

平成 22 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310079
 研究課題名（和文）InGaN ナノコラムの多色発光機構の解明とデバイス応用に関する研究
 研究課題名（英文）Study on multiple-color emission mechanism and device application of InGaN nanocolumns
 研究代表者
 菊池 昭彦（KIKUCHI AKIHIKO）
 上智大学・理工学部・准教授
 研究者番号：90266073

研究成果の概要（和文）：InGaN/GaN 多重量子井戸を発光層とする自己形成型 GaN ナノコラム結晶における多色発光現象の発現機構を説明する有力なモデルを構築した。デバイス応用技術として金属膜上フレキシブルナノコラム LED を作製し室温赤色発光を得た。また、Ti マスクによるナノ結晶の位置・形状制御技術、ナノコラム径による青色から赤色までの発光色制御技術、および新しい機能的ナノ結晶である GaN ナノウォールを開発した。

研究成果の概要（英文）：We proposed a potential model for multiple color emission of self-organized InGaN/GaN multiple quantum well nanocolumns. We also demonstrated current injection red light emission from flexible nanocolumn LEDs transferred on thick gold foil. Furthermore, position and shape control technique of GaN nanocolumns by Ti mask selective area growth, emission color control technique from blue to red by changing nanocolumn diameter, and novel functional nanocrystal named nanowall were developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2007年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造形成・制御

キーワード：ナノコラム、発光ダイオード、ナノデバイス、量子井戸、半導体超微細化

1. 研究開始当初の背景

GaN ナノコラムは、1996年に申請者らが初めて報告した窒化物半導体（GaN）ナノ結晶であり、互いに独立した直径 100nm 程度の柱状形状を有し、それぞれが貫通転位を含まない高品質単結晶である。GaN ナノコラム結晶

は、一般的な GaN 薄膜結晶（貫通転位密度： $3\sim 5\times 10^9\text{cm}^{-2}$ ）の数百倍という非常に強いホトルミネッセンス（PL）発光と約 1/6 という低閾値光励起誘導放出を示すことから高性能発光デバイス材料としての高い可能性を有する。申請者らは、GaN ナノコラム中に InGaN

薄膜層を挿入して可視域で高輝度に発光する InGaN 量子ディスクを成長した。さらに、ナノコラムの直径を成長中に増加させて表面付近を連続膜化する新技術を用い、InGaN 量子ディスクを活性層とするナノコラム LED を作製し、室温で紫～赤色の可視全域での明るい電流注入発光に成功した。

申請者は、上記の窒化物系ナノコラム結晶の研究過程において、InGaN 量子ディスクを内在した GaN ナノコラムおよびナノコラム LED からの多色発光という新現象を発見した。通常のナノコラム LED は、直径 $500\mu\text{m}$ の円電極全面において均一色で発光するが、成長条件を変えて作製した幾つかの LED は、直径数 μm のスポット毎に紫～赤の様々な色で発光した。この様な同時多色発光は、過去に報告の無い珍しい現象であり、国内外の学会発表時にも多くの関心を集めた。多色発光は再現性のある現象であるが、その形成機構や発光特性、制御法等についてはほとんど解明されていない。多色発光現象は、結晶工学的にはナノ結晶の成長機構、物理学的にはランダム場による電磁界強度の局所的増大現象、産業的には多色発光を用いた白色 LED 応用等、多くの興味深い展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究課題では、InGaN/GaN 多重量子ディスク (MQD) ナノコラムにおける多色発光現象の発現機構の解明と発光色制御技術の開発および、ナノコラムのデバイス応用技術の開発を目的とした。

3. 研究の方法

InGaN/GaN 量子井戸ナノコラム結晶の成長には、rf プラズマ励起窒素を窒素源とし、Ga、In、Si、Mg を抵抗加熱式ルツボから供給する分子線エピタキシー (RF-MBE) 装置を用いた。

初年度は、自然形成ナノコラムの成長条件の最適化を目的としてバッファ層や成長温度の最適化を進めた。また、InGaN/GaN ナノコラムを Si 基板上に分散し、1本の発光特性を時間分解 PL 測定や励起光強度依存性により評価した。

