を解決可能であり、さらに励起レーザとスクイーズ、マッハツェンダー干渉計を集積できる利点を述べた。

2 章では、まず、GaN などの窒化物半導体の極性制御や極性反転の原理についてまとめた。次に設計に向けて波長変換デバイスの原理について説明し、高効率化を達成するための 2 つの QPM 構造についてその原理と課題を述べた。最後に有限差分法により波長変換デバイスの設計を行い必要な導波路膜厚と極性反転の位置を見積もった。

3 章では横型 QPM 波長変換デバイス作製のために $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造の作製を試みた。初めに、 0.8° オフのサファイア基板上に成長した $-c$ -AlN/GaN を酸化することで酸化 AlN 中間層を用いた $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造の実証を行った。また、波長変換デバイス応用のためには厚さ 145 nm の $-c$ -GaN 薄膜が必要なため、表面が平坦な $-c$ -AlN/GaN の成長を試みた。最後に作製した $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造を用いてチャネル導波路の作製を行った。

4 章では中間層として AlN を用いない GaN 極性反転積層構造の作製を試みる。AlN 中間層を使用する場合、GaN と AlN 中間層の格子不整合による転位が発生し、再成長膜の結晶性が悪化する。また、膜厚 200 nm 以下での表面平坦化が困難であるといった問題がある。さらに、極性反転積層構造作製プロセスの自由度を考慮すると AlN 中間層を使用しないことが望ましい。そこで、新たなプロセ

スにより AlN 中間層を用いない $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造の作製を試みた。

5 章では多層極性反転に向けた $-c/+c$ GaN 極性反転積層構造の作製について述べる。現在、 $+c$ -GaN から $-c$ -GaN への反転をする方法として、Mg を高濃度ドーピングする方法がある⁶³。しかし、この方法では極性反転前後で膜中の欠陥密度が 1 桁程度増加してしまうことが報告されている⁶⁴。その結果、高品質な結晶を得ることが難しいといった問題がある。三重大学は、2023 年にスパッタリングとその後の FFA による酸素濃度制御を通じて、AlN 膜の $+c$ から $-c$ への極性反転を成功させたことを報告している⁶⁵。この方法では、酸化層が極性反転層として機能する。そこで、本研究では酸化 GaN 中間層とそれにつづく表面窒化によって $+c$ から $-c$ へのエピタキシャル極性反転の作製を試みた。

6 章では、本論文を総括し、残された課題と今後の展望について述べる。

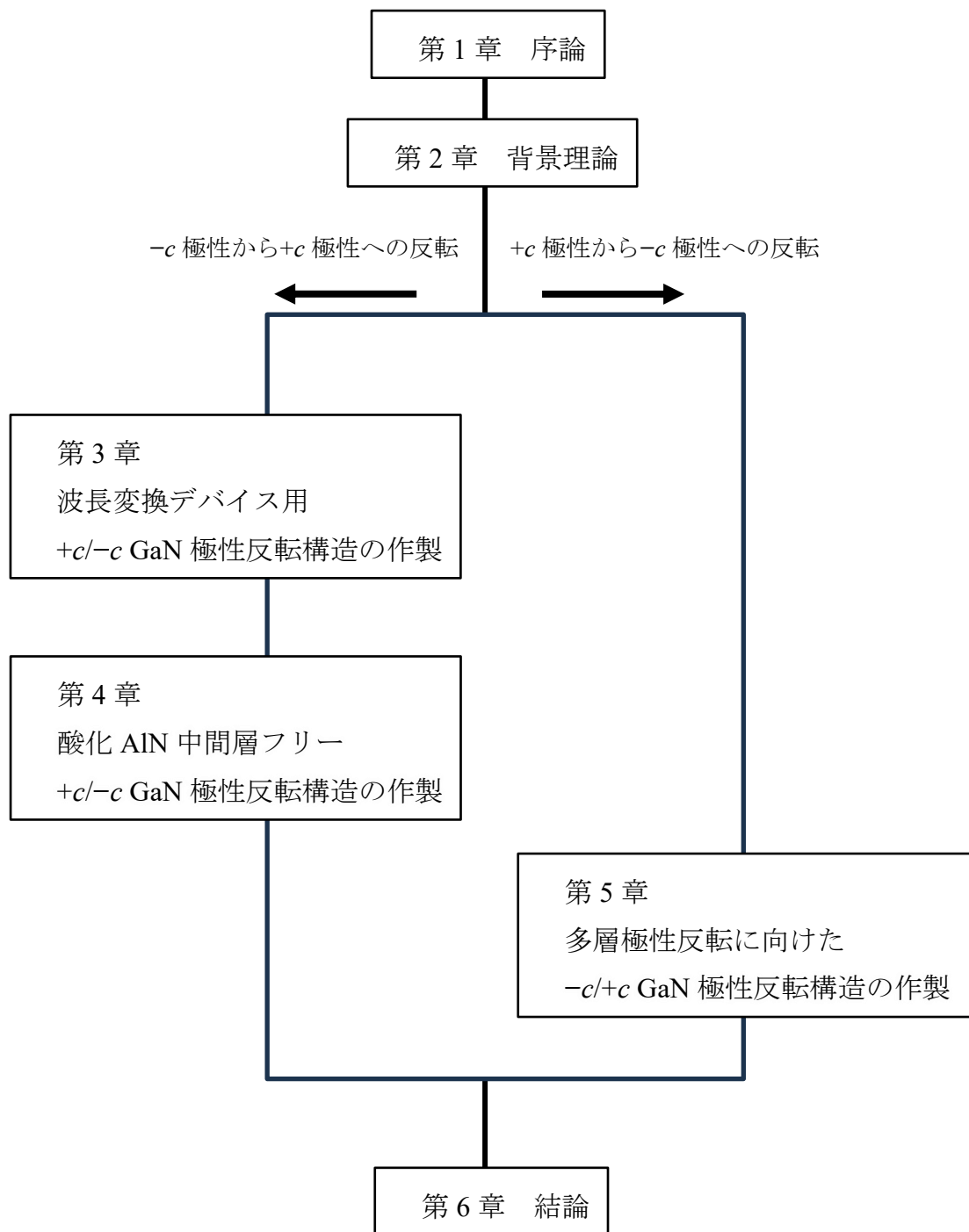


図 1.8 本論文の構成

参考文献

1. 飯田清人, IT 革命からナノテクノロジーへ 半導体技術の創造と進化, 丸善株式会社, 44 (2002).
2. J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **71**, 230 (1948).
3. S. M. Sze, 半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術 第2版, 産業図書, 10 (2004).
4. A. Owens, A. Peacock, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **531**, 18 (2004).
5. M.B. Panish, I. Hayashi, and S. Sumski, Appl. Phys. Lett. **16**, 326 (1976).
6. T. E. Bell, IEEE Spectrum **20**, 38 (1983).
7. N. Holonyak, R. Kolbas, R. Dupuis, and P. Dapkus, IEEE J. Quant. Electron., **16**, 170 (1980).
8. T. Masuoka, Superlattices and Microstructures **37**, 19 (2005).
9. S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10**(4) (1992).
10. 長谷川文夫, 吉川明彦, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, 48 (2006).
11. H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 363 (1986).
12. H. Amano, M. Kilo, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L2112 (1989).
13. N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki, and A. Katsui, Appl. Phys. Lett. **59**, 2251 (1991).
14. S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L8 (1993).
15. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995).
16. 伊賀健一, 学術の動向, 日本学術協力財団, **20** (2), 12 (2015).
17. D. Morita, M. Sano, M. Yanamoto, T. Murayama, S. Nagahama, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L1434 (2002).
18. M. Iwaya, S. Terao, T. Sano, T. Ukai, R. Nakamura, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth **237**, 951 (2002).
19. Y. B. Lee, T. Wang, Y. H. Liu, J. P. Ao, Y. Izumi, Y. Lacroix, H. D. Li, J. Bai, Y. Naoi, and S. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4450 (2002).

20. T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 399 (2001).
21. M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, and N. M. Johnson: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2386 (2003).
22. H. Hirayama, *J. Appl. Phys.* **97**, 091191 (2005).
23. 平山秀樹, 秋田勝史, 京野孝史, 中村孝夫, 青柳克信, *レーザー研究*, **32**, (6), 402 (2004).
24. 平山秀樹, *表面技術* **61**, 637 (2010).
25. J. Enslin, F. Mehnke, A. Mogilatenko, K. Bellmann, M. Guttman, C. Kuhn, J. Rass, N. Lobo-Ploch, T. Wernicke, M. Weyers and M. Kneissl, *J. Cryst. Growth* **464**, 185 (2017).
26. B. Liu, R. Zhang, Z.L. Xie, Q.J. Liu, Z. Zhang, Y. Li, X.Q. Xiu, J. Yao, Q. Mei, H. Zhao, P. Han, H. Lu, P. Chen, S. L. Gu, Y. Shi, Y. D. Zheng, W. Y. Cheung, N. Ke, J. B. Xu, *J. Cryst. Growth* **310**, 4499 (2008).
27. M. Imura, K. Nakano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi, and A. Bandoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8639 (2006).
28. R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **311**, 3015 (2009).
29. A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Express* **2**, 071004 (2009).
30. M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L659 (2006).
31. M. Ueda, M. Funato, K. Kojima, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, *Phys. Rev. B* **78**, 233303 (2008).
32. E. A. Jones, F. F. Wang, and D. Costinett, *IEEE J. EM. SEL. TOP. P.* **4**, 707 (2016).
33. Y. Cai, Y. Zhou, K. M. Lau, and K. J. Chen, *IEEE Trans. Electron Devices*, **53**, 9 (2006).
34. A. I. Emon, M. Hassan, A. B. Mirza, J. Kaplun, S. S. Vala, and F. Luo, *IEEE J. EM. SEL. TOP. P.* **11**, 2707 (2022).
35. Z. Chen, S. Yan, and C. Danesh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**, 123001, (2021).
36. Z. Liu, C. Lin, B. R. Hyun, C. W. Sher, Z. Lv, B. Luo, F. Jiang, T. Wu, C. H. Ho, H. C. Kuo, and J. H. He, *Light: Sci. Appl.* **9**, 83 (2020).

37. C. Lin, Y. Wu, H. Kuo, M. S Wong, S. P. DenBaars, S. Nakamura, A. Pandey, Z. Mi, P. Tian, K. Ohkawa, D. Iida, T. Wang, Y. Cai, J. Bai, Z. Yang, Y. Qian, S. Wu, J. Han, C. Chen, Z. Liu, B. Hyun, J. Kim, B. Jang, H. Kim, H. Lee, Y. Liu, Y. Lai, Y. Li, W. Meng, H. Shen, B. Liu, X. Wang, K. Liang, C. Luo and Y. Fang, *J. Phys. Photonics* **5**, 042502 (2023).
38. K. Nomoto, Y. Hatakeyama, H. Katayose, N. Kaneda, T. Mishima, and S. Nakamura, *Phys. Stat. Sol. (a)* **208**(7) 1535 (2011).
39. H. Wang, A. M. H. Kwan, Q. Jiang, and K. J. Chen, *IEEE Trans. Electron Devices*. **62**, 4 (2015).
40. P. Wang, D. Wang, N. Vu, T. Chang, J. Heron, and Z. Mi, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 223504 (2021).
41. F. Yang, G. Yang, P. Wang, D. Wang, J. Lu, Z. Mi, and H. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 101103 (2023).
42. N. A. Sanford, A. V. Davydov, D. V. Tsvetkov, A. V. Dmitriev, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, S. S. Park, J. Y. Han, and R. J. Molnar, *J. Appl. Phys.* **97**, 053512 (2005).
43. N. A. Sanford; L. H. Robins; A. V. Davydov; A. Shapiro; D. V. Tsvetkov; A. V. Dmitriev; S. Keller; U. K. Mishra; S. P. DenBaars, *J. Appl. Phys.* **94**, 2980 (2003).
44. C. H. Bennet, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail, and J. Smolin, *Experimental quantum cryptography. J. Cryptol.* **5**, 3 (1992).
45. P. W. Shor and J. Preskill, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 441 (2000).
46. S. Wang, Z. Yin, D. He, W. Chen, R. Wang, P. Ye, Y. Zhou, G. Fan-Yuan, F. Wang, W. Chen, Y. Zhu, P. V. Morozov, A. V. Divochiy, Z. Zhou, G. Guo, and Z. Han, *Nat. Photonics* **16**, 154 (2022).
47. Y. Chen, Q. Zhang, T. Chen, W. Cai, S. Liao, J. Zhang, K. Chen, J. Yin, J. Ren, Z. Chen, S. Han, Q. Yu, K. Liang, F. Zhou, X. Yuan, M. Zhao, T. Wang, X. Jiang, L. Zhang, We Liu, Y. Li, Q. Shen, Y. Cao, C. Lu, R. Shu, J. Wang, L. Li, N. Liu, F. Xu, X. Wang, C. Peng and Jian-Wei Pan, *Nature* **589**, 214 (2021).
48. J. Ren, M. Abulizi, H. Yang, J. Yin, X. Li, Y. Jiang, W. Wang, H. Xue, Y. Chen, B. Jin, Y. Yin, Z. Tu, X. Zhu, S. Zhao, F. Li, S. Liao, W. Cai, W. Liu, Y. Cao, F. Zhou, L. Li, N. Liu, Q. Zhang, Y. Chen, C. Peng and J. Pan, *arXiv:2205.13828* (2022).
49. 古澤明, 光の量子コンピュータ, 集英社インターナショナル, 396 (2019).

50. S. Aaronson, and A. Arkhipov. in Proceedings of the Forty- Third Annual ACM Symposium on Theory of Computing 333–342 (Association for Computing Machinery, 2011).
51. R. Raussendorf, and H. J. Briegel, *Rev. Lett.* **86**, 5188 (2001).
52. N. C. Menicucci, S. T. Flammia, and O. Pfister, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 130501 (2008).
53. H. S. Zhong, H. Wang, Y. H. Deng, M. C. Chen, L. C. Peng, Y. H. Luo. J. Qin, D. Wu, X. Ding, Y. Hu, P. Hu, X. Y. Yang, W. J. Zhang, H. Li, Y. Li, X. Jiang, L. Gan, G. Yang, L. You, Z. Wang, L. Li, N. L. Liu, C. Y. Lu, and J. W. Pan, *Science* **370**, 1460 (2020).
54. NTT ホームページ, <https://group.ntt.jp/newsrelease/2024/11/08/241108a.html> (2025 年 2 月現在).
55. OptQC 株式会社ホームページ, <https://www.optqc.com/> (2025 年 2 月現在).
56. A. Orioux. and E. Diamanti, *J. Opt.* **18**, 083002 (2016).
57. J. M. Arrazola, V. Bergholm, K. Brádler, T. R. Bromley, M. J. Collins, I. Dhand, A. Fumagalli, T. Gerrits, A. Goussev, L. G. Helt, J. Hundal, T. Isacsson, R. B. Israel, J. Izaac, S. Jahangiri, R. Janik, N. Killoran, S. P. Kumar, J. Lavoie, A. E. Lita, D. H. Mahler, M. Menotti, B. Morrison, S. W. Nam, L. Neuhaus, H. Y. Qi, N. Quesada, A. Repeatingon, K. K. Sabapathy, M. Schuld, D. Su, J. Swinarton, A. Száva, K. Tan, P. Tan, V. D. Vaidya, Z. Vernon, Z. Zabaneh, and Y. Zhang, *Nature* **591**, 54 (2021).
58. Xanadu ホームページ, <https://www.xanadu.ai/press/xanadu-introduces-aurora-worlds-first-scalable-networked-and-modular-quantum-computer> (2025 年 2 月現在).
59. X.-C. Long, R. A. Myers, S. R. J. Brueck, R. Ramer, K. Zheng, and S. D. Hersee, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1349 (1995).
60. T. Kusui, T. Wada, N. Matsushita, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, *Appl. Phys. Express* **17** 082003 (2024).
61. W. H. P. Pernice, C. Xiong, C. Schuck, and H. X. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 223501 (2012).
62. Q. Sun, Y. S. Cho, B. H. Kong, H. K. Cho, T. S. Ko, C. D. Yerino, I. H. Lee, and J. Han, *J. Cryst. Growth* **311**, 2948 (2009).
63. P. mninou T. Kehagias, J. Kioseoglou, G. P. Dimitrakopulos, A. Sampath, T. D. Moustakas, G. Nouet, and T. Karakostas, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 13277 (2002).
64. V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, J. E. Northrup, L. T. Romano, and

- D. W. Greve: Appl. Phys. Lett. **75**, 808 (1999).
65. K. Shojiki, K. Uesugi, S. Xiao, and H. Miyake, Mater. Sci. Semicond. Process **166**, 107736 (2023).

第 2 章

背景理論・設計

2.1 緒言

GaN の極性反転積層構造と横型擬似位相整合導波路型波長変換デバイスを作製するにあたって、必要な背景理論や知識をここにまとめる。

2.2 窒化物半導体の極性反転の理論

図 2.1 に示すように六方晶構造をもつ GaN などの窒化物半導体は c 軸に対して反転対称性を持たないため、自発分極を有する¹。そのため結晶の表裏が存在し、それぞれが異なる性質を示す。ここで (0001) 面を $+c$ 面、反対の $(000\bar{1})$ 面を $-c$ 面と定義する。

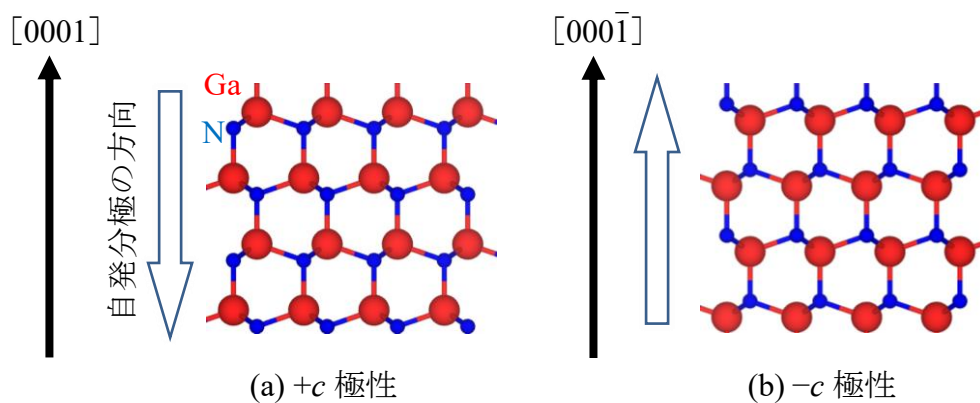


図 2.1 GaN の極性 (VESTA により作成)

2000 年代までに基板の前処理やそれに続くバッファ層成長の条件によって極性を制御できることが報告されてきた。最も早い極性に関する研究は 1988 年に行われている²。この研究では MOVPE によって GaN を Si 極性と C 極性の 6H-SiC 基板上に成長させており、Si 極性では平坦な表面 ($+c$ -GaN とと思われる)、C 極性ではヒロックを含んだ表面 ($-c$ -GaN とと思われる) となることが報告されて

いる。また、C 極性の 6H-SiC 基板上であっても AlN バッファ層の V/III 比を小さくすることで+c-GaN 成長ができた事例も報告されているため、基板だけでは極性は決まらずバッファ層の影響も受けるようである³。どちらの極性が成長しやすいかは成長方法にも左右されるが、サファイア基板を用いた GaN 成長の場合では一般的に+c-GaN のほうが有利である⁴。MOVPE を用いた場合、サファイア基板に表面窒化処理を施すことによって-c-GaN 成長が可能となる。c 面サファイア基板を用いた各極性の成長プロセスを図 2.2 に示す。まず、両極性とも低温堆積層成長の前に成長温度以上に加熱して H₂ クリーニングを行う。これは熱処理によって表面に付着した酸素やフッ素を除去する行程である。-c-GaN 成長では H₂ クリーニング後に表面窒化処理を行う⁵。サファイア表面を窒化することで、窒化層には-c-AlN が形成されていることが理論的に示唆されており⁶、窒化後の表面がアルカリ溶液でエッチングされたという報告がある⁷。しかし、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察では窒化の結果として岩塩構造の AlN が形成されることの報告もされているなど⁸、窒化後にサファイア上に形成される構造については詳しい原理はまだ議論の余地がある。+c-GaN 成長では成長初期では三次元成長が顕著に起こり、その後二次元成長へと移行するが、-c-GaN 成長では成長初期から二次元成長をすることが報告されている⁹。そのため、-c-GaN では膜厚 200 nm 以下で平坦な薄膜を得ることが比較的容易となる。しかし、適切ではない条件下では-c-GaN はヒロック成長しやすく、平坦膜を作製可能は条件のウィンドウが狭い。ヒロック成長を抑制し平坦な-c-GaN 薄膜を得るためには成長条件の最適化が必要となる。

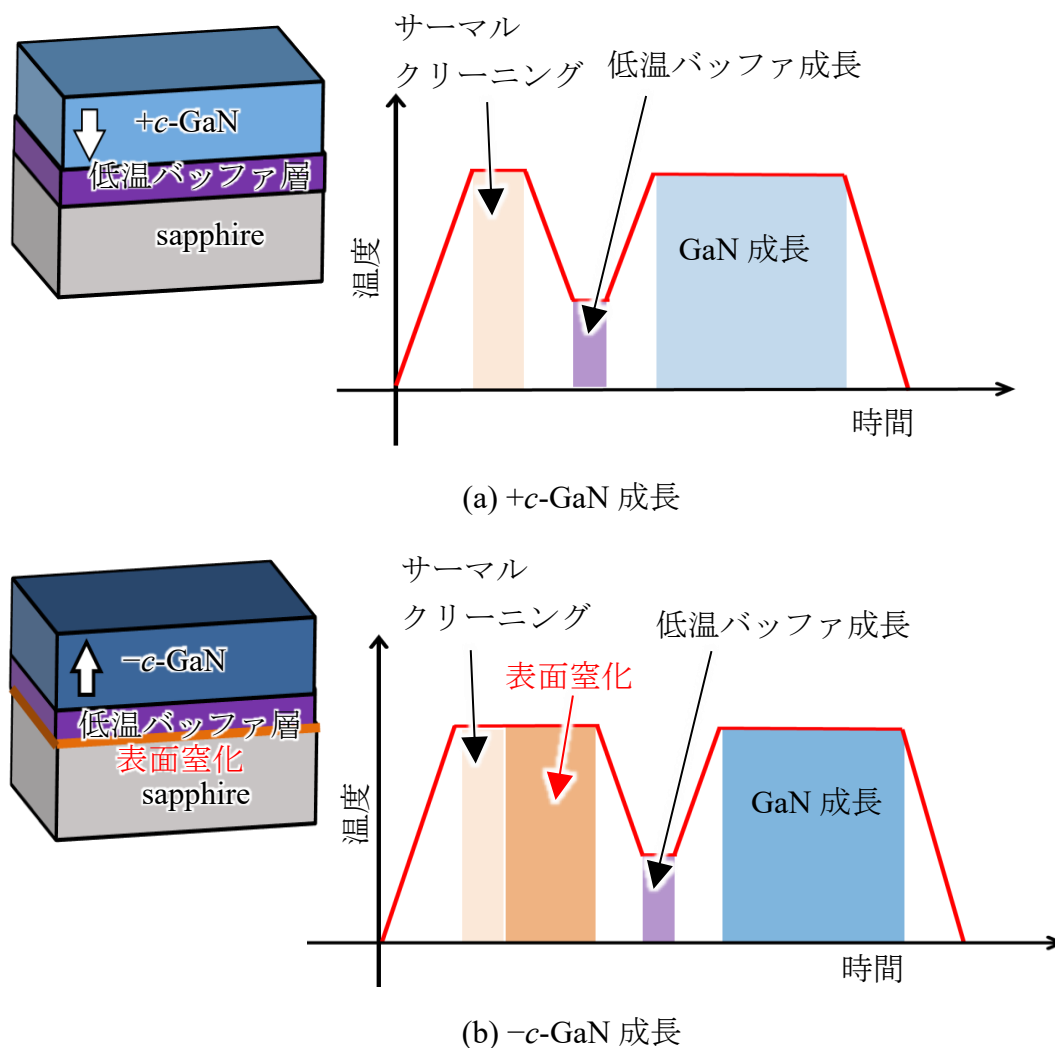


図 2.2 サファイア基板上 GaN 成長プロセス

サファイアの窒化を行った場合であっても、窒化が不十分の場合には+c-GaN が成長されることがある。この場合には、図 2.3 に示すように、TEM 観察によって窒化の結果として-c-AlN 層の上に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}_7$ からなる反転ドメインが形成されているといった報告がされている¹⁰。サファイア基板への表面窒化の有無にかかわらず、as-grown の GaN 低温バッファ層は+c 極性を示すようである⁷。このことについて不均一な窒化をした場合には+c と-c 極性の両方が成長しており、-c-GaN は横方向成長しやすく、低温では+c-GaN のほうが早く成長するので+c-GaN が表面を覆うように成長している可能性が考えられている。その後の昇温プロセスによって表面の+c 領域が蒸発することによって、サファイア基板を窒

化した場合は $-c$ 極性のドメインが支配的になる。低温バッファ層にはこの他にも酸化層を保護する機能があることが報告されており¹⁰、低温バッファ層がない場合は $\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$ といった酸化層が保護されないので $-c$ 極性となっていることや、極性が混在することによって表面が荒れてしまうことが明らかになっている。

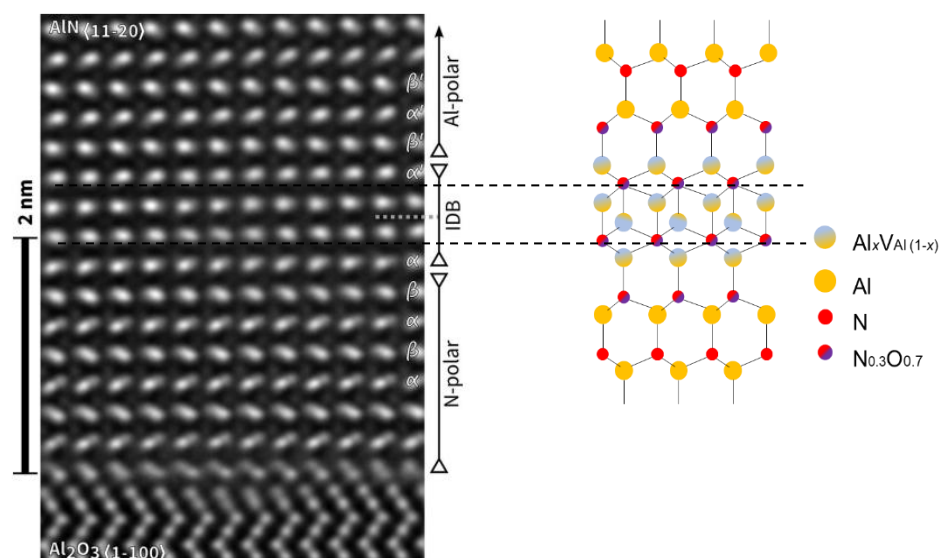


図 2.3 AlN/Sapphire 界面の TEM 像とモデル図 (Ref. 10 から引用)

図 2.4 に窒化物半導体における極性反転積層構造の作製プロセスを示す。窒化物半導体の極性反転は極性を反転させたい位置に中間層として無極性の層を挟むことで極性反転は達成される。中間層としては酸化物、窒化物、酸窒化物を極性反転中間層として利用する方法が報告されている¹¹。薄膜の積層方向に任意の膜厚で極性を反転させる試みは 2010 年に Wong らによって初めに報告されている (図 2.4)¹²。この研究では分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて $-c$ -GaN の成長を行っており、間に AlN をプラズマ酸化した層を挿入することで AlN/ AlO_x 中間層を介して $+c$ -GaN に極性が反転したことを報告している。2011 年に Hite は MOVPE を用いて低温成長した AlN 層を間に挟むことで、 $-c$ から $+c$ 極性へ反転に成功している¹³。また、GaN 成長中に Mg を過剰にドーピングすることによっても極性反転ができる^{14, 15, 16}。この場合、極性反転界面には Mg_3N_2 が形成されており、高さ数十～数百 nm のジグザグ状となり、極性反転前後で膜

中の欠陥密度が 1 桁程度増加してしまう¹⁷。この方式では $-c$ から $+c$ への反転のみならず $+c$ から $-c$ への反転も報告されている。第一原理計算結果からは Mg 濃度がある閾値を超えると Mg 終端の $-c$ -GaN のほうが Mg 終端 $+c$ -GaN よりも安定なので極性反転すると考えられている¹⁸。現状では酸化をする方法による極性反転は $-c$ -GaN から $+c$ -GaN への反転のみ報告されているが、Mg を用いた方法では $+c$ から $-c$ への反転が報告されている。しかし、これらの方法は反転部ではなく、その最表面にデバイスを形成するという用途であるため、極性反転の界面の平坦さはさほど問題とならない。波長変換デバイス応用ではその逆で極性反転部分を用いるため、極性反転界面の平坦さが求められる。この点、AlN における極性反転は GaN よりも進んでおり、2023 年に三重大は AlN による界面の平坦な 3 層の極性反転に成功しており¹⁹、2025 年には、図 2.5 に示すように 4 層の極性反転を達成している²⁰。この研究ではスパッタで AlN を成長させた後の酸素濃度をターゲット原料によって制御しその後の face-to-face アニールのプロセスによって間にできた酸化層を介して極性反転している。酸素濃度次第で $-c$ から $+c$ への反転のみならず $+c$ から $-c$ への反転が可能となっている。2020 年代になってからは極性反転構造を用いた波長変換デバイスの研究が活発となっていることもあり、GaN の極性反転においてもさらなる発展が望まれる。

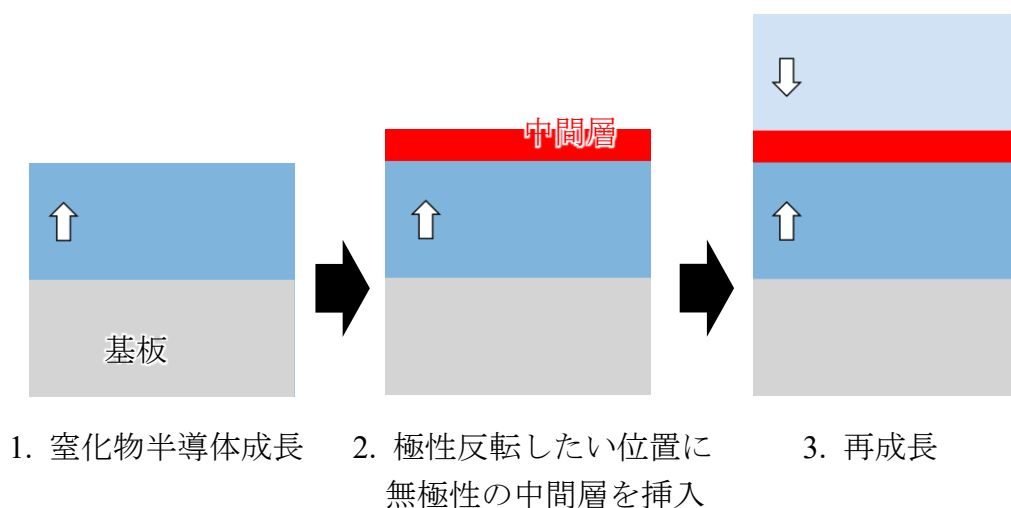


図 2.4 極性反転積層構造作製プロセス

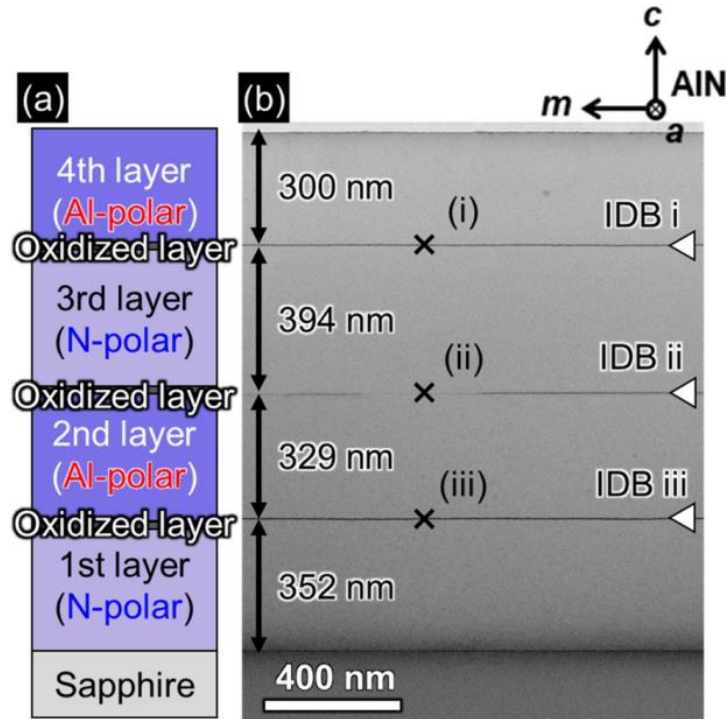


図 2.5 AlN 4 層極性反転積層構造のモデル図と断面 TEM 像
(Ref. 20 から引用)

