

機関番号：32621

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069010

研究課題名（和文）赤色～赤外域 AlGaInN 系光デバイス基盤技術の開拓

研究課題名（英文）Development of basic technology for red to infrared optical devices using AlGaInN system

研究代表者

岸野 克巳 (KISHINO KATSUMI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90134824

研究成果の概要（和文）：赤色から近赤外域の高性能 GaN 系デバイスの実現は、窒化物分野で達成すべきひとつの重要な課題である。本研究は赤～赤外域発光デバイスの基盤技術の開拓を目指して、GaN ナノコラムを基礎に精力的に研究を行い、InGaN 規則配列ナノコラム LED の作製、緑色域光励起レーザ発振の観測、GaN ナノコラム上部への高 In 組成 InGaN 結晶の成長、波長 1.43 μm 赤外発光 InGaN 系 pn 接合 LED の実現、高品質 InN マイクロ結晶の選択成長などの研究成果を得た。

研究成果の概要（英文）：Realizing high-performance of red to near infrared InGaN-based emitters is one of the important challenging issues to be attained in the nitride semiconductor field. For developing the basic technology of the red to infrared emitters, in this study, GaN nanocolumns have been energetically investigated, fabricating regularly arranged InGaN-based nanocolumn LEDs, observing green range optically pumped lasing emissions from the InGaN-based nanocolumn arrays, growing high In-content InGaN on the top of the regularly arranged GaN nanocolumns, demonstrating infrared emissions (1.46 μm in wavelength) from InGaN-based pn junction nanocolumn LEDs, developing selective area growth of high crystalline-quality InN microcrystals and so on.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	38,500,000	0	38,500,000
2007年度	26,800,000	0	26,800,000
2008年度	23,900,000	0	23,900,000
2009年度	26,899,756	0	26,899,756
2010年度	20,900,000	0	20,900,000
総計	136,999,756	0	136,999,756

研究分野：光エレクトロニクス

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：AlGaInN、窒化物半導体、ナノコラム、結晶成長、InN、分子線エピタキシー、光源技術

1. 研究開始当初の背景

GaN に代表される III 族窒化物半導体は、高輝度 LED、青紫色半導体レーザ、次世代電子デバイス材料として急速に研究開発が進み、青色 LED と黄色蛍光体で構成される白色 LED の発光効率が蛍光灯に匹敵するに至った。また、InN のバンドギャップが約 0.6eV であることが見出され、近赤外域における光デバイス応用の可能性が注目された。窒化物半導体は、直接遷移型のバンドギャップを有し、環境にやさしく、大きなヘテロ障壁を有するヘテロ構造の形成が可能であるなど優れた特徴を有することから、紫外から近赤外までの波長帯をカバーする次世代光デバイス材料としての十分な潜在能力を有している。しかし、光デバイスにおいて窒化物半導体の能力が十分に発揮されているのは 400-450nm 近傍の狭い波長域に限られ、緑色域では発光効率は急速に低下し、赤色から赤外域においては、窒素を数%含む GaInNAs 系レーザを除いて実用デバイスは開発されていない。窒化物デバイスは、長波長化とともに InGaIn 結晶の In 組成を増加させる必要があるが、In 組成揺らぎの増大、増加するピエゾ電界による電子と正孔波動関数の空間分離、および結晶欠陥の増加などで、発光効率が著しく低下するという重大な課題を有していた。

2. 研究の目的

本研究では、III 族窒化物半導体の潜在的性能を引き出し、赤色～赤外域の光デバイスとして利用するための技術基盤を開拓することを目的とし、申請者らが世界に先駆け独自に開発した GaN ナノコラム技術を用いて、上記の問題を克服する基盤技術開発を計画した。GaN ナノコラム結晶は、直径数十～数百 nm の独立した柱状結晶で、貫通転位を殆ど含まず、ナノ結晶表面近傍におけるヘテロ界面の歪緩和効果や規則配列ナノ結晶による In 組成と組成揺らぎの人為的制御の可能性が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、GaN ナノコラム技術に基づく複数の課題を適時多角的に実施しながら、得られた成果を有機的に統合して、研究目的である窒化物半導体の長波長化に向けた基盤技術の開発を推し進めた。以下に主要な課題に対する研究方法とその結果を例示する。

(1) GaN ナノコラムの選択成長技術の開発

本研究では GaN ナノ結晶の Ti および TiO₂ マスクによる rf-MBE 選択成長法を初めて開発した。(0001)GaN テンプレート基板上的のナノホール Ti マスクパターンによる選択成長によって、コラム径 100-550nm、コラム周期