第二年度は、ナノコラムの位置と形状を制御することにより、多色発光機構を解明する手がかりが得られると考え、GaN ナノ結晶の選択成長技術の開発に着手した。ここでは、Al ナノパターンおよび Ti マスクを用いる 2 種類の有効な手法を見出したが、再現性と形状制御性の観点から Ti マスク選択成長法が有効であるとの結論を得た。また、ストライプ状開口部を有する Ti マスク選択成長によりナノウォールという新しい板状ナノ結晶を開発し、その形状制御性や光学特性の評価を行った。

最終年度は、自然形成ナノコラムを用いた

フレキシブル LED 構造の作製、ナノコラムの多色発光機構の解明と制御のための位置・形状制御技術の開発、多色発光機構のモデル化を行い、「InGaN/GaN ナノコラムの多色発光機構の解明」と「デバイス応用技術の開発」という本研究の目的を高い水準で達成した。

4. 研究成果

本研究の主たる成果を以下にまとめる。

(1) 金属基板上フレキシブル InGaN/GaN ナノコラム LED

(111) 面 Si 基板上に作製されたナノコラム LED では、基板による光吸収のために発光性能が低下する。本研究ではナノコラム LED の高性能化と機能性の向上を目的とし、高い反射率とフレキシブルという特徴を有する金属基板上にナノコラム LED を転写する技術を開発した。ナノコラム LED 結晶の p 層表面に下地層として Pt (10nm) を電子ビーム蒸着法で堆積後、電解めっき法で厚さ約 $50\sim 200\mu\text{m}$ の Au 膜を形成した。次に、 $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 溶液を用いたウェットエッチングで Si 基板を除去した。ナノコラムの p 層部分が互いに独立した試料では、10mm 角の試料のほぼ全面が再現性良く金属膜に転写された。さらに、基板が除

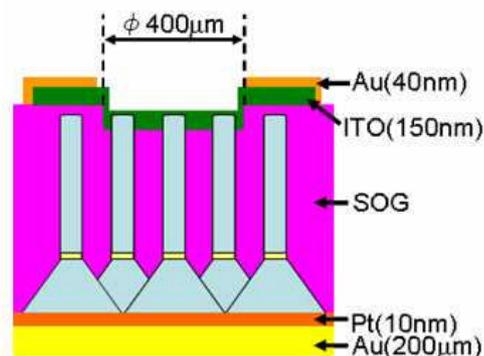


図 1. 金属膜上に転写した InGaN/GaN ナノコラム LED の構造図

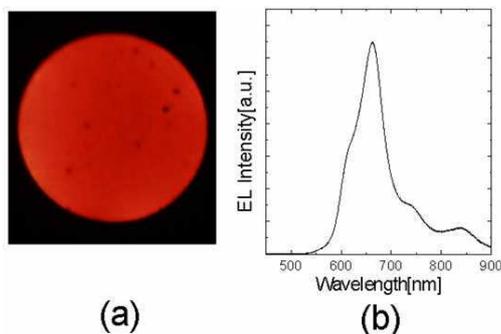


図 2. 金属膜上ナノコラム LED の 10mA 駆動時の (a) 発光像と (b) EL スペクトル

去されて露出した n 側ナノコラム間に SOG(Spin on Glass)を充填した後、光露光とバッファードフッ酸によるエッチングを用いて直径 $400\mu\text{m}$ の円形状に n-GaN ナノコラムの先端部分を露出させた。最後に、ITO 透明導電膜(150nm)と Au リング電極(40nm)を蒸着法で形成した。作製した金属膜上ナノコラム LED の構造図を図 1 に示す。この LED に電流を注入したところ、図 2(a)に示すように、電極面内が赤色に均一発光した。10mA 注入時の発光スペクトルを図 2(b)に示す。

開発された LED は、金属膜上に直接転写されていることにより、光損失が抑制され、放熱効果も高い。さらにナノコラム結晶特有のフレキシビリティが付与されることから新しい機能性無機 LED としての応用が期待される。

(2)Ti マスク選択成長による GaN ナノコラムの位置・形状制御

GaN の選択成長は有機金属気相堆積(MOCVD)法では一般的な手法であるが、MBE 法では、マスク上に多結晶が堆積しやすく極めて難しい技術である。本研究では、金属マスクと GaN テンプレート結晶を用いた新しい GaN ナノ結晶の選択成長技術を開発した。

