

レーザー援用光電気化学プロセスによる 窒化ガリウム微小光共振器の高品質作製

電気通信大学 大学院情報理工学研究科 情報・ネットワーク工学専攻
准教授 田尻 武義
(2021年度 奨励研究助成(若手研究者枠) AF-2021236-C2)

キーワード：窒化ガリウム, 光電気化学エッチング, 微小共振器

1. 研究の目的と背景

窒素 (N) と III 族元素 (Ga, Al, In) の化合物である III 族窒化物半導体は、その材料特性から発光デバイスを中心に研究が進展しており、LED やレーザーダイオードは商用化もされている。III 族窒化物半導体は機械的に強固でありかつ薬品耐性が高いため、その加工技術はデバイス応用上の重要な要素技術となっている。例えば、レーザーの熱的作用を利用した加工は、同半導体のデバイス応用上重要な加工技術の一つである。LED の pn 接合層の下に光吸収層を形成しておき、外部光源からの光の吸収時に発生する熱を利用したレーザー加工が、ダイオードを基板から切り離すレーザーリフトオフ技術の用途で利用されている[1]。

レーザーを用いた同様の加工技術は、微細構造を III 族窒化物半導体に形成する方法としても近年研究されている。サブミクロン程度の厚みの III 族窒化物半導体薄膜を中空状にした構造(中空スラブ構造)は、そうした微細構造の一つである。中空スラブ構造は、上下面における全反射により光を閉じ込めることで、スラブを基板とする光回路素子への応用が期待されている[2-8]。III 族窒化物半導体の中空スラブ構造の主な作製法として、光電気化学反応を利用した加工法が研究されている[2, 3, 6-8]。しかしながら、同手法では、光散乱の原因となる表面粗さが、加工後のスラブ表面に発生することが課題となっている。より高品質なスラブ構造を作製するために、レーザー光を利用した光電気化学プロセス(レーザー援用光電気化学エッチング)が近年提案[6]されており、レーザー光の高い制御性を活かすことでスラブの高品質化につながることを期待されている。

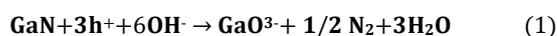
本研究では、レーザー援用光電気化学エッチング法の実験条件を検討することで、これまでより高品質な中空状の窒化ガリウム (GaN) スラブを作製し、それを微小共振器の高品質作製に応用することを目的とする。高品質な GaN 微小共振器は、可視光領域で動作する光集積回路用レーザー光源の基本構造として、その応用が期待される。

2. 実験方法

2.1 レーザー援用光電気化学エッチングによる中空状窒化ガリウムスラブの形成原理

GaN は化学的に安定であることから、一般的な酸・アルカリ溶液を用いた加工が困難であることが知られている。

化学反応を引き起こす方法の一つとして、材料に吸収される短波長光を照射することで生じる光電気化学反応が知られている。この反応は、GaN においては下記の化学式で表される[9]。



式(1)は、光吸収によって生成された正孔 (h^+) が、GaN と水との酸化反応を促進することを表している。生成された酸化物は、一般的な酸・アルカリ溶液に溶解するため窒化ガリウムを化学的に分解(エッチング)することが可能となる。

この原理により GaN スラブを中空状に加工する技術が微小な光デバイスへの応用を目的に研究されている。これらの研究では、GaN より光吸収性の高い窒化インジウムガリウム (InGaN) を、GaN スラブ層の地下材料(犠牲層)として製膜し、それを光電気化学反応によって選択的に取り除く加工(アンダーカット)が行われている。特に、キセノンランプを厚い GaN 基板に通すことで、スラブへの光の吸収成分を取り除き、それを InGaN 系犠牲層に吸収させる方法が用いられてきた。しかしながら、同手法では、照射光の制御性が低く、スラブと犠牲層のエッチングの選択性の向上には限界があり、スラブの表面荒れ等の構造変形が生じることが知られている[8]。本研究では、スラブに対してより高い選択比で犠牲層のみをエッチングするために、より制御性の高い光源として、レーザーを用いるレーザー援用光電気化学エッチング法を検討した。この場合、レーザー光が有する高い波長選択性などにより、正孔を犠牲層のみに生成する等が可能となり、GaN スラブの品質改善が期待される。