400nm - 4 μ m の範囲で、三角、正方格子状に配列させた規則配列ナノコラムを実現し、ナノコラム形状と位置の精密制御に成功した。

(2) InGaIn ナノコラムの発光色制御

直径を 137nm から 270nm の範囲で変化させた規則配列 GaN ナノコラムの上部に InGaIn 活性層を成長させ、その発光色を青色から赤色まで制御可能であることを見出した (Fig. 1)。太いナノコラムほど In 組成が大きい。InGaIn 成長時にナノコラム側面に供給される In と Ga 原子の脱離と拡散によってモデル化し、発光色制御メカニズムを解明した。

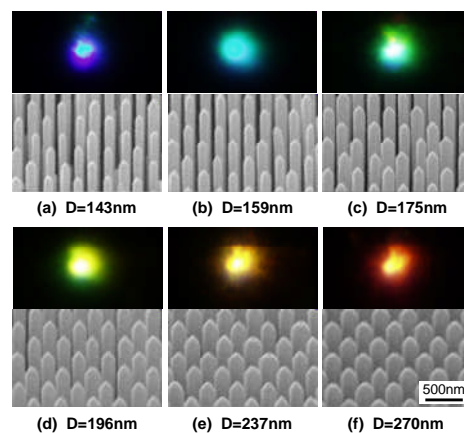


Fig.1. Room temperature micro-PL image and bird's eye SEM images of InGaIn/GaN MQW nanocolumns with different column diameter.

(3) ナノコラムの緑色光励起レーザ発振

規則的に配列した GaN ナノコラムアレイは、周期構造によって二次元的に光回折が生じ、ある特定波長 (ブランク波長) で強い二次元光閉じ込め作用が発現され、レーザ発振に寄与する。本研究では、三角格子配列の規則配列 GaN ナノコラムを作製し、InGaIn/GaN MQW を内在化させ、緑色域 (波長 520-566nm) での光励起レーザ発振を得た。発振波長はアレイ周期 (格子定数) とコラム径で制御される。赤色域レーザへの挑戦の第一歩として、波長 566nm の最長波長でのレーザ発振を確認した。

(4) 規則配列 InGaIn ナノコラム LED

MOCVD-GaN テンプレート上に三角格子状に規則配列したナノコラム LED 結晶を作製し、ナノコラム内に活性層として 3 ペアの InGaIn (3nm) / GaN (12nm) 量子井戸を内在化させ、p 側表面に直径 75 μ m の ITO 透明円電極を有するナノコラム LED 構造を実現した (Fig. 2)。室温で直流電流を流したところ、Fig. 3 に示すように、緑色域波長での発光を観測した。コラム径は 215nm、格子定数は

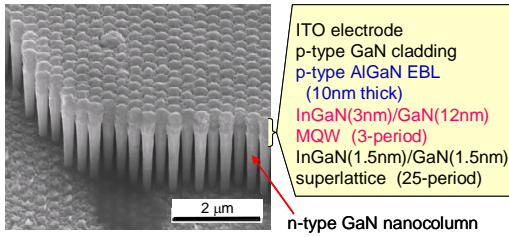


Fig.2. Regularly arranged InGaN-based nanocolumn array LED fabricated with selective area growth by rf-MBE.

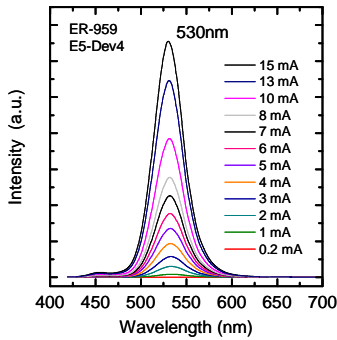


Fig.3. Emission spectra of nanocolumn LEDs as a function of injection current.