(0001)GaN テンプレート基板の上に Ti 薄膜を堆積し、集束イオンビーム(FIB)装置によって、周期 400nm – $4\mu\text{m}$ 、直径 100 – 550nm の様々なホールパターンを形成した。Ti 表面を窒化後、 880 、 900 、 915 、 925°C と成長温度を変えて GaN を成長したところ、 880°C では全面に GaN ナノコラムが成長したが、 900°C 以上ではナノホール部に GaN ナノコラムが選択的に成長し、Ti 上では GaN の成長が抑制された。成長温度が高い程 Ti 上への GaN の析出が減少

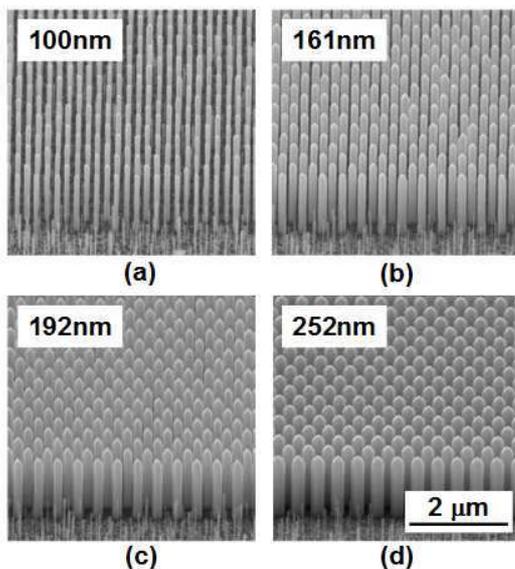


図 3. Ti マスク選択成長法で作製した典型的な GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像. 図中の数字は、各ナノコラムの平均直径.

することがわかった。選択成長条件下ではナノコラムの直径はナノホールの径によって制御可能であった。図 3 に、ナノホール径を変えて成長した直径 100 、 161 、 192 、 252nm の GaN ナノコラムの SEM 像を示す。

図 4 に、Al バッファ層を用いて(0001)Al₂O₃ 基板上に成長した自然形成 GaN ナノコラム(青色)と Ti マスク選択成長法を用いて、(0001)GaN テンプレート上に成長した規則配列ナノコラム(赤色)のコラム径のヒストグラムを示す。平均コラム径はそれぞれ 217nm 、 150nm で、標準偏差は 4.6nm と 87nm であり、規則配列ナノコラムでは均一性が著しく向上した。また、規則配列した 3 ペアの InGa_xGaN/GaN 量子井戸を内在した GaN ナノコラムの室温 PL スペクトルを図 5 に示す。In 組成の変化に伴い PL 発光波長は 481nm から 628nm の範囲で変化した。InGa_x からの発光の PL 半値幅は波長 514nm において 139meV 、波長 628nm において 208meV であった。これ

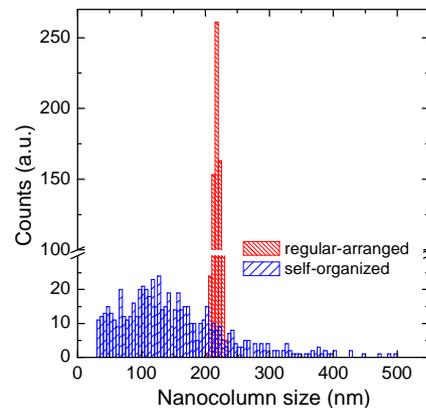


図 4. 自然形成 GaN ナノコラム(青)および選択成長 GaN ナノコラム(赤)の直径分布

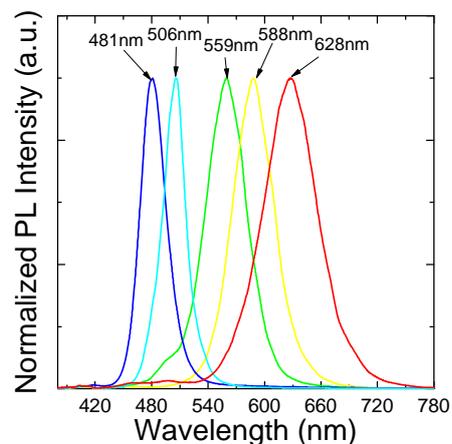


図 5. Ti マスク選択成長法で作製した InGa_x/GaN 3QW ナノコラムの典型的な室温 PL スペクトル

らの値は従来の自己形成ナノコラムの半値幅に比べて狭く、Ti マスク選択成長による形状の均一化が発光の均一化に寄与したと考えられる。

自然形成ナノコラムでは、位置や形状が大きくばらついていることが多色発光の原因であると考えられることから、このような選択成長ナノコラムにおいて、位置と形状を制御しつつ発光色を観測することによって、多色発光機構の理解が可能となった。