2.3 擬似位相整合 (QPM) の理論

この節では、波長変換デバイスにおいて高い波長変換効率を実現するための擬似位相整合 (QPM) について述べる。簡単のために、入射した周波数を 2 倍にする第二高調波発生 (SHG) の場合を述べる。スクイーズド光発生に用いられる光パラメトリック下方変換 (OPDC) は SHG の逆過程であるため波長変換の原理としては同じである。一般的に高い波長変換効率を得るためには入射光と出射光の伝搬定数がある一定の関係 (位相整合条件) を満たしている必要がある。非線形光学結晶による波長変換の場合、角度を変化させて複屈折により位相整合させるが、デバイスによる波長変換では周期的な分極構造を用いた QPM がよく用いられる。QPM では位相整合の条件に周期分極の波数などが関係することになるので、その分自由に入射光の波長などを設計できる。波長変換に関する二次の非線形分極を含めると角周波数 ω の光電界 E^ω に応答する分極 P^ω は式

(2.1)のように表すことができる²¹。

$$P_i^\omega = P_L^\omega + P_{NL}^\omega = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j^\omega + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega + \dots, (i, j, k = x, y, z) \quad (2.1)$$

ここで ε_0 は真空の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は n 次の電気感受テンソルである。非線形光学定数である。 $d_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2)} / 2$ としたとき、 d_{ijk} は j と k の入れ替えに対して不変である。よって、 $d_{ijk} = d_{ikj}$ という対称性を持つ。本来、 d は 3 階のテンソルであるが、この対称性により、 $jk = 11, 22, 33, 23, 31, 12$ をそれぞれ 1, 2, 3, 4, 5, 6 と表記する、つまり、 $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 31 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$ と表記することで 3×6 の 2 次元行列のように表すことができる。添え字縮約行列表現を用いると、非線形分極 $P_i^{(2)}(2\omega)$ は式(2.2)のようになる。

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{23} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)^2 E_z(\omega)^2 \\ 2E_z(\omega)^2 E_x(\omega)^2 \\ 2E_x(\omega)^2 E_y(\omega)^2 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

結晶の対称性によって d_{ij} のどの部分がゼロになるかが決まる。2 次の非線形光学効果は GaN などの反転対称性のない結晶のみが示す。

導波路デバイスでの波長変換を考える際には、簡単のため式(2.3)のような境界条件を設定することが多い²²。ここで $A(0)$ 、 $B(0)$ はそれぞれ導波路の入射端面における入射光と変換光の振幅を示す。 A_0 は入射光の電界振幅である。

$$A(0) = A_0, \quad B(0) = 0 \quad (2.3)$$

このように境界条件を設定することにより導波路の入射端面から伝搬方向に沿って距離 z だけ行った地点での変換光の電界振幅 $B(z)$ は式(2.4)のように表される。ここで Δ は入射光と変換光との間の位相不整合度であり、式(2.5)のように表される。また、 κ は導波路断面における入射光と変換光との間での重なり積分に対応しており、式(2.6)のように表される。ここで N^ω 、 $N^{2\omega}$ はそれぞれ角周波数 ω と 2ω の光が感じる実効屈折率であり、 β^ω 、 $\beta^{2\omega}$ はそれぞれ角周波数 ω と 2ω の光が感じる伝搬定数である。

$$B(z) = -j\kappa A_0^2 z \exp(j\Delta z) \left(\frac{\sin \Delta z}{\Delta z} \right) \quad (2.4)$$

$$\Delta = \frac{1}{2}(\beta^{2\omega} - 2\beta^\omega) = \frac{4\pi}{\lambda}(N^{2\omega} - N^\omega) \quad (2.5)$$

$$\kappa = \frac{\omega \varepsilon_0}{4} \iint E^{2\omega} \cdot d \cdot (E^\omega)^2 dx dy \quad (2.6)$$

以上より、波長変換効率 η は式 (2.7) のように表される

$$\eta = |B(z)|^2 / |A(0)|^2 = \kappa \exp(j\Delta z) \left(\frac{\sin \Delta z}{\Delta z} \right) \quad (2.7)$$

QPM 構造には極性反転構造を用いることにより Δ をできるだけ 0 に近づける縦型 QPM 構造と、極性反転構造によって κ をできるだけ大きくする横型 QPM 構造とに大別される。図 2.6(a)に縦型 QPM 構造を、図 2.6(b)に横型 QPM 構造の概略図それぞれ示す。

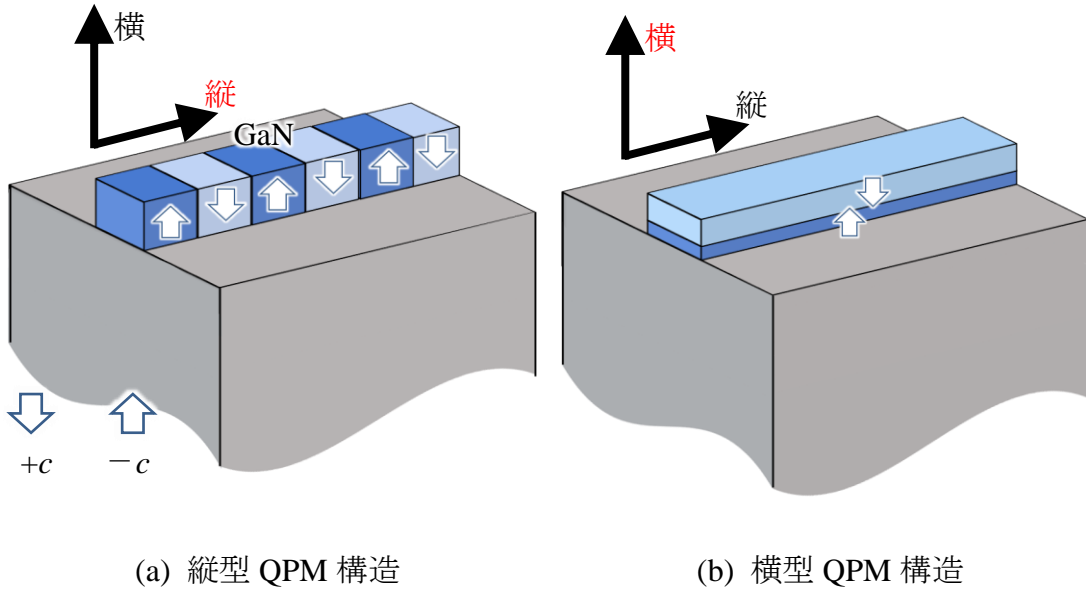


図 2.6 QPM 構造の概略図

縦型 QPM 構造は伝搬方向に対して極性を反転させた構造である。この構造を用いた波長変換では一般的に入射光と変換光とで導波モードが同じものを用いる。しかし、導波モードが同じ場合、異なる周波数をもつ光の間では実効屈折率は一致しない。そのため、導波路の各地点で発生する変換光の位相がそろわずに結果的に変換光は図 2.7(a)に示すように打ち消しあってしまうことになる。そこで非線形分極を周期的に反転させることで位相整合条件を満たさせるのが縦型 QPM 構造を用いた方式である。このとき分極反転構造の周期 K は以下の位相整合条件の式(2.8)が 0 となるように作製する。ここで q はモード次数であり整数値が入る。

$$\Delta = \frac{1}{2} \{ \beta^{2\omega} - (2\beta^\omega + qK) \} \quad (2.8)$$

式(2.8)が 0 になる場合導波路の各地点で発生する変換光の位相がそろうことにより図 2.7(b)に示すようにそれぞれの変換光が強め合い高い波長変換効率を得ることができる。

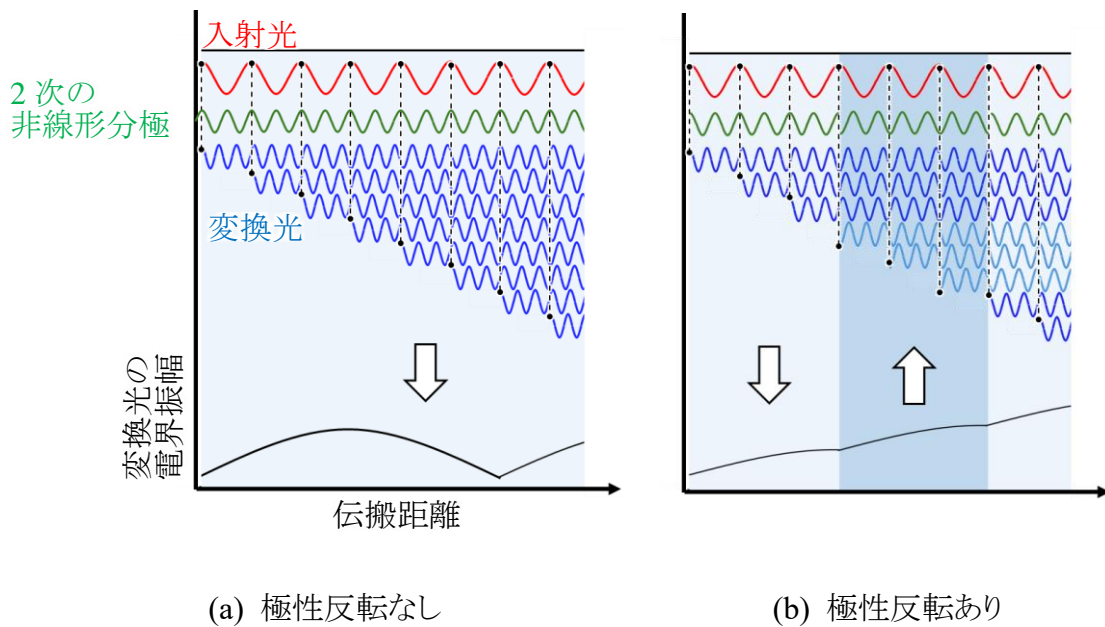


図 2.7 縦型 QPM 構造による波長変換の原理

縦型 QPM 構造はもともと強誘電体材料にて用いられてきた構造であるため、

電界を周期的に印加することで作製されてきた。しかし、窒化物半導体でこの構造を作製する場合には電界を印加して反転させる方式は用いることができず、 $+c\text{-GaN}$ と $-c\text{-GaN}$ を同時に成長させて作成する必要がある。このとき極性によって局所的に原子が取り込まれる速度には差があり、 $-c\text{-GaN}$ ドメインの成長速度が $+c\text{-GaN}$ ドメインを上回ると、 $-c\text{-GaN}$ 領域が $+c\text{-GaN}$ 領域を横方向に覆う成長が観察される²³。こういった $+c\text{-GaN}$ と $-c\text{-GaN}$ の成長レートの違いによって表面に凹凸ができてしまうといった問題がある。表面の凹凸は波長変換デバイスでは散乱損失に直結し波長変換デバイスとして機能しなくなる原因となる。一方で図 2.6(b)に横型 QPM 構造は面内一斉に極性を反転させた極性反転積層構造を用いるため縦型 QPM のような表面の凹凸が生じないといったメリットがあり、縦型 QPM 構造と同等の波長変換効率を持つことが理論的に保障されている。この方式では式(2.5)の位相不整合度が 0 になるように、高次の導波モードを用いて波長変換を行う。このとき、式(2.5)の観点では問題ないが、高次の導波モードを使う弊害として、縦型 QPM 構造の場合とは反対に式(2.6)の κ が小さくなってしまい、その結果波長変換効率が小さくなってしまう (図 2.8(a))。そのため、高次の導波モードの節の部分で極性を反転させることによって κ を大きくし、波長変換効率を増加させる (図 2.8(b))。この方式では極性の成長レートの違いによって表面に凹凸ができることはないが、導波モードの節の部分で極性反転をさせる必要があるため、各層には厚さ 200 nm 以下での極性反転積層構造が必要となる。

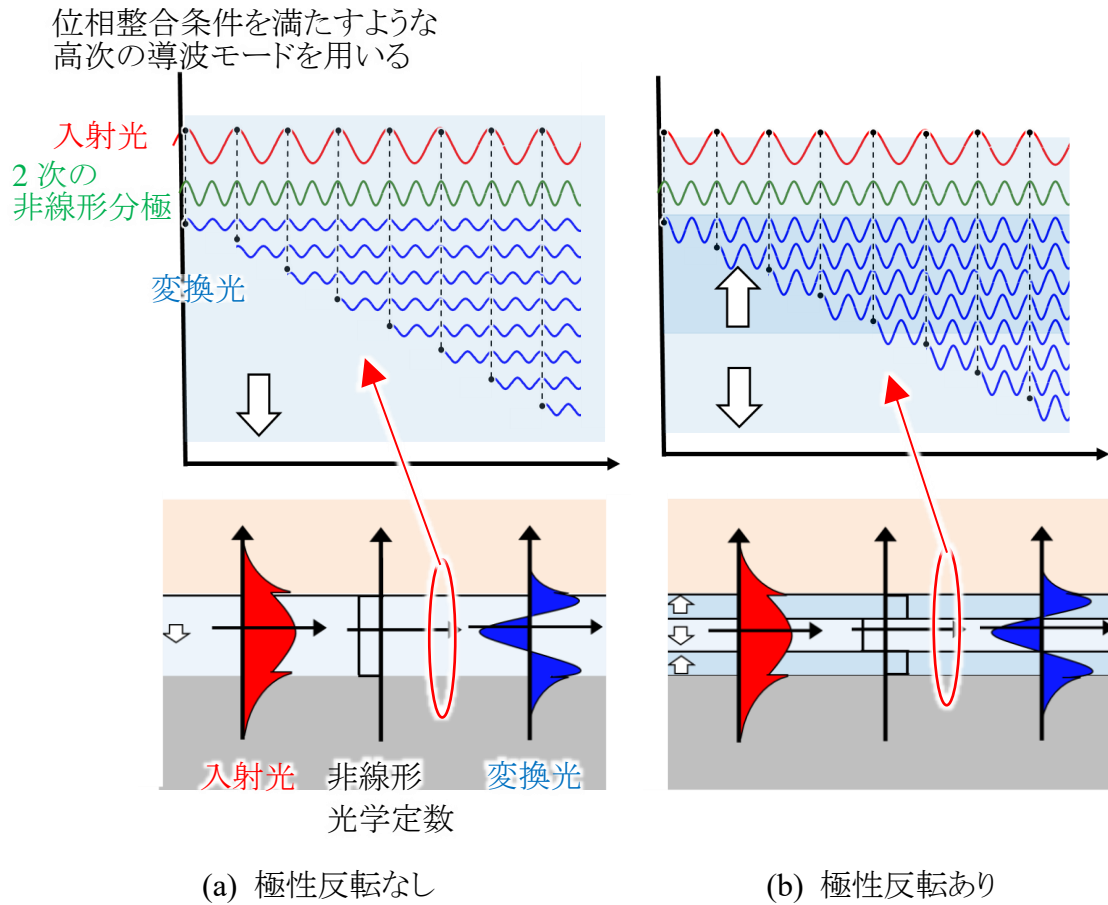


図 2.8 横型 QPM による波長変換の原理

2.4 波長変換デバイスの設計

入射光を波長 405 nm の TM_{02} モード、変換光を波長 810 nm の TM_{00} モードとして導波路幅 1 μm の波長変換デバイスの設計を行った。図 2.9 に設計した波長変換デバイスの概要図を示す。導波路コア部には GaN を用い基板にはサファイアを用い、クラッドには SiO_2 を用いている。設計に用いた屈折率を表 2.1 に示す。GaN、 SiO_2 、 Al_2O_3 の屈折率の値はそれぞれ文献値を用いた²⁴⁻²⁶。また、非線形光学定数 $d_{33}=5.2 \times 10^{-6} \text{ pm/V}$ を用いて有限差分法を用いてマクスウェル方程式の計算を行った。各導波路膜厚における実効屈折率のグラフを図 2.10 に示す。この図より導波路厚さが 436 nm の時に入射光と変換光が位相整合することが分かった。電界分布の節の部分で一回だけ極性を反転させることでも κ は大きくなる。図 2.11(a)に各極性反転位置に対する κ の値を示す。このグラフより基板からの高さ 145 nm で極性を反転することで κ が最大化することが分かった。図

2.11(b)には導波路厚さが 436 nm のときの入射光の断面の電界分布を示す。これにより膜厚 145 nm に電界の節の部分があり、この地点で極性を反転させる必要があることが分かった。また、これらの条件をもとに κ を計算した結果、極性反転がない場合では κ は $0.6 \text{ W}^{-1/2}\text{cm}^{-1}$ であるが、145 nm の地点で反転させた場合には κ は $2.2 \text{ W}^{-1/2}\text{cm}^{-1}$ となり、極性反転のない場合と比較して約 3.7 倍大きくなることが示された。

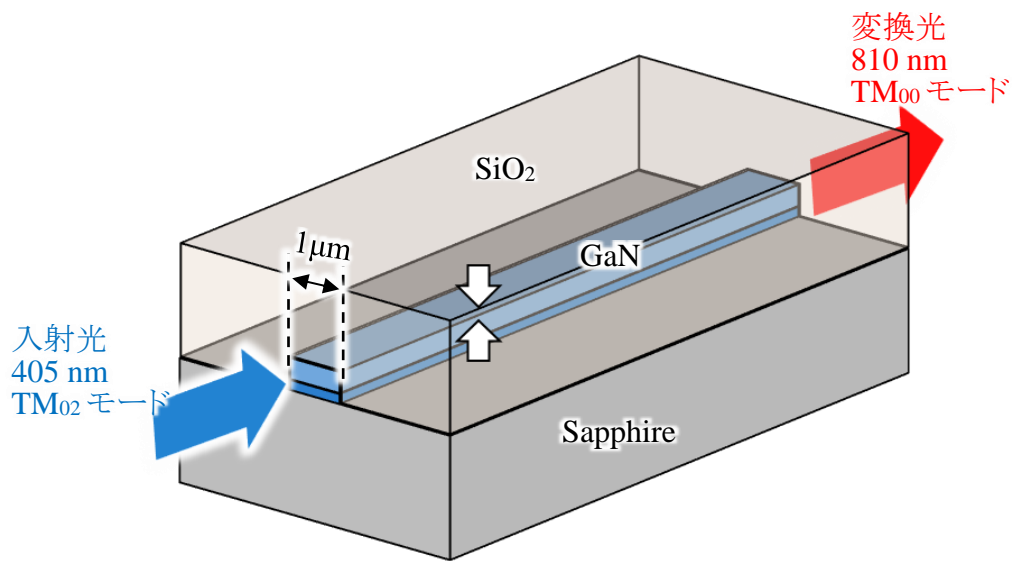


図 2.9 設計した横型 QPM 波長変換デバイスの概略図

表 2.1 設計に用いた各材料の屈折率分散 (λ の単位は μm)

SiO₂		$n = 1.438 + \frac{0.00342}{\lambda^2} + \frac{0.0000079505}{\lambda^4}$
GaN	常光	$n = \sqrt{1 + \frac{0.00441}{1 - \left(\frac{0.3548}{\lambda}\right)^2} + \frac{4.085}{1 - \left(\frac{0.1803}{\lambda}\right)^2}}$
	異常光	$n = \sqrt{1 + \frac{4.321}{1 - \left(\frac{0.1892}{\lambda}\right)^2}}$
Al₂O₃		$n = \sqrt{1 + \frac{1.5039759\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0740298^2} + \frac{0.55069141\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1216529^2} + \frac{6.5927379\lambda^2}{\lambda^2 - 20.072248^2}}$

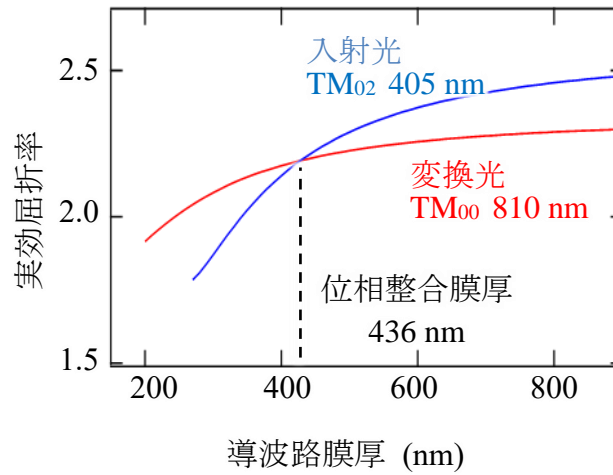


図 2.10 各導波路膜厚における実効屈折率

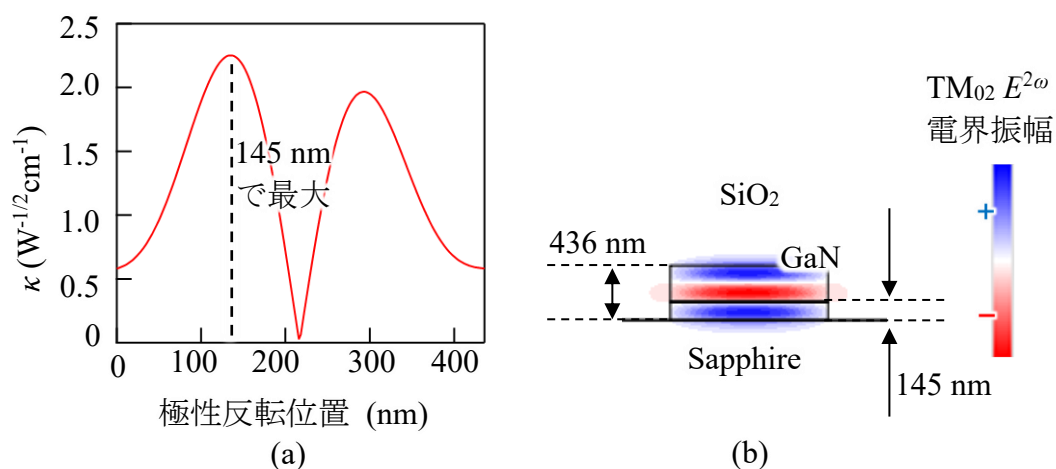


図 2.11 位相整合膜厚における κ と電界分布
 (a) 極性反転の位置における κ の値
 (b) 導波路断面における TM_{02} 405 nm の電界分布

2.4 結言

本章では、まず、GaN などの窒化物半導体の極性制御や極性反転の原理についてまとめた。次に設計に向けて波長変換デバイスの原理について説明し、高効率化を達成するための 2 つの QPM 構造についてその原理と課題を述べた。 TM_{02} モードの入射光（波長 405 nm）と TM_{00} モードの変換光（波長 810 nm）との間で実効屈折率差の GaN 膜厚依存性を求め、モード分散位相整合する膜厚を求めた。その結果膜厚 436 nm で位相整合すること、膜厚 145 nm の地点で極性反転をすることで κ が極性反転のない場合より約 3.7 倍大きくなることを示した。

参考文献

1. O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, *J. Appl. Phys.* **85**, 3222 (1999).
2. T. Sasaki and T. Matsuoka, *J. Appl. Phys.* **64**, 4531 (1988).
3. S. Keller, N. Fichtenbaum, F. Wu, G. Lee, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L322 (2006).
4. 長谷川文夫、吉川明彦, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版, p. 356 (2006).
5. T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya, *Phys. Status Solidi B*, **243**, 1446 (2006).
6. R. Di Felice and J. E. Northup, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 936 (1998).
7. 角谷正友、福家俊郎, 日本結晶成長学会誌 **32**, 9 (2005).
8. S. Saha, K. Yaddanapudi, S. Channagiri, K. Muraleedharan, D. Banerjee, *MATER. SCI. ENG. B* **286**, 116004 (2022).
9. Q. Sun, Y. S. Cho, B. H. Kong, H. K. Cho, T. S. Ko, C. D. Yerino, I. H. Lee, J. Han, *J. Cryst. Growth* **311**, 2948 (2009).
10. S. Mohn, N. Stolyarchuk, T. Markurt, R. Kirste, M. P. Hoffmann, R. Collazo, A. Courville, R. Di Felice, Z. Sitar, P. Vennéguès, and M. Albrecht, *Phys. Rev. Applied* **5**, 054004 (2016).
11. J. Yoo, K. Shojiki, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 05FA04 (2016).
12. M. H. Wong, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **108**, 123710 (2010).
13. J. K. Hite, M. E. Twigg, M. A. Mastro, C. R. Eddy, and F. J. Kub, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1504 (2011).
14. V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 808 (1999).
15. P. mninou T. Kehagias, J. Kioseoglou, G. P. Dimitrakopoulos, A. Sampath, T. D. Moustakas, G. Nouet, and T. Karakostas, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 13277 (2002).
16. A. Hosalli, D. Van Den Broeck, D. Bharrat, N. El-Masry, and S. Bedair, *Appl. Phys.*

- Lett., **103**, 231108 (2013).
17. V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve: Appl. Phys. Lett. **75**, 808 (1999).
 18. J. E. Northrup, Appl. Phys. Lett. **82**, 2278 (2003).
 19. K. Shojiki, K. Uesugi, S. Xiao, and H. Miyake, MATER. SCI. SEMICONDUCT. PROCESS. **166**, 107736 (2023).
 20. T. Tamano, K. Shojiki, T. Akiyama, R. Akaike, T. Nakamura, H. Honda, E. Sato, M. Uemukai, T. Tanikawa, R. Katayama, and H. Miyake, Appl. Phys. Lett. **126**, 032108 (2025).
 21. T. Suhara and M. Fujimura, Waveguide Nonlinear-Optic Devices (Springer, Berlin, 2003), Chap. 2.
 22. T. Suhara and M. Fujimura, Waveguide Nonlinear-Optic Devices (Springer, Berlin, 2003), Chap. 3.
 23. H. Yagi, N. Osumi, Y. Inoue, and T. Nakano, Phys. Status Solidi B **255**, 1700475 (2018).
 24. N. A. Sanford, A. V. Davydov, D. V. Tsvetkov, A. V. Dmitriev, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, S. S. Park, J. Y. Han, and R. J. Molnar, J. Appl. Phys. **97**, 053512 (2005).
 25. 本田 啓人, 大阪大学 修士論文 (2023).
 26. I. H. Malitson, J. Opt Soc. Am. **52**, 1377 (1962).

第 3 章

波長変換デバイス用

+*c*/*-c* GaN 極性反転構造の作製

3.1 緒言

前章では極性反転の事例について数多く述べたが、これらの研究のほとんどすべてが極性反転構造全体を使用することを目的としていないため、膜厚が数 μm と厚く、極性反転界面が荒れているのが現状である。そこで本章では波長変換デバイスへの応用適した薄膜で界面と表面ともに平坦な極性反転積層構造の作製を目指す。*-c*-GaN は+*c*-GaN と比較して初期段階で二次元成長モードによるヘテロエピタキシャル成長が可能であるため、145 nm で平坦化が必要な横型 QPM 構造の下層には *-c*-GaN が適している。しかし、*-c*-GaN は平坦成長が可能な条件のウィンドウが狭く、少しの条件のずれでヒロック成長してしまうといった問題がある。そこで本章では ヒロックを抑制するために、まず 0.8° オフのサファイア基板の上に *-c*- AlN /GaN を成長した後に表面の酸化条件の探索を行った。その後、+*c*/*-c* GaN 極性反転構造の実証を行った。次に+*c*/*-c* GaN 極性反転構造の表面荒れを低下させるために *-c*-GaN の平坦化条件の探索を行い、デバイスの設計で求めた膜厚での+*c*/*-c* 極性反転積層構造の作製を行った。最後にエピタキシャル極性反転、フォトリソグラフィ、およびドライエッチング技術を用いて、+*c*/*-c* GaN 極性反転チャネル導波路を作製した。

3.2 酸化 AlN 中間層による+*c*/*-c* GaN 極性反転構造の作製

3.2.1 実験方法

エピタキシャル成長には、AIXTRON 社の Close Coupled Showerhead (CCS) 3×2 MOVPE system を使用した。MOVPE リアクタには、in-situ 反射率モニタリングシステム (LayTec, EpiCurveTT) が装備されている。基板は *m* 軸方向にオフ角が 0.8° の *c* 面サファイア基板を使用した。図 3.1 に MOVPE 装置全体の概略

図を、図 3.2 にリアクタ内部の断面図を示す。ガリウム、アルミニウム、窒素の前駆体には、それぞれトリメチルガリウム (TMGa)、トリメチルアルミニウム (TMAI)、トリメチルインジウム (TMIn)、およびアンモニア (NH₃) を使用した。キャリアガスには水素と窒素を用いた。これらの原料は基板の上側にあるシャワーヘッドから供給される。サセプタ下部には抵抗加熱ヒータが設置されており 1400 °C までの加熱が可能である。図 3.3 にはサセプタ表面の概略図を示している。2 インチ基板を同時に 3 枚成長でき、サセプタが回転することによって均一に原料が供給される。サセプタの中心から半径 29.0 mm の位置に in-situ 反射率モニタリングシステムの反射率とパイロメータ放射温度測定用のポートが設置されており、その外側の半径 35.6 mm の位置に曲率測定用のポートが設置されている。