250nm、発光ピーク波長は530nm付近にあり、注入電流によるピーク波長のブルーシフト量は6nmと小さく、スペクトル半値全幅も37nmと狭い。

(5) 規則配列 GaN ナノコラム上の高 In 組成 InGaN 活性層の成長と評価

規則配列 GaN ナノコラム上部に高 In 組成 InGaN 活性層を成長させた、規則配列 GaN 上高 In 組成 InGaN の鳥瞰 SEM 像を Fig. 4 に示す。高 In 組成 InGaN 成長後においても良好なナノコラム形状を維持していることが確認された。周期350nm、直径331nm、高さ1.43μmのナノコラムアレイで室温顕微 PL スペクトルを調べた。発光ピーク波長は1.31μm(0.94 eV)で、狭スペクトルの発光が見られ、発光半値全幅は90meVとなり、同一組成における

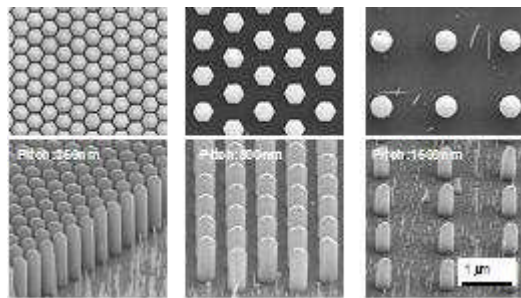


Fig.4. SEM top and birds-eye views of nanocolumns with high In-content InGaN layers on the tops (period: 350, 800, and 1500 nm)

報告値の中で最も狭い値であった。規則配列 GaN ナノコラムの均一性を反映して、In 組成ばらつきが抑制された良好な発光特性を有する高 In 組成 InGaN が得られた。

(6) 赤外域 InGaN 系ナノコラム LED

前節で述べた規則配列 GaN ナノコラム上に成長した高品質の高 In 組成 InGaN 活性層の上に、In 組成 20% 程度の Mg ドープ InGaN 層(=300nm)を成長させ、Fig. 5 に示すような pn 接合ダイオード構造として赤外域発光デバイスを試作した。窒素流量及び Mg ドープ濃度を変化させ Mg ドープ InGaN 層の成長条件の最適化を行い、結晶性の向上を図った。

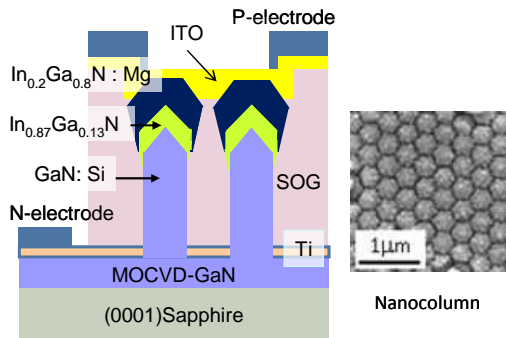


Fig.5. Infrared emission nanocolumn LEDs with In-rich $\text{In}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{N}$ active layer prepared on GaN nanocolumn array.

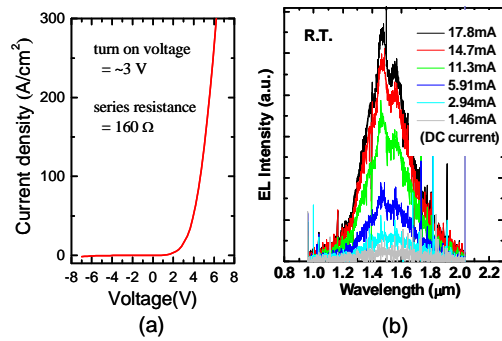


Fig.6. (a) Current density vs. voltage characteristics and (b) infrared EL spectra of In-rich InGaN/GaN nanocolumn LEDs

n 側電極には Ti/Al/Ti/Au を、p 側電極には光取出し用 ITO 電極窓 ($\phi=65\mu\text{m}$) を形成した。Fig. 6(a) は、格子定数(コラム周期)300 nm の三角格子状の規則配列ナノコラム(コラム径 240 nm) からなる pn 接合構造の電流対電圧特性であり、明瞭な整流性を示した。さらに、電流注入下で赤外分光測定を行ったところ、Fig. 6(b) のようにピーク波長 1.46μm の発光スペクトルを得た。世界で初めて InGaN 系赤外域 LED の室温電流注入発光に成功した。

(7) 規則配列 InN の結晶成長

C面サファイア基板の上に、ホールパターン(マスク開口部)を有する Mo マスクを形成した。最初に初期窒化を1時間行い、RF-MBE法を用いてマスク開口部に InN 結晶を1時間成長したところ、直径約1 μm 、高さ1.5 μm の高密度に充填配置した規則配列マイクロ結晶が得られた。Fig. 7は透過電子顕微鏡による断面の明視野像であり、結晶中心部の開口直上領域

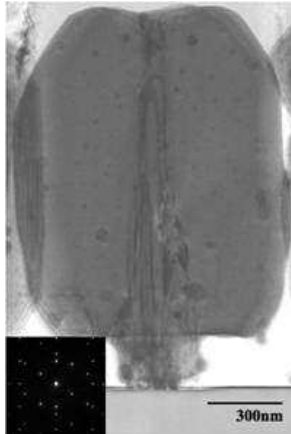


Fig. 7. Cross-sectional TEM image of InN micro-crystal grown by Mo-mask selective area growth