(3) InGaN/GaN 量子井戸ナノコラムの多色発光機構

同一基板上にホールサイズを 50–230nm の範囲で変化させた Ti パターンを形成し、成長温度 900°C、窒素流量 2.0sccm にて成長を行ったところ、ナノコラム径は 118nm から 286nm の範囲で制御された。この試料を室温で PL 測定を行ったところ、図 6 に示すように青紫、青、緑、黄、橙、赤などの異なる色で発光することが確認された。これは、同一成長条件において発光色を人工的に制御できることを示しており、デバイス応用上有用であるとともに、本研究の主目的である多色発光機構の解明において極めて重要な知見をもたらす結果である。

次に、この実験結果をもとにして発光色制御機構のモデル化を試み、コラム径で In 組成比が制御されるメカニズムを提案した。InGaN の成長時には、規則配列ナノコラムに一樣に Ga と In 分子ビームが照射される。コラムトップでは In と Ga が一定の割合で結晶中に取り込まれるが、同時にコラム側面から Ga と In が表面拡散によってコラムトップに流れ込む。この二つの経路による原料供給によって In 組成比が決まる。In はコラム側面からの離脱が大きく拡散長が短く、Ga は長い

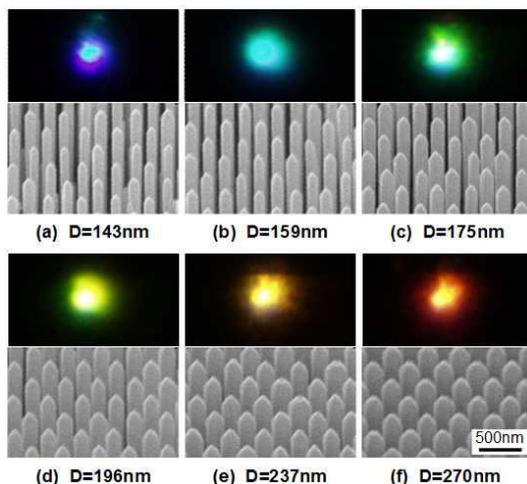


図 6. 形状制御された InGaN/GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像と対応する室温 PL 発光像. 図中の数字は各ナノコラムの平均直径.

その拡散量の大きさが In 組成比を変化させる。ナノコラムを互いに接近させて配置すると、周囲のナノコラムによって分子ビームが遮蔽され、遮蔽効果はコラム径とともに増加し、側面への Ga 供給量が減少する。その結果、コラムトップへの Ga 拡散量が減少し、In 組成比が増加する。このようなモデルで拡散方程式を解き、Ga と In の拡散長 (D_{Ga} , D_{In})、In 離脱量 (P_{des}) をフィッティングパラメータとして In 組成比のコラム径依存性を計算すると、図 7 の実線が得られ、実験結果がよく説明できることが分かった。このモデルによれば、ナノコラム周期の増大に伴って短波シフトが起こるはずである。実際、コラム径が 210nm の別の試料において、周期が 400nm から 1000nm へ増大するとともに、発光波長が 508nm から 480nm へ短波シフトし、計算曲線との良いフィッティングが得られ、モデルの妥当性が複数の試料によって検証された。

すなわち、自然形成ナノコラムは、隣接するコラム間において、高さや位置、形状が大きく異なっており、この結果として InGaN 層への In 供給量に差が生じ、多色発光現象が発現したものと考えられる。

