

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310087

研究課題名（和文）窒化物半導体ナノウォール結晶のヘテロ構造制御と光・電子デバイス応用技術の開発

研究課題名（英文）Development of hetero-structure control and opto-electronics device application technology based on III-nitride semiconductor nanowall crystal

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）：人為的に形状制御が可能な薄膜板状 GaN ナノ結晶である GaN ナノウォールの RF-MBE 選択成長技術確立し、ナノウォール結晶は貫通転位抑制機構により高品質結晶成長が可能であることを見出した。また、GaN ナノウォール上部形状制御技術、InGaN 発光層の内在条件と発光特性のナノウォール形状依存性を明らかにした。GaN ナノウォールからの室温光励起発振の観測および世界に先駆けての AlGaIn/GaN ヘテロ構造ナノ FET の動作検証により、光・電子デバイス応用の可能性を実証した。

研究成果の概要（英文）：The selective area RF-MBE growth technology of artificially shape controlled thin GaN nano-crystal of "nanowall" was established. It was found that dislocation stopping mechanism at the bottom of nanowall brings about high quality dislocation-free crystal growth. Nanowall top shape control technique, growth conditions of embedded InGaIn active layer and dependency of emission characteristics of InGaIn/GaN nanowall was clarified. The potentiality of GaN nanowall for optical and electronic device application was proved by room temperature photo-pumped lasing of GaN nanowall and first demonstration of AlGaIn/GaN heterostructure nano-FET.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ光デバイス、ナノ電子デバイス、ガリウムナイトライド、ナノウォール、半導体レーザ、FET、窒化物半導体、選択成長

## 1. 研究開始当初の背景

GaN ナノウォール結晶とは、金属マスクで覆われた GaN 基板の幅数十～数百 nm のストライプ状開口パターンに沿って垂直に成長する形状制御性に優れたナノ結晶（図 1）であり、研究代表者が 2006～2008 年度に受けた科研費基盤研究(B)で創出された。新しい GaN ナノ結晶であり、電子ビーム描画で形成

したパターン上に高い自由度で貫通転位フリーの高品質ナノ結晶が成長可能である。

自然形成による板状ナノ結晶は ZnO や InN など多くの半導体で報告されているが、デバイス応用に適した形状制御性を有していない。一方、選択成長や加工により作成されたストライプ状 GaN および InGaIn 量子井戸の選択成長も多数の報告があるが、数  $\mu$  m

以上のサイズでナノ結晶効果の発現が期待できないものや数百 nm サイズであっても加工損傷、形状不均一、形状制御の困難さ、貫通転位による結晶性の低下等の多くの課題があり、板状ナノ結晶のデバイス応用に関する報告は皆無であった。

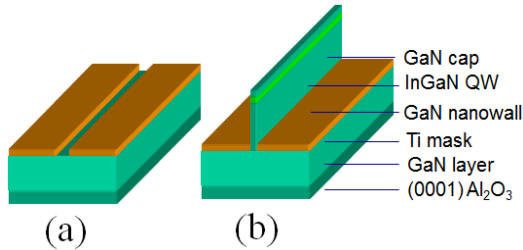


図 1. ナノウォールの概念図  
(a)成長前 Ti マスク、(b)選択成長後

## 2. 研究の目的

本研究は、RF-MBE 選択成長技術を用いて、ヘテロ構造を内在した GaN ナノウォールの結晶成長技術の確立、貫通転位抑止効果の理解、GaN 系ナノ結晶の光学特性評価を行い、InGaN/GaN ナノウォールにおける光デバイスや電子デバイスへの応用可能性を明らかにすることを目的として実施した。

## 3. 研究の方法

GaN ナノウォールのナノデバイス材料としてのポテンシャルを検証する為、結晶成長技術の開拓、InGaN/GaN ナノ結晶の光学特性の理解、およびデバイス応用の3つの面から取り組んだ。結晶成長では、ナノウォール中に InGaN/GaN および GaN/AlGaIn ヘテロ構造を内在するための成長条件の把握を行い、貫通転位低減効果、上部ファセット形状制御等について走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微鏡 (TEM) で評価した。ナノ結晶の光学特性は、ナノウォールやナノコラム中に形成した InGaN 活性層の光学特性を顕微ホトルミネッセンス (PL) やカソードルミネッセンス (CL)、時間分解 PL 測定等を用いて評価し、InGaN 量子井戸の歪緩和効果や In 取込みの形状や構造依存性の理解を進めた。発光デバイス応用では、InGaN/GaN ナノウォールの強励起 PL 測定による光励起発振を検証し、電子デバイス応用では AlGaIn/GaN ナノウォールにおける FET 動作の検証を行った。