2.2 窒化ガリウム微小共振器の作製法

可視光帯の光を閉じ込める中空状の GaN スラブは、スラブ厚みが 100 nm 程度で作製される。スラブの面内にも構造を形成することで、可視光を微小領域に閉じ込める共振器をスラブに作製することも可能であり、光集積回路におけるレーザー光源の基本構造として、その高品質な作製法の開発が期待されている。本研究では、レーザー援用光電気化学エッチングの応用として、中空 GaN スラブに微小共振器構造を作製し、共振器特性の評価によって GaN スラブの高品質化の可能性を明らかにする。

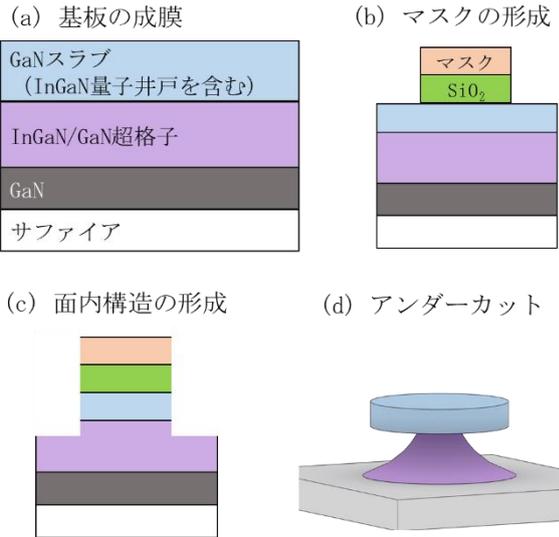


図1 中空状GaNスラブを基本構造とする光共振器の作製プロセス（ディスク型共振器の例）

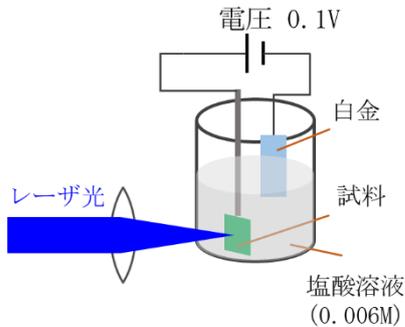


図2 アンダーカットプロセスに用いたレーザー援用光電気化学エッチング法の実験系

レーザー援用光電気化学エッチングを用いた作製プロセスを図1(a)～図1(d)に示す。まず、図1(a)に示すようにGaNスラブの下に、InGaN/GaN超格子（厚み200～300nm程度）が犠牲層として成膜された基板を準備する。ここでは、有機金属気相成長法によりサファイア(c面)上に、GaNバッファ層を製膜した後に、超格子とGaNスラブの成膜を行なった。製膜した基板上面に、電子線リソグラフィおよび、フッ素系ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、共振器の面内構造を形成するためのマスクを作製し(図1(b))、塩素系ガスを用いた反応性イオンエッチングによりスラブ層にマスクパターンを転写した(図1(c))。その後、下地のInGaN系犠牲層を光電気化学エッチングによって選択的に取り除くことで、スラブを中空状に加工する(図1(d))。

レーザー援用光電気化学エッチング法では、図2に示す実験系を用いる。本実験系では、試料を白金電極と共に薄い塩酸溶液に浸した状態で、試料にレーザー光を一定時間照射する。溶液は、均一になるようにスターラを随時回転させながら行う。また、電源電圧は化学反応を促進させるため

に、わずかな正バイアス(0.1V)を基板に印加する。加工後の試料の様子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察することで、構造の表面荒れや、犠牲層とスラブのエッチングの選択比などの評価を行うことで、レーザー光の照射強度や変調条件、照射時間を調整した。

2・3 窒化ガリウム微小共振器の光学評価法

作製した共振器の光学評価には、室温での顕微フォトルミネッセンス分光法(顕微PL分光法)を用いた。励起光を共振器上部から、対物レンズを用いて集光する。共振器からのPL光を同一の対物レンズを用いて収集し、CCD検出器を備えた回折格子型分光器によりそのスペクトルを測定する。回折格子の刻線数密度は、低分解能の場合は1200/mmであり、高分解能の場合は、2400/mmをそれぞれ使用している。励起光源としては、波長325nmの連続波He-Cdレーザーを用いた。