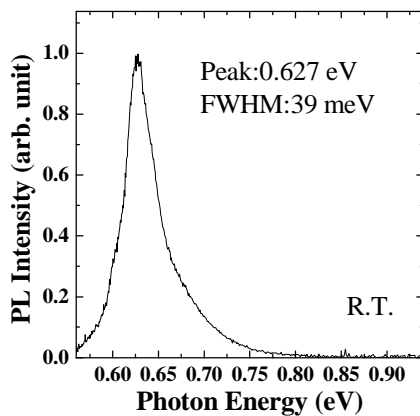


Fig. 8. PL spectrum of InN microcrystal grown by Mo-mask selective area growth

域には高密度な貫通転位 (10^9 - 10^{10} cm^{-2}) が観測されたが、結晶周囲の横方向成長領域には貫通転位はほとんど観測されなかった。CBED測定により極性判定ではN極性であった。

Fig. 8は、室温顕微 PL スペクトルであり、ピークエネルギー0.627eV、半値幅 39meV の鋭い発光スペクトルが観測された。この半値幅は InN に関する報告値の中で最も狭く、ピーク波長は最も低エネルギーであり、高品質な InN 結晶が得られた。残留キャリア濃度の低減により Burstein-Moss シフトが抑制されて InN 本来の物性が現れたと考えられる。

(8) RF-MBE 法による InN 結晶の ELO 成長

前節の Mo マスク選択成長法を活用して、C面サファイア基板の上に開口幅 1~20 μm 、Mo マスク幅 1~30 μm のさまざまなストライプパターンを形成して、InN の ELO 成長を行った。ストライプ方向はサファイアの $\langle 11-20 \rangle$ 方向または $\langle 1-100 \rangle$ 方向に平行とし、サファイアの初期窒化を1時間行った後、成長温度 530 $^{\circ}\text{C}$ 、III 族リッチ条件下で、1~10 時間、

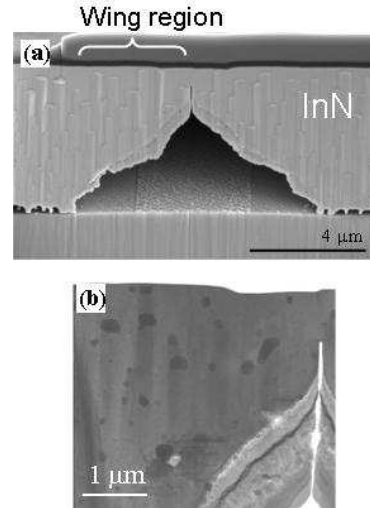


Fig. 9 (a) Cross-sectional SEM view and (b) bright-field TEM image of ELO InN

InN の成長を行なった。Fig. 9 (a) は、開口幅 10 μm 、Mo マスク幅 4 μm のサファイア $\langle 1-100 \rangle$ 方向マスク上に、InN を1時間及び10時間成長したサンプルの断面 SEM 像で、(b) には断面 TEM 明視野像を示した。10 時間成長では Mo マスク領域 4 μm が横方向成長により埋まり、低欠陥の Wing 領域が形成された。成長した InN 結晶の結晶軸はサファイアに対して 30 $^{\circ}$ 回転し、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向ストライプでは $\langle 1-100 \rangle$ 方向の InN 結晶が得られた。開口部領域結晶の PL ピークエネルギーが 0.635eV、半値幅が 80meV であるのに対し、横方向成長領域ではそれぞれ 0.623eV、53meV であった。ELO によって InN の高品質化が得られることが分かった

(9) 微小開口 InGaN/GaN ナノコラム LED

自己形成ナノコラム LED では、ナノコラムの面内ばらつきのため、ナノコラム本来の特性がマスクされ、発光スペクトルがブロードで多色発光となる場合が多い。そこで数 μm 以下までの微小電極 LED を用いてナノコラム LED の本質的な特性の評価を試みた。p-GaN 層表面に厚さ 50 μm の金をメッキした後 Si 基板を除去し、露出した n-GaN ナノコラム間に SOG を充填して、直径 1.2 μm の微小開口を開け、ITO 透明電極を形成した。発光ピーク波長は 507nm で、発光半値全幅 (FWHM) 13nm をもつ