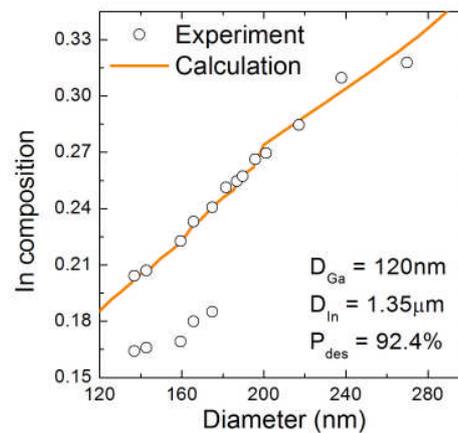


図 7. PL 発光波長から見積もった In 組成比のコラム径依存性とナノコラムによるビーム遮蔽効果を考慮した計算値

(4) InGaN/GaN ナノウォールの成長と評価

研究開始当初は予期していなかった成果として、板状形状を有する新しい GaN 系ナノ結晶 (ナノウォール) が開発された。ナノウォールは、GaN テンプレート上に堆積した Ti 薄膜に幅約 200nm、長さ 160 μ m のストライプ状開口を設けた後に RF-MBE 法で GaN と InGaN 量子井戸を成長することで得られた。図 8 は成長した GaN ナノウォール結晶の表面 (a) および鳥瞰 (b) SEM 像、(c) は模式図である。幅約 230nm、高さ約 500nm、長さ 160 μ m の GaN 板状ナノ結晶が Ti マスクの開口部にのみ成長した。GaN テンプレートの $[1\bar{1}00]$ と $[11\bar{2}0]$ 方

向に沿って形成したナノウォールの側面は基板面に垂直かつ極めて平坦であり、それぞれ(1120)面と(1100)面が形成されていると考えられる。また、TEM 観察からナノウォールには貫通転位の伝播抑制効果があることを見出した。ナノウォールは、Ti マスクの開口形状で自由に形状を制御できるため、リング共振器や分岐構造等を自由に形成することが可能である。図 9 に放射状に配置した InGaN/GaN 量子井戸を内在するナノウォールの中心部を He-Cd レーザ光で励起した際の顕微 PL 像を示す。InGaN 活性層からの青色発光がナノウォールを導波して端部で放射する様子が確認され、光導波路機能が確認された。ナノウォールはナノレーザやナノ LED、ナノフォトニック回路などへ応用可能な機能性を有する新しいナノ結晶として期待される。

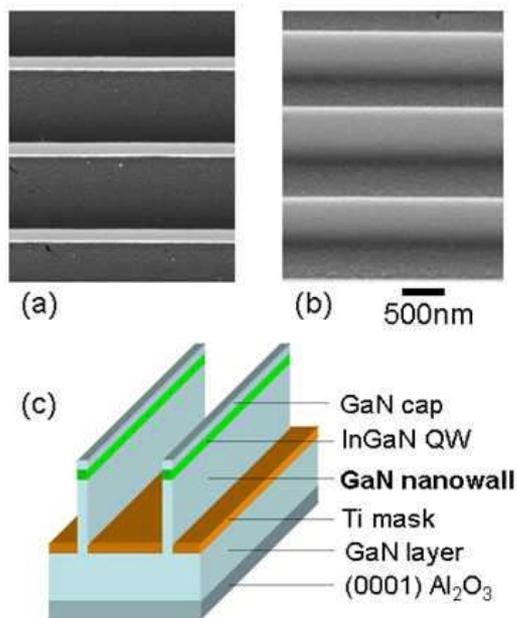


図 8. InGaN/GaN 多重量子井戸ナノウォールの (a) 表面 SEM 像、(b) 鳥瞰 SEM 像、および (c) 構造図

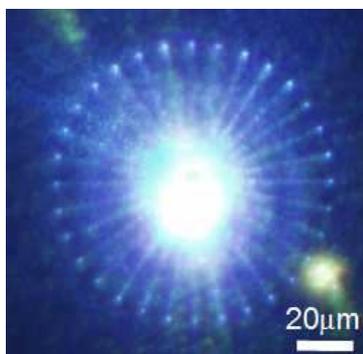


図 9. 放射状 InGaN/GaN ナノウォールの顕微 PL 発光像 (中心部分を He-Cd レーザで励起)

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 17 件)

- ① 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", *Journal of Crystal Growth*, **311**, 7 (2009) 2063-2068.
- ② 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", *Applied Physics Express* **1**, No.12 (2008) 124002.
- ③ 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", *Electronics Lett.* **44**, No13, (2008) 819-821.
- ④ 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," *Journal of Crystal Growth*, **300** (1), (2007) 259-262.
- ⑤ Y. Kawakami, S. Suzuki, A. Kaneta, M. Funamoto, A. Kikuchi and K. Kishino, "Origin of high oscillator strength in green-emitting InGaN/GaN nanocolumns," *Applied Physics Letters* **89** (2006) 163124.1-162124.3.