## 4. 研究成果

### (1) GaN ナノ結晶選択成長技術の確立

(0001)GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> テンプレート基板上に厚さ 3-5nm の Ti 薄膜を堆積し、ドライエッチング法で周期 400nm - 4 μm、直径 100 - 550nm の様々なストライプ状開口パターンを形成して GaN を露出させた後、基板表面を MBE 装

置内で窒化し、続けて GaN ナノコラムを成長した。基板温度を変化させて成長後の表面を SEM 観察したところ、基板温度 900℃近傍の特定の温度域において GaN ナノ結晶の良好な選択成長条件を見出した。図 2 は、周期 (300, 500nm) と幅 (155~425nm) の異なるナノウォールの表面 SEM 像の例である。隣接距離 30nm 程度の高密度成長も可能であり、ナノウォールの優れた形状制御性が確認された。

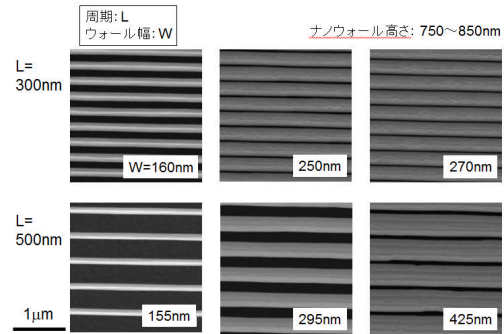


図 2. ナノウォールの表面 SEM 像

### (2) GaN ナノウォールの TEM 観察

図 3 は、幅 170~190nm のナノウォールの断面 TEM 像である。視野中の貫通転位数から GaN テンプレート基板の貫通転位密度は  $5.1 \sim 5.7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  と見積もられ、これは AFM と電気化学エッチング法で見積もった値  $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  と一致した。観察された全ての貫通転位は GaN ナノウォール底部で消失し、ウォール中には伝搬していないことがわかる。これは、ナノウォールの選択成長初期に転位が屈曲して表面に到達して消失したためと考えられ、ナノウォールが貫通転位フリーの優れた結晶品質を有する可能性が示唆された。

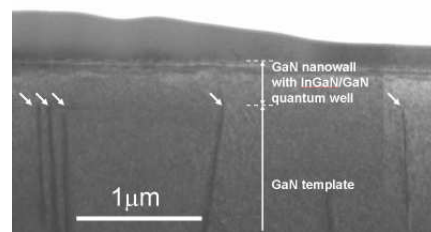


図 3. GaN ナノウォールの断面 TEM 像。  
GaN テンプレート内の貫通転位がナノウォール界面で消失している (矢印部)。

次に、幅 100~500nm の GaN ナノウォールに InGaN 量子井戸を内在化させ、ナノウォール形状のストライプ方向依存性を調べた。m 軸方向 [1-100] ナノウォールは上部に (0001) 面の極性面が形成されやすく、a 軸方向 [11-20] ナノウォールでは c 面から約 45 度傾いた半極性面が形成される傾向が見られた。図 4 に典型的な斜めファセット構造の TEM 像

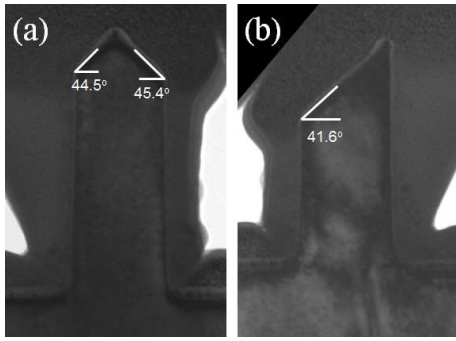


図 4. a 軸に沿ったナノウォールの断面 TEM 像の例

を示す。ナノウォール上部に形成されるファセット面に対する成長温度およびストライプ方向依存性を系統的に評価したところ、成長温度 910°C 付近においては m 軸方向に沿ったナノウォールの上部には c 面が形成され、a 軸方向に沿ったナノウォールでは半極性面が形成された。成長温度 880°C 付近ではストライプ方向によらず c 面となり、940°C 付近ではいずれのストライプ方向においても半極性面が形成されやすいことがわかった。このようにナノウォールの上部ファセットは制御可能であることを見出した。