単峰性の発光スペクトルを得た。この値は、c面、半極性面、m面上の InGa_N-LED の文献値に比べて非常に狭く、In 組成揺らぎが少ないナノコラム集団の存在が示唆される。

(10) InGa_N 量子井戸のナノ加工歪制御

歪み緩和によるピエゾ効果の緩和が、ナノコラム結晶における InGa_N 量子井戸の高輝度 PL 発光の一因である。これを確かめるため、ドライエッチングによって InGa_N/Ga_N-MQW 構造にナノ加工を施し、量子井戸の歪緩和効果を系統的に検討した。発光波長 510nm の平坦膜量子井戸を、深さ 570nm までエッチングしながら、3 種類のトップダウン・ナノ構造(ナノストライプ、ナノホール、ナノピラー)を形成した。ナノピラーではピラー径を 50nm

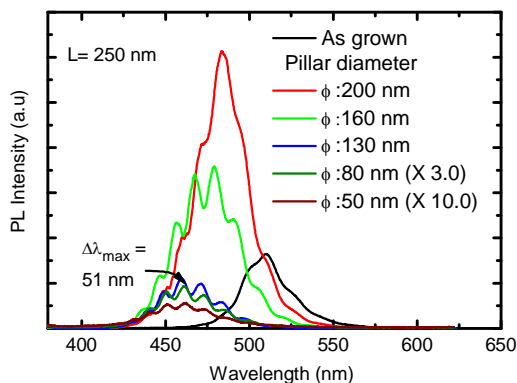


Fig.10. Comparative room temperature PL spectra of as-grown planar and the InGa_N/Ga_N MQW nano-pillar with diameters of 200 nm, 160 nm, 130 nm, 80 nm and 50 nm.

から 300nm まで変化させた。

これらのナノ構造の光学特性を評価した。Fig. 10 は PL 発光スペクトルのピラー径依存性である。ピラー径を 130nm まで細くするとともに発光波長は短波長側に 51nm ほどシフトしたが、それ以上にピラー径を小さくしてもピーク波長は変化しなかった。一方、PL 積分強度の温度変化から見積もった内部量子効率、平坦膜の 34% に比べてナノピラー構造では 60% まで増加し、発光再結合時間も 20ns から 4.2ns まで短くなった。これらは、ポストエッチングによって量子井戸内の格子歪が軽減され、ピエゾ効果による振動子強度の低下が抑制されたためと考えられる。

4. 研究成果

窒化物半導体ナノコラム結晶をデバイス応用するためのキーテクノロジーである MBE 法による選択成長法術を確立した。規則配列 InGa_N/Ga_N ナノコラムの配置と直径による発光色制御法が可能であることを見出した。これらの技術を用いて、規則配列 LED の緑色域

発光を実現し、同一基板上に作製したナノコラム LED 間で、コラム径によって発光色が変化することを実証した。また、周期構造ナノコラムにおけるフォトリック結晶効果による光励起誘導放出を観測し、発光波長がナノコラム配列構造定数によって青色域(440-510nm)から緑色域(530-560nm)で変化することを確認した。規則配列 Ga_N ナノコラムの上部に高 In 組成 InGa_N 活性層(波長 1.31 μm)を成長し、引き続いて Mg ドープ InGa_N 層を形成して、pn 接合構造を作り、明瞭な整流性と電流注入発光を確認した。Mo マスク選択成長によって、高品質 In_N マイクロ結晶を成長し、PL 半値全幅 39meV、ピークエネルギー 0.627eV を得た。

これらの研究成果によって、ナノ結晶を用いた窒化物半導体による赤色から近赤外域における長波長光デバイス実現に向けた明瞭な方向性を提示することができたといえよう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 37 件、査読つき)

1. J.Kamimura, K.Kishino and A.Kikuchi, "Dislocation reduction via selective-area growth of In_N accompanied by lateral growth by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 141913. (被引用回数:1)
2. H.Sekiguchi, K.Kishino, and A.Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGa_N/Ga_N nanocolumn arrays grown on same substrate", Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 231104. (被引用回数:12)
3. V.Ramesh, A.Kikuchi, K.Kishino, M.Funato, and Y.Kawakami, "Strain relaxation effect by nanotexturing InGa_N/Ga_N multiple quantum well", J. Appl. Phys. **107** (2010) 114303. (被引用回数:2)
4. T.Kouno, K.Kishino, K.Yamano and A.Kikuchi, "Two-dimensional light confinement in periodic InGa_N/Ga_N nanocolumn arrays and optically pumped blue stimulated emission", Optics Express **17** (2009) 20440-20447. (被引用回数:4)
5. K.Fukunaga, M.Hashimoto, H.Kunugita, J.Kamimura, A.Kikuchi, K.Kishino and K.Ema, "Energy- and density-dependent dynamics of photoexcited carriers in In_N films", Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 232114. (被引用回数:1)
6. K.Kishino, H.Sekiguchi and A.Kikuchi,