[学会発表] (計 115 件)

- ① H. Sekiguchi, K. Kishino and A. Kikuchi, "Emission-color control of well-arranged GaN nanocolumns on the same substrate by changing the nanocolumn size and period", *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008 (NMDC2008)*, TuC II-3, Kyoto, Japan, October 20-22, 2008.
- ② A. Kikuchi, K. Kishino and T. Hoshino, "GaN nanowalls with InGaN quantum wells grown by Ti-mask selective area RF-plasma assisted molecular beam epitaxy", *International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN2008)*, We3-B-3, Montreux, Switzerland, October 6-10, 2008.

- ③ A. Kikuchi, K. Kishino and T. Hoshino, "Structural characterization of GaN nanowalls grown by Ti-mask selective area growth of molecular beam epitaxy", 35th International Symposium on Compound Semiconductors (iscs2008), Mo 3.4, the Europa-Park Rust near Freiburg, Germany, September 21-24, 2008.
- ④ A. Kikuchi, H. Sekiguchi and K. Kishino, "Growth of InGaN/GaN-based hexagonal nano-plate on GaN nanocolumn (nano-parasol) by molecular beam epitaxy using strong anisotropic growth technique", 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2008), WB2.5, Vancouver, Canada, August 3-8, 2008.
- ⑤ A. Kikuchi, K. Kishino and T. Hoshino, "Growth and characterization of GaN based nanowalls", Second International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-2), I-Tu-4, Izu, Japan, July 6-9, 2008. (Invited)
- ⑥ A. Kikuchi, K. Kishino and T. Hoshino, "Ti-mask selective area growth of GaN nanowalls by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy", International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED-2008), O1, Phoenix, Arizona, USA, April 27-May 3, 2008. (Invited)
- ⑦ A. Kikuchi, K. Kishino, T. Hoshino, S. Ishizawa and H. Sekiguchi, "Selective growth of GaN nanowalls with InGaN quantum well by RF-plasma assisted molecular beam epitaxy", 2008 SPIE Photonics West, Gallium Nitride Materials and Devices III, 6894-04, San Jose, CA, USA, January 19-24, 2008.
- ⑧ A. Kikuchi, T. Hoshino, S. Ishizawa, H. Sekiguchi and K. Kishino, "GaN nanowalls grown by RF-plasma assisted molecular beam epitaxy", 2007 MRS Fall Meeting, Q4.6, Boston, M.A. USA, November 26-30, 2007.
- ⑨ A. Kikuchi, H. Sekiguchi and K. Kishino, "Growth and characterization of rainbow-colored InGaN/GaN nanocolumn light emitting diodes", Eighth International Conference on Nanostructured Materials (NANO2006), D4-6, August 20-25, 2006, Bangalore, India.
- ⑩ 関口寛人、岸野克巳、菊池昭彦、” ナノコラム径及び周期による同一基板上規則配列 InGaN/GaN ナノコラムの

発光色制御”、第 69 回応用物理学会学術講演会、5a-CA-10、愛知県、2008 年 9 月。

[図書] (計 2 件)

- ① 岸野克巳、菊池昭彦 (分担執筆) ” 化合物半導体の最新技術 大全集 第 3 章第 9 節ナノコラム LED”、pp. 265-281、技術情報協会、ISBN978-4-86104-144-0、2007 年 4 月。

[産業財産権]

○出願状況 (計 8 件)

- ① 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：上智学院
種類：特許
番号：PCT/JP2008/002322
出願年月日：2008 年 8 月 27 日
国内外の別：外国 (PCT)
- ② 名称：半導体素子およびその製造方法
発明者：岸野克巳、菊池昭彦、関口寛人
権利者：上智学院
種類：特許
番号：特願 2008-224129
出願年月日：2008 年 9 月 1 日
国内外の別：国内
- ③ 名称：Ⅲ族窒化物構造体およびⅢ族窒化物構造体の製造方法
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/JP2008/003471
出願年月日：2008 年 11 月 26 日
国内外の別：外国 (PCT)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊池 昭彦 (KIKUCHI AKIHIKO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：90266073

(2) 研究分担者

野村 一郎 (NOMURA ICHIROU)

上智大学・理工学部・講師

研究者番号：00266074

岸野 克巳 (KISHINO KATSUMI)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：90134824

(3) 連携研究者

()

研究者番号：