3. 実験結果

3・1 ディスク型共振器の作製と評価

レーザー援用光電気化学エッチングで作製するGaN微小共振器として、まずは最も簡便なディスク型の共振器を作製し、その光学特性を明らかにすることを検討した[10]。ディスク型共振器は、スラブを円盤状に加工した後にアンダーカットを行い、円盤の縁部分を中空状にすることで作製される(図1(d))。本構造では、光が円盤の縁を周回することで閉じ込められ共振状態(ウィスパリングギャラリモード)となる。構造が単純であることから、GaNディスク型共振器における光閉じ込め強度に関する複数の報告があり、品質の比較が可能な文献が他の共振器構造と比べると多くある。作製プロセスにおいては、電子線リソグラフィと反応性イオンエッチングによってスラブを円盤状に加工する。その後のレーザー援用光電気化学エッチングでは、照射するレーザー波長を、波長選択的に超格子に吸収されるように405nmに選定している。基板から測定されたマクロPLスペクトル(図3)では、同基板からは波長440nmと波長390nmに超格子とスラブ内量子井戸の発光が観測される。図3に青線で示したレーザーの波長は、超格子より短波長側であるが、量子井戸よりは長波長側にある。

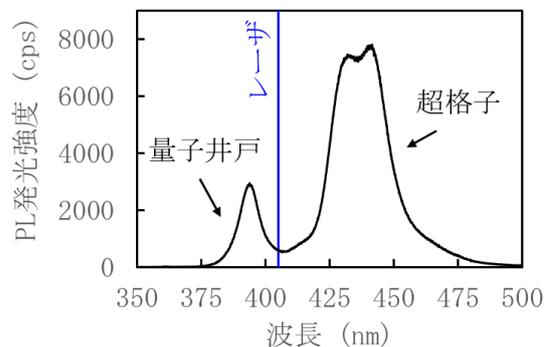


図3 未加工基板のマクロPLスペクトルとアンダーカットプロセスで用いるレーザー光の波長[11]

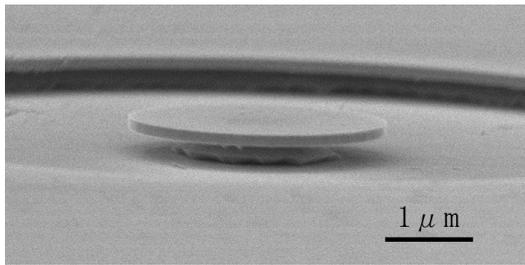


図4 作製した GaN ディスク型共振器の SEM 像[11]

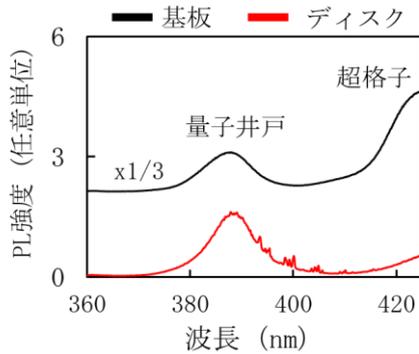


図5 GaN ディスク型共振器と未加工基板から測定された顕微 PL スペクトル[11]

そのため、光電気化学エッチングに用いられるレーザー光は、波長選択的に強く超格子に吸収され、スラブと犠牲層の間に高いエッチング選択比が期待される。

図4は、光電気化学エッチングを行った後の GaN ディスク型共振器の SEM 像である。ディスクの厚みと直径は、それぞれ 120 nm と 3 μm である。光電気化学エッチングでは、レーザー光を 10 kHz で強度変調を行いながら、2.5 mW のパワーで 30 分間試料に照射した。ディスクの縁において下地材料が選択的に除去されており、アンダーカットが期待通りに達成できたことを示している。

顕微 PL 分光測定では、図5に示すスペクトルが観測されている。未加工基板のスペクトルは黒線のグラフ、共振器からのスペクトルは赤線のグラフでそれぞれ示している。両グラフにおいて、波長 390 nm 付近に、量子井戸からの比較的広帯域な発光スペクトルが観測される。一方、共振器のスペクトルでは、未加工基板のスペクトルには観測されていない狭線幅の複数のピークが、量子井戸発光スペクトルの長波長側に観測される。これらのピークは、3~4 程度のピークの集まりが一定周期(間隔 5.6 nm 程度)で現れており、その間隔は、ディスク型共振器におけるウィスパリングギャラリモードの共振周波数間隔の理論値と概ね一致することが確認されている。また、共振器スペクトルの線幅 ($\Delta \lambda$) とピークの波長 (λ) から求められる光の閉じ込め強度 ($Q = \lambda / \Delta \lambda$) を評価した結果、6700 程度が得られている。この値は、先行研究[8]と同程度の高い水準となっており、共振器表面が滑らかで、構造揺らぎによる光散乱が少ないことを表している。また、測定された値は、評価系の分解能に律速されており、実際の Q 値