### (3) ウォール形状のストライプ方向依存性

ナノウォールの形状制御性を評価するために、1 度刻みで放射状に配置されたナノウォールを成長した。図 5 に成長後のナノウォールの表面 SEM 像を示す。パターン全域における良好な選択成長が確認できる。拡大写真に示すように、ウォール形状はストライプ方向によって異なっており、a 軸と m 軸に沿ったナノウォールは直線状でフラットな側面を有しており、ストライプ方向がこれらの方向から離れるにしたがって、屈曲回数が増大する傾向を示した。これはナノウォール側面には安定な m 面か a 面が形成されるためであり、直線的なナノウォールの形成には面方位の制御が重要であることを意味している。

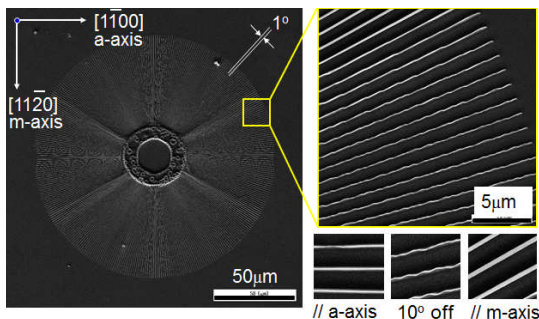


図 5. 1 度刻みで配置されたナノウォールの表面 SEM 像

### (4) InGaN/GaN ナノコラムの発光特性

図 6 に In 組成の異なる InGaN ナノウォールアレイの室温 PL 発光写真を示す。ここでは長さ 150 μm のナノコラムアレイの中心付近を波長 325nm の He-Cd レーザで励起した。青、緑、黄、橙の明瞭な発光が観測され、ナノウォール結晶は InGaN 層の組成制御により可視発光デバイスとして応用可能であることが示唆された。図 7 は、強度を規格化した 20 周期の InGaN-MQW を有するナノウォールアレイの発光スペクトルの例であり、ピーク波長 445nm (青色) での半値全幅 (FWHM) は 133meV、501nm (青緑色) で 138meV であった。また、同一ウェハ上の隣接する領域に成長した m 軸および a 軸に沿ったナノウォール間で発光色に大きな違いが生じることも確認された。これは上部ファセット形状の違いによる In の取込み量の違いと InGaN 量子井戸内のピエゾ電界による効果が原因と考えられる。

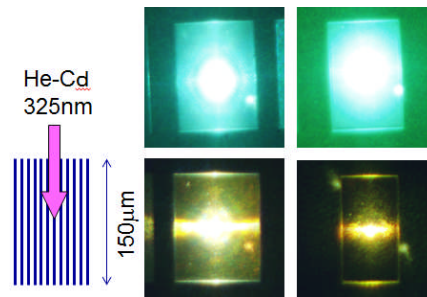


図 6. ナノウォール室温 PL 写真

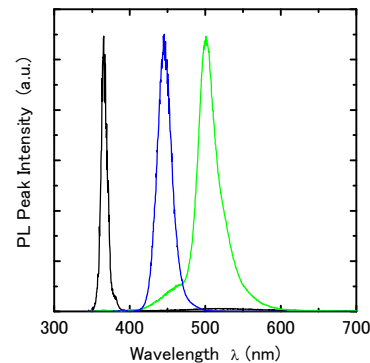


図 7. InGaN/GaN ナノウォールの室温 PL スペクトルの例 (黒線: HVPE-GaN 基板、青線と緑線: InGaN/GaN ナノウォール)

### (5) InGaN/GaN ナノウォールの光励起発振

160 μm x 160 μm 領域に周期 140~500nm、幅 50~450nm のストライプアレイ状開口部を形成し、RF-MBE 法により 5 周期の InGaN/GaN 活性層を有する GaN ナノウォールを成長し、室温強励起顕微 PL 測定を行った。励起光には YAG レーザ (波長 355nm、パルス幅 5ns、周期 20Hz) を用い、試料表面直径約 20 μm の領域に照射した。励起光強度は 0.6~5MW/cm<sup>2</sup>