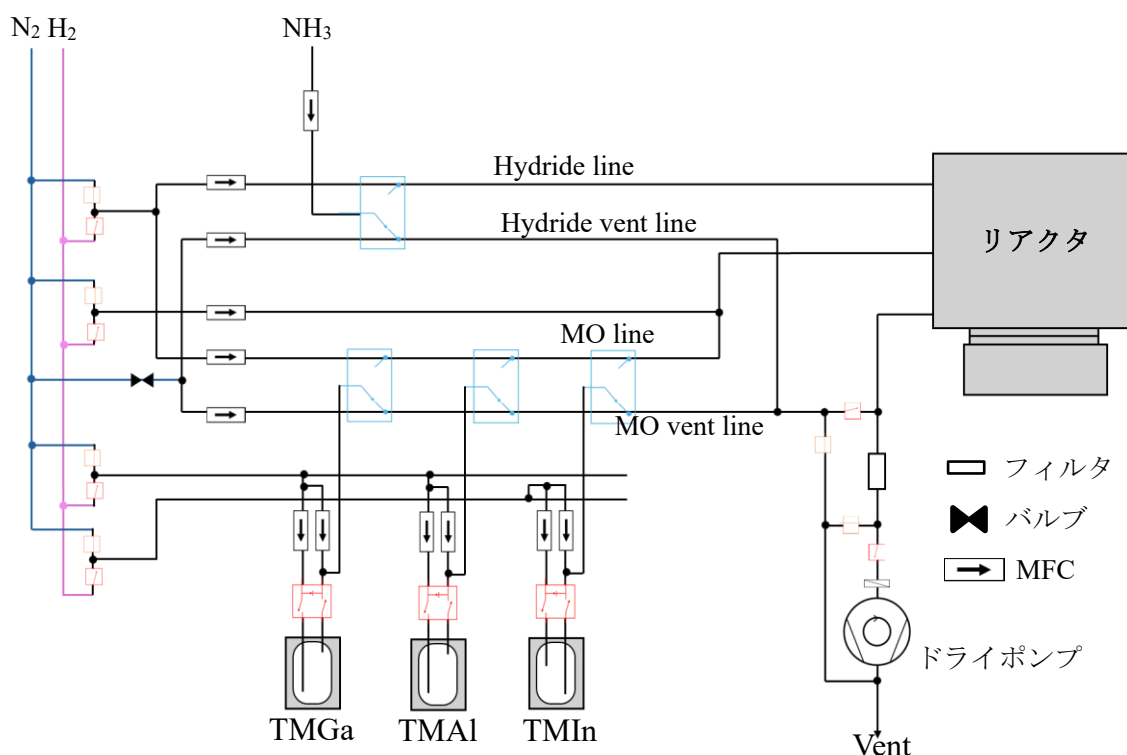


図 3.1 MOVPE 装置の概略図

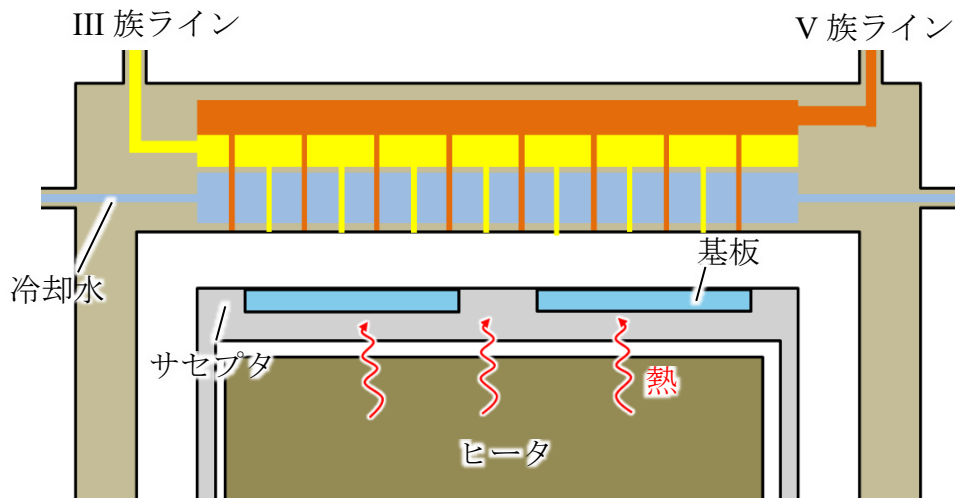


図 3.2 リアクタの断面模式図

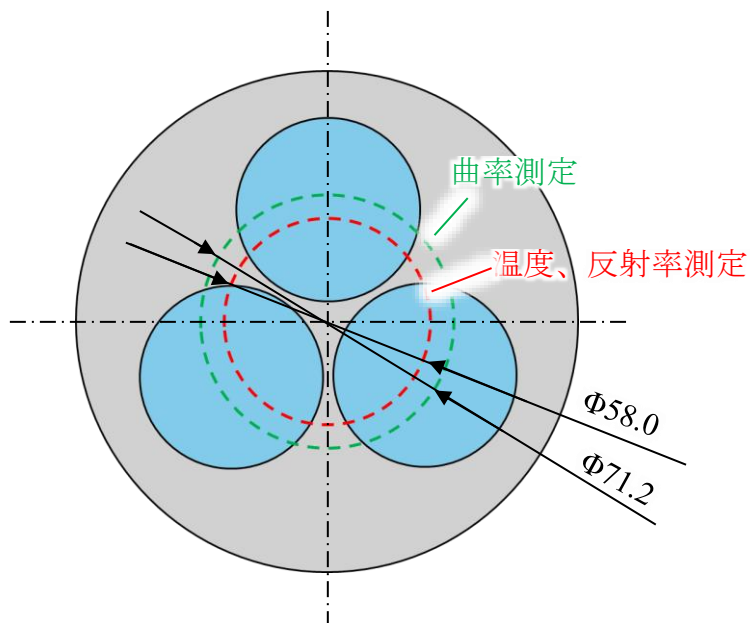


図 3.3 サセプタの模式図

図 3.4 に MOVPE を利用した $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製プロセスを示す。 $-c$ -AlN/GaN 成長のプロセスとして、最初に $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 分間の水素クリーニングを実施した。その後、リアクタ内に NH_3 を導入してサファイア表面を 10 分間

窒化した。低温 GaN バッファ層 (LT-GaN バッファ層) は、520 °C で 30 nm 成長させた。その後 1070 °C で厚さ 1.2 μm の $-c$ -GaN を成長させた。GaN 成長中の TMGa 流量と NH_3 流量はそれぞれ 149 $\mu\text{mol/min}$ と 1.5 slm に一定に保たれ、 $-c$ -GaN 成長の V/III 比は 450 であった。 $-c$ -AlN/GaN の成長条件を表 3.1 に示す。エピタキシャル極性反転プロセスのために厚さ 10 nm の AlN を $-c$ -GaN の上に成長させた。その後、試料をリアクタから取り出し、電気炉によって大気雰囲気中にて 700–1000 °C で 90 分間 AlN 表面を酸化させた。その後、酸化後の試料を再度 MOVPE 装置に入れて GaN を再成長させた。水素は酸化表面からの脱離を引き起こす可能性があるため、再成長プロセスは窒素キャリアガスで開始した。温度を 550 °C に上昇させた後、TMGa 流量 24 $\mu\text{mol/min}$ 、 NH_3 流量 2.0 slm で 520 °C で 16 nm 厚の LT-GaN を成長させた。その後、温度を 1020 °C に上昇させ、キャリアガスを水素に変更し、TMGa 流量 149 $\mu\text{mol/min}$ 、 NH_3 流量 3.5 slm で 1010 °C にて 2.1 μm 厚の GaN 層を成長させた。再成長 GaN の成長条件を表 3.2 に示す。

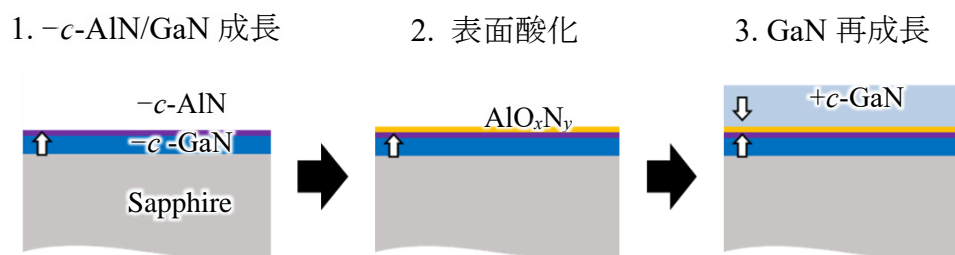


図 3.4 MOVPE を用いた GaN 極性反転積層構造の作製プロセス

表 3.1 $-c$ -AlN/GaN 成長条件¹

	H ₂ クリーニング	表面窒化処理	低温バッファ層	$-c$ 極性 GaN	AlN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	0	24	149	0
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	0	0	0	22.9
NH ₃ (slm)	0	5.0	5.0	1.5	0.4
V/III 比	0	0	3698	450	778
H ₂ (slm)	9.5	4.5	4.5	8.0	9.1
N ₂ (slm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
圧力 (kPa)	10	90	90	80	10
パイロメータ 温度 (°C)	1070	1070	520	1070	1070
時間 (sec)	300	600	70	2400	45

表 3.2 再成長 GaN の成長条件

	低温バッファ層	GaN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	24	149
NH ₃ (slm)	2.0	3.5
V/III 比	3698	1049
H ₂ (slm)	0	5.9
N ₂ (slm)	8.0	0.6
圧力 (kPa)	90	20
パイロメータ 温度 (°C)	520	1010
時間 (sec)	130	3000

3.2.2 酸化温度の GaN 再成長後の表面モフォロジへの影響

図 3.5(a)に $-c$ -AlN /GaN 表面の微分干渉顕微鏡 (DIC) 像を示す。図中の軸は GaN の結晶方位を示している。表面にクラックは見られないが、オフ角が 0.8° と大きいと表面にはマクロステップが発生している。700–1000 °C で酸化した後 GaN 再成長した表面の DIC 像を図 3.5(b)–(e)にそれぞれ示す。表面のモフォロジは酸化温度に依存しており、酸化温度が 700 °C の時は再成長 GaN 表面には $-c$ -AlN /GaN と同じようなマクロステップがみられた。しかし酸化温度を 800–1000 °C と大きくした場合、700 °C の場合とは異なる円形のマクロステップが表面に観察されたに加えて多数のピットがみられた。再成長 GaN 表面のピット密度は成長温度によって異なり、900 °C で酸化した場合が最もピット密度が小さくなっていた。

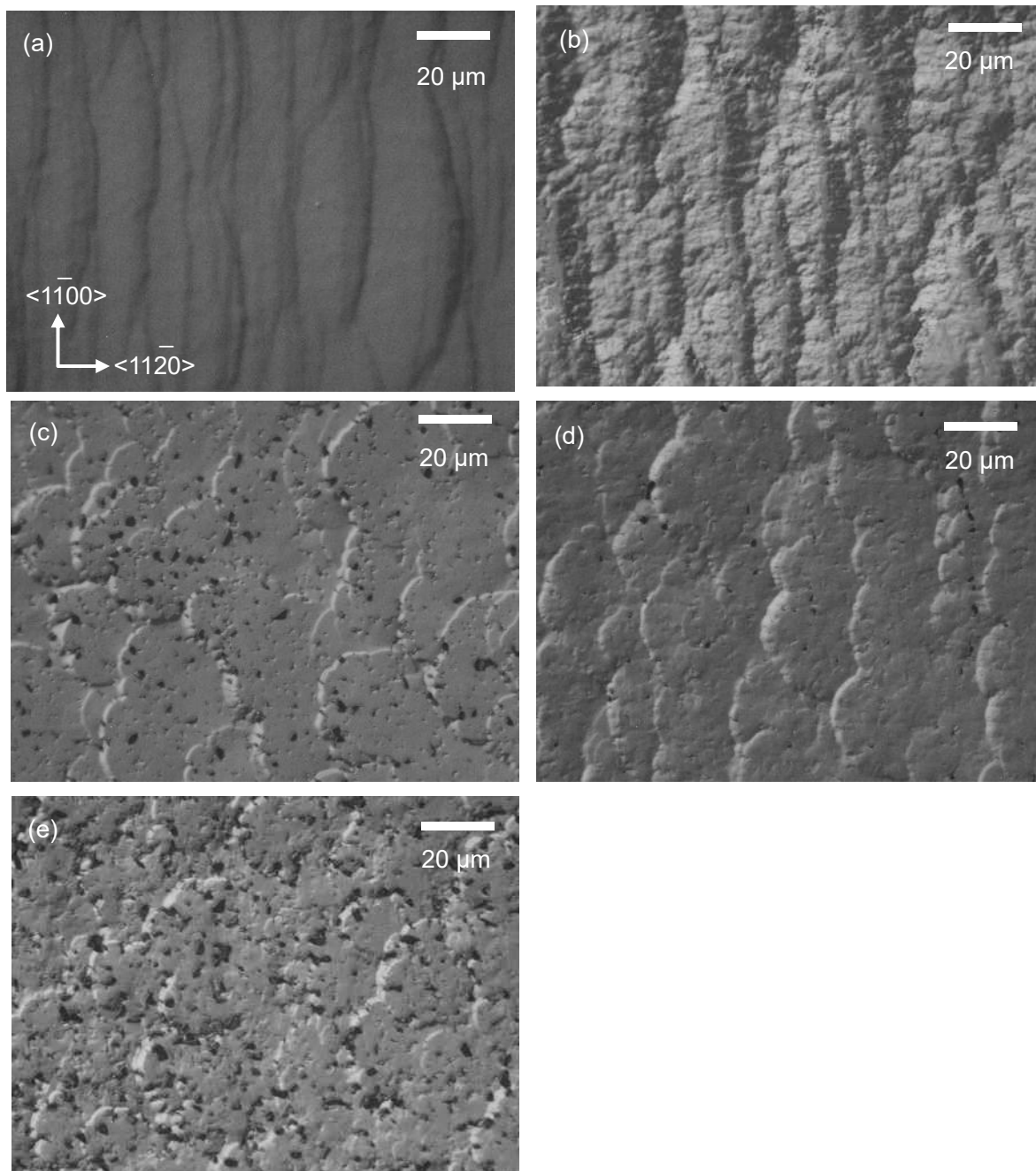


図 3.5 (a)-*c*- AlN /GaN 表面、(b) 700 °C、 (c) 800 °C、 (d) 900 °C、
(e) 1000 °C で酸化後に GaN 再成長後の DIC 像

結晶の極性は、KOH 異方性エッチングによって確認した。GaN は極性によってアルカリ溶液に対する耐性が異なっており、+*c*-GaN はエッチングによって変化しないが、-*c*-GaN の場合はエッチングされることが知られている²。図 3.6 に

各酸化温度における再成長 GaN を 3mol/L の KOH 溶液にて 60 °C、10 分間の異方性エッチングを行った後のそれぞれの DIC 像を示す。

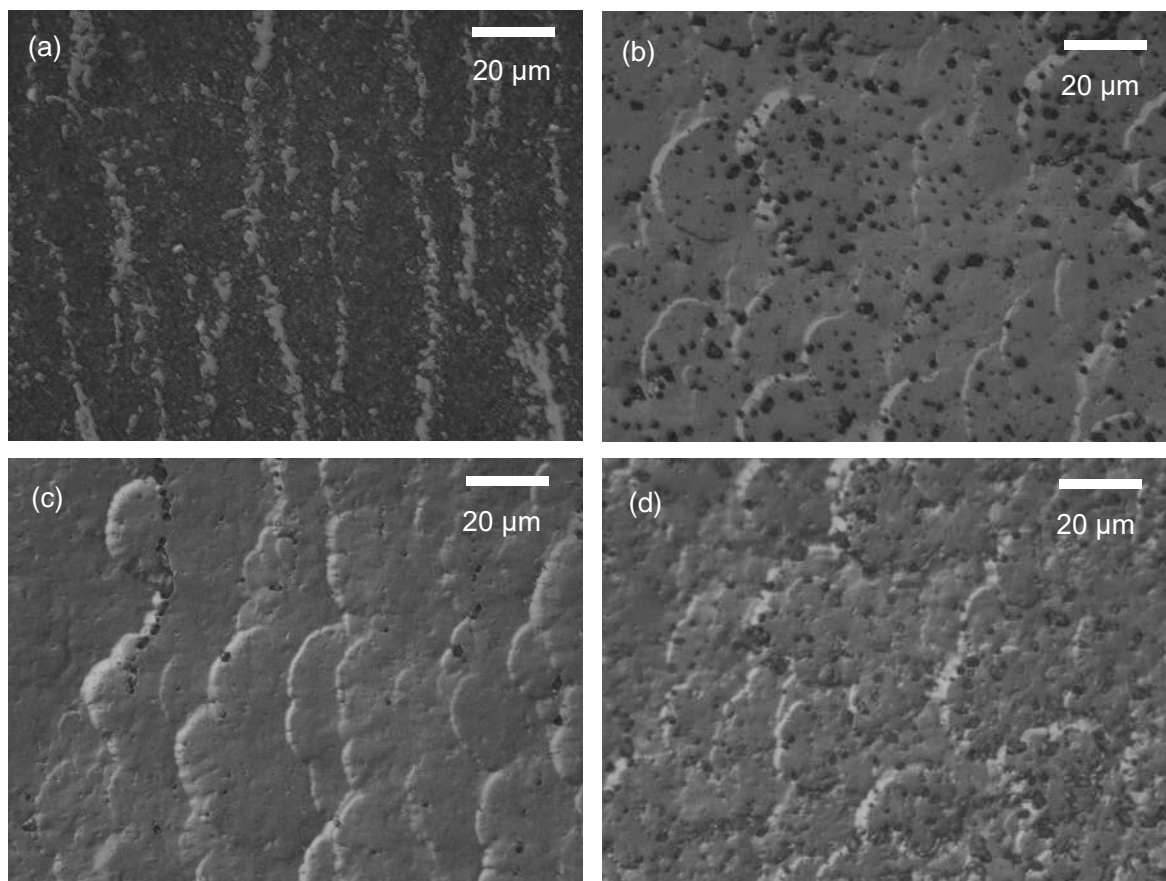


図 3.6 各酸化温度における KOH エッチング後の $-c$ - AlN /GaN 表面の DIC 像
(a) 700 °C、 (b) 800 °C、 (c) 900 °C、 (d) 1000 °C

酸化温度が 700 °C の場合、KOH 異方性エッチングによりほとんどの領域が荒れてしまった。このことからこの場合の再成長 GaN は $-c$ 極性を持っていたことが分かった。これは酸化温度が不十分であるため、下層の $-c$ 極性を引き継いだことによる。酸化温度が 800 °C の場合、表面全体では大きな変化はないが、pit 密度がわずかに増加していた。このことから極性が混在していると考えられた。酸化温度が 900 °C の場合、異方性エッチング前後で大きな変化はなかった。このことから $+c$ 極性に反転していることが判明した。酸化温度が 1000 °C の場合でも同様に $+c$ 極性を示すが 900 °C の場合と比べると表面が大きく荒れていた。以上より、酸化温度が 900 °C 以上で $-c$ 極性から $+c$ 極性への極性反転は発生し、

その中でも 900 °C が最も適していることが判明した。しかし、依然としてピット密度が大きい。これはまだわずかに極性が混在しているためだと考えられる。GaN 成長時の温度が低い場合、ファセット構造が現れやすくなりピットが形成される。そこで次に GaN 再成長温度を高くして表面の変化を観察する。

3.2.3 異なる GaN 再成長温度の違いによる表面の変化

再成長 GaN 表面のピットを減らすために、再成長時の GaN の成長温度を 1010 °C、1040 °C、1070 °C と大きくした。図 3.7 に各成長温度における表面の DIC 像を示す。いずれの成長温度の場合であっても表面にはマクロステップがみられた。成長温度が 1010 °C の場合にはピットとファセットがまだ表面にみられたが、1070 °C の場合では表面には円弧上のマクロステップと円形のヒロックが観察された。ヒロックは一般的にらせん転位を起点としており、高温で GaN 成長をすることで表面の吸着原子の表面拡散長が増加しヒロック成長が顕著になったと考えられる。1040 °C の場合ではピットとヒロックのない表面が得られた。

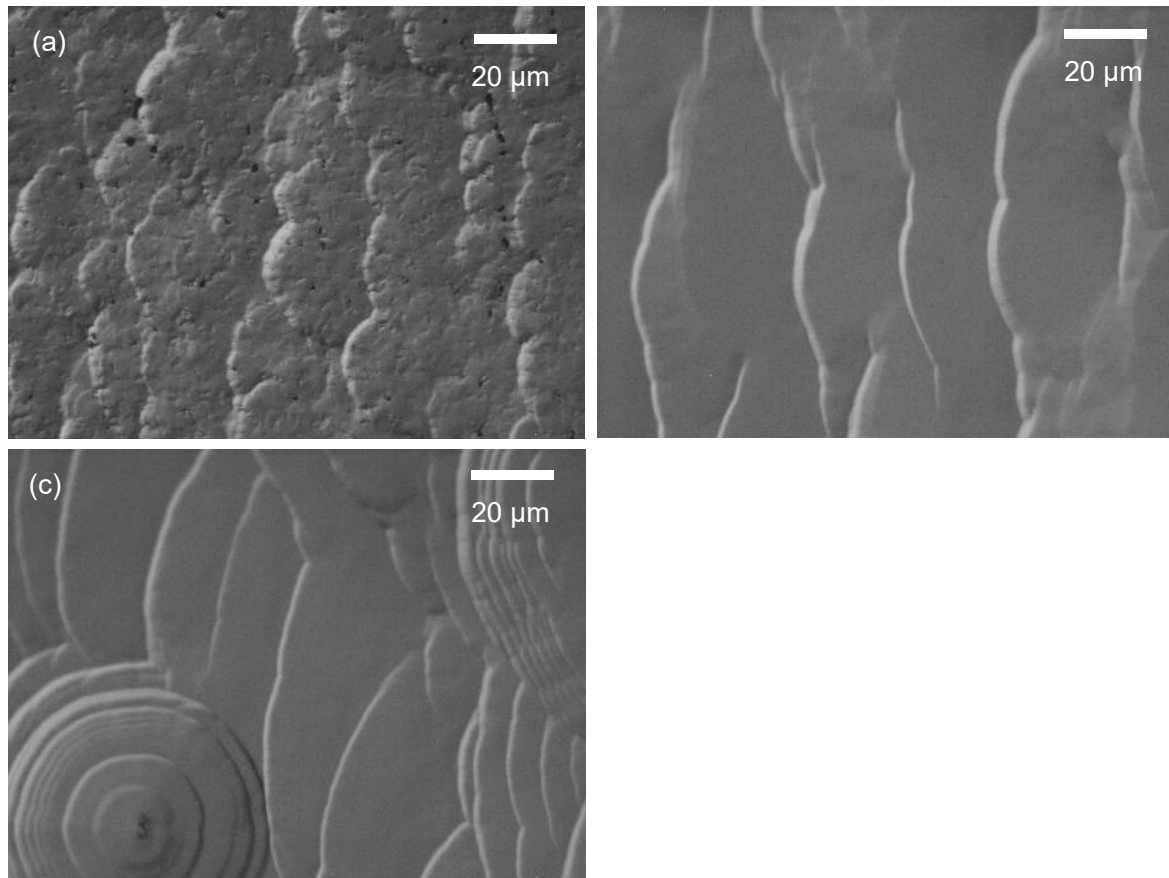


図 3.7 各成長温度における再成長 GaN 表面の DIC 像
(a) 1010 °C、 (b) 1040 °C、 (c) 1070 °C

図 3.8 に KOH 異方性エッチング後の極性反転界面付近の断面 SEM 像を示す。酸化 AlN 中間層の上下にわたって V 字状にエッチングが進行していた。これは KOH 異方性エッチングが $-c$ 極性のほうへエッチングされていくためでありこのことから酸化 AlN 中間層を境として $-c$ 極性から $+c$ 極性に面内一斉に反転していることが確認できた。

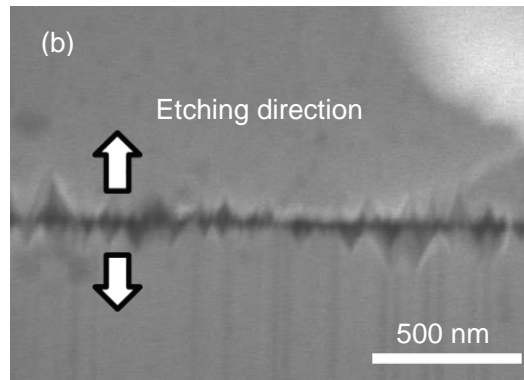


図 3.8 KOH 異方性エッチング後の酸化 AlN 中間層付近の断面 SEM 画像

続いて、極性反転界面を走査型透過電子顕微鏡(STEM)にて観察した。図 3.9 に bright-field (BF) と ABF-STEM 像を示している。BF-STEM 像より酸化 AlN 中間層において界面に新たな転位が発生していることが観察された。これは酸化 AlN 中間層と再成長 GaN の界面の格子不整合によって再成長 GaN の成長初期には三次元成長モードとなるためであると考えられる⁴。また ABF-STEM 像による原子の配列から下層と上層とでそれぞれ $-c$ -GaN と $+c$ -GaN になっていることが確認できた。

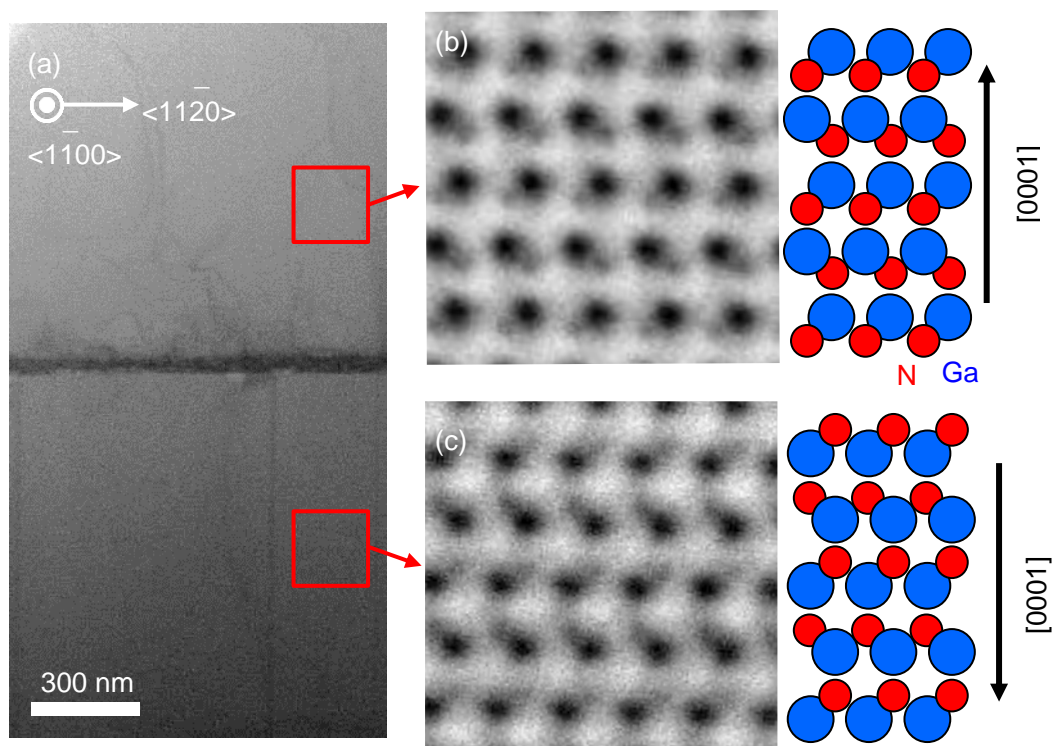


図 3.9 (a) Bright-field STEM 像と(b)上層と(c)下層の ABF-STEM 像

3.3 波長変換デバイス用+*c*/*-c* GaN 極性反転構造の作製

3.3.1 現状の課題

前節で酸化 AlN 中間層を用いた極性反転積層構造の作製に成功した。このとき、*-c*-GaN の成長中のヒロック形成を防ぐため、0.8°オフのサファイア基板を使用した⁵。しかし、オフ角が大きいためステップバンチングが発生してしまい、*-c*-GaN および再成長した GaN の表面全体にマクロステップが観察された⁶。図 3.10 に図 3.7(b)と同じ再成長後の GaN の白色干渉顕微鏡像を示す。表面全体にわたってマクロステップがみられ、RMS 表面粗さは 91.2 nm と大きくなっている。

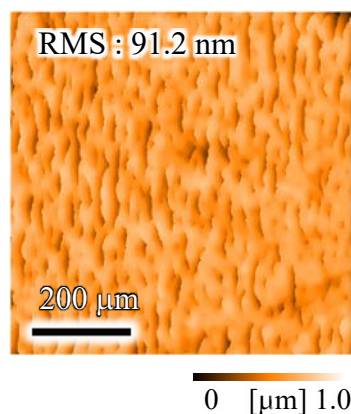


図 3.10 再成長 GaN の白色干渉顕微鏡像

導波路の散乱損失は RMS 粗さの 2 乗に比例する。適切な表面粗さの値を散乱による損失を防ぐために最初に見積もった。表面粗さは散乱損失を引き起こす可能性があるため抑制する必要がある。最初に基本的な導波路パラメータと適切な表面粗さの値は Payne-Lacey モデルを使用して見積もった^{7,8}。表面粗さは散乱損失を引き起こす可能性があるため重要なパラメータである。Payne-Lacey モデルは、基本的な導波路パラメータと二乗平均 (RMS) 粗さを関数として、導波路における散乱損失を説明するために一般的に使用される方法である。散乱損失は、以下の式(3.1)によって決定される。

$$\alpha = 2.17 \frac{\sigma^2}{\sqrt{2} k_0 d^4 n_1} g f \quad (3.1)$$

ここで、 α は導波路の散乱損失を表し、 σ^2 、 k_0 、 d 、 n_1 はそれぞれ RMS 粗さ、自由空間における波数、導波路の半分の高さ、コア屈折率を示す。関数 g は式(3.2)に示すような導波路の形状によって定義される値である。 f は式(3.3)に示すように決定される。これは導波路の屈折率ステップによって決定される値である。

$$g = \frac{U^2 V^2}{(1+W)} \quad (3.2)$$

$$f = \frac{x \{ [(1+x^2)^2 + 2x^2 \gamma^2]^{1/2} + 1 - x^2 \}^{1/2}}{[(1+x^2)^2 + 2x^2 \gamma^2]^{1/2}} \quad (3.3)$$

また、 U 、 V 、 W や x 、 γ はそれぞれ以下の式で表される。

$$U = d \sqrt{n_1^2 k_0^2 - \beta^2}, \quad V = d k_0 \sqrt{n_1^2 - n_2^2}, \quad W = d \sqrt{\beta^2 - n_2^2 k_0^2}$$

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2}, \quad x = W \frac{L_c}{d}, \quad \gamma = \frac{n_2 V}{n_1 W \sqrt{\Delta}}$$

ここで、 n_2 はクラッド部分の基本波屈折率であり、 L_c は表面の自己相関長さである。 L_c の値は自己相関長さであり、白色干渉顕微鏡（VS1800：日立）を用いて求めた値を用いた。

2 章の設計結果に基づいて計算を行った。計算に用いたパラメータを表 3.3 に示す。

表 3.3 散乱損失計算に用いたパラメータ

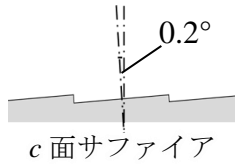
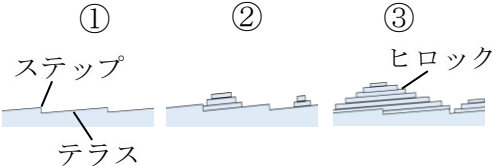
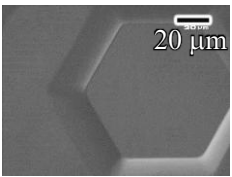
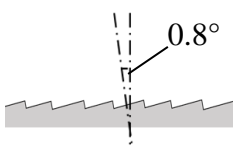
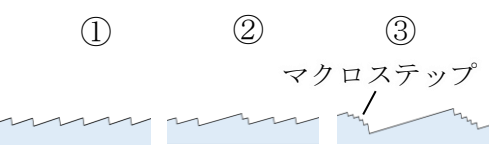
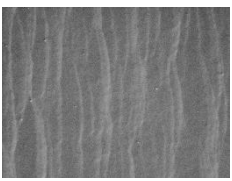
波長 (nm)	波数 k_0 (1/nm)		コア屈折率 n_1
810	0.007757019		2.36016
自己相関長 L_c (nm)	実効屈折率 N	コアの厚さの半分 d (nm)	クラッド屈折率 n_2
2000	2.2	218	1.452567

RMS 粗さが 100、10、1 nm に減少した場合、導波路の散乱損失はそれぞれ 3.4×10^2 、3.4、および $3.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ となる。導波路の散乱損失が 10^{-2} cm^{-1} 程度であれば、導波路として使用するには充分である。しかし、マクロステップがある場

合、散乱損失は 100 cm^{-1} 以上となっており、散乱損失が大きい。本節では、導波路損失を抑えるために、白色干渉顕微鏡像にて RMS 値を一桁台にすることを旨とする。

方針として、まず、マクロステップを抑制するためにオフ角を 0.8° から 0.2° に変更して $-c\text{-GaN}$ 薄膜の成長を行う。表 3.4 に基板のオフ角による $-c\text{-GaN}$ 薄膜の成長挙動を示す。オフ角が低くなると、ステップ密度が減少することからマクロステップの代わりにヒロックが発生しやすくなる⁹。ヒロックの主な原因は、薄膜と基板の界面で形成される反転ドメイン境界 (IDBs)¹⁰ やらせん転位に起因するスパイラル成長である¹¹。そこで、サファイア基板の窒化時間やバッファ層の厚さなどの成長条件を最適化することで、これらの発生原因を抑制し、オフ角 0.2° のサファイア基板上に薄い $-c\text{-GaN}$ 薄膜の成長を実現する。まず、サブミクロンの厚さで、マクロステップやヒロックのない平滑な表面を得ることを目的として $-c\text{-GaN}$ 薄膜の成長条件を最適化した。その後、エピタキシャル極性反転、フォトリソグラフィ、およびドライエッチング技術を用いて、 $+c/-c\text{ GaN}$ 極性反転チャネル導波路を製作した。