はより高い値であることも示唆される。以上の結果は、レーザー援用光電気化学エッチング法が、高品質な GaN 微小共振器の作製に有効であることを示唆している。

3・2 フォトニック結晶共振器の作製と光学評価

ディスク型共振器の実験で、高品質な共振器の作製が可能であることが明らかとなったが、測定された Q 値は評価系の分解能により律速されているため定量的な品質評価は困難である。品質の定量的な評価について、さらに追及するために、本研究では、より複雑な微細構造を有するフォトニック結晶共振器の作製を検討した[12]。フォトニック結晶の構造は、厚み 100 nm 程度の GaN スラブの面内に円孔(半径 r)が三角格子状(格子定数 a)に形成されたもの(図6)を対象とする。このような構造では、光禁制帯と呼ばれる光の伝搬が干渉によって打ち消され、スラブ面内を伝搬できなくなる帯域が生じる。この効果を光閉じ込めの原理に応用することで、より微細な共振器の実現が可能となる[10]。一方、ディスク型共振器に比べると構造が複雑であるため、GaN スラブにおいては、その高品質な作製が困難であることが先行研究で示されている。共振器構造としては、他の方法で作製報告のある図6の構造を採用した。本構造では、三角格子状に配列する円孔から、横一列に並ぶ7つの円孔を取り除かれている。この穴が取り除かれた領域に、禁制帯の光が閉じ込められることで、光共振器として機能する。先行研究[7]と比較するために、 a は 100 nm~200 nm とし、 r/a は 0.27 とした。このとき平面波展開法を用いた光バンド構造の数値解析では、青色から緑色帯において光禁制帯が得られることを確認している。

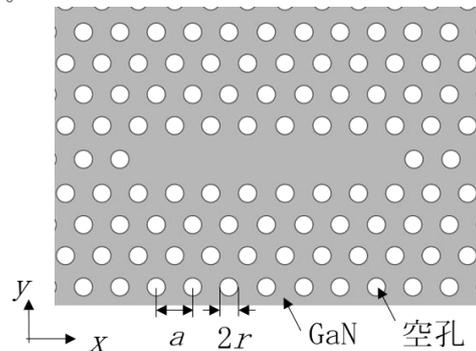


図6 GaN フォトニック結晶共振器の模式図[12]

In _{0.24} Ga _{0.76} N/GaN量子井戸スラブ
In _{0.11} Ga _{0.89} N/GaN超格子 (40 nm)
In _{0.06} Ga _{0.94} N/GaN超格子 (180 nm)
GaN
サファイア

図7 GaN フォトニック結晶共振器の作製に用いた基板の断面構造[12]

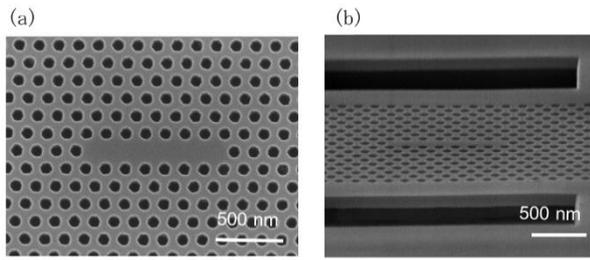


図8 GaN フォトニック結晶共振器の作製に用いた基板の断面構造[12]

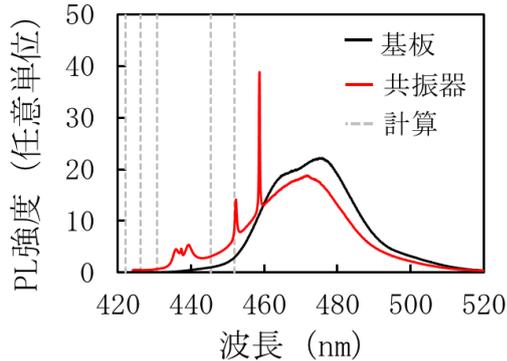


図9 GaN フォトニック結晶共振器の顕微 PL スペクトル[12]

作製の基本的なプロセスは、ディスク型共振器と同様に図1の方法を用いる。ディスク型共振器の時と異なる点として、本構造では光禁制帯が可視光帯に現れるため、顕微 PL 分光評価に用いる発光層の波長を可視光帯にシフトさせる必要がある。この影響により、光電気化学エッチングの工程では、スラブへのレーザー光の吸収と、それによるスラブと犠牲層のエッチング選択比の低下が懸念される。本研究では、犠牲層内部の材料組成に厚み方向の空間変調を加える方法で、エッチング選択比を向上させることを検討した。特に、光吸収時に犠牲層内部で生成されるキャリアが、スラブへ移動することが抑制されることを期待して、超格子の InN 組成をスラブ背面部でわずかに高める(図7)方法を採用した。