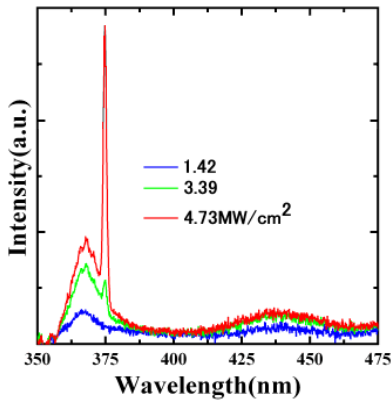


図 8. InGaN/GaN ナノウォールの強励起 PL スペクトル

とした。図 8 に 200 パルスを積算した PL スペクトルの励起光強度依存性を示す。波長 367~375nm において誘導放出が観測され、誘導放出の最低しきい値は約 1.5MW/cm<sup>2</sup>であった。低励起 PL では 450nm 付近に InGaN 量子井戸層からの発光が観測されたことから、誘導放出は InGaN 量子井戸ではなく、GaN ナノウォール部からのものと考えられる。単一パルス励起では半値全幅 0.14nm のシャープな発光が確認された。発振の起源を調べるために発振波長の温度依存性を 100K~200K の範囲で測定したところ、ブロードな自然放出光は温度上昇に伴う長波長化が確認されたが、誘導放出のピーク波長は温度によらず一定であり、周期ナノウォールに起因する共振器によるレーザ発振の可能性が示された。

図 9 は、GaN ナノウォールアレイを GaN/空気多層膜反射鏡として計算した反射スペクトルの例である。GaN は波長 370~550nm において屈折率が 2.7~2.3 と高い屈折率を有するため少ないペア数で広帯域高反射率が実現可能であり、ナノウォールレーザへの適用が期待される。

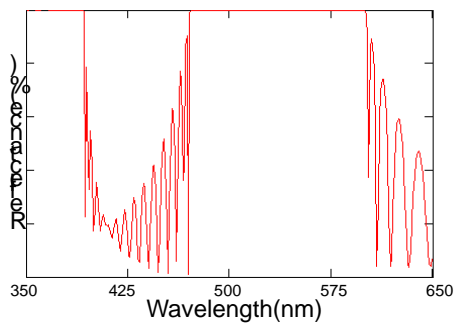


図 9. GaN(160nm)/空気(140nm)多層膜反射鏡の反射スペクトルの例

(6) AlGaIn/GaN ナノウォール FET  
AlGaIn/GaN ナノウォールをチャンネル領域に用いる電界効果トランジスタ (FET) 構造を

試作し、ナノウォールの電子デバイス応用の可能性を検証した。半絶縁性 c 面 GaN テンプレート表面に厚さ 5nm の Ti 膜を堆積し、電子線描画とドライエッチングでナノパターンを形成して GaN 層を露出させ、ノンドープ GaN を 3 時間、ノンドープ Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N を 20nm 成長した。図 10 は、成長後の表面 SEM 像の例であり、ソースドレインパッド間に AlGaIn/GaN ナノウォールチャンネルが a 軸に沿って 1 本配置されている。ナノウォールの幅は 120~200nm、高さは約 1.2 μm であり、AlGaIn 層はナノウォール上部と側面を被覆し、GaN との界面に二次元電子ガスを形成すると考えられる。成長したウェハ表面全体に ALD 法で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜を 20nm 堆積後、ソースとドレインパッド部の絶縁膜を除去し、Ti/Au ソース・ゲート電極およびゲート電極を形成した。ゲート電極幅は 10 μm とした。図 11 は、m 軸に沿ったナノウォール FET で得られた静特性 (I<sub>d</sub>-V<sub>ds</sub> 特性) であり、ゲート電圧による明瞭なドレイン電流の制御が確認できた。本成果により、AlGaIn/GaN ナノウォールが電子デバイスにも応用可能であることが示された。