表 3.4 基板オフ角による $-c\text{-GaN}$ 成長過程の違い

	基板断面	サファイア基板上の $-c\text{-GaN}$ 成長過程	DIC 像
低オフ角			
高オフ角			

3.3.2 実験方法

$-c\text{-AlN/GaN}$ 成長条件を表 3.5 に示す。最初に、 1085°C で 5 分間の水素クリーニングを実施した。その後、リアクタ内に NH_3 を導入してサファイア表面を 10–30 分間窒化した。LT-GaN は、 490°C で成長させた。LT-GaN 成長時の TMG 流

量と成長時間は、それぞれ 20 または 24 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、135 または 180 秒であった。145 nm 厚の -c-GaN 層は、1020 $^{\circ}\text{C}$ で成長させた。 GaN 成長中の TMG 流量と NH_3 流量はそれぞれ 149 $\mu\text{mol}/\text{min}$ と 3.0 slm に一定に保たれ、 -c-GaN 成長の V/III 比は 900 であった。エピタキシャル極性反転プロセスでは、 TMA 流量 22.9 $\mu\text{mol}/\text{min}$ で 10 nm 厚の AlN 膜を 145 nm 厚の -c-GaN 層上に成長させた。その後、試料をリアクタから取り出し、電気炉で酸素存在下 900 $^{\circ}\text{C}$ でアニーリングを行い、 AlN 表面を酸化させた。その後、MOVPE を用いて GaN を再成長させた。水素は酸化表面からの脱離を引き起こす可能性があるため、再成長プロセスは窒素キャリアガスで開始した。再成長プロセスは表 3.2 と同様である。再成長後、チャンネル導波路の形成を行った。 SiO_2 マスクはプラズマ励起化学気相成膜(PECVD)技術 (SAMCO, PD-10) を用いて堆積した。フォトレジストパターンは、マスクレスリソグラフィシステム (Nano System Solutions, DL-1000) を用いて製作した。 GaN と SiO_2 のドライエッチングは、それぞれ誘導結合プラズマエッチング (ICP-RIE) (ULVAC, NE750) と容量結合プラズマエッチング (CCP-RIE) (SAMCO, RIE-10N) で行った。表面形態の観察には、ナノ三次元光干渉計測システム (日立ハイテク, VS-1800) と原子間力顕微鏡 (AFM, 日立ハイテク, S-image) を使用した。結晶品質は、 $\text{Cu K}\alpha_1$ X 線源 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) と Ge 220 ダブル結晶モノクロメーターを備えた X 線構造解析 (XRD) システム (Malvern Panalytical, X'pert Pro) を用いて評価した。製作したチャンネル導波路の断面構造は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日立ハイテク, S-4300) を用いて観察した。

表 3.5 オフ角 0.2°のサファイア基板上への
-c-AlN/GaN 成長条件

	H ₂ クリーニング	表面窒化 処理	低温バッファ 層	-c-GaN	AlN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	0	24	149	0
TMAI ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	0	0	0	22.9
NH ₃ (slm)	0	5.0	5.0	3.0	0.4
V/III 比	-	-	7396	900	778
H ₂ (slm)	9.5	4.5	4.5	8	9.1
N ₂ (slm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
圧力 (kPa)	10	90	90	80	10
パイロメータ(°C)	1077	1077	530	1008	1008
時間 (sec)	300	600	135	320	45

3.3.3 -c-GaN 薄膜の表面平坦化

まず、オフ角 0.2°のサファイア基板上に厚さ 145 nm の -c-GaN と厚さ 10 nm の -c-AlN/GaN を成長させた。図 3.11(a)に成長後の $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ 白色干渉顕微鏡像を示す。窒化時間が 10 分の場合、小さなドメインサイズの粒子が観察された。このような微小かつ高密度の島状構造は散乱損失を大きくするため、大粒ので密度の小さいヒロックが比較的望ましい。この原因として窒化不足によって極性が混在していることが考えられた。そこで、まず窒化時間を 15 分から 30 分まで長くして平坦な表面となる条件の探索を行った。図 3.11(b)–(d)にそれぞれの窒化時間における白色干渉顕微鏡像を示す。窒化時間を 15 分、20 分、30 分に増加させると、平均 $40 \mu\text{m}$ の六角形ヒロックが形成された。厚さ 145 nm の -c-AlN/GaN のヒロック密度は、窒化時間が 15、20、30 分と増えるとそれぞれ 160、24.5、49.0 cm^{-2} となった。また、RMS 粗さはそれぞれ 76.5、29.5、39.6 nm であった。窒化時間が 10 分の場合、多数の微細粒が観察されたが、窒化時間を 20 分に延ばすとヒロック密度は減少した。しかし、窒化時間を 30 分に延ばすとヒロック密度が再び増加する傾向が見られた。これらの傾向は、窒化時間の違いによるサファイア表面状態の変化に起因している。Stolyarchuk らは窒化時間が表面

形態に与える影響を評価しており¹²、ヒロック形成が様々な原因で発生していることを示している。成長後の極性は、窒化プロセスの温度と時間などの条件に依存する。サファイア基板の窒化を過度に行うと、GaN/サファイア界面で+c-AINの島が形成され、¹³これにより、後続のGaNエピ層における反転ドメイン領域（IDBs）やヒロック成長が引き起こされることを報告している。

本研究では、窒化時間を10分に制限すると、Al₉O₃N₇の形成が確認され、これにより+c極性のIDBsが生じたと考えられる¹⁴。一方、窒化時間を30分に延ばすと過剰な窒化が発生し、サファイア基板上に+c-AIN結晶が形成され、その結果、-c-GaNエピ層にIDBsが発生した¹⁵。以上の結果から、理想的な表面窒化時間を20分と判断した。しかし、RMS粗さの値は、サブミクロンオーダーの厚さを持つ横方向QPMチャネル導波路への応用には依然として高い状態である。

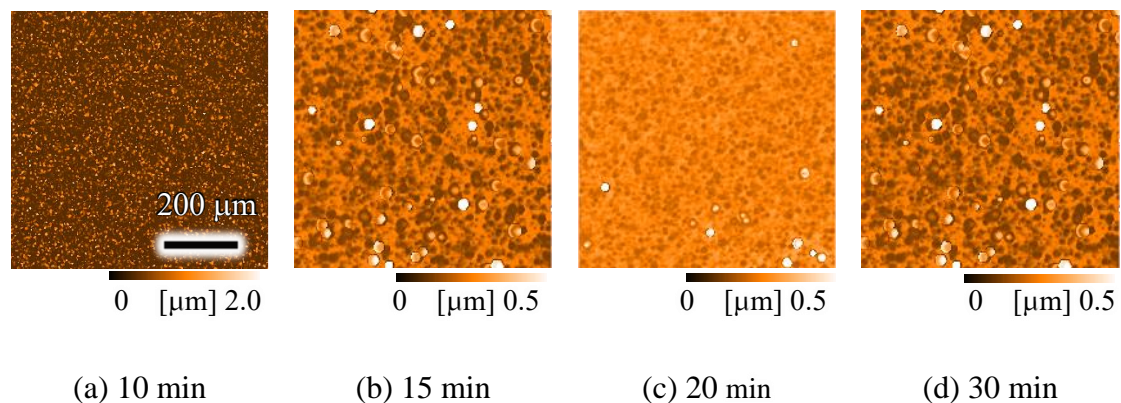


図 3.11 各窒化時間における-c-AIN/GaNの白色干渉顕微鏡像

さらに、LT-GaN バッファ層の成長プロセスが表面形態に及ぼす影響を調査した。図 3.4 は、LT-GaN バッファ層成長プロセス中に TMGa の流量を 20 または 24 $\mu\text{mol/min}$ 、成長時間を 135 または 180 秒に設定して成長させた-c-AIN/GaN 膜の白色干渉顕微鏡像を示している。図 3.12(a)–(d)に示す LT-GaN の厚さは、それぞれ 16、19、21、24 nm と推定される。LT-GaN の成長中に TMGa の流量が 20 $\mu\text{mol/min}$ 、成長時間が 135 秒の場合、多数の細かいヒロックが出現し、粗い表面を引き起こした。一方、条件を変えると平均サイズ 40 μm の六角形ヒロックが

観察され、ヒロック密度は図 3.12(b), (c), (d)のそれぞれ 24.5、0.0、38.8 cm^{-2} であった。また、RMS 粗さはそれぞれ 29.5、5.6、50.5 nm であった。

TMGa 流量が 20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の場合、LT-GaN の成長中に時間が 135 秒から 180 秒に変化した場合、ヒロックは観察されず平坦な表面を得ることができた。しかし、TMGa 流量が 24 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の場合では、135 秒から 180 秒に延ばすとヒロック密度が増加した。この結果は、LT-GaN の成長核のサイズと密度に影響を与えたと考えられる¹⁵。TMG 流量と成長時間の増加に比例して、LT-GaN の厚さが増加する。LT-GaN が薄すぎる場合、微細な成長核が密集することでらせん転位密度が高くなり、高密度のヒロック成長を引き起こす。一方で、LT-GaN が厚すぎる場合、成長核の密度は減少するがサイズのばらつきが増え、大きなヒロックが形成される。このため、TMG 流量 20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、成長時間 180 秒で作製された LT-GaN が、望ましい成長核のサイズと密度を達成するために最適であると結論付けられる。

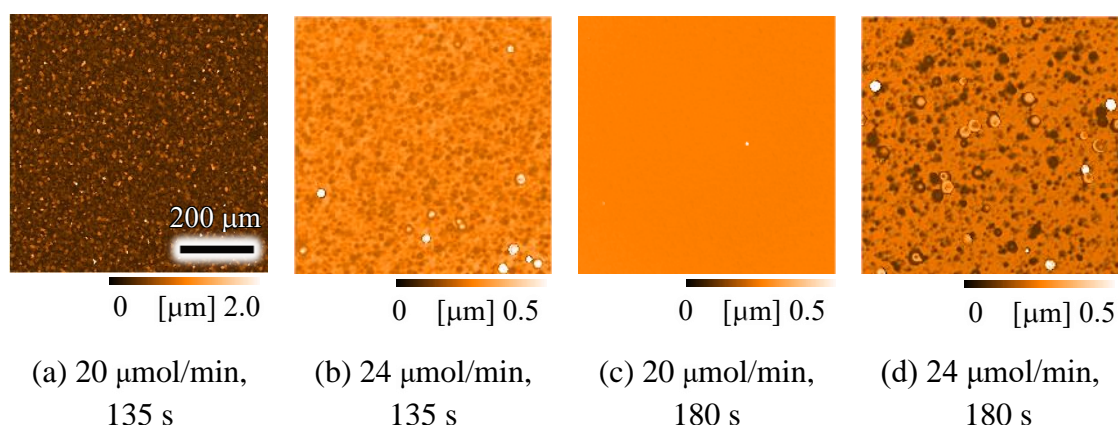


図 3.12 各 LT-GaN 流量と成長時間における $-c\text{-AlN}/\text{GaN}$ の白色干渉顕微鏡像

図 3.13 には、図 3.12(c)の表面における AFM 画像を示している。表面は平坦であり、RMS 粗さは 0.6 nm であった。以上より、サファイア基板の窒化時間を 20 分、LT-GaN バッファ層の成長時間を 180 秒とすることで、平坦な $-c\text{-AlN}/\text{GaN}$ が得られた。成長条件を最適化することで、オフ角が 0.2° のサファイア基板上であっても平坦な $-c\text{-AlN}/\text{GaN}$ を作製することが可能となった。

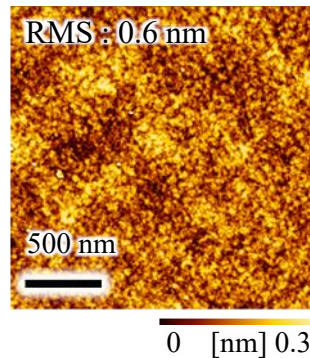


図 3.13 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の $-c$ -AlN/GaN 表面の AFM 画像

X 線回折 (XRD) 測定を用いて、 $-c$ -AlN/GaN の構造特性を評価した。図 3.14(a) は、対称 0002 回折周辺の GaN の XRD 2θ - ω スキャンと膜厚 145 nm の場合のシミュレーション曲線を示している。このグラフのピークは 34.55° で、ペンデローゼ振動が観測され¹⁶、GaN 薄膜が平滑な表面形態を持つことを示している。この振動の周期から、 $-c$ -GaN 膜の厚さが設計通り正確に 145 nm であることが確認された。

図 3.14(b)、(c)は、GaN の 0002 回折と $10\bar{1}2$ 回折に対応する X 線ロックングカーブ (XRC) を示しており、それぞれの半値全幅 (FWHM) はそれぞれ 11 arcsec と 1023 arcsec であった。図 3.14(b)に示す 0002 XRC スペクトルには鋭い成分と広がった成分の両方が含まれていた。類似のプロファイルは、サファイア基板上の薄膜スパッタリング AlN 膜でも得られており、その起源について詳細に議論されている¹⁷。0002 XRC プロファイルはチルトのモザイク広がりを反映している。薄いヘテロエピタキシャル膜が基板上に準整合的に成長したため、0002 XRC の結果は鋭い単一ピークのみを示した。膜厚が緩和点を超えると広がったピークが観察されることになるが、これはチルトのモザイク広がりが増加していることを示している。0002 XRC プロファイルの厚さ依存性は、図 3.14(d)に示すように下部に準整合層があり、上部に緩和層が存在することを示唆している。このため、この特有の 0002 XRC プロファイルは、応力緩和点に到達した薄いヘテロエピタキシャル成長に起因すると考えられる。図 3.14(b)に鋭いピークと広がったピークが両方存在するのは、純粋な刃状転位網が存在し、面内の不均一な応力緩和を引き起こしているためである¹⁸。また、高密度の刃状転位と応力緩和の存在により図 3.14(c)に示されるように、 $10\bar{1}2$ 回折の FWHM は大きくなっている。

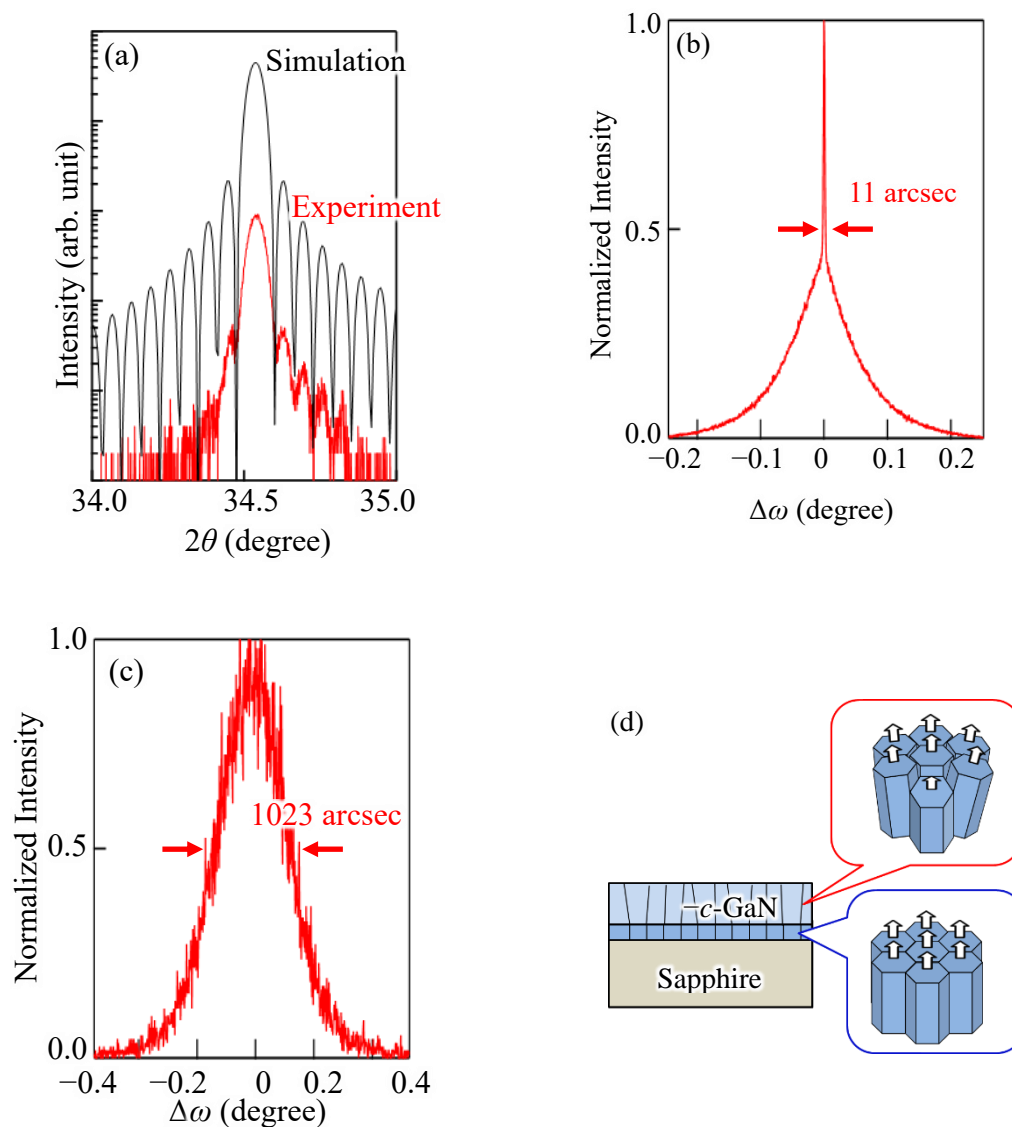


図 3.14 $-c$ -GaN 薄膜の XRD 測定結果 (a) 0002 回折周辺の 2θ - ω スキャン (b) 0002 と (c) $10\bar{1}2$ 反射の XRC 測定結果. (d) $-c$ -GaN 薄膜の概略図

3.3.4 エピタキシャル極性反転構造の作製

次に、 $-c$ -AlN/GaN 層上に GaN 膜を再成長させることで、エピタキシャル極性反転構造を作製した。大気雰囲気下での酸化は 90 分と時間がかかるため酸素雰囲気中にて 900 °C で AlN 表面を酸化させた。図 3.15 に酸化前後の $-c$ -AlN/GaN の AFM 像を示す。酸化時間が 15 分の場合では表面に小さな島が見えるだけであるが、30 分酸化を行う場合は表面全体に凹凸が観察された。また、40 分酸化

を行うとこれらの島が合体しているようなモフォロジが観察された。酸化前、15分、30分、40分酸化を行った場合での RMS 粗さはそれぞれ 0.5、0.7、3.3、2.2 nm であり、15分から30分の間で急激に表面が荒れており、40分酸化を行った場合にはそれぞれの島が平滑化された結果、表面粗さは減少している。

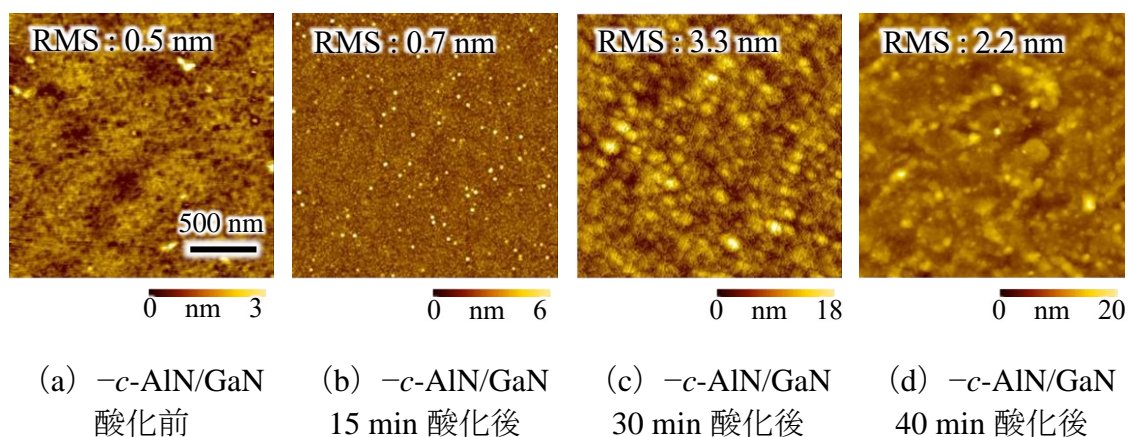


図 3.15 $-c$ -AlN/GaN の $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像
(酸素雰囲気中 900°C でアニール前後)

図 3.16 は、GaN 再成長中の 950 nm 光のその場反射率遷移と、パイロメータによる温度変化を示している。図中の点線は反射率の包絡線を示す。再成長プロセス中、すべての試料でファブリ・ペロー (FP) 振動を伴うその場反射率が観察された。FP 振動は、成長中の表面と膜/基板界面から反射された光の干渉によって引き起こされる。この振動の振幅は、膜厚の変動に依存している。酸化処理を行わずに $-c$ -AlN/GaN 膜上で GaN 再成長を行った場合、反射率は成長初期においては GaN 表面と GaN/基板界面で反射された干渉光による振動を示した。しかし、成長が進行するにつれ単調に減少し、表面粗さの著しい増加を示した。一方、 900°C で 15 分、30 分、40 分酸化した $-c$ -AlN/GaN 膜上で再成長を行うと、GaN 成長初期段階で反射率が低下し、その後振動を伴いながら増加する挙動を示した (図 3.16 (b)–(d))。この反射率変化は成長初期では三次元成長をし、その後二次元成長へ移行するというサファイア基板上での $+c$ -GaN 成長時に見られる特性と一致している¹⁹。酸化時間が 15 分、30 分、40 分と長くなるにつれて反射率振幅が増加し一定になるまでの時間が短くなっている。これは酸化時間が長いほど三次元成長から二次元成長への移行が早いことを示している。酸化時間が短

いほど酸化が不十分な領域が多く存在するため成長初期には両極性が競合することになるため、酸化時間が短いほど三次元成長の割合が大きくなると考えられる。また、一定となった後の反射率振幅は 40 分酸化した場合では小さくなっている。これは過剰な酸化により再成長表面が不均一になっていることに起因する。

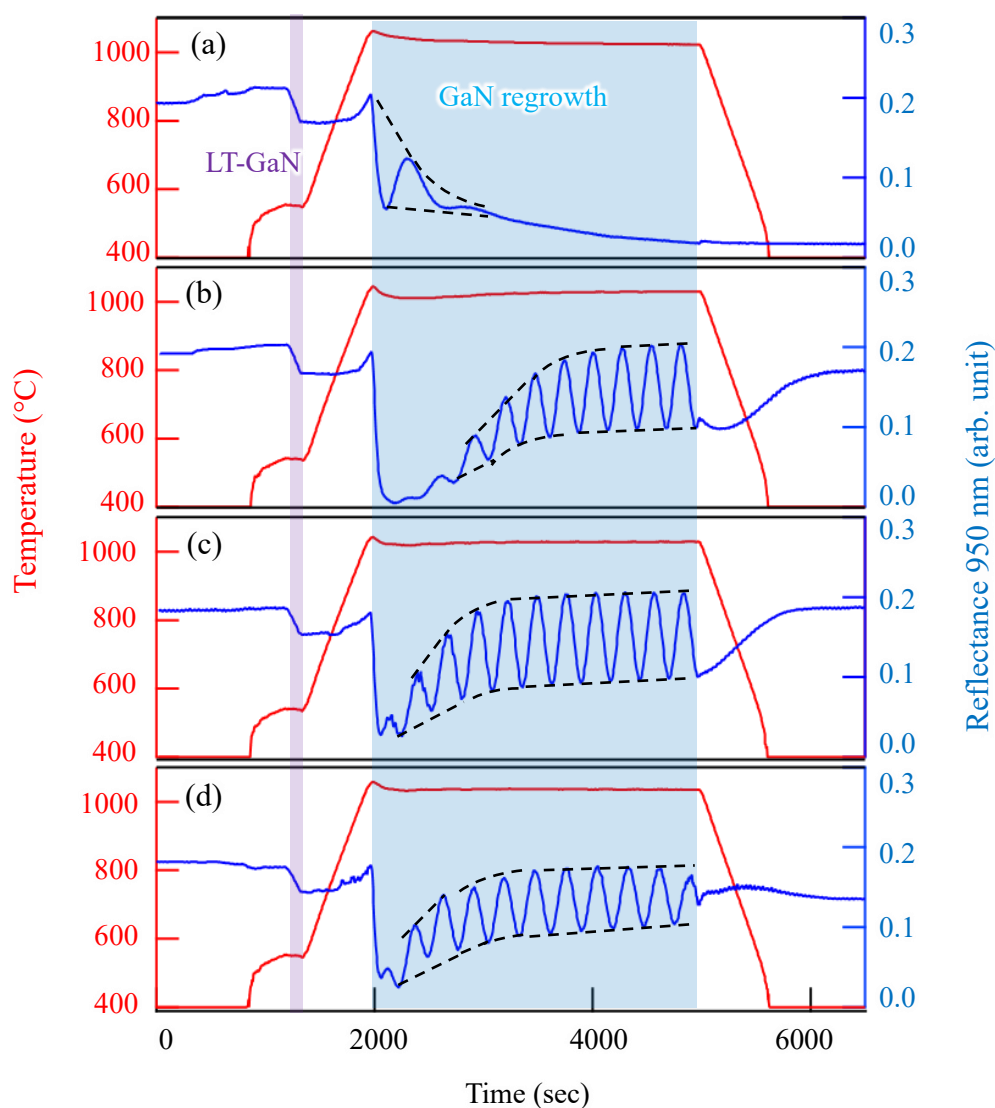


図 3.16 GaN 再成長時のパイロメータ温度と波長 950 nm の反射率の推移
(a) 酸化処理なしの場合、900° C で(b) 15、(c)30、(d)40 分間の酸化した場合

再成長した GaN の白色干渉顕微鏡像を図 3.17 に示す。酸化処理なしの場合、

多数のヒロックが再成長 GaN 表面に観察され、再成長層が $-c$ 極性に支配されていることを示している。一方、酸化処理を行った場合、GaN 再成長中にヒロック密度が著しく減少した。低オフ角の基板を用いているため表面にはマクロステップが見られない。再成長 GaN の極性は、60 °C で 10 分間行った KOH エッチングによって判定した。KOH エッチング後、酸化処理をしてない場合は再成長 GaN 表面がエッチングされたが、酸化をした場合ではそれぞれ大きな変化は見られなかった。酸化時間 30 分の場合にヒロック密度は最小となり、 $6 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ であった。ヒロックの高さを考慮した $700 \times 700 \text{ }\mu\text{m}^2$ 領域での RMS 粗さは 27.3 nm と測定されたが、ヒロックのない領域での RMS 粗さは 6.4 nm であり一桁台の RMS を達成している。設計している導波路幅は 1 μm であるため、ヒロックを避けてデバイスを作製することが可能である。ヒロックがない部分における散乱損失を式(3.1)を用いて計算すると、ヒロックのない領域での導波路損失は約 1.4 cm^{-1} となり、標準的な単層 GaN 導波路で得られる値と同等程度の値となった⁹。

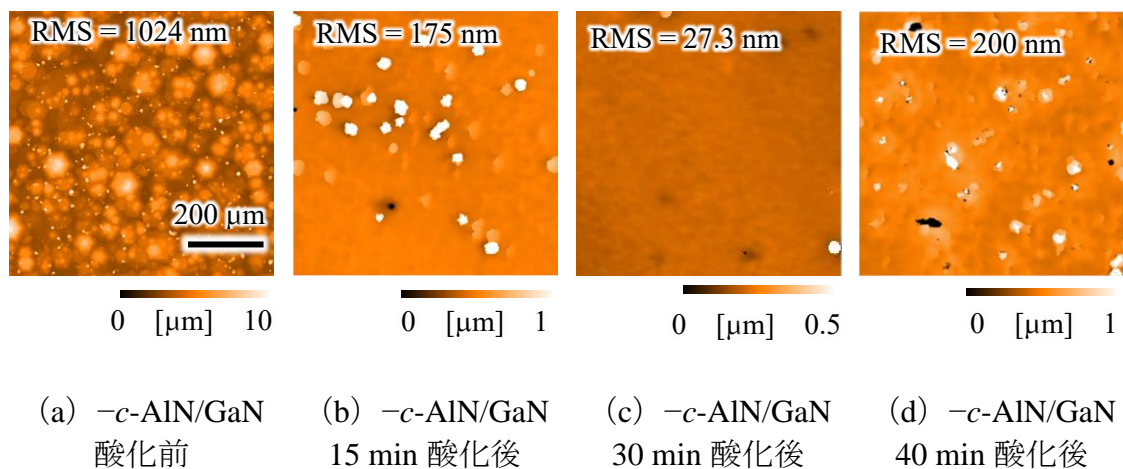


図 3.17 $-c\text{-AlN/GaN}$ の $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ の AFM 画像
(酸素雰囲気中 900°C でアニール前後)

900 °C で 30 分間酸化した場合の再成長 GaN の AFM 画像を図 3.18 に示す。表面には原子ステップが観察され、RMS 粗さは 0.2 nm であった。また、表面には原子段差の端に小さなピットが存在しており、これはらせん転位および混合転位の表面終端に対応している。この図よりピット密度を算出すると $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。

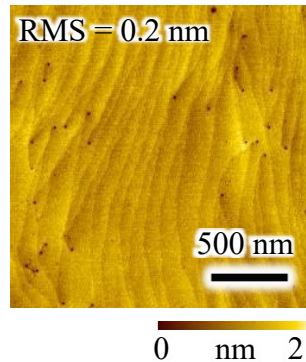


図 3.18 +c/-c-GaN 膜の $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の AFM 像

製作した極性反転構造の二次イオン質量分析法 (SIMS) による深さプロファイルを図 3.19 に示す。酸化 AlN 中間層のある -c-GaN/+c-GaN 界面で酸素濃度のピークが確認された。-c-GaN の酸素取り込み効率は+c-GaN よりも高いため、-c-GaN 内で酸素濃度が高くなっていると考えられる²⁰。+c-GaN 層では、再成長界面から深さ $1.3 \mu\text{m}$ まで酸素濃度が高い状態が続き、その後徐々に酸素濃度は減少し、約 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で安定している。酸素濃度が高い領域は、+c-GaN 領域の三次元成長に対応していると考えられる。三次元成長時には $\{10\bar{1}1\}$ 側面を持つ島が形成される²¹。この面は+c 面よりも酸素不純物を取り込みやすい性質を持つ。酸素以外の不純物（炭素 (C)、水素 (H)、シリコン (Si)）の濃度も極性反転界面で増加し、その後+c-GaN 領域では一定の濃度を保っていた。Sumi らは酸化気相成長法 (OVPE) によって成長した GaN 基板の酸素濃度が吸収特性に及ぼす影響を報告している²²。酸素濃度が 10^{20} cm^{-3} を超える場合、 810 nm での吸収係数は $30\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$ 、 405 nm での吸収係数は $50\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ であった。この高い吸収係数はチャネル導波路での伝搬損失を引き起こし、波長変換効率を低下させる。酸素不純物による吸収を低減するためには、プラズマ酸化などの比較的穏やかな酸化方法の検討や三次元成長をしないように成長条件を検討する必要がある。

図 3.20 は、2 つの異なる構造（-c-GaN と+c-GaN/-c-GaN エピタキシャル極性反転構造）における GaN の対称 0002 および斜対称 $10\bar{1}2$ 回折の XRC を示している。エピタキシャル極性反転構造では、上部の+c-GaN 膜が $2.1 \mu\text{m}$ と厚く、下部の-c-GaN 層よりもはるかに厚いため、エピタキシャル極性反転構造の XRC は主に上部の+c-GaN 層によるものであった。-c-GaN 層と+c-GaN 層を比較すると、

0002 回折の FWHM は 11 arcsec から 470 arcsec に増加し、チルトのモザイク広がり
の増加を示している。この増加は、酸化された AlN 中間層による応力緩和に
起因する貫通転位の増加によって引き起こされている。一方で、+*c*-GaN 層の 10
12 回折の FWHM は 1023 arcsec から 949 arcsec に狭まり、ツイストのモザイク
広がり減少を示している。この減少は、GaN 成長中の刃状転位の消滅による
貫通刃状転位密度の低下によるものである²³。