図8は、アンダーカット後の GaN フォトニック結晶共振器の SEM 像である。フォトニック結晶の構造は、 $a \sim 165$ nm、 $r/a \sim 0.27$ である。光電気化学エッチングでは、波長 375 nm のレーザー光を 2 MHz で強度変調を行いながら、50 μ W のパワーで 40 分間試料に照射した。SEM 像では、構造表面に粗さは観測されず、スラブの下地材料だけが選択的に除去されていることがわかる。この結果から、レーザー援用光電気化学エッチング法は、構造が複雑な共振器に対しても高い選択比でアンダーカットが可能であることがわかる。

PL 分光評価では、図9に示すように、青色帯の量子井戸発光スペクトル上に狭線幅のピークがいくつか観測さ

れている。時間領域差分法の数値解析により得られる共振周波数の計算値(図9 破線)と比較すると、測定されたピークの波長は、材料分散の影響の範囲内で概ね理論計算値と一致することが確認されている[12]。この結果は、 a の異なるフォトニック結晶共振器の光学評価の結果においても同様であり、観測されたピークが作製されたフォトニック結晶共振器における共振現象に起因することを示している。また、最も高い光閉じ込め強度は、最低周波数に位置する基底モードで観測されており、この傾向は、数値解析と一致する。測定で得られた光閉じ込め強度の最大値は 3400 程度であり、この値はこれまで光電気化学エッチングによって作製された同共振器構造としては最高値となっている。これらの結果は、レーザー援用光電気化学エッチング法によって、これまでより高品質なフォトニック結晶構造を中空状の GaN スラブに形成できたことを示している。

4. 結言

本研究では、レーザー援用光電気化学エッチングを作製法として新たに用いることで、光回路素子の基本構造となる中空状 GaN スラブの高品質化の可能性について検証を行った。同手法により、GaN スラブの下地にある窒化インジウムガリウム材料を選択的に除去することで、従来法より高い可視光の閉じ込め強度を持つ微小共振器を作製できることを明らかにした。レーザー援用光電気化学エッチングが中空状の GaN スラブを高品質に作製する微細加工技術として今後の発展につながることを期待される。

謝辞

本研究の一部を遂行するにあたり、公益財団法人天田財団 2021 年度奨励研究助成(若手研究者枠、課題番号 AF-2021236-C2)を賜りましたことに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) W. Song, Q. Chen, K. Yang, M. Liang, X. Yi, J. Wang, J. Li, and Z. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2209880 (2023).
- 2) C. -H. Lin, J. -Y. Wang, C. -Y. Chen, K. -C. Shen, D. -M. Yeh, Y. -W. Kiang, and C. C. Yang, *Nanotechnology* **22**, 025201 (2011).
- 3) A. C. Tamboli, E. D. Haberer, R. Sharma, K. H. Lee, S. Nakamura, and E. L. Hu, *Nature Photon.* **1**, 61 (2007).
- 4) N. V. Triviño, U. Dharanipathy, J. -F. Carlin, Z. Diao, R. Houdré, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 081120 (2013).
- 5) N. V. Triviño, G. Roszbach, U. Dharanipathy, J. Levrat, A. Castiglia, J. -F. Carlin, K. A. Atlasov, R. Butté, R. Houdré, and N. Grandjean, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071103 (2012).

- 6) P. D. Anderson, A. J. Fischer, D. D. Koleske, B. P. Gunning, and G. Subramania, *Opt. Mater. Express* **8**, 3543 (2018).
- 7) C. Meier, K. Hennessy, E. D. Haberer, R. Sharma, Y.-S. Choi, K. McGroddy, S. Keller, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 031111 (2006).
- 8) I. Aharonovich, A. Woolf, K. J. Russell, T. Zhu, N. Niu, M. J. Kappers, R. A. Oliver, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 021112 (2013).
- 9) V. Meyers, E. Rocco, K. Hogan, S. Tozier, B. McEwen, I. Mahaboob and F. Shahedipour-Sandvik, *J. Electron. Mater.* **49**, 3481 (2020).
- 10) R. Butté and N. Grandjean, *Nanophotonics* **9**, 569 (2020).
- 11) T. Tajiri, S. Sosumi, K. Shimoyoshi and K. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SC1069 (2023).
- 12) T. Tajiri, M. Yoshida, S. Sosumi, K. Shimoyoshi, and K. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, SG1019 (2023).