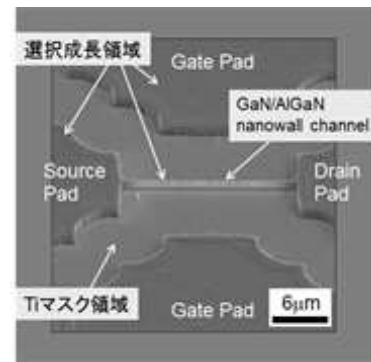


図 10. rf-MBE 法で選択成長した AlGaIn/GaN ナノウォール FET 結晶の鳥瞰 SEM 像

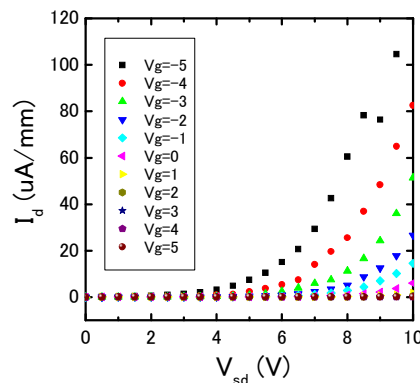


図 11. AlGaIn/GaN ナノウォール FET の I<sub>d</sub>-V<sub>sd</sub> 特性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計23件)

1. Y. Komatsu, S. Mitsui, H. Kuroe, T. Sekine, K. Yamano, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, K. Kishino, "Raman scattering from a surface phonon in GaN nanowalls and Regularly arrayed GaN nanocolumns", AIP conference Proceedings, 査読有, Proc. 1399, 2011, 527. DOI:10.1063/1.3666486.
2. S. Ishizawa, K. Kishino, R. Araki, A. Kikuchi, S. Sugimoto, "Optically Pumped Green (530-560nm) Stimulated Emissions from InGaN/GaN Multiple-Quantum-Well Triangular-Lattice Nanocolumn Arrays", Appl. Phys. Express, 査読有, 4, 2011, 055001.1-3. DOI:10.1063/1.3664138.
3. J. Kamimura, K. Kishino, A. Kikuchi, "Dislocation reduction via selective-area growth of InN accompanied by lateral growth by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 査読有, 97, 2010, 141913.1-3, DOI:10.1063/1.3488824.
4. H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Formation of InGaN quantum dots in regularly arranged GaN nanocolumns grown by rf-plasma-assisted molecular beam epitaxy", Phys. Stat. Sol. C, 査読有, 7, 2010, 2374-2377. DOI: 10.1002/pssc.201083915.
5. H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN/GaN nanocolumn arrays grown on same substrate", Appl. Phys. Lett. 査読有, 96, 2010, 231104.1-3, DOI:10.1063/1.34443734.
6. V. Ramesh, A. Kikuchi, K. Kishino, M. Funato, Y. Kawakami, "Strain relaxation effect by nanotexturing InGaN/GaN multiple quantum well", J. Appl. Phys. 査読有, 107, 2010, 114303.1-114303.3, DOI:10.1063/1.3369434.
7. T. Kouno, K. Kishino, H. Sekiguchi, A. Kikuchi, "Ti-mask selective-area growth of GaN nanorings by RF-plasma molecular beam epitaxy", phys. stat. sol. (c), 査読有, 6, 2009, S607-S610, DOI: 10.1002/pssc.200880988.
8. K. Kishino, K. Yamano, T. Kouno, S. Ishizawa, J. Kamimura, A. Kikuchi, "Metal-mask selective area growth of InGaN-based nanostructures and related optical nanodevices", 16th Int. Conf on cryst. Growth (ICCG16), Beijing, China, August 8-13, 2010. (招待講演)
9. 石沢峻介, 岸野克巳, 杉本修一, 荒木隆一, 菊池昭彦, "規則配列 InGaN/GaN MQW ナノコラムによる光励起緑色域誘導放出", 第57回応用物理学関係連合講演会, 18a-TA-8, 神奈川県, 2010年3月18日.
10. 川名健太, 菊池昭彦, ラメッシュ バディヴェル, 岸野克巳, "GaN ナノウォール結晶からの光励起誘導放出", 第57回応用物理学関係連合講演会, 18a-TA-9, 神奈川県, 2010年3月18日.
11. T. Kouno, K. Kishino, K. Yamano and A. Kikuchi, "Two-dimensional light ムの光学特性", 18a-B1-9, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月18日, 東京.
2. 菊池昭彦, 井上大輔, 山野晃司, 蜂屋大樹, 岸野克巳, "Ti マスク RF-MBE 選択成長法による AlGaIn/GaN ナノウォール FET の作製", 16p-F12-2, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月16日, 東京.
3. 岸野克巳, 江馬一弘, 菊池昭彦, 野村一郎, "窒化物半導体の特異ナノ構造制御とデバイス展開", 15a-F11-2, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月15日, 東京.
4. 石沢峻介, 岸野克巳, 荒木隆一, 菊池昭彦, "規則配列 InGaIn/GaN MQW ナノコラムの光励起誘導放出の単一パルス測定", 1a-ZE-14, 第72回応用物理学学会学術講演会, 2011年9月1日, 山形.
5. J. Kamimura, K. Kishino, A. Kikuchi, "Epitaxial lateral overgrowth of InN on 2-inch sapphire substrate by rf-MBE", Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), Toba, Japan, May 22-26, 2011.
6. A. Kikuchi, T. Tsuji, "Electro luminescence characteristics of inorganic (p-GaN/MgO)-organic (Alq<sub>3</sub>) hybrid p-n junction light emitting diodes", 2010 MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 28-December 3, 2010.
7. 小松悠二, 三井真太郎, 岩谷龍治, 黒江晴彦, 関根智幸, 山野晃司, 菊池昭彦, 岸野克巳, "GaIn ナノウォールと規則配列 GaIn ナノコラムにおける表面フォノンのラマン散乱", 日本物理学会2010年秋季大会、25pPSB-45, 大阪, 2010年9月25日.