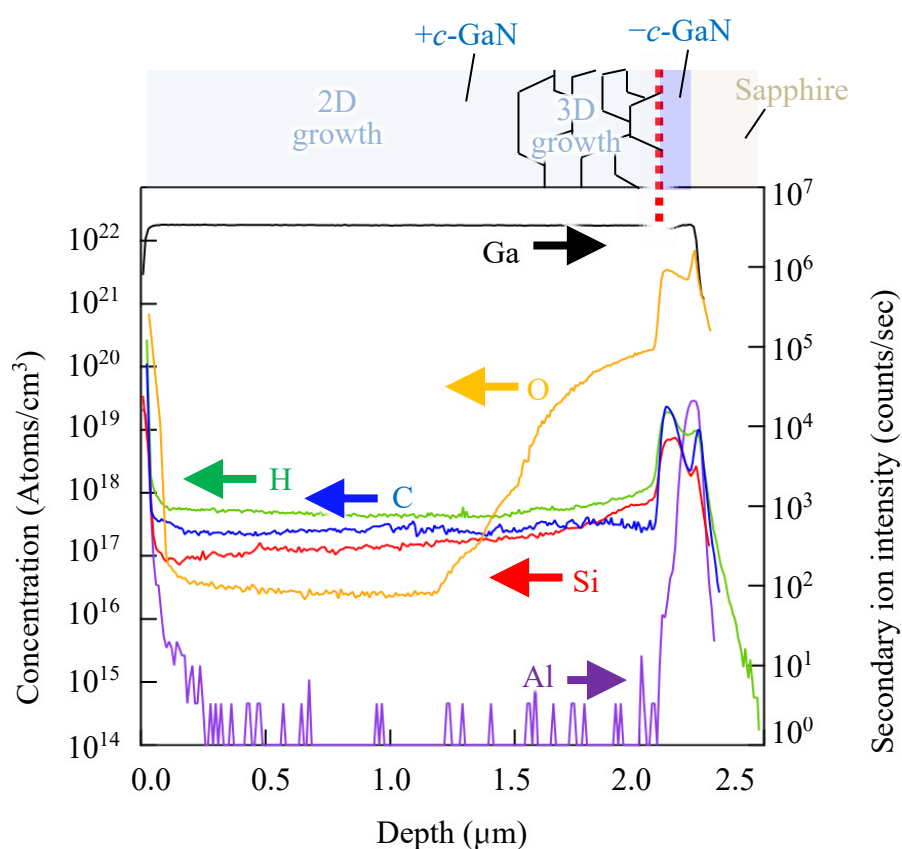


図 3.19 作製された+*c*/*-c*-GaN 極性反転積層構造の SIMS 分析結果

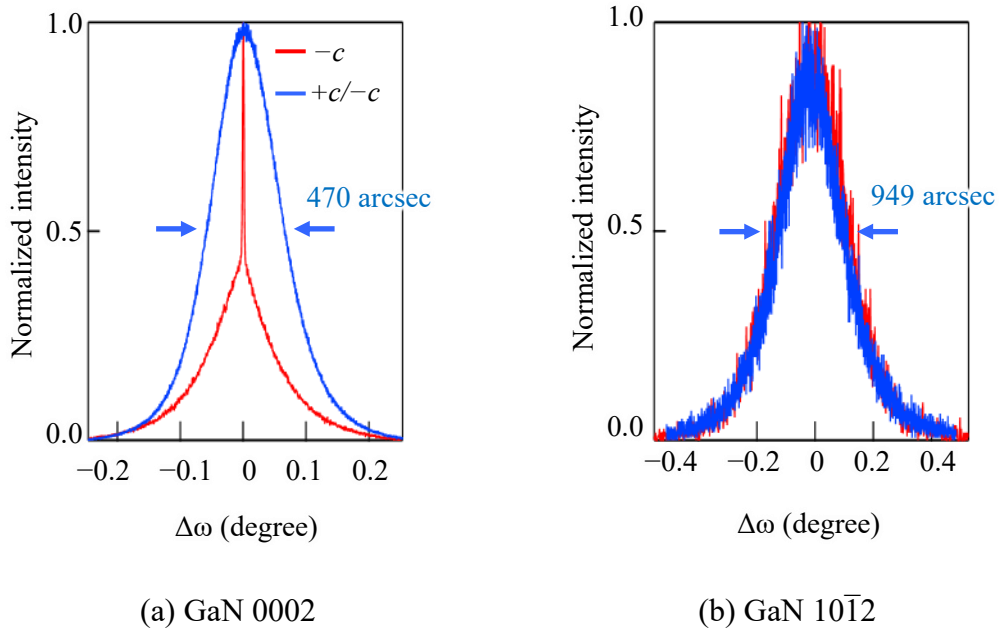


図 3.20 $-c$ -GaN 層（赤）と再成長した $+c$ -GaN 層（青）の XRC グラフ
(a) 0002 回折、(b) $10\bar{1}2$ 回折

3.4 チャネル導波路の作製

これまでに作製した $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造を用いて波長変換デバイスを製作した。図 3.21 は、GaN 横型 QPM チャネル導波路の作製プロセスを示している。(a)MOVPE により $+c/-c$ GaN 極性反転構造を製作した後、(b)上層の $+c$ -GaN を ICP-RIE によってエッチングし、極性反転 GaN 全体の厚さが 436 nm になるまでエッチングした。(c) PECVD 法を用いて、200 nm 厚の SiO_2 膜を堆積した。(d) マスクレスリソグラフィーを使用して SiO_2 マスクパターンを形成し、(e) CCP-RIE を用いて SiO_2 マスクを加工した。(f)その後 ICP-RIE を使用して GaN チャネル導波路を形成した。(g) 最後に、PECVD 法を用いて厚さ 700 nm の SiO_2 クラッド層を堆積し、最後にチャネル導波路の端面をダイシングと研磨によって形成した。

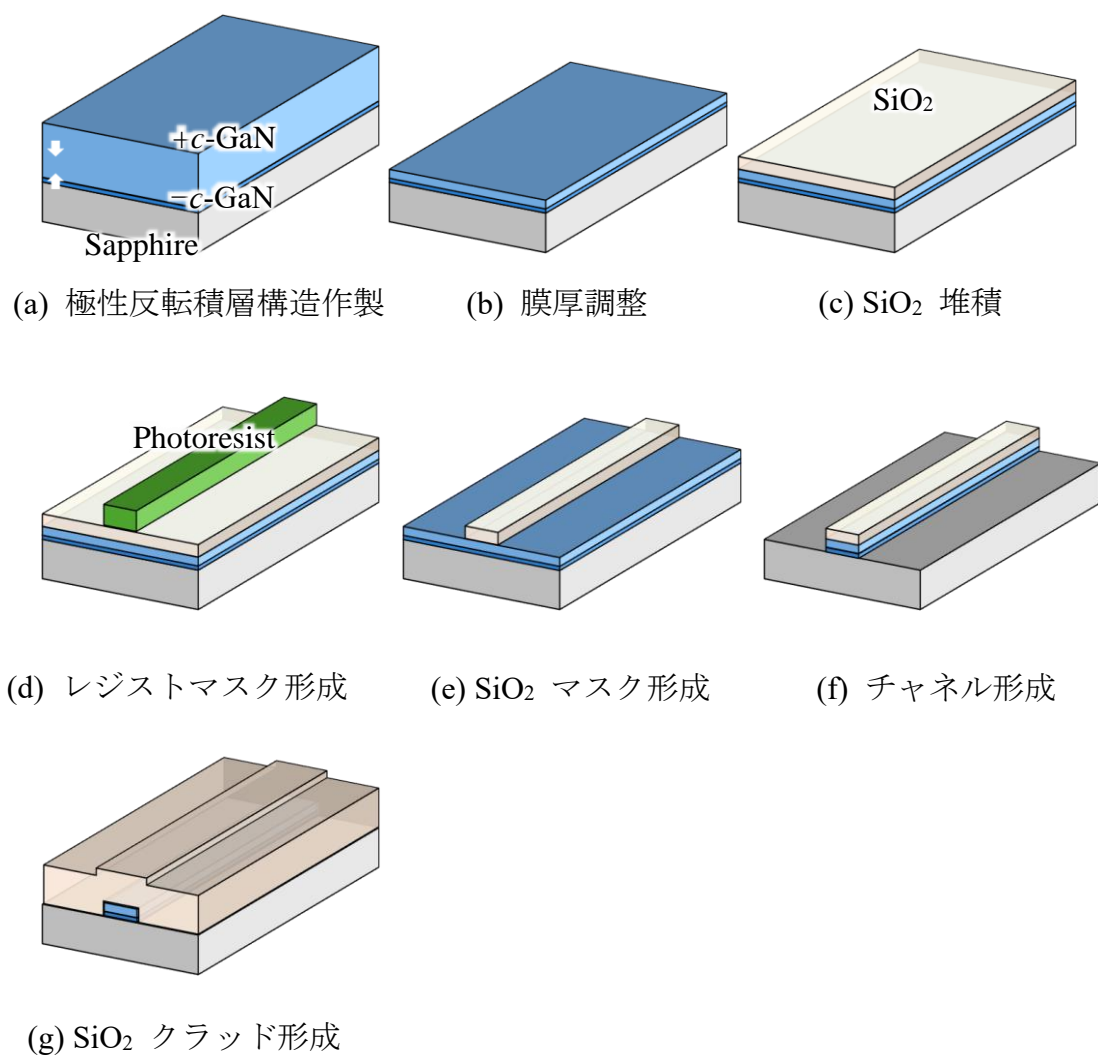
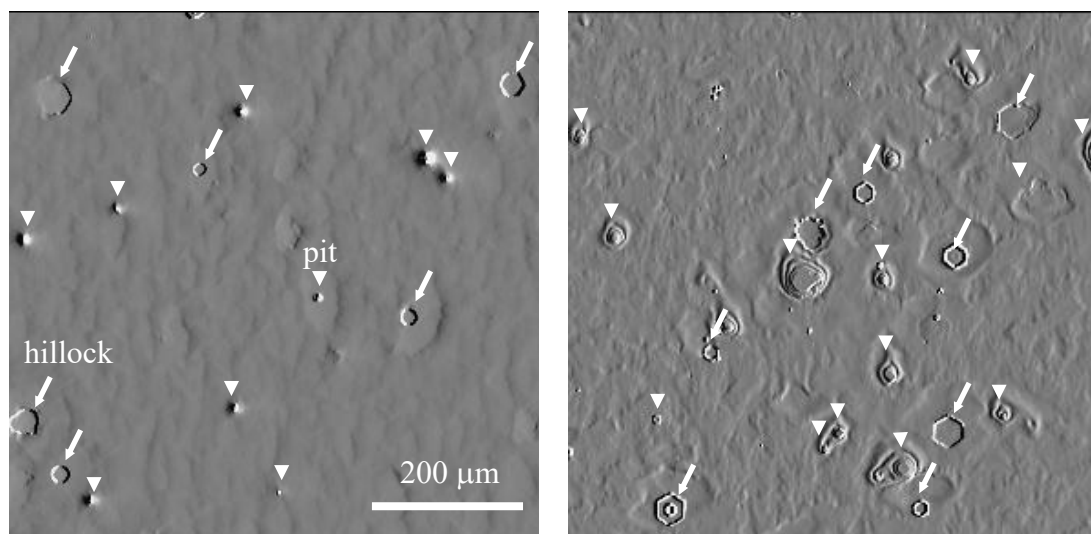


図 3.21 GaN 横型 QPM チャンネル導波路作製プロセス



(a) As-grown

(b) After ICP-RIE

図 3.22 +c/-c-GaN 膜の微分干渉顕微鏡画像。(a) ICP-RIE 処理前、(b)処理後。
ヒロックは矢印、ピットは三角形で示されている。

導波路作製プロセス中の表面粗さの変化を比較するため、図 3.22 に示すように、ICP-RIE 処理前（成長後）および処理後の+c/-c GaN 極性反転積層構造表面の DIC 像を比較した。成長後の表面（図 3.22(a)）は、ヒロックとピットの密度が少なく、段差の凝集も見られなかった。ヒロックとピットの密度は、それぞれ約 $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ と $1.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ であった。ICP-RIE 処理後の表面（図 3.22(b)）では、ICP-RIE によってヒロックとピットが表面の粗さを増加しているが、一部の領域では滑らかな表面形態が維持されている。ヒロックは-c-GaN の成長中に、ピットは+c-GaN 層の成長中に形成された可能性がある。成長条件のさらなる最適化により、プロセスの歩留まりを向上させることが望ましい。

図 3.23 は、端面を研磨した後得られた断面 SEM 画像を示している。+c/-c GaN 極性反転積層構造が設計値通りの膜厚であることが確認できた。一方でチャネル幅は設計値の $1.0 \mu\text{m}$ を超えており、GaN チャネル導波路の端面は台形形状をしていた。しかし、導波路の有効屈折率は厚さに比べて幅に対して比較的影響を受けにくいため、位相整合波長の偏差は無視できる程度であった。また、極性反転界面における暗い直線状のコントラストは、AlN 酸化中間層の存在を示している。また、極性反転界面と SiO₂ クラッド層と+c-GaN コアの界面の両方が平坦であることも確認できた。

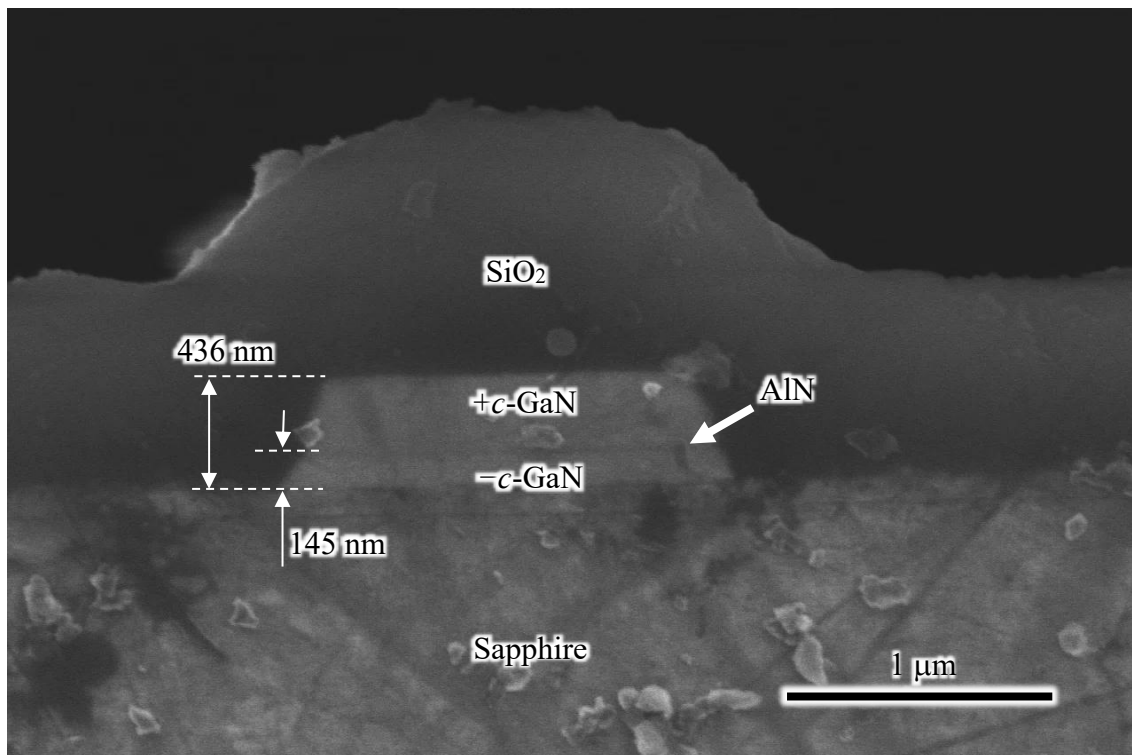


図 3.23 GaN チャネル導波路の端面断面の SEM 画像

3.5 結言

本章では、横型 QPM 波長変換デバイス作製のために $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造の作製を試みた。初めに、 0.8° オフのサファイア基板上に成長した $-c$ -AlN/GaN を酸化することで酸化 AlN 中間層を用いた $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造の実証を行った。しかし、 $-c$ -AlN/GaN と再成長 GaN の表面全体にわたってマクロステップが発生していた。また、波長変換デバイス応用のためには厚さ 145 nm の $-c$ -GaN 薄膜が必要なため、 0.2° オフのサファイア基板を用いて表面が平坦な $-c$ -AlN/GaN の成長を試みた。平坦な $-c$ -AlN/GaN の成長後には再成長 GaN が平坦になる酸化条件の調査を行い、最後に作製した $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造を用いてチャネル導波路の作製を行った。以下に本章で得られた知見を述べる。

- $-c$ -AlN/GaN の酸化温度によって $-c$ から $+c$ への極性反転の有無が決まり、極性反転には 800°C 以上の酸化温度が必要であることが分かった。酸化温度 900°C が最適な酸化温度であり、再成長後のピットを最も抑えるこ

とができた。酸化温度を調節することにより、酸化 AlN 中間層を用いた +c/-c GaN 極性反転積層構造の実証に成功した。

- 再成長 GaN 表面には多数のピットが見られたが、成長温度を 1010 °C から 1040 °C に挙げることで抑制できた。また、さらに成長温度を上げると表面には円形のヒロックができる傾向を示した。これは成長温度を上げることによって吸着原子の表面拡散長が長くことに起因する。
- KOH 異方性エッチング後の極性反転界面から酸化 AlN 中間層の上下にわたって V 字状にエッチングが進行していることが観察され、酸化 AlN 中間層によって面内一斉に反転していることが確認できた。
- BF-STEM 像と ABF-STEM 像により酸化 AlN 中間層を境に極性反転をしていることが確認できた。また酸化 AlN 中間層により上層に転位が新たに発生していた。これは AlN と GaN の格子不整合に起因する。
- 0.2°オフのサファイア基板上で平滑な -c-AlN/GaN 薄膜を製作するための最適なパラメータを検討した結果、サファイア表面の窒化時間を 20 分、LT-GaN 成長時の TMG 流量 20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ で成長時間 180 秒とすることでヒロックの抑制が可能となった。また、MOVPE によって波長変換デバイスの設計値である 145 nm での -c-GaN 薄膜の作製に成功した。
- 酸素雰囲気中にて -c-AlN/GaN 薄膜を酸化させる場合、大気雰囲気中で 90 分酸化が必要なのは異なり 30 分の酸化時間が最適であることを示した。また、この時の再成長 GaN 表面はデバイスとして使用するのに十分な表面平坦性を示した。
- SIMS 分析より -c-GaN においてより酸素濃度が高い傾向を示した。また +c-GaN の内部であっても三次元成長が主である厚さ 700 nm までは酸素濃度が比較的高いことが観察された。これは、三次元成長時には $\{10\bar{1}1\}$ 結晶面を持つ島が形成されるためであると考えられる。
- 極性反転前後の結晶性を調査するために XRD 測定を行った結果、極性反転後にはチルトのモザイク性が増加しており、反対にツイストは減少する傾向を示した。
- 波長変換デバイス作製後の断面 SEM 像より設計値通りの極性反転層を作製できたことを確認した。また極性反転界面は平坦であり、間に AlN 中間層があるため直線状の暗いコントラストが見られた。

参考文献

1. 村田 知駿, 大阪大学 学士論文 (2020).
2. D. Zhuang, and J.H. Edgar, Mater. Sci. Eng. **48**, 1 (2005).
3. K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, J. Cryst. Growth **221**, 316 (2000).
4. F.Y. Meng, I. Han, H. McFelea, E. Lindow, R. Bertram, C. Werkhoven, C. Arena, and S. Mahajan, J. Cryst. Growth **327**, 13 (2011).
5. T. Murata, K. Ikeda, J. Yamasaki, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, Phys. Status Solidi B **260**, 2200583 (2023).
6. M. Shinohara, and N. Inoue, Appl. Phys. Lett. **66**, 1936 (1995).
7. F.P. Payne, and J. P. R. Lacey, Opt. Quantum Electron. **26**, 977 (1994).
8. K. Lee, D. Lim, and L. Kimerling, Optics Letters **26**, 23 (2001).
9. A. R. A Zauner, J. L. Weyher, M. Plomp, V. Kirilyuk, I. Grzegory, W. J. P van Enckevort, J. J. Schermer, P. R. Hageman, and P. K. Larsen, J. Cryst. Growth, **210**, 435 (2000).
10. L. Hussey, Ryan M. White, R. Kirste, S. Mita, I. Bryan, W. Guo, K. Osterman, B. Haidet, Z. Bryan, M. Bobea, R. Collazo, and Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. **104**, 032104 (2014).
11. T. Akasaka, Y. Kobayashi, and M. Kasu, Appl. Phys. Lett. **97**, 141902 (2010).
12. N. Stolyarchuk, T. Markurt, A. Courville, K. March, O. Tottereau, P. Vennéguès, and M. Albrecht, J. Appl. Phys. **122**, 155303 (2017).
13. T. Hashimoto, Y. Terakoshi, M. Ishida, M. Yuri, O. Imafuji, T. Sugino, A. Yoshikawa, and K. Itoh, J. Cryst. Growth **189**, 254 (1998).
14. N. Stolyarchuk, T. Markurt, A. Courville, K. March, J. Zuniga-Perez, P. Ven-neguess, and M. Albrecht, Sci. Rep. **8**, 14111 (2018).
15. L. Hussey, Ryan M. White, R. Kirste, S. Mita, I. Bryan, W. Guo, K. Osterman, B. Haidet, Z. Bryan, M. Bobea, R. Collazo, and Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. **104**, 032104 (2014).
16. N. Kato, and A. R. Lang, Acta. Cryst. **12**, 787 (1959).
17. X. H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, J. Cryst. Growth **189**, 231 (1998).

18. A. Boulle, R. Guinebretière, and A. Dager, *J. Appl. Phys.* **97**, 073503 (2005).
19. S. E. Bennett, *Mater. Sci. Technol.* **26**, 9 (2010).
20. D. Zhuang, and J. H. Edgar, *Mater. Sci. Eng.* **48**, 1 (2005).
21. S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
22. G. H. Lahrière, P. Vennéguès, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Cryst. Growth* **205**, 245 (1999).
23. T. Sumi, J. Takino, Y. Okayama, S. Usami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Phys. Status Solidi B* 240027 (2024).

第 4 章

酸化 AlN 中間層フリー

+c/-c GaN 極性反転構造の作製

4.1 緒言

前章では、酸化 AlN 中間層を介して+c-GaN/-c-GaN 積層構造を作製することに成功した。しかし、AlN 上での GaN の臨界膜厚はわずか 1.0 nm 程度と薄いため¹、格子不整合によりミスフィット転位が発生することになる。転位は散乱損失に比例するのに加えて²、格子不整合により三次元成長が顕著となるため上層の+c-GaN を薄膜で平坦化することが困難になるといった問題がある。さらに前章で示されたように三次元成長している部分では酸素濃度が高くなるため吸収による損失が増加してしまう。このため、酸化 AlN 中間層を用いずに極性反転構造を製作することが望ましい。2019 年には分子線エピタキシーを用いた GaN ナノコラム成長時に、酸化 GaN によって-c 極性から+c 極性への極性反転したことが報告されている³。そのため、酸化 GaN 中間層を極性反転層として用いることができると期待される。しかし、MOVPE による酸化 GaN 中間層を介した面内一斉の極性反転を実現した報告はこれまでない。そこで本研究では、酸化 AlN 中間層を用いない GaN 極性反転積層構造の作製と、-c-GaN の酸化時間を最適化することで、酸化 AlN 中間層を使用せず、平滑な表面を持つ GaN 極性反転構造の作製を試みた。

4.2 酸化 AlN 中間層フリーGaN 極性反転積層構造の作製プロセス

図 4.1 に作製プロセスを示す。また、表 4.1 と 4.2 にそれぞれ-c-GaN 成長条件と再成長 GaN の成長条件を示す。まず、サファイア基板を 1085 °C で 5 分間水素クリーニングし、その後 20 分間窒化を行った。次に、490 °C で水素キャリアガスを用いて厚さ 24 nm の LT-GaN バッファ層を成長させた。その後、1020 °C で V/III 比を 900 に設定して膜厚 140 nm の-c-GaN を成長させた。-c-GaN 成長

中にはサーファクタントとして In を $10\text{ }\mu\text{mol/min}$ 流した。極性反転のプロセスでは、試料を MOVPE リアクタから取り出し、酸素ガスを連続的に流しながら $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5–30 分間アニーリングし、 $-c\text{-GaN}$ 表面を酸化した。その後、各試料を個別に MOVPE リアクタに再度入れ、酸化層上で GaN を再成長させた。温度を $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ に上昇させた後、窒素キャリアガスを用いて $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ で厚さ 16 nm の LT-GaN を成長させ、さらに温度を $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上昇させ、水素キャリアガスを用いて $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ で厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の GaN を成長させた。比較として、 $-c\text{-AlN/GaN}$ や、AlN 酸化中間層を用いた極性反転二重層も製作した。また、再成長時の LT-GaN バッファ層の役割を検討するため、LT-GaN を成長させずに厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の GaN を再成長させた試料を用意した。

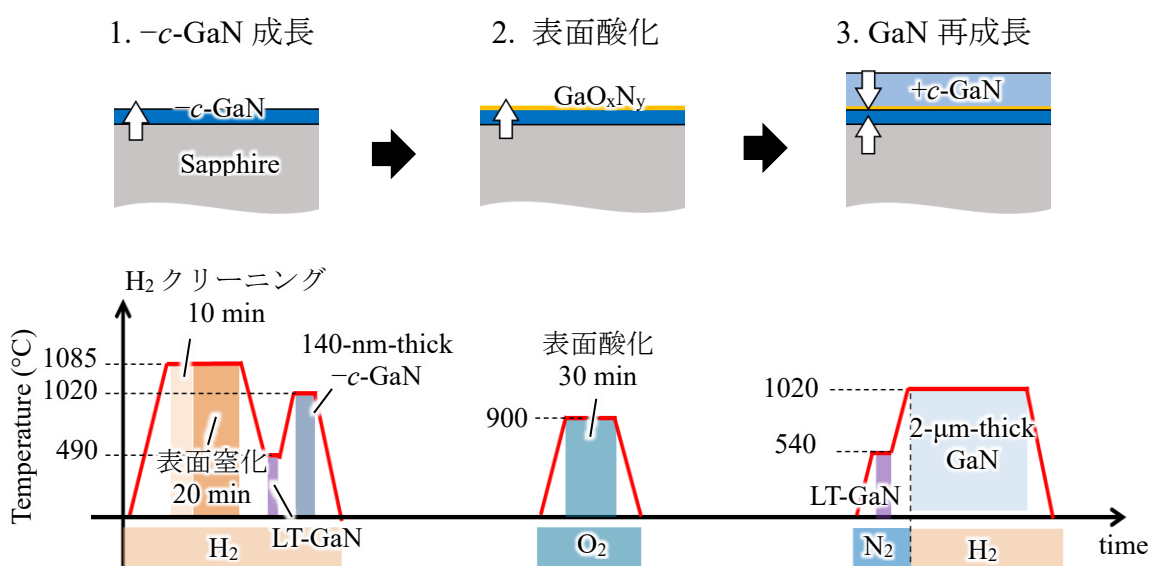


図 4.1 酸化 AlN 中間層フリーGaN 極性反転積層構造の作製プロセス

表 4.1 α -GaN 成長条件

	H ₂ クリーニング	表面窒化 処理	低温バッファ層	α -GaN
TMGa ($\mu\text{mol/min}$)	0	0	20	149
TMIn ($\mu\text{mol/min}$)	0	0	0	10
NH ₃ (slm)	0	5.0	5.0	3.0
V/III 比	-	-	7396	900
H ₂ (slm)	9.5	4.5	4.5	8
N ₂ (slm)	0.5	0.5	0.5	0.5
圧力 (kPa)	10	90	90	80
パイロメータ(°C)	1077	1077	530	1008
時間 (sec)	300	1200	150	320

表 4.2 再成長 GaN の成長条件

	低温バッファ層	GaN
TMGa ($\mu\text{mol/min}$)	24	149
NH ₃ (slm)	2.0	3.5
V/III 比	3698	1049
H ₂ (slm)	0	5.9
N ₂ (slm)	8.0	0.6
圧力 (kPa)	90	20
パイロメータ温 度 (°C)	520	1010
時間 (sec)	130	3000

4.3 AlN 中間層の有無による再成長 GaN の変化

まず、 $-c$ -AlN/GaN および $-c$ -GaN の酸化前後の表面の変化を調査した。図 4.2 は、酸素雰囲気下で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分間アニーリングした前後の $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ の AFM 画像を示している。成長直後の $-c$ -AlN/GaN 膜および $-c$ -GaN 膜は、平坦な表面形態を示し、それぞれ RMS 粗さは 0.6 nm および 0.3 nm であった (図 4.2(a) および 4.2(c) 参照)。表面酸化後の粗さは $-c$ -AlN/GaN 膜と $-c$ -GaN とでそれぞれ、 5.3 、 3.3 nm であった (図 4.2(b) および 4.2(d) 参照)。 $-c$ -GaN 膜の表面が $-c$ -AlN/GaN 膜に比べて粗くなるのは、GaN と AlN の酸化温度の違いによるものであると考えられる。酸化温度が上昇するにつれて、金属-酸素 (Metal-O) 結合の割合が増加し、金属-窒素 (Metal-N) 結合の割合が減少する。この変化により、酸化物からなる多孔質な構造が形成されるため、表面粗さは増加する⁴。GaN の酸化は約 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ で緩やかに始まり、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えると活発になることが報告されている⁵。一方で、AlN の酸化は $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ で開始し、 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で活発になることが知られている⁴。したがって、酸素アニーリングプロセス中において、AlN 膜は保護層として機能したと考えられる。 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ での GaN 酸化では、主に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が形成されることが知られている⁶。そのため、これらの粒子は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ から構成されていると推測される。

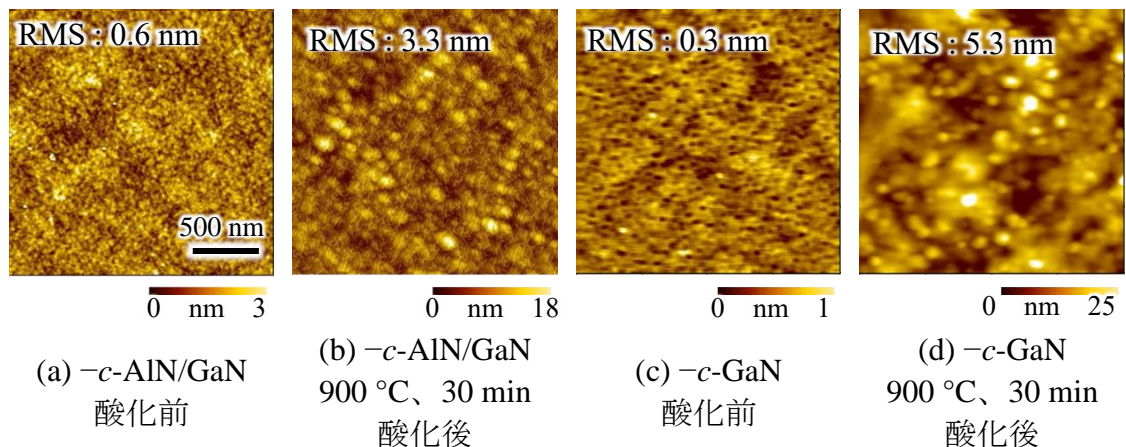


図 4.2 $-c$ -AlN/GaN および $-c$ -GaN 膜の $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ の AFM 画像
(成長直後および酸素雰囲気中で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分間アニール後)

続いて 900 °C、30 分間の条件で酸化した $-c$ -AlN/GaN 膜と $-c$ -GaN 膜の上に GaN 再成長を行った。図 4.3 に GaN 再成長中の in-situ モニタによる反射率の遷移のグラフを示す。また図 4.4 に GaN 再成長後の表面の白色干渉顕微鏡像を示す。図 4.3 より、どちらの場合でも再成長初期には反射率が減少しており、その後成長が進行するにしたがって振動しながら反射率が増加している。これはサファイア基板上への GaN のヘテロエピタキシャル成長において一般的にみられる成長モードに似ている。再成長開始時の反射率の減少幅は $-c$ -AlN/GaN 膜の場合で大きいことから AlN 層が間にあることによる格子不整合により三次元成長が顕著になっていることがうかがえる。反射率振幅に関しては $-c$ -GaN 膜上に再成長したもののほうが大きい。これは図 4.4 にみられるように成長後の表面の粗さが $-c$ -GaN 膜上に成長した場合のほうが小さいことに起因すると思われる。再成長 GaN 層の極性は、60°C で 10 分間の KOH 異方性エッチングによって判定した結果、どちらの場合でも $-c$ 極性から $+c$ 極性に反転しており、酸化 GaN 層においても MOVPE によって面内一斉に極性反転できることが確認できた。