- “Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays”, J. Cryst. Growth **311** (2009) 2063-2068. (被引用回数:18)
7. K. Tanaka, K. Ikuno, Y. Kasai, K. Fukunaga, H. Kunugita, K. Ema, A. Kikuchi and K. Kishino, “Ultrafast intersubband relaxation dynamics at 1.55 μ m in GaN/AlN multiple quantum disk nanocolumns”, J. Lumi. **128**, 5 (2008) pp.1084-1086. (被引用回数:1)
 8. H. Sekiguchi, K. Kishino and A. Kikuchi, “Ti-mask selective-area growth of GaN by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy for fabricating regularly arranged InGaN/ GaN nanocolumns”, Appl. Phys. Express **1** (2008) 124002. (被引用回数:14)
 9. V. Darakchieva, M.-Y. Xie, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, L. Hultman, B. Monemar, J. Kamimura and K. Kishino, “Lattice parameters, deviations from Vegard’s rule, and E_2 phonons in InAlN”, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 261908. (被引用回数:13)
 10. K. Kishino, T. Hoshino, S. Ishizawa and A. Kikuchi, “Selective-area growth of GaN nanocolumns on titanium-mask-patterned silicon (111) substrates by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, Electron. Lett. **44**, 13 (2008) 819-821. (被引用回数:8)
 11. H. Sekiguchi, K. Kishino and A. Kikuchi, “GaN/AlGaIn nanocolumn ultraviolet light-emitting diodes grown on n-(111) Si by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy”, Electron. Lett. **44**, 2 (2008) 151-152. (被引用回数:22)
 12. S. Ishizawa, K. Kishino and A. Kikuchi, “Selective-Area Growth GaN Nanocolumns on Si (111) Substrates Using Nitrided Al Nanopatterns by RF-Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy”, Appl. Phys. Express **1**, 1 (2008) 015006. (被引用回数:12)
 13. J. Kamimura, T. Kouno, S. Ishizawa, A. Kikuchi and K. Kishino, “Growth of high-In-content InAlN nanocolumns on Si (111) by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, J. Cryst. Growth **300** (2007) 160-163. (被引用回数:6)
 14. H. Sekiguchi, T. Nakazato, A. Kikuchi and K. Kishino, “Structural and optical properties of GaN nanocolumns grown on (0001) sapphire substrates by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, J. Cryst. Growth, **300** (2007) 259-262. (被引用回数:24)

[学会発表] (計 180 件、うち招待講演 53 件)

1. K. Kishino, K. Yamano, S. Ishizawa, J. Kamimura, T. Kouno, A. Kikuchi and H. Sekiguchi, “Fabrication and Optical Properties of InGaN-based Nanocolumn Arrays”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2010), Tampa, Florida, USA, September 19-24, 2010. (招待講演)
2. K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, T. Kouno, J. Kamimura and M. Sakai, “Recent progress in GaN-based nanocolumns and related technology”, 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, October 18-23, 2009. (プレナリー講演)

[図書] (計4件)

1. K. Kishino, “GaN Nanocolumn Light Emitting Devices”, No.5.1.2: Chapter 5, pp. 287-296, of “Wide Bandgap Semiconductors” edited by K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Saudhu, (2007) Springer.

[産業財産権]

○出願状況(計4件)

名称: III族窒化物構造体およびIII族窒化物半
導体微細柱状結晶の製造方法

発明者: 岸野克巳、菊池昭彦

権利者: 岸野克巳、菊池昭彦

種類: 特許

番号: 特願 2007-227935

出願年月日: 2007年9月3日

国内外の別: 国内

名称: 半導体光素子アレイおよびその製造方法

発明者: 岸野克巳、菊池昭彦

権利者: 上智学院

種類: 特許

番号: PCT/JP2009/004173(全指定)

出願年月日: 2009年8月27日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1)研究代表者

岸野 克巳 (KISHINO KATSUMI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号: 90134824

(2)研究分担者

菊池 昭彦 (KIKUCHI AKIHIKO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90266073

野村 一郎 (NOMURA ICHIROU)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号: 00266074