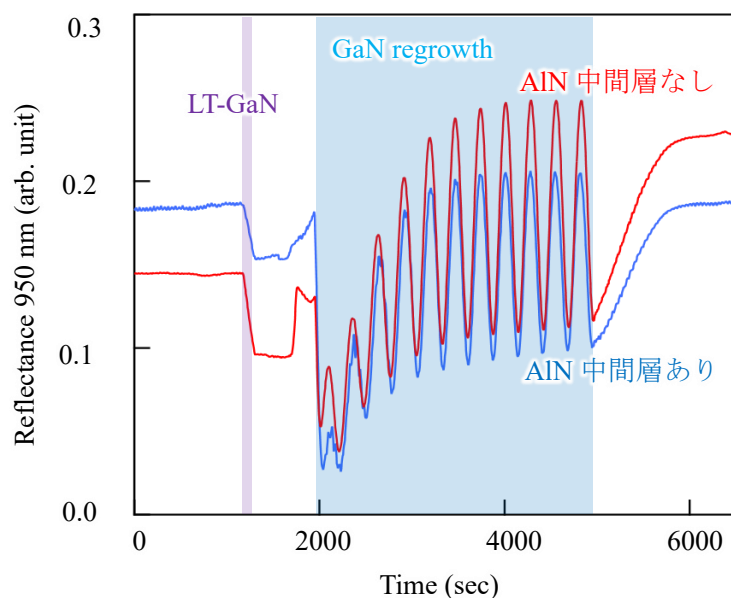
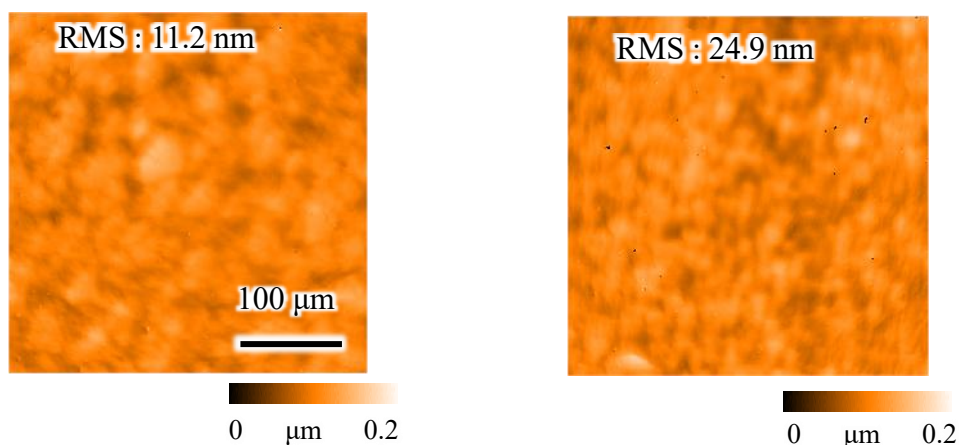


図 4.3 AlN 中間層の有無における再成長 GaN の in-situ 反射率 (950 nm) 遷移

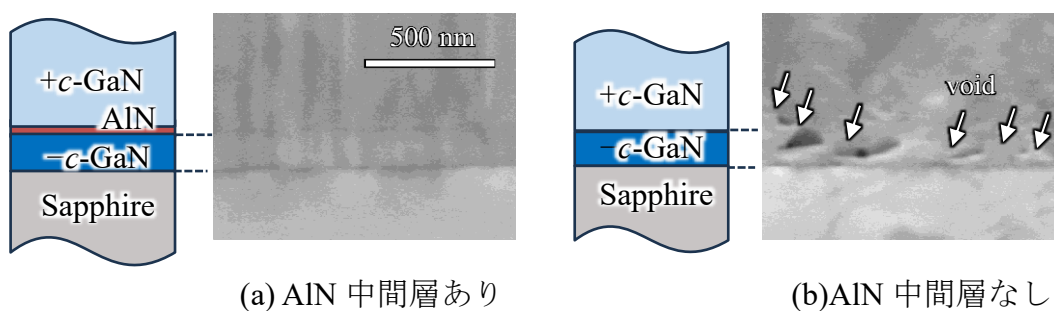


(a) 酸化 AlN 中間層あり

(b) 酸化 AlN 中間層なし

図 4.4 AlN 中間層の有無における再成長後 GaN 表面の白色干渉顕微鏡像

図 4.5 に極性反転界面付近の断面 SEM 像を示す。酸化 AlN 中間層がある場合には極性反転界面に AlN によるものと思われるコントラストが確認された。一方で AlN 酸化中間層を使用しない場合、界面にはコントラストは見られなかった。しかし、 $+c/-c$ GaN 界面付近にボイドが観察された (図 4.5(b))。これは AlN 層がない場合には 30 min の酸化は過剰なものとなっており、表面が過度に荒れていることに起因すると考えられる。



(a) AlN 中間層あり

(b) AlN 中間層なし

図 4.5 AlN 中間層の有無における再成長後 GaN の極性反転界面付近における断面 SEM 像

4.4 各酸化時間における

酸化 AlN 中間層フリー $+c/-c$ GaN 極性反転構造の作製

酸化時間の違いによる GaN 再成長の変化を調査するために、酸化時間 5, 10, 20 min の $-c$ -GaN を用意した。図 4.6 に酸化前後の表面 AFM 像を示す。酸化時間が増加するにつれて、酸化反応が進行する結果、表面にみられる粒径が大きくなっている。アニーリング時間が 5、10、20、30 分の場合、 $-c$ -GaN 膜の RMS 粗さはそれぞれ 1.2、2.3、4.4、5.3 nm に増加した。

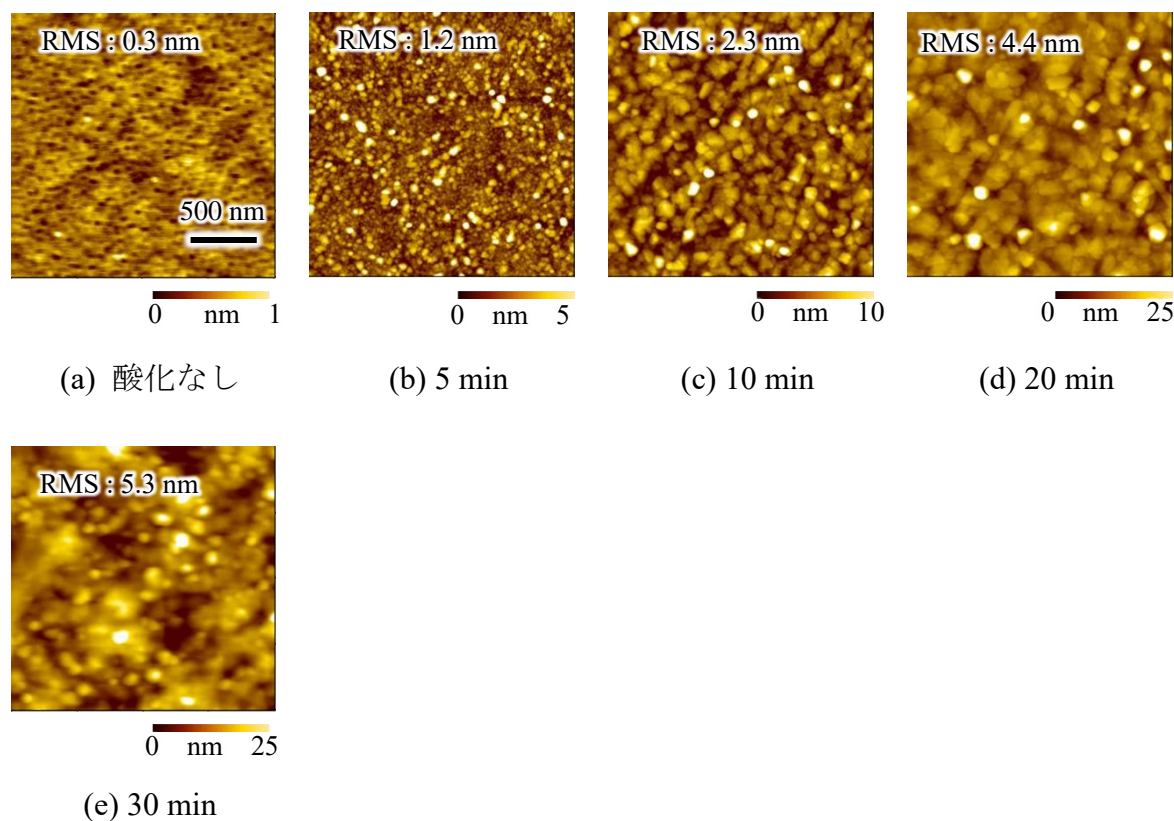


図 4.6 各アニール時間における $-c$ -GaN の $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM 像
(成長直後および酸素雰囲気中で 900°C で 5–30 分間アニール後)

再成長した GaN 膜の酸化時間による表面モフォロジと極性への影響を調査した。図 4.7 に再成長 GaN の DIC 画像を示す。アニーリングを行わなかった再成長 GaN では、多数のヒロックが観察された。これは一般的に $-c$ -GaN 表面に見られる特徴である。酸化時間が 5 分の場合、依然としてヒロックが存在していた。酸化時間が 10 分になると、ヒロックのない平坦な表面が現れたが、一部にピットが観察された（図 4.7(c)）。酸化時間が延びるにつれて、ピット密度は増加した（図 4.7(c)–(e)）。再成長 GaN 層の極性は、60°C で 10 分間の KOH 異方性エッチングによって判定した。図 4.8 に各酸化時間における再成長 GaN 表面の KOH 異方性エッチング前後による表面 SEM 像を示す。アニーリングを行わなかった再成長 GaN 膜の表面は、KOH エッチング後に粗くなり、 $-c$ 極性を示した。5 分間アニーリングを行った場合、エッチングされた領域と非エッチング領域が共存しており、混合極性であることが示唆された。一方、10–30 分間アニーリングされた試料は、KOH エッチング後に変化が見られず、 $+c$ 極性を示した。これらの結果から、 $-c$ -GaN が 10 分以上アニーリングされた場合に極性反転が起こることが確認された。最も低いピット密度は 10 分間のアニーリングで達成された。これらの結果は、成功したエピタキシャル極性反転のためには最適なアニーリング時間が必要であることを示している。短時間のアニーリングでは極性反転が起こらず、長時間のアニーリングでは極性反転した GaN 膜の表面にピットが発生する原因となる。酸化時間に伴うピット密度の増加は、酸化層の表面粗さが増加することで引き起こされるらせん転位および混合転位の増加に起因していると考えられる。

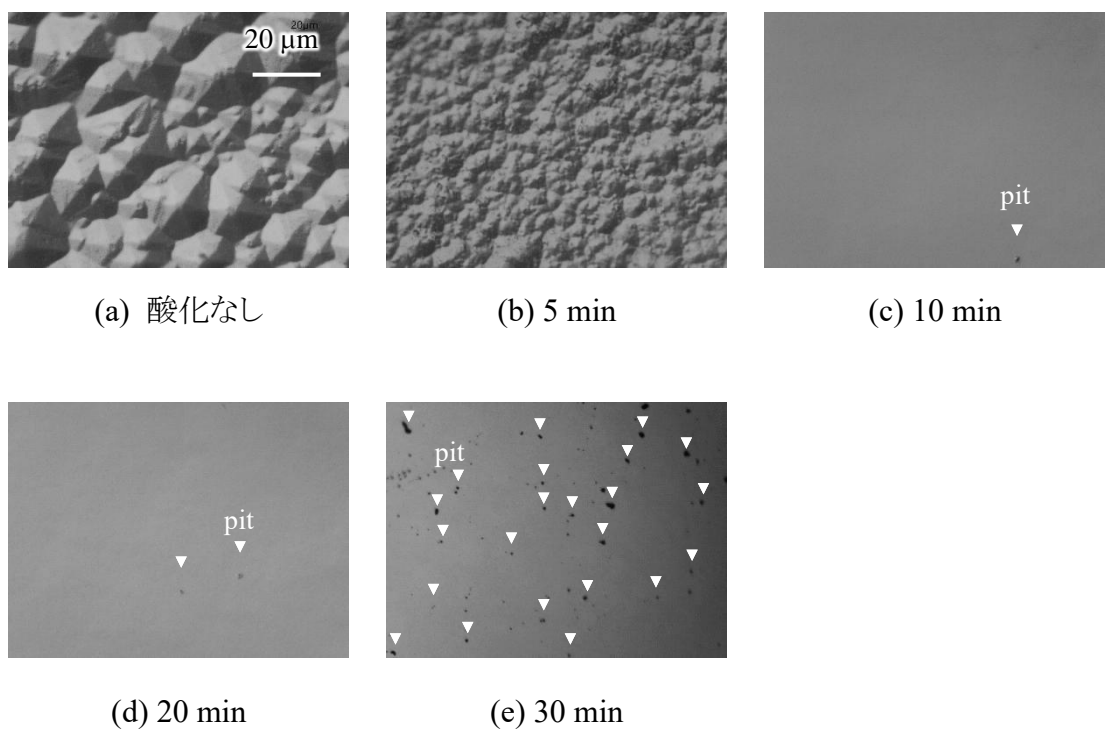


図 4.7 再成長 GaN の DIC 像
(酸素雰囲気中で 900°C で 5–30 分間アニールした場合と
アニールなしの場合)。

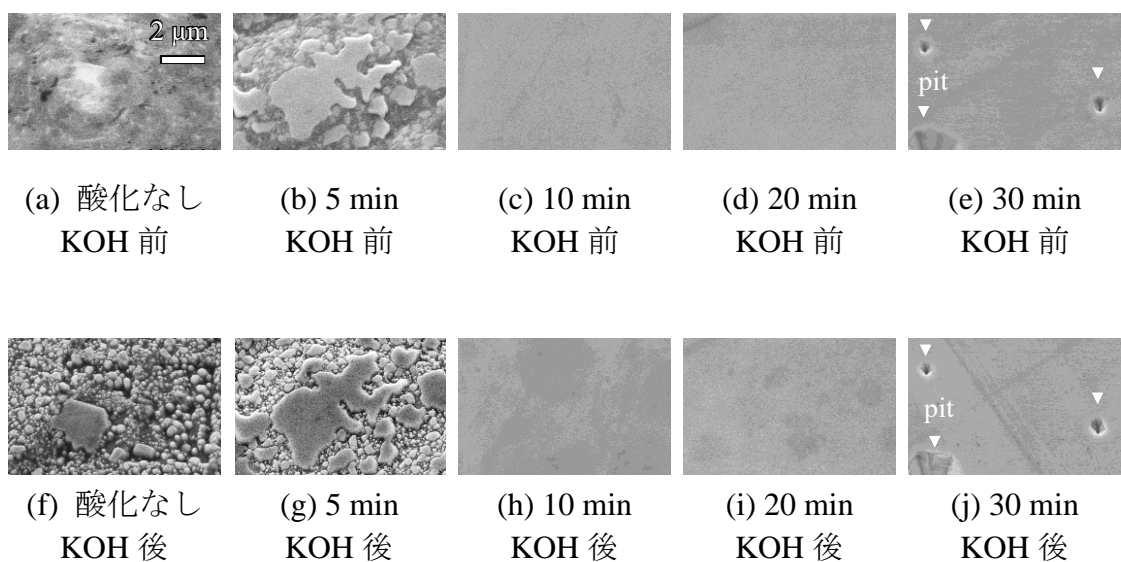


図 4.8 再成長 GaN の KOH エッチング前後の鳥瞰 SEM 像
(アニールなし、900° C 5–30 分間アニール)

酸化時間が GaN 再成長の進展に与える影響を、in-situ 反射率モニタを用いて調査した。図 4.9 は、900 °C の酸素雰囲気中で 5-30 分間アニーリングした後の-c-GaN 薄膜上で GaN 再成長させた際の、波長 950 nm における in-situ 反射率遷移とパイロメータによる温度変化を示している。

再成長 GaN の挙動は、酸化時間が 10 分より短い場合と長い場合で大きく異なった。アニーリングを行わない、または 5 分間アニーリングを行った-c-GaN 膜上で GaN を再成長させた場合、反射率は再成長の進行に伴い単調に減少し、表面粗さの著しい増加を示した。一方、アニーリング時間が 10 分の場合、その場反射率は FP 振動を伴いながら振幅が増加し、最終的に振幅は一定となった。

酸化時間が 20 分および 30 分に増加すると、再成長初期段階での FP 振動の減少がより顕著になった。これらの変化は、酸化後の表面粗さが大きくなることで、再成長の初期段階において非均一な成長が発生することに起因していると考えられる。

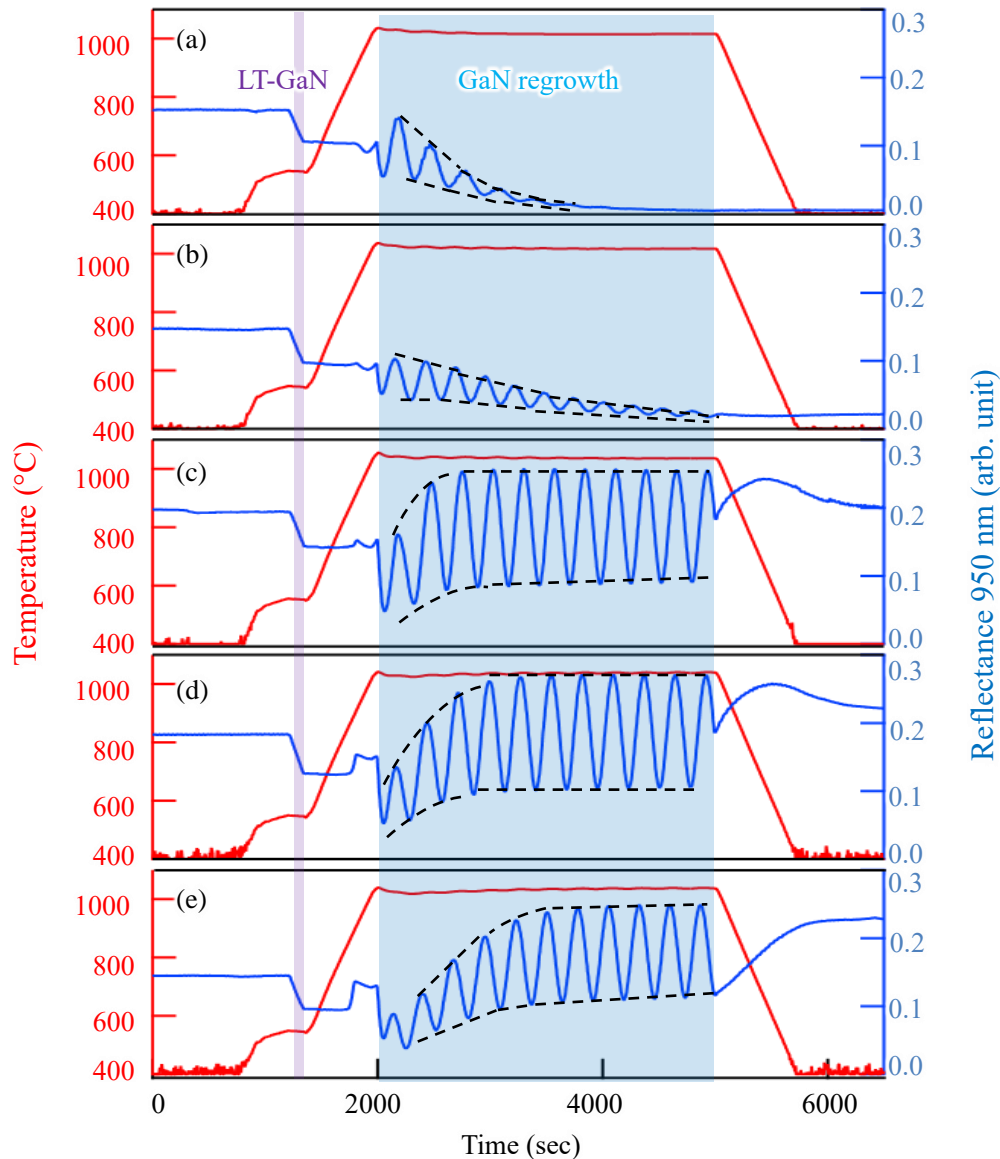


図 4.9 $-c$ -GaN 上に再成長した GaN の in-situ 反射率 (950 nm) とパイロメータによる温度変化のトレース。(a) アニールなし、(b) 5 min、(c) 10 min、(d) 20 min、(e) 30 min (破線は反射率トレースに現れる FP 振動の包絡線を示す。)

図 4.10 に示すように、アニーリング時間ごとの極性反転 GaN の断面 SEM 像を比較し、 $+c$ -GaN 再成長の起源を調査した。AlN 酸化中間層を使用しない場合、30 分間アニーリングを行ったサンプルでは $+c/-c$ GaN 界面付近に空隙 (void) が観察された (図 4.10(a))。酸化時間が短くなるにつれて void 密度は減少し、10 分間アニーリングしたサンプルでは void が消失した (図 4.10(c))。酸化 AlN 中

間層を含むサンプルと比較すると、AlN がないため、界面付近に極性反転境界を示すコントラストは検出されなかった。

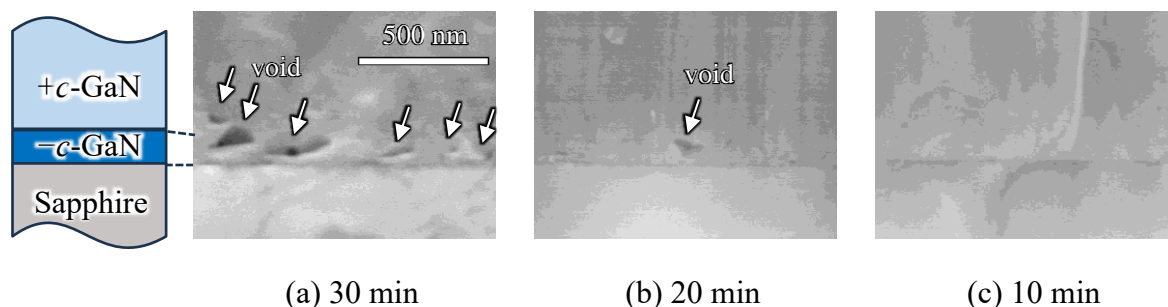


図 4.10 酸化 AlN 中間層なし極性反転 GaN の断面 SEM 画像
(900 °C、10–30 分間アニール)

XRD 測定を用いて、GaN 極性反転構造の構造特性を評価した。図 4.11(a)は、10–30 分のアニーリング時間で作製された GaN 極性反転構造の対称 XRD 2θ - ω スキャンを示している。この測定範囲では、サファイア 0006 および GaN 0002 の回折ピークのみが観察され、ガリウム酸化物に関連する回折ピークは検出されなかった。アニーリング時間が増加すると、GaN 0002 回折ピークは大きい角度へシフトした。このピークは c 軸格子定数に対応し、これは応力状態に依存することが知られている⁷。面内圧縮応力は酸化時間とともに増加している。この圧縮応力は、GaN と β -Ga₂O₃間の格子不整合が GaN エピ層内で圧縮応力を誘発することを示唆している⁸。このことから、酸化中に形成される酸化層が応力状態に影響を与える主要な要因と考えられる。一方で、ボイドの形成も応力緩和に影響を与える要素として考慮する必要がある。ボイドのサイズと密度はアニーリング時間とともに増加するが、応力状態の傾向は逆であった。したがって、応力状態に影響を与える主要な要因は、アニーリング中に形成されるガリウム酸化物であると考えられる。図 4.11(b)および 4.11(c)は、10–30 分のアニーリング時間で作製された GaN 極性反転構造の対称 0002 および斜対称 $10\bar{1}2$ 回折の X 線ロックン グ曲線 (XRC) を示している。0002 XRC の FWHM (全幅半値) は傾きモザイク性を反映し、 $10\bar{1}2$ XRC の FWHM はチルトのモザイク広がりとツイストのモザイク広がり両方に影響される。アニーリングを行わなかった場合、0002 および $10\bar{1}2$ 回折の FWHM 値はそれぞれ 643 および 722 arcsec であった。アニーリ

ング時間が 10、20、30 分の場合、FWHM 値はそれぞれ 553 および 2118、687 および 1846、777 および 1281 arcsec と測定された。酸化時間が増加すると、チルト成分は増加し、ツイスト成分は減少する。この傾向は、Ga₂O₃ 再成長中の成長挙動に起因するものである。具体的には、三次元成長によりらせん転位密度が増加し、刃状転位密度が減少することが FWHM の変化の原因と考えられる。

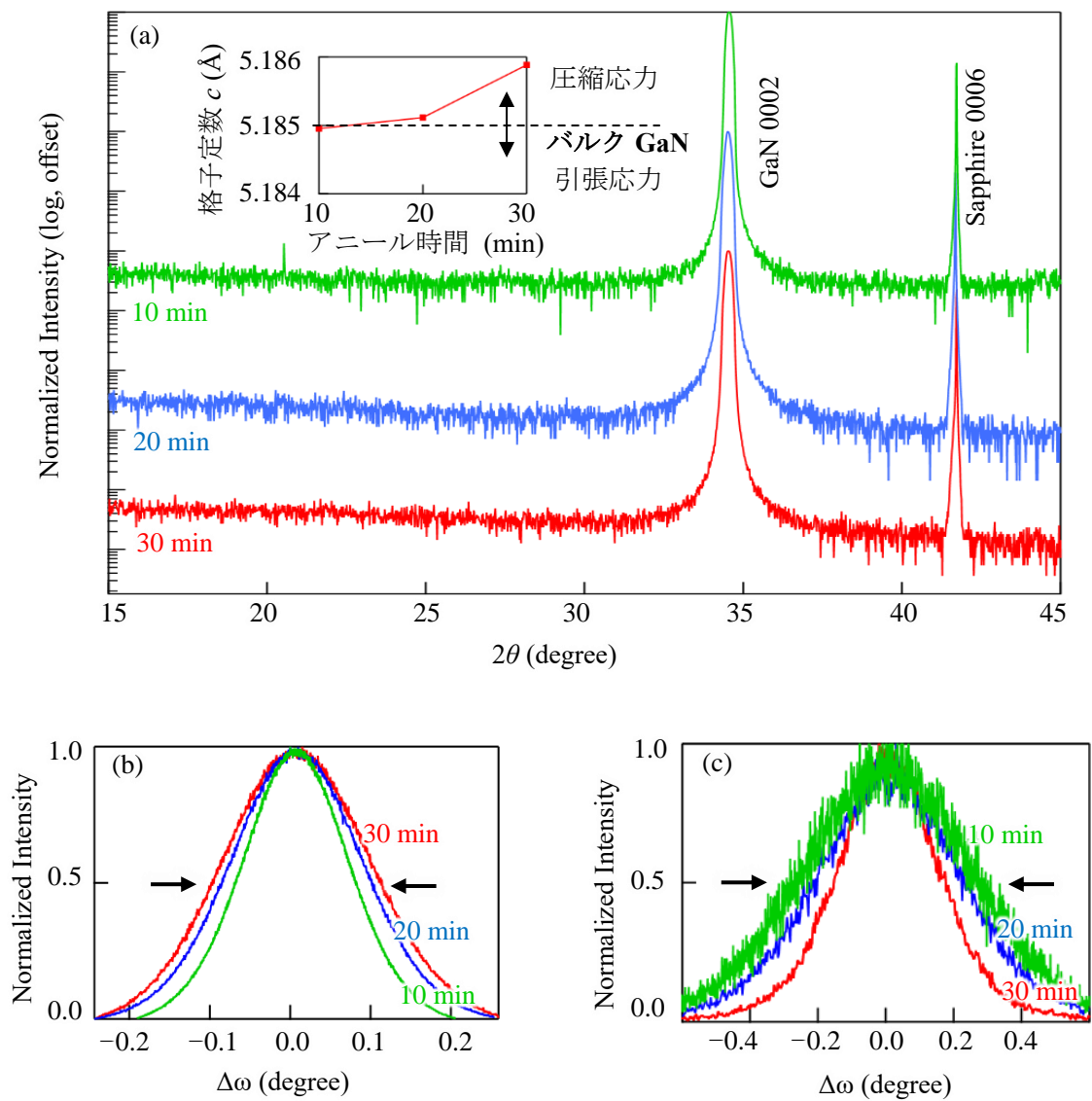


図 4.11 900 °C で 10～30 分間アニール後の再成長 GaN の XRD 測定結果。(a) 0002 回折付近の対称 2θ - ω スキャン。挿入図にはアニール時間に対する c 軸格子定数の変化を示す。(b) 0002 回折、(c) $10\bar{1}2$ 回折の XRC 結果。

4.5 GaN 再成長時における低温バッファ層の役割の調査

続いて LT-GaN バッファ層の役割を調査した。 α -GaN を酸素雰囲気中で 900°C で 10 分間酸化した後、LT-GaN 成長のプロセスを省いて GaN 再成長を行った。図 4.12 にこの時の in-situ 反射率の遷移、図 4.13 に GaN 再成長後の表面の DIC 像を示す。LT-GaN バッファ層がない場合には、再成長初期で反射率が増加し、その後振動しながら減少し、ある一定値に収束していくといった α -GaN 成長にみられる挙動を示した。再成長後の表面の DIC 像においても LT-GaN バッファ層がない場合にはヒロックが現れており KOH 異方性エッチングにより極性を確認したところ α -極性のままであった。これは LT-GaN バッファ層が酸化層を保護する役目を担っていたことを示す。LT-GaN バッファ層のない場合では再成長時の昇温過程において酸化層が還元されるため消えてしまうものと考えられた。

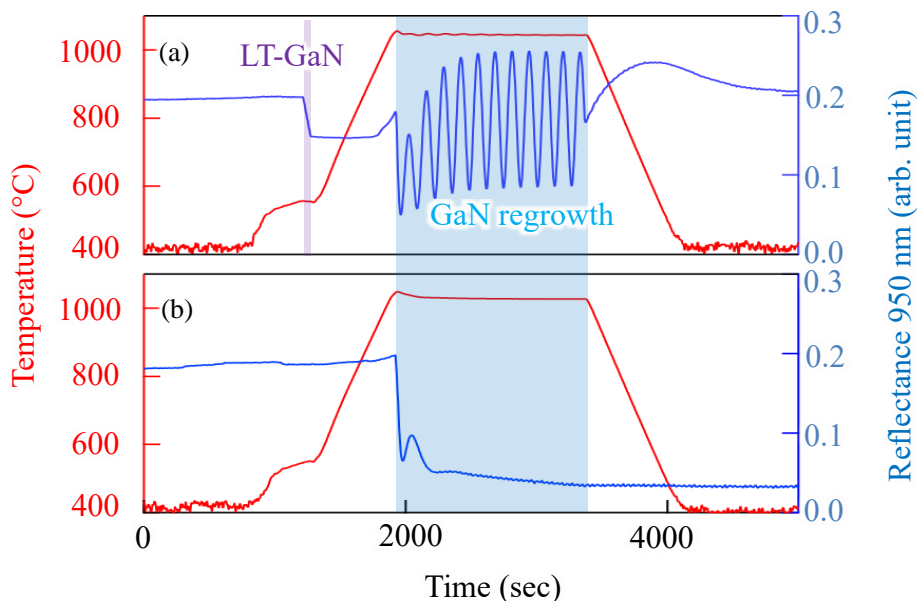
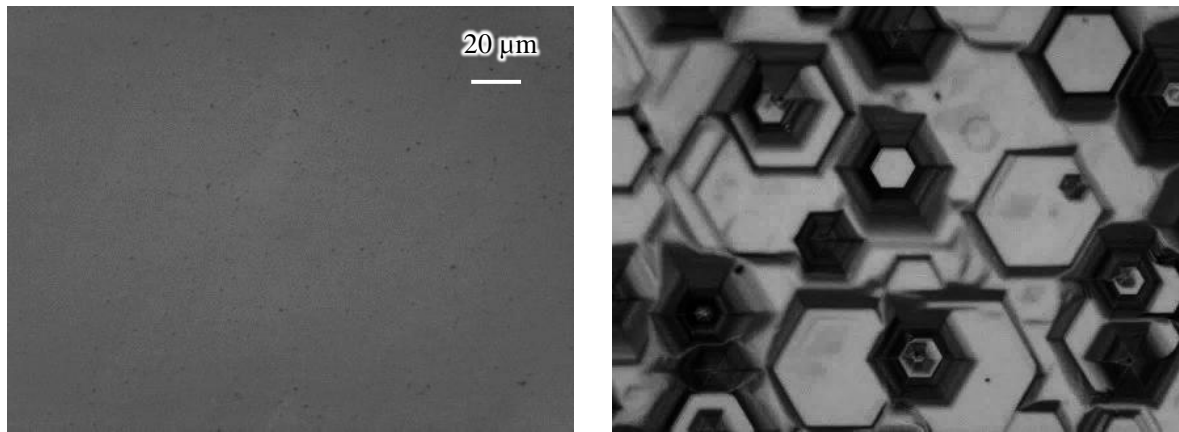


図 4.12 α -GaN 上に再成長した GaN の in-situ 反射率（波長 950 nm）とパイロメータによる温度変化のトレース。(a) LT-GaN あり、(b) LT-GaN なし



(a) LT-GaN あり

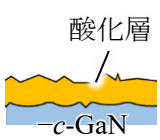
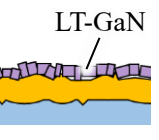
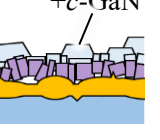
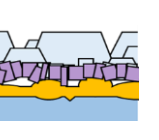
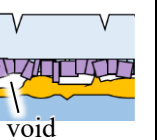
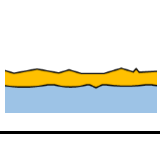
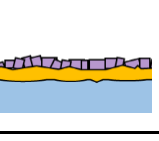
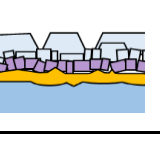
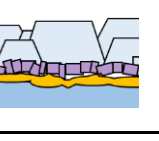
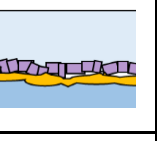
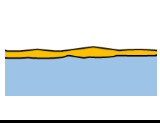
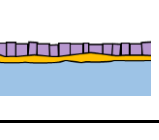
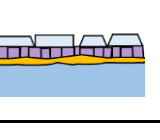
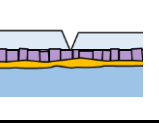
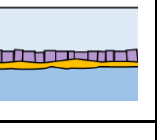
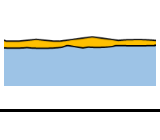
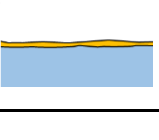
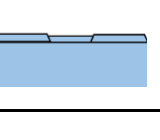
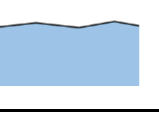

(b) LT-GaN なし

図 4.13 再成長 GaN の DIC 像(a) LT-GaN あり、(b) なし

以上の結果をまとめて考察する。表 4.3 にこれまでの各条件における成長の様子の概略図を示す。まず、アニーリング時間と酸化層厚さの関係について述べる。酸化層の厚さは温度と酸化時間に比例して増加することが知られている⁹。900 °C の乾燥酸素雰囲気下で、*c* 面サファイア基板上的 +*c*-GaN 膜の酸化速度は約 46 nm/h と報告されている¹⁰。-*c*-GaN の酸化速度についての報告はないが、-*c* 極性では酸素がより吸着しやすいため、酸化速度は +*c*-GaN よりも速いと予想される¹¹。図 4.10(b)および 4.10(c)の酸化層は、AFM 画像で観察された表面粗さを超えており、一定の厚さを持つ酸化層の形成を示唆している。次に、酸化層の厚さが成長挙動と void 形成に与える影響を検討した。GaN 再成長中、酸化層は水素およびアンモニアとの還元反応によって分解されていく。また、LT-GaN バッファ層は酸化層を保護する役割を果たす。LT-GaN バッファ層が存在しない場合、酸化層は完全に分解され、900 °C で 10 分間アニーリングしても極性反転は起こらない。void やピットのない極性反転 GaN 二重層を製作するには、酸化アニーリング条件の最適化と LT-GaN バッファ層の導入が必要である。GaN の再成長と酸化層の分解の競合が、+*c*/-*c* GaN 界面付近でのボイド形成や初期の三次元成長モードを引き起こす可能性がある。また、不均一なサイズのボイド形成は、再成長した GaN におけるピット形成を誘発する要因となる。界面にボイドがない場合、AlN 酸化中間層を使用した場合よりも顕著な二次元成長が観察され、成長挙動がホモエピタキシャル成長に近いことが示唆される。本研究では、酸化層を還元性雰囲気から効果的に保護する LT-GaN バッファ層を導入した場合、ボ

イドやピットがない極性反転を可能にする 900 °C での 10 分間アニーリングが最適であることを示した。

表 4.3 各条件における成長モデルの概略図

			表面酸化	LT-GaN	GaN 再成長		
					初期	中期	後期
酸化時間 (min)	30						
							
	10	LT-GaN あり					
		LT-GaN なし					

4.6 結言

本章では、酸化 AlN 中間層を持ちいる+c/-c GaN 極性反転積層構造において生じる課題への対策として、酸化 AlN 中間層を用いずに-c-GaN を直接酸化する新たなプロセスによる+c/-c GaN 極性反転積層構造の作製を行った。酸化条件を 10 分と最適化し、LT-GaN バッファ層を導入することで、酸化 AlN 中間層を使用せずに GaN 極性反転構造の製作に成功した。長時間の酸化は極性反転界面でのボイド形成を引き起こすことが明らかとなったが、酸化時間を 10 分に短縮することでボイド形成を抑制できることを示した。この結果は、GaN の両極性を活用した新しいデバイス応用の可能性を開くものである。以下に本章で得られた知見を述べる。

- -c-GaN を -c-AlN/GaN の場合と同じように酸素雰囲気中で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、30 分間酸化を行った結果、 -c-GaN 表面は -c-AlN/GaN と比較して荒れていたため、 GaN のほうが AlN よりも酸化による影響を受けやすいことが判明した。
- -c-GaN の場合でも -c-AlN/GaN の場合と同じプロセスによって極性反転を実証できた。 AlN の層がないため、 GaN 再成長初期の三次元成長が発生しないことが期待されたが、期待に反して再成長初期には三次元成長をしていることを示す反射率の減少が見られた。また、 -c-GaN と -c-AlN/GaN の上に極性反転をした試料の断面 SEM を観察した結果、 -c-GaN の場合には極性反転界面に多数の空隙が確認された。これは酸素雰囲気中で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、30 分間という酸化条件が -c-GaN の場合には過剰な酸化となっているためであると考えられる。
- -c-GaN の酸化時間が 10 分以上の場合に極性反転することが判明した。また、酸化時間が短くなるほど成長初期での反射率の減少幅が小さくなっており、表面のピット密度も酸化時間を短くするほど減少していることから成長初期から二次元成長するようになっていると考えられる。
- 極性反転した試料の断面 SEM 像を観察した結果、酸化時間が短くなるにつれて界面の空隙が減少しており、10 分の場合には見られなくなった。このことから酸化時間によって界面の空隙を抑制できることが示された。
- LT-GaN 層は極性反転積層構造の作製において極性反転界面の酸化層を保護する役割があることを発見した。

参考文献

1. P. Sohi, D. Martin, and N. Grandjean, *Semicond. Sci. Technol.* **32**, 075010 (2017).
2. Z. L. Liao, R. L. Aggarwal, P. A. Maki, R. J. Molnar, J. N. Walpole, R. C. Williamson, and I. Melngailis, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1665 (1996).
3. A. Concordel, G. Jacopin, B. Gayral, N. Garro, A. Cros, J.-L. Rouvière, and B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 172101 (2019).
4. X. Hou, K. Chou, X. Zhong, and S. Seetharaman, *J. Alloys Compd.* **465**, 90, (2008).
5. Q. Shi, S. Wei, F. Shi, T. Chen, M. Zhao, M. Lee, *J. Mater. Res. Technol.* **30**, 2099 (2024).
6. Q. Sun, Y. S. Cho, B. H. Kong, H. K. Cho, T. S. Ko, C. D. Yerino, I. H. Lee, and J. Han, *J. Cryst. Growth* **311**, 2948 (2009).
7. S. Tanaka, K. Shojiki, K. Uesugi, Y. Hayashi and H. Miyake, *J. Cryst. Growth* **512**, 16 (2019).
8. M. M. Muhammed, M. Peres, Y. Yamashita, Y. Morishima, S. Sato, N. Franco, K. Lorenz, A. Kuramata, and I. S. Roqan, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 042112 (2014).
9. V. Voronenkov, N. Bochkareva, R. Gorbunov, P. Latyshev, Y. Lelikov, Y. Rebane, A. Tsyuk, A. Zubrilov, and Y. Shreter, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JE14 (2013).
10. C. Y. Lin, and F. H. Lu, *J. European Ceramic Society* **28**, 691 (2008).
11. T. Yamada, J. Ito, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **121**, 035303 (2017).

第 5 章

多層極性反転に向けた -c/+c GaN 極性反転構造の作製

5.1 緒言

前章までは+c/-c GaN 極性反転積層構造の作製を行い、酸化 AlN 中間層または酸化 GaN 中間層を用いて薄膜での面内一斉の極性反転積層構造の作製に成功してきた。これに加えて+c-GaN から-c-GaN への反転が可能となれば、GaN による多層極性反転が可能となり一気に応用の幅が広がる。入射光を波長 405 nm の TM₀₂ モード、変換光を波長 810 nm の TM₀₀ モードとした導波路幅 1 μm の波長変換デバイスの設計結果から、三層反転した場合 κ は $3.6 \text{ W}^{-1/2}\text{cm}^{-1}$ となり、単層の場合と比較して約 6 倍となることが判明している。前章まででは、AlN 中間層や GaN 表面の酸化を通じて、波長変換デバイスのための GaN の -c から +c への極性反転を MOVPE により実証した。本研究では、酸化 GaN 中間層とそれに続く表面窒化により +c から -c 極性への極性反転を試みた。

5.2 -c/+c GaN 極性反転構造作製プロセス

基板には、 m 軸方向に 0.2° のオフ角を持つ c 面サファイア基板を使用した。図 5.1 に作製プロセスを示す。また、表 5.1 に+c-GaN の成長条件、表 5.2 に GaN 再成長条件を示す。まず、 1080°C で 5 分間の水素クリーニングを実施した。その後、 540°C で厚さ 36 nm の LT-GaN バッファ層を成長させ、続けて 1070°C で 4 μm 厚の+c-GaN 層を成長させた。V/III 比は 1049 に設定した。エピタキシャルな極性反転プロセスでは、サンプルを成長装置から取り出し、電気炉を用いて 900°C の大気雰囲気中で 30~240 分間アニールを行い、+c-GaN 表面を酸化した。その後、サンプルを MOVPE 装置に戻して再成長を行った。まず、窒素キャリアガスを用いて 870°C に加熱し、その後、アンモニアと水素キャリアガスを導入して 10 分間の窒化処理を実施した。その後、酸化膜の脱離防止を目的として厚さ 6 nm 程度の GaN 層 (Pregrown GaN) を成長させた。さらに、温度を 1020°C

に上げ、V/III 比を 900 に設定して 2 μm 厚の再成長 GaN を成長させた。

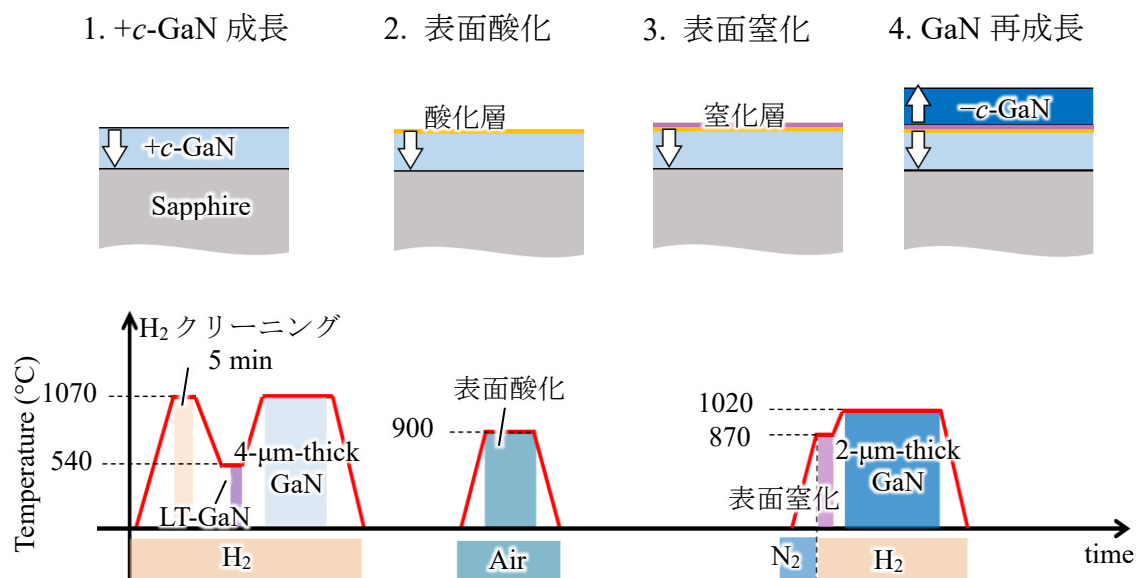


図 5.1 -c/+c GaN 極性反転構造作製プロセス

表 5.1 +c-GaN 成長プロセス

	H ₂ クリーニング	低温バッファ層	+c-GaN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	24	149
NH ₃ (slm)	0	4.0	7.5
V/III 比	0	3698	450
H ₂ (slm)	9.5	5.5	7.0
N ₂ (slm)	0.5	0.5	0.5
圧力 (kPa)	10	90	20
パイロメータ温 度 (°C)	1070	520	1070
時間 (sec)	300	255	4500

表 5.2 GaN 再成長プロセス

	表面窒化処理	Pregrown GaN	-c-GaN
TMGa ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	0	24	149
NH ₃ (slm)	15.0	15.0	9.0
V/III 比	-	9245	900
H ₂ (slm)	4.5	4.5	8
N ₂ (slm)	0.5	0.5	0.5
圧力 (kPa)	90	90	80
パイロメータ (°C)	870	870	1000
時間 (sec)	600	60	1440

5.3 酸化時間の再成長 GaN 表面モフォロジへの影響

まず、GaN の表面モフォロジのアニール時間に対する影響を調べた。図 5.2 に、成長直後およびアニール後の+c-GaN 膜の $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像が示す。成長直後の+c-GaN は、ステップとテラス構造を持つ平坦な表面モフォロジを示し、

RMS 粗さはわずか 0.2 nm だった。30 分のアニール後、図 5.2(b)に示すように+c-GaN 膜の表面に粒子が現れた。これらの粒子はアニール時間の増加に伴い大きくなり、特定の方向に伸びていった (図 5.2(c)および 5.2(d))。アニール後の+c-GaN 膜の RMS 粗さは、アニール時間が 30、60、240 分でそれぞれ 4.2、6.5、8.7 nm と単調に増加した。これらの形態は、900°C 以上で 6 時間酸化した GaN 上に形成される β -Ga₂O₃ と類似していた⁴。

+c-GaN 膜の構造特性は XRD 解析を用いて評価した。図 5.3 に、アニールなしおよびアニール時間が 30、60、240 分の GaN 膜の対称 XRD 2θ - ω スキャンを示す。アニール時間が 30 分および 60 分の場合、観察された回折ピークはサファイアの 0006 と GaN の 0002 のみで、ガリウム酸化物に関連する回折ピークは検出されなかった。しかし、アニール時間が 240 分の場合、18.9°と 38.3°に 2 つの追加ピークが現れ、これは β -Ga₂O₃ の($\bar{2}$ 01)および($\bar{4}$ 02)回折に対応する⁵。これらの回折ピークは、GaN を 900–1000 °C の比較的低温でアニールする際に現れることが報告されている⁶。アニール温度が 1100 °C を超えると、 β -Ga₂O₃ 結晶に関連する(002)、(113)、(600)、($\bar{4}$ 01)などの追加回折ピークが現れる可能性がある。図 5.3(d)に示される表面形態は、六方対称の GaN 上にエピタキシャル成長した($\bar{2}$ 01) β -Ga₂O₃ の後に形成される回転ドメインに起因すると考えられる。これは、($\bar{2}$ 01) β -Ga₂O₃ 面が六方原子配列を持ち、(0001) GaN 上で安定であり、面内格子ミスマッチが 4.7 %と小さいためである⁷。

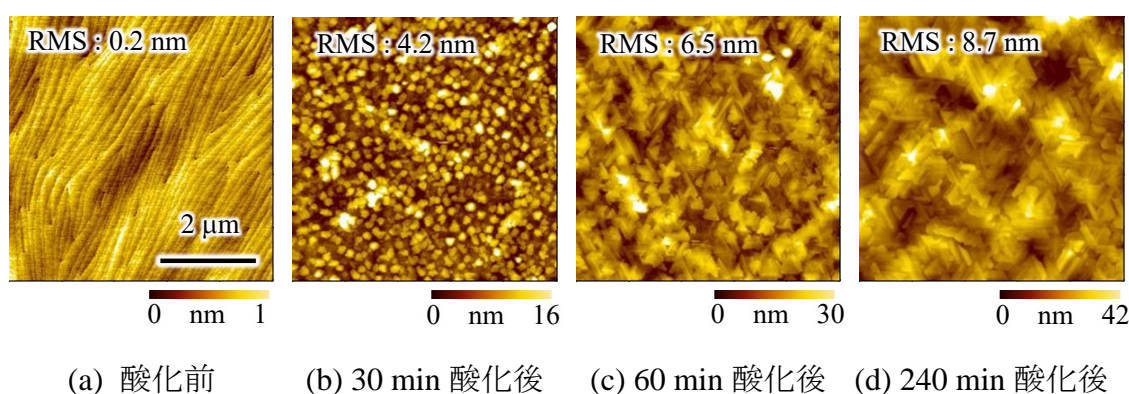


図 5.2 +c-GaN 膜の $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像
(成長直後および 900 °C で 30-240 min 大気中でアニール後)。

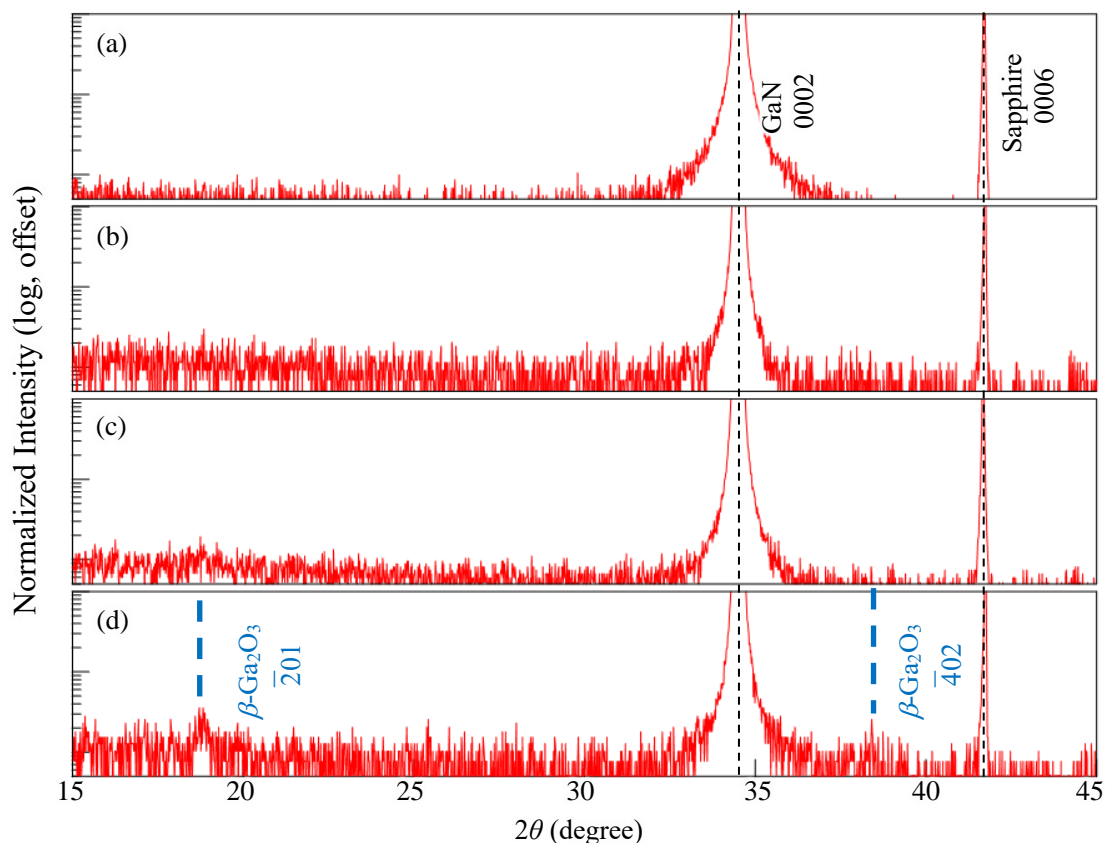


図 5.3 GaN の 0002 回折付近の XRD 対称 2θ - ω スキャン
 (a) アニールなし、(b) 900 °C で 30 min アニール、(c) 60 min アニール、
 (d) 240 min アニール

酸化時間が GaN 再成長の進展に与える影響を、in-situ 反射率モニタを用いて調査した。図 5.4 はアニールなし、900 °C で 30–240 min アニールした試料上に GaN 再成長した場合の in-situ 反射率遷移である。アニールなしの場合では再成長時から振幅一定の反射率の振動がみられる。30 min アニールした場合には再成長開始時には反射率が減少し、その後成長が進むにつれて振動しながら増加していった。60 min アニールの場合は再成長開始時に反射率が 0 まで一気に減少し、成長が進んでも反射率は 0 のままであった。240 min の場合ではこれらの場合とは異なり、GaN 再成長初期には反射率が急激に増加した後、成長が進むにつれて振動しながら減少し一定値に収束していった。In-situ 反射率挙動が各アニール時間で異なっているのはアニール時間によって成長挙動が異なることを示している。アニールなしの場合では下層が GaN であるため再成長初期から二次元成長をしている。30 min アニールした場合、酸化後の表面が荒れるため再成長初期には表面が荒れてその後平坦になっていくものと思われる。60

min のアニールではその後の窒化と合わせて表面荒れがさらに大きくなり再成長初期に表面が荒れたまま平坦にはならなかったことが考えられる。240 min のアニールではその後の表面窒化によっても表面状態は一定のものとなっていたと考えられる。再成長初期では平坦成長をしておりその後表面が荒れていった。これはサファイア上の $-c$ -GaN 成長でよくみられる挙動である。このことから 240 min アニールの場合で極性が反転していることが期待された。

そこで各アニール時間における再成長 GaN の極性確認を行った。図 5.5(a)–(d)には、再成長後の表面の鳥瞰 SEM 画像が示されている。酸化処理を行わなかった場合、表面にはピットが観察されたが、全体的には平坦な状態を保っていた。このピットは、GaN 再成長時の成長温度が低いことによって引き起こされたと考えられる。30 min のアニールでは、酸化とその後の窒化によって表面粗さが増加し、ピットの密度とサイズが増加した。60 min のアニールでは、表面に大きな不規則性が見られ、平坦な領域はほとんど確認できなかった。しかし、240 min のアニールを行うとピットは消失し、六角形のヒロックが現れた。再成長 GaN の極性は KOH を用いて確認した。アニールを行わなかった場合、または 30 min および 60 min のアニールを行った場合、表面全体には変化が見られなかったが、ピットの領域だけがエッチングされた結果、拡大している（図 5.5(e)–5.5(g)）。このピットは $\{10\bar{1}1\}$ 側面を持つ $-c$ 極性⁸であり、エッチングによって $\{10\bar{1}0\}$ や $\{11\bar{2}0\}$ といった非極性面が形成されていると考えられる。一方、240 min のアニールを行った場合、表面全体がエッチングされ、小さな六角形のピラミッド状のヒロックが現れた（図 5.5(h)参照）。これらの観察結果から、240 min のアニールで極性反転が実現したことが確認された。この結果は、サファイア基板上での $-c$ -GaN 成長時の極性と成長条件との関係に類似している⁹。窒化処理を行わない場合、酸素で終端した表面原子が Ga と容易に結合し、 $+c$ 極性を形成する¹⁰。一方、窒化処理後は表面が窒素で終端され、界面で $-c$ 極性が形成されるものと考えられる。

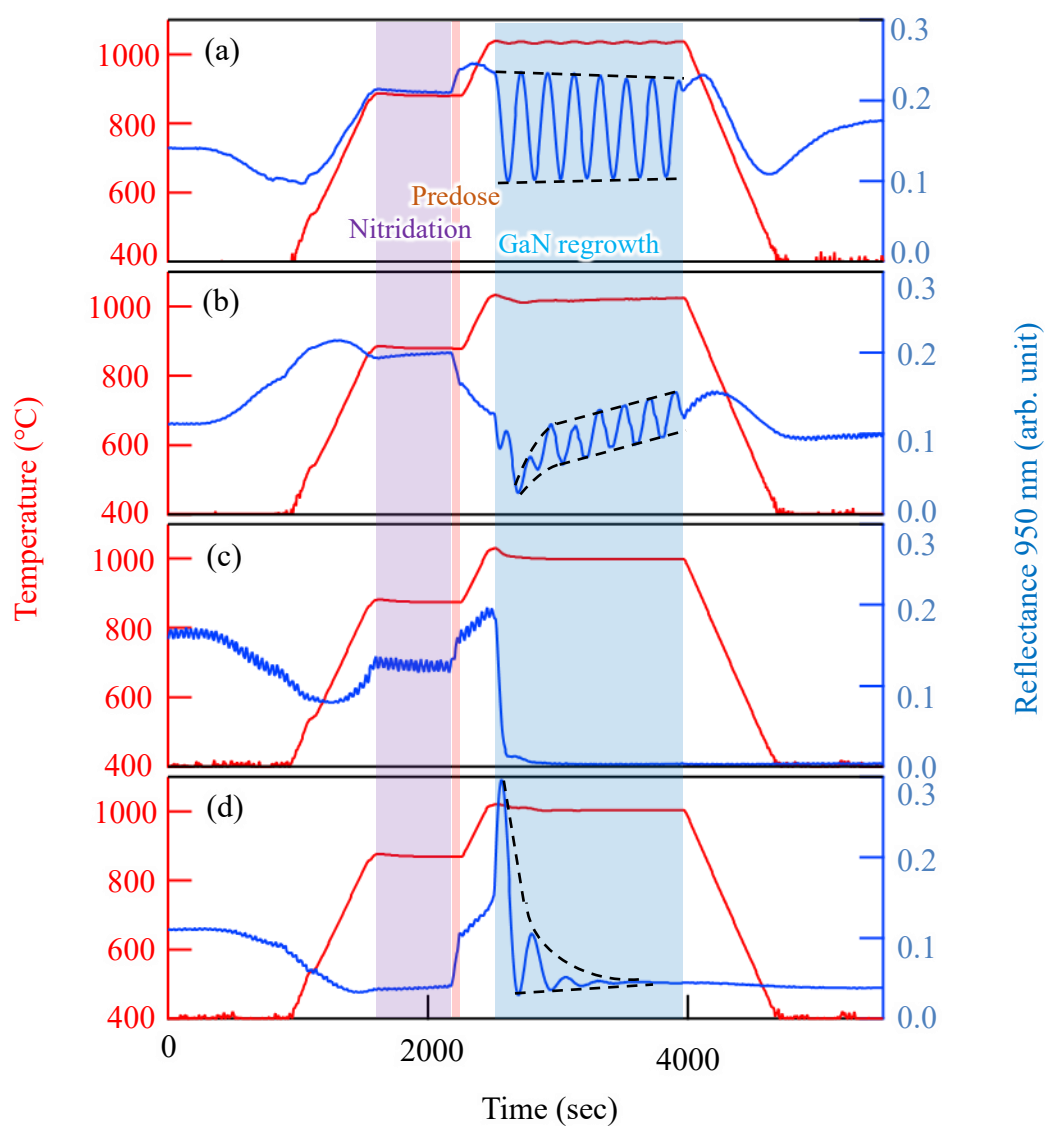


図 5.4 *c*-GaN 上に再成長した GaN の in-situ 反射率 (950 nm) の遷移
 (a) アニールなし、900 °C (b) 30 min アニール、(c) 60 min アニール、
 (d) 240 min アニールの場合

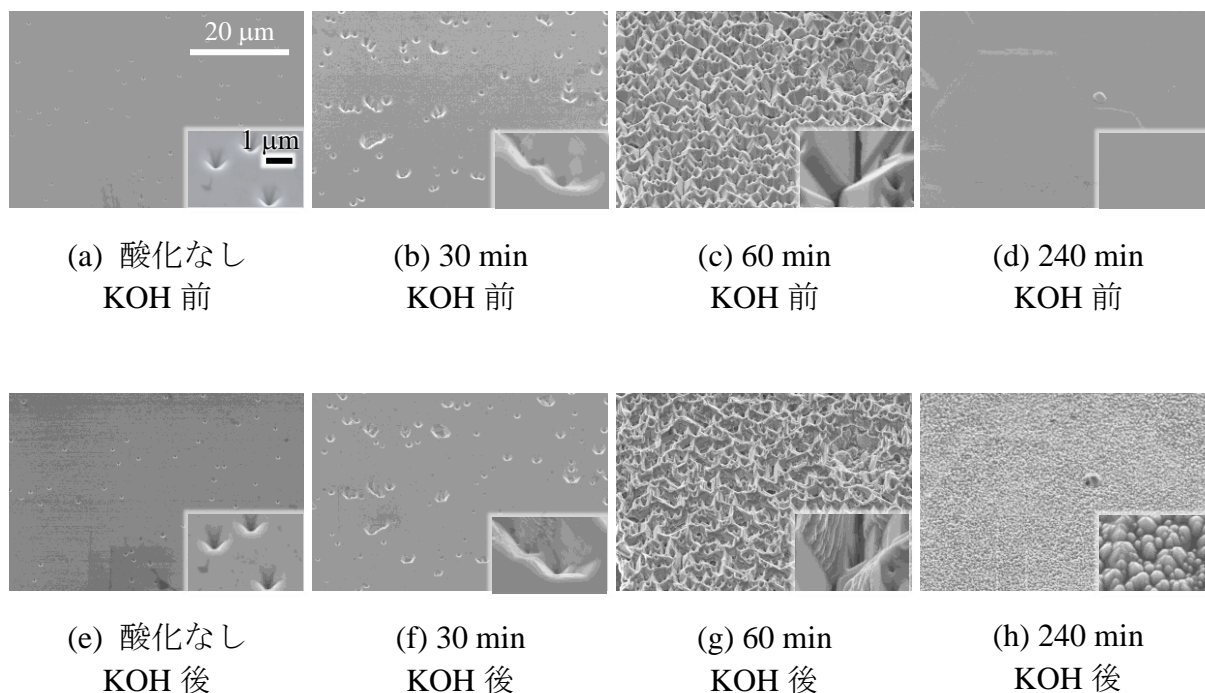


図 5.5 再成長した GaN 膜の KOH ウェットエッチング前後の鳥瞰 SEM 像
(アニールなしおよび 900 °C で 30–240 min 空气中でアニールした場合)
各インセットには、ピット周辺の SEM 拡大画像を示す

図 5.6(a)–(d)には、各時間でアニールした後の GaN の断面 SEM 像が示されている。酸化時間が長くなるにつれて表面付近にはコントラストがみられ始めた。最も長い 240 min の場合には表面から 400 nm 程度の層にコントラストがみられており、この部分が酸化層に対応していると思われた。再成長した GaN 層の断面 SEM 像を図 5.6(e)–(h) 示す。酸化処理を行わなかった場合、界面にはコントラストが見られず (図 4(a))、void のない単結晶が形成されたことを示している。一方、アニールを行ったサンプルでは、再成長界面付近にボイドが確認された。アニール時間が増加するにつれて、void の数も増加し (図 5.6(b)および 5.6(c)参照)、240 min のアニールでは、界面付近にコントラストを持つ層と多くの void が観察された (図 5.6(h)参照)。この領域は+c-GaN 層内に位置し、酸化層に対応する。酸化層の厚さは温度と酸化時間に比例して増加することが知られている⁴。c 面サファイア基板上的+c-GaN 膜の酸化速度は、900 °C の酸素雰囲気中で約 46 nm/h と推定されている¹²。アニール時間は酸化層の厚さと相関し、GaN の再成長と酸化層の分解との競合が、酸化層内での void 形成を引き起した可能性がある。

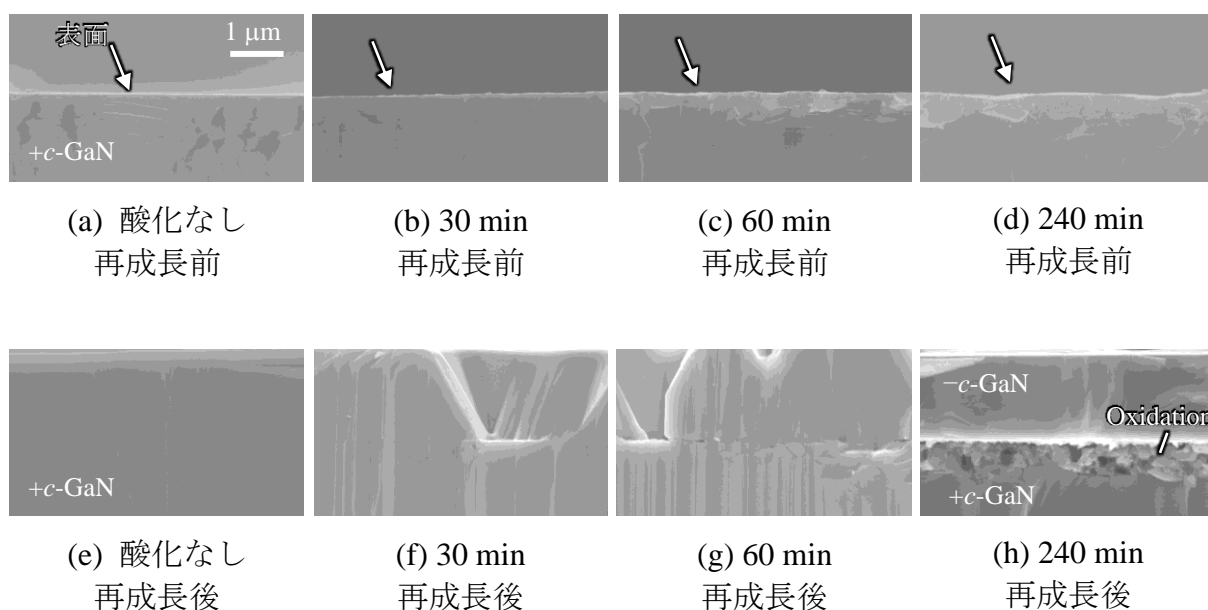


図 5.6 GaN 再成長前後の酸化膜付近の断面 SEM 像
(アニールなしおよび 900 °C で 30–240 min 空气中でアニールした場合)

$-c/+c$ GaN 極性反転積層構造の XRD $2\theta-\omega$ 測定の結果を図 5.7(a)に示す。再成長後においても $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の由来のピークが確認され、新たなピークが現れるといった変化は見られなかった。再成長後では低角側に行くにつれてバックグラウンドノイズが大きくなっているが、これは再成長 GaN の表面がヒロックによって荒れていることから散乱がより顕著になっているものと考えられる。XRC 測定結果を図 5.7(b)と 5.7(c)に示す。0002 および $10\bar{1}2$ 回折の XRC における FWHM 値は、再成長前と再成長後でそれぞれ 417 と 428、384 と 412 arcsec であった。再成長前後で FWHM 値はわずかに減少していた。また、この値はサファイア基板上的の $-c\text{-GaN}$ よりも小さい値であった¹²。これは再成長 $-c\text{-GaN}$ が下層の $+c\text{-GaN}$ の転位を引き継いでいるためであると考えられる。

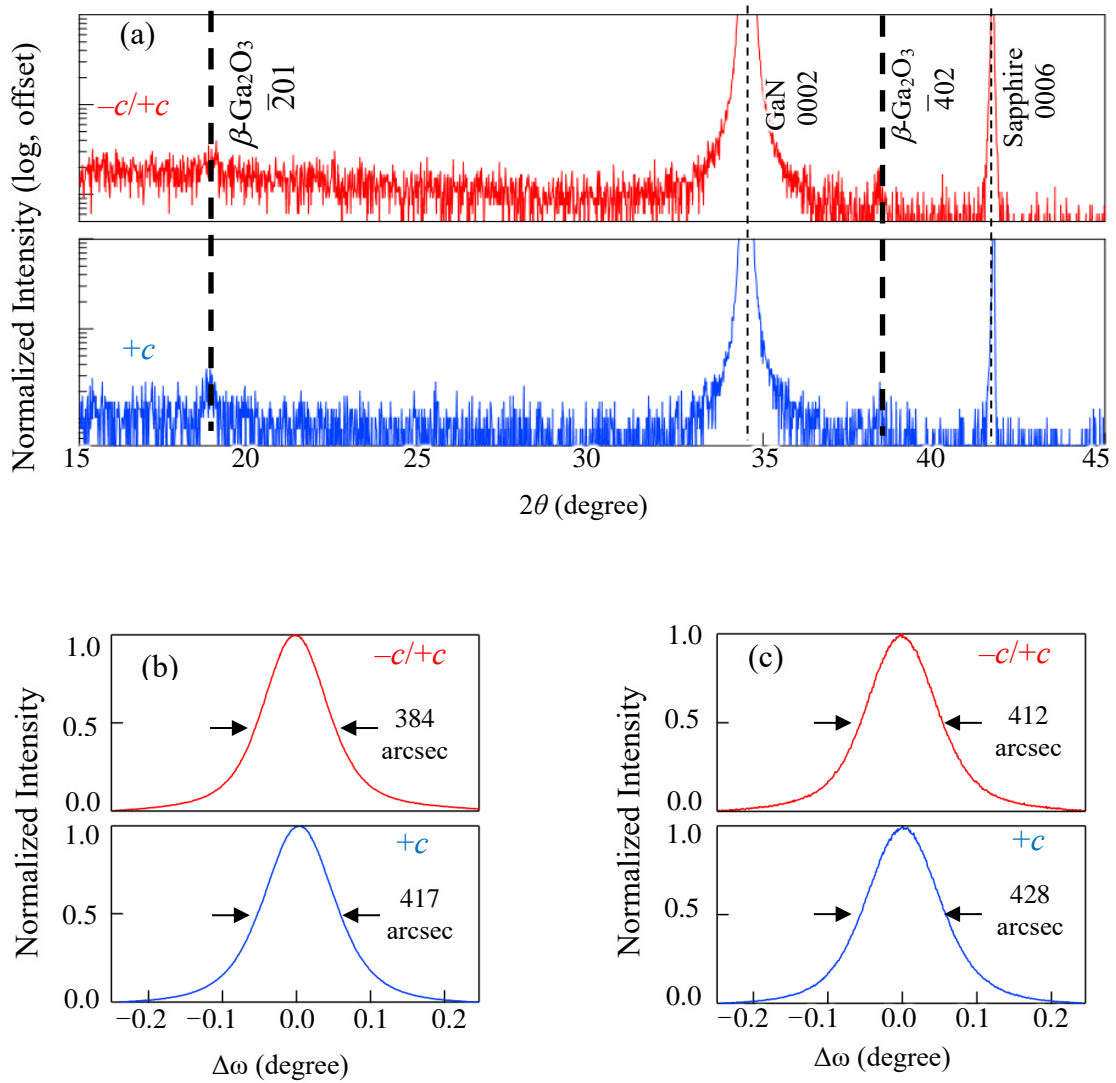
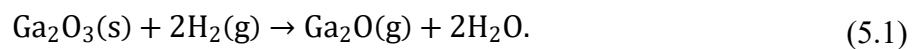
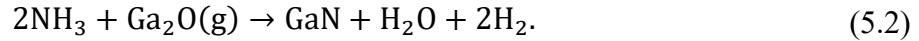


図 5.7 GaN 再成長前後の XRD 測定結果。上：再成長後、下：再成長前
 (a) 0002 回折付近の対称 2θ - ω スキャン。(b) 対称 0002 回折、
 (c) $10\bar{1}2$ 回折における XRC の結果。

GaN の $+c$ から $-c$ への極性反転プロセスについて、図 5.8 を用いて説明する。最初に、 900°C での酸化処理により、GaN 表面に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ からなる酸化層が形成された (図 5.8(a))。次に、 870°C での窒化処理中に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が H_2 および NH_3 の熱分解によって生成される H を含む活性種と反応し、 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ が生成された (式(5.1)参照)。この反応により、酸化層内にボイドが形成された¹³。



その後、式(5.2)に示される反応により、表面に GaN 層が形成された (図 5.7(b))。



酸化時間が 30 分または 60 分の場合、窒化層が形成される前に、窒化プロセス中に水素キャリアガスや H を含む活性種によって表面がエッチングされ、極性反転は発生しなかった。GaN の初期成長後 (図 5.8(c))、 $-c$ -GaN が成長した。GaN の再成長中、成長が進むにつれて酸化層は脱離した。 $-c$ -GaN 表面では、表面拡散が制限されており、表面エネルギーが非常に低いため¹⁴、 $-c$ -GaN 表面にヒロックが形成されやすかった (図 5.8(d))¹⁵。2 次元膜が形成されると、 $-c$ -GaN 表面での限定的な表面拡散により、ヒロックの形成が引き起こされた。この結果、らせん転位に起因する 2 次元核成長やスパイラル成長がヒロックの形成をもたらした (図 5.8(e))¹⁶。還元反応は酸化層表面で最も活発であり、さらに還元反応は GaN 再成長中に void から進行した。図 5.8(h)に示されるように、void は酸化層表面だけでなくその内部にも形成されており、これは酸化層と H₂ 不純物との反応によって生成されたガス状 Ga₂O が脱離したためである。

アニール時間が 240 min の場合、極性反転は実現したものの、酸化層下の界面は不規則であった。Yamada らは、熱乾燥酸化プロセスを支配する化学反応を以下の式(3)で提案している¹¹。



このモデルでは、GaO が表面を拡散し、表面欠陥で β -Ga₂O₃ 粒子の形成を開始する。その結果、局所的に β -Ga₂O₃ が形成され、不均一な β -Ga₂O₃/GaN 界面が生じる。一方、Janicki らは、水蒸気を用いた酸化では GaO のような中間生成物を含まず、滑らかな酸化層が形成されることを報告している¹⁷。さらに、マイクロ波プラズマを用いた酸化でも平坦な酸化層が得られ、Ga₂O₃/GaN 界面下の酸素濃度が急速に低下することが報告されている¹⁸。

波長変換デバイスのような極性反転構造を伴う応用では、ボイドの抑制が光散乱損失を最小限に抑えるために重要となる。酸化層内でのボイド形成の主な原因は、高温 (1000 °C を超える) での再成長中に水素キャリアガスによって引き起こされる分解反応である。 β -Ga₂O₃ の分解は、水素雰囲気では約 700 °C から始まるが、窒素雰囲気では 1200 °C でも分解が起こらない¹⁹。したがって、ボイド形成を抑制するには、窒素キャリアガスや窒素を含む混合ガスが推奨されると考えられる。

前章までの $-c$ から $+c$ への極性反転の場合、10–30 min の酸化時間で十分であった。しかし、今回のケースでは、酸化を 60 分行っても極性反転は起こらなかった。これ

は、 $-c$ 極性が $+c$ 極性よりも酸素を吸着しやすいため、軽微な酸化で反転が起こるからだと考えられる。一方で、 $+c$ から $-c$ への極性反転では、最適な表面処理と再成長プロセスが大きく異なる。

まず、 $+c$ -GaN 膜の酸化は、吸着エネルギーが大きいいため困難である (36)。次に、窒化処理によって Ga_2O_3 を窒素末端の表面に変える必要がある。再成長直前に酸化層を窒化処理することで、 $-c$ -GaN の成長が可能になる。このプロセスでは、エピタキシャルな極性反転を実現するために、 $+c$ -GaN 表面の酸化と窒化の間にトレードオフが生じる。

本研究では、酸化層の厚さを正確に制御することで効果的に窒化層を形成し、極性反転が成功することを確認した。さらに、酸化や窒化条件（温度、キャリアガスの種類、ガス流量など）を最適化することで、ボイドの形成を防ぎながら $+c$ から $-c$ への正確な極性反転が可能になることを示した。

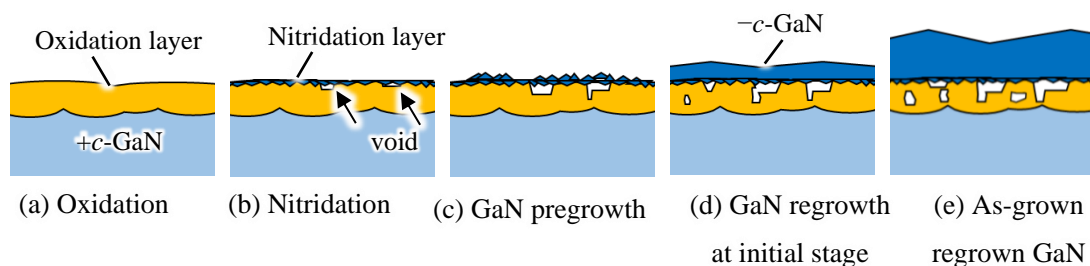


図 5.8 900 °C、240 min アニール後の $-c/+c$ GaN 極性反転プロセスの模式図

5.4 結言

本章では、多層極性反転に向けた $-c/+c$ GaN 極性反転積層構造の作製を行った。900 °C での酸化とその後の MOVPE による GaN 再成長により GaN の酸化とそれに伴う表面窒化によって $+c$ から $-c$ へのエピタキシャル極性反転を実現した。本研究では、高品質な $+c$ -GaN 膜を活用しながら、 $-c$ -GaN 膜のエピタキシャル成長を実現する新しい可能性を示した。以下に本章で得られた知見を示す。

- 900 °C でのアニールにより、 $+c$ -GaN 膜の表面に β - Ga_2O_3 が形成された。240 min のアニール後には、 $(\bar{2}01)$ 面 β - Ga_2O_3 の回折ピークが観察された。 $(\bar{2}01)$ 面 β - Ga_2O_3 は六方晶に似た原子配列をもつことから、 (0001) GaN 上で安定であるため酸化によって形成されやすかったと考えられる。
- アニール時間が増加するにつれて、酸化層の形成と窒化中の還元によって表面が粗くなり、三次元成長が支配的になった。しかし、240 分間酸化をした場合では、

GaN 再成長の初期段階で二次元成長が確認された。酸化時間が 240 分を超え、その後窒化処理したときにのみ *c*-GaN の再成長が達成された。

- 240 分間酸化後の GaN には約 400 nm 程度の酸化層が形成されており、GaN 再成長後にはこの酸化層の部分に空隙が見られた。これは窒化やそれに続く GaN 再成長プロセス時に還元されたことに起因する。
- 結晶性の評価を XRD 測定によって行った結果、再成長後の GaN の FWHM 値は下層の GaN よりもわずかに小さくなっていた。また、サファイア基板上に同程度の膜厚の *c*-GaN を成長した場合と比較して FWHM 値が小さくこのことから結晶性が上層の *c*-GaN に引き継がれていることが判明した。

参考文献

1. P. mninou T. Kehagias, J. Kioseoglou, G. P. Dimitrakopulos, A. Sampath, T. D. Moustakas, G. Nouet, and T. Karakostas, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 13277 (2002).
2. V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 808 (1999).
3. K. Shojiki, K. Uesugi, S. Xiao, and H. Miyake, *Mater. Sci. Semicond. Process* **166**, 107736 (2023).
4. H. Oon, and K. Cheong, *Mater. Sci. Semicond. Process* **16**, 1217 (2013).
5. H. Sun, C. Castanedo, K. Liu, K. Li, W. Guo, R. Lin, X. Liu, J. Li, and X. Li, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 162105 (2017).
6. Q. Shi, S. Wei, F. Shi, T. Chen, M. Zhao, and M. Lee, *J. Mater. Res. Technol.* **30**, 2099 (2024).
7. M. M. Muhammed, M. Peres, Y. Yamashita, Y. Morishima, S. Sato, N. Franco, K. Lorenz, A. Kuramata, and I. S. Roqan, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 042112 (2014).
8. S. Cruz, S. Keller, T. Mates, U. Mishra, and S. DenBaars, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
9. M. Sumiya, and S. Fuke, *MRS Internet J. Nitride Semicond.* **9**, 1 (2004).
10. Y. Lan, Y. Chen, Y. Yeh, and S. Hung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 100908 (2019).
11. T. Yamada, J. Ito, R. Asahara, K. Watanabe, M. Nozaki, S. Nakazawa, Y. Anda, M. Ishida, T. Ueda, A. Yoshigoe, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **121**, 035303 (2017).
12. T. Murata, K. Ikeda, J. Yamasaki, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, *Phys. Status Solidi B* **260**, 2200583 (2023).
13. H. Kiyono, T. Sakai, M. Takahashi, and S. Shimada, *J. Cryst. Growth* **312**, 2823 (2010).
14. T. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 487 (1998).
15. Q. Sun, Y. S. Cho, B. H. Kong, H. K. Cho, T. S. Ko, C. D. Yerino, I. Lee, and J. Han, *J. Cryst. Growth* **311**, 2948 (2009).
16. C. H. Lin, T. Akasaka, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **6**, 035503 (2013).
17. Ł. Janicki, R. Korbutowicz, M. Rudziński, P. P. Michałowski, S. Złotnik, M. Grodzicki, S. Gorantla, J. Serafińczuk, D. Hommel, and R. Kudrawiec, *Appl. Surf. Sci.* **598**, 153872 (2022).
18. T. Futatsuki, T. Oe, H. Aoki, N. Komatsu, C. Kimura, and T. Sugino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C006 (2009).

19. R. Togashi, Y. Kisanuki, K. Goto, H. Murakami, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar, A. Koukitu, and Y. Kumaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 1202BE (2016).
20. T. K. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 12 (1999).

第 6 章

結論

本論文は有機金属気相成長（MOVPE）法を用いた窒化ガリウム（GaN）の酸化 AlN 中間層や酸化 GaN 中間層による極性反転積層構造の作製に関する研究をまとめたものである。本章では得られた成果と今後の課題について各章ごとにまとめる。

第 1 章 序論

まず GaN をはじめとした窒化物半導体研究の変遷について述べ、GaN の電気的特徴や光学的特徴を生かした様々な応用を時系列順に述べた。次に、GaN の新たな応用先として光量子回路を取り上げ、光量子技術の進展と光量子回路の各部品をワンチップ化することの必要性について述べた。光量子回路にはモノリシック化が進められている一方で、現状の窒化ケイ素を用いた光集積デバイスでは高スクイーピングレベル達成と高速な光量子回路の実現は困難であることを指摘した。これに対し、GaN による導波路デバイスではこれらの問題を解決可能であり、さらに励起レーザとスクイーザ（波長変換デバイス）、マッハツェンダー干渉計を集積できる利点を述べた。また、スクイーズド光の発生原理である波長変換と位相整合方法について説明し、その中で横型擬似位相整合（QPM）を取り上げた。最後に、高効率なスクイーズド光発生には GaN の極性を電界分布の節の位置で反転させた極性反転積層構造が必要であることを述べた。

第 2 章 背景理論・知識

第 2 章では GaN をはじめとする窒化物半導体の極性制御法についてまとめた。そのなかで基板の前処理による極性制御や結晶の任意の膜厚から極性を反転させる技術の現在までの取り組みを述べた。次に波長変換デバイス設計に必要な波長変換デバイスの基礎理論を整理した。その中で高効率な波長変換を実

現するための構造として縦型 QPM 構造と横型 QPM 構造があることについて触れ、それぞれの原理について述べた。また、有限差分法を用いて横型 QPM 波長変換デバイスで位相整合条件を満たす導波路膜厚を求め、導波路厚さが 436 nm で基板から 145 nm の位置で極性を反転することで高効率な波長変換となることを述べた。

第 3 章 波長変換デバイス用 +*c*/−*c* GaN 極性反転構造の作製

まず、界面に酸化 AlN 中間層を挿入することにより、+*c* /−*c* GaN 極性反転積層構造の作製を試みた。有機金属気相成長法 (MOVPE 法) を用い、オフ角 0.8° の *c* 面サファイア基板表面を窒化させた後、一層目に−*c*-GaN 薄膜を成膜した。その上に厚さ 30 nm の AlN を成長させ、900 °C の大気雰囲気中で 90 min 酸化処理を施した後、再度 GaN を成長することによって酸化 AlN 中間層を用いた極性反転積層構造の作製に成功した。また、デバイスの光散乱損失を低減するため、一層目の−*c*-GaN の平坦化を行った。オフ角 0.2° の *c* 面サファイア基板上に−*c*-GaN 薄膜を成長した場合、マクロステップの代わりにヒロックが形成されやすくなる。このヒロックによる表面荒れの原因を窒化不足による反転ドメインとらせん転位と考え、表面窒化時間と低温バッファ層膜厚を調節することで、導波路デバイスの光散乱損失が十分小さくなる表面平坦性を達成した。これらのプロセスを経て、横型 QPM 波長変換デバイスを作製した。デバイスの断面 SEM 像を観察した結果、極性反転界面および表面の平坦性が確認された。

作製した波長変換デバイスの導波実験を行うことはできていない。また、−*c*-GaN 薄膜の平坦となる条件のウィンドウがかなり狭いため、より安定に平坦となる−*c*-GaN 薄膜の探索が今後の課題である。

第 4 章 酸化 AlN 中間層フリー +*c*/−*c* GaN 極性反転構造の作製

第 4 章では、中間層として AlN を用いない GaN 極性反転積層構造の作製を試みた。AlN 中間層を使用する場合、GaN と AlN 中間層の格子不整合による転位が発生し、再成長膜の結晶性が悪化する。また、GaN 再成長の初期には成長膜厚 200 nm 以下での表面平坦化が困難であるといった問題がある。さらに、極性反転積層構造作製プロセスの自由度を考慮すると AlN 中間層を使用しないこと

が望ましい。そこで、新たなプロセスにより AlN 中間層を用いない $+c/-c$ GaN 極性反転積層構造を作製した。まず、AlN 中間層を用いる場合と同様に、 c 面サファイア基板を窒化させた後 $-c$ -GaN 薄膜を成膜し、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の酸素雰囲気中で 30 min 酸化処理を行った。その後、再度 GaN を成長させた。極性を確認した結果、極性反転には成功していたものの、成長初期には三次元成長を示し、極性反転界面に多数の空隙が確認された。成長挙動は酸化条件に依存し、酸化時間を 30 min から 10 min に短縮することで界面の空隙は消失し、さらに極性反転界面は平坦になったことで成長初期でも二次元成長が優勢となった。

GaN を酸化した場合に極性反転界面に形成される層についてはまだ判明していないので、TEM による断面観察が必要である。また、再成長 GaN を波長変換デバイス設計膜厚である 300 nm で成長した時の表面状態、ピットの抑制が今後の課題である。

第 5 章 多層極性反転に向けた $-c/+c$ GaN 極性反転構造の作製

前章まででは、 $-c$ -GaN から $+c$ -GaN への極性反転技術を確立した。しかし、高効率化を目指して 3 層以上の極性反転構造を作製するには、 $+c$ -GaN から $-c$ -GaN へのエピタキシャル極性反転が必要である。この多層極性反転を実現するための $-c/+c$ GaN 極性反転積層構造を作製を行った。まず、 c 面サファイア基板の上に $+c$ -GaN を $4\text{ }\mu\text{m}$ 成長させた後、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ の酸素雰囲気中で $30\text{--}240\text{ min}$ 酸化処理を施した。その後、MOVPE 法により $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 10 min 表面窒化を行い、その上に $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ の GaN 薄膜を再成長させた。酸化時間を 60 min としたとき、再成長開始とともに反射率は急激に減少し、表面にはグレイン状の凹凸構造が形成された。酸化時間を 240 min まで延ばすと、反射率の推移が変化し、再成長初期に急激に増加したのち徐々に減少する傾向を示した。これは $-c$ -GaN 薄膜のヘテロエピタキシャル成長の際に発生するヒロック成長時の挙動と類似しており、成長後の表面観察からも六角形状のヒロックが形成されていることを確認した。KOH エッチング後の表面ではヒロックが消失し、微小な凹凸で構成されたことから再成長膜の極性は $-c$ -GaN に反転していることが確認できた。以上より、 $+c$ -GaN 表面の積極的な表面酸化とその後の窒化プロセスにより $+c$ -GaN から $-c$ -GaN へのエピタキシャル極性反転が可能であることを明らかにした。

極性反転界面の酸化層がまだ 400 nm と厚く、さらに空隙が多数あるため、より薄い酸化層での $+c\text{-GaN}$ から $-c\text{-GaN}$ へ反転する条件や空隙を抑えるために窒素キャリアを用いるなどの GaN 再成長条件の探索が必要である。

本論文では、MOVPE 法にて GaN 極性反転積層構造の新たな作製プロセスの提案、実証、そのメカニズムの解明を行った。本研究で得られた成果が窒化物半導体研究の発展に貢献し、半導体デバイス作製技術や量子情報技術のさらなる発展に寄与することを期待して本論文の結びとする。

謝辞

本論文の主査を担当し、本研究を進めるにあたり論文執筆や研究計画、実験環境の提供、実験結果に関する議論など終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 谷川智之准教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、実験環境の提供および学会発表等の経験を与えて頂くとともに、本論文の下見担当委員及び副査を担当し、研究に関する議論など終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を承りました大阪大学大学院工学研究科 博士（科学） 片山竜二教授に甚大なる感謝の意を表します。

本論文の下見担当委員及び副査を務めていただき、研究に関する議論など終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻を承りました大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 小島一信教授に甚大なる感謝の意を表します。

本論文の副査を務めていただいた、大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 森勇介教授、博士（工学） 片山光浩教授、博士（工学） 丸山美帆子教授、博士（工学） 尾崎雅則教授、博士（工学） 近藤正彦教授、博士（工学） 森伸也教授、博士（工学） 廣瀬哲也教授に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、論文執筆や実験に関する議論など一貫して懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 上向井正裕助教に深甚なる感謝の意を表します。

ICP-RIE 装置と XRD 装置を使用させていただきました大阪大学大学院工学研究科工学博士 藤原康文名誉教授、博士（工学） 舘林潤准教授、博士（工学） 市川修平准教授に深く感謝申し上げます。

SEM を使用させていただきました大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 片山光浩教授、博士（工学） 田畑博史准教授に深く感謝申し上げます。

TEM をはじめとした超高压電子顕微鏡センターの設備を使用させていただいた大阪大学超高压電子顕微鏡センター 博士（理学） 山崎順教授に深く感謝申し上げます。

分光エリプソメータおよびマスクレス露光装置を使用させていただきました大阪大学フォトニクスセンターに深く感謝申し上げます。

装置のメンテナンスに関して大変お世話になりました大阪大学大学院工学研究科 林由樹雄技術職員に心から感謝の意を表します。

インターンシップにて終始懇切丁寧にご指導頂いた株式会社東芝 研究開発センター 彦坂年輝氏、布上真也氏に厚く御礼申し上げます。

インターンシップにて終始懇切丁寧にご指導頂いた住友電気工業株式会社 伝送デバイス研究所 吉本晋氏、冬木琢真氏に厚く御礼申し上げます。

助成金の支援や交流会の開催など、多大なご支援を賜り、大変お世話になりました大阪大学フェローシップ「量子リーダー人材」の皆様に深く感謝申し上げます。

修士課程から博士課程を通して、研究に関する内容から進路や私生活にわたる様々な相談に何度も乗っていただいた大阪大学大学院工学研究科レジリエンスサポート&トレーニングセンター 根岸和政講師に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、一貫して有意義な議論をしていただいた大阪大学大学院工学研究科 博士（工学） 南部誠明氏に深く感謝申し上げます。

第3章の研究を進めるにあたり、共に研究を行った大阪大学大学院工学研究科片山竜二研究室 村田知駿氏に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、筆者の研究グループで共に研究と有益な議論をしていただいた大阪大学大学院工学研究科片山竜二研究室の山内あさひ氏、竹田尚史氏、上田佳奈子氏に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、有意義な議論をしていただき、また公私問わずにお世話になりました大阪大学大学院工学研究科片山竜二研究室 博士（工学） 野呂諒介氏、本田啓人氏、Shahzeb Malik 氏に深く感謝申し上げます。

研究室の事務手続き等で大変お世話になりました阪口勝士事務補佐員に感謝申し上げます。

共に研究生活を送り、日々多くの刺激と示唆を頂きました大阪大学大学院工学研究科片山竜二研究室の皆様並びに卒業生の皆様に深く感謝申し上げます。

最後にいつも支えてくれた両親の池田憲市、池田洋子、兄の池田直也に心から感謝し、謝辞の結びといたします。

2025 年 1 月

池田和久

研究業績

【原著学術論文】

1. T. Murata, **K. Ikeda**, J. Yamasaki, M. Uemukai, T. Tanikawa, R. Katayama, “Polarity Inversion of GaN via AlN Oxidation Interlayer Using Metal–Organic Vapor Phase Epitaxy”, *Phys. Status Solidi B* **260**, 2200583 (2023).
2. **K. Ikeda**, S. Malik, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, “Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of $+c/-c$ GaN Polarity Inverted Bilayer for Transverse Quasi Phase Matched Wavelength Conversion Device”, *Physica Status Solidi (b)* **261**, 2400161 (2024).
3. **K. Ikeda**, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, “Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of Interlayer-Free $+c/-c$ GaN Polarity Inverted Bilayer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **64**, 020901 (2025).
4. **K. Ikeda**, M. Uemukai, T. Tanikawa, and R. Katayama, “Polarity Inversion of GaN from $+c$ to $-c$ Polarity by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **64**, 020903 (2025).

【国際会議】

1. **K. Ikeda**, M. Uemukai, T. Tanikawa and R. Katayama, “Fabrication of GaN transverse quasi phase matching photon pair generation device using MOVPE-based epitaxial polarity inversion technology”, 14th International Conference on Nitride Semiconductors, GR5-5, Fukuoka, Japan, November 14, 2023.
2. **K. Ikeda**, M. Uemukai, T. Tanikawa and R. Katayama, “Interlayer-free GaN Epitaxial Polarity Inversion by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, 21st International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, 2C-2, Las Vegas, USA, May 14, 2024.

【国内会議】

1. 池田和久, 村田知駿, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “Fabrication of GaN transverse quasi phase matching photon pair generation device using MOVPE-based epitaxial polarity inversion technology”, 第 41 回電子材料シンポジウム Th1-10, 2022 年 10 月 19 日
2. 池田和久, 村田知駿, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “MOVPE エピタキシャル極性反転技術を用いた GaN 横型擬似位相整合光子対発生デバイスの作製”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 21p-B201-3, 2022 年 9 月 21 日
3. 池田和久, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “有機金属気相成長法による中間層フリーGaN 極性反転積層構造の作製”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 23a-21C-6, 2024 年 3 月 23 日
4. 池田和久, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “N 極性 GaN 薄膜の有機金属気相成長における In サーファクタント効果”, 第 16 回ナノ構造エピタキシャル成長講演会 Th-P27, 2024 年 5 月 30 日
5. 池田和久, 谷川智之, 上向井正裕, 片山竜二, “多層極性反転積層構造の作製に向けた N 極性 GaN/Ga 極性 GaN エピタキシャル極性反転プロセス”, 第 85 回応用物理学会秋学術講演会 16a-A21-7, 2024 年 9 月 16 日

【受賞】

1. 14th International Conference on Nitride Semiconductors, Best Student Award, November 17, 2023.