[学会発表] (計111件)

1. V. Ramesh, 岸野克巳, 井川雄介, 菊池昭彦, "InGaIn 系 661nm 赤色発光ナノコラ

- confinement in periodic InGaN/GaN nanocolumn arrays and stimulated emission at 471 nm in wavelength”, The 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, October 18-23, 2009.
12. R. Vadivelu, A. Kikuchi, K. Kishino and Y. Kawakami, “Strain manipulation for improving emission efficiency with top-down InGaN/GaN nano-structures fabricated by ICP etching”, The 8th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), Jeju, Korea, October 18-23, 2009.
  13. 小松悠二, 村本浩介, 黒江晴彦, 関根智幸, 関口寛人, 菊池昭彦, 岸野克巳, “GaN ナノコラム結晶の高圧下ラマン散乱”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 27aPS-74, 熊本県, 2009 年 9 月 27 日
  14. 征矢隆宏, 猪瀬裕太, 樺田英之, 江馬一弘, 山野晃司, 関口寛人, 菊池昭彦, 岸野克巳, “一次元フォトリソニック配列した GaN nanowall からの第二次高調波発生”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 27aPS-93, 熊本県, 2009 年 9 月 27 日.
  15. A. Kikuchi, H. Sekiguchi and K. Kishino, “InGaN/GaN nanocolumn LEDs and selective area growth of GaN nano-crystals by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy”, European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS 2009), Warsaw, Poland, September 14-18, 2009. (Invited)
  16. 鈴木匠人, 岸野克巳, 光野徹也, 菊池昭彦, “GaN ナノリング共振器による光励起発振特性”, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 15a-B-11, 長崎県, 2009 年 9 月 15 日.
  17. 光野徹也, 岸野克巳, 山野晃司, 菊池昭彦, “周期配列 InGaN/GaN ナノコラムの室温光励起誘導放出”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 11a-X-4, 富山県, 2009 年 9 月 11 日.
  18. 神山幸一, 岸野克巳, 神村淳平, 菊池昭彦, “メタルマスク RF-MBE 選択成長による規則配列 InN の結晶成長”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 10p-E-11, 富山県, 2009 年 9 月 10 日.
  19. 神村淳平, 岸野克巳, 神山幸一, 菊池昭彦, “規則配列 InN 結晶の光学特性”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 10p-E-12, 富山県, 2009 年 9 月 10 日.
  20. 木下萌, 関口寛人, 菊池昭彦, 岸野克巳, “RF-MBE 法を用いた GaN ナノコラム選択成長の Ti 膜厚依存性”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 8p-F-11, 富山県, 2009 年 9 月 8 日.
  21. 杉本修一, 岸野克巳, 山野晃司, 菊池昭彦, “GaN 連続膜上高精細高密度規則配列 GaN ナノコラム”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 8p-F-12, 富山県, 2009 年 9 月 8 日.
  22. 長島和哉, 関口寛人, 岸野克巳, 菊池昭彦, “RF-MBE 法による規則配列 GaN ナノコラム上への AlGaIn の再成長”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 8p-F-13, 富山県, 2009 年 9 月 8 日.
  23. ラメシユ バディヴェル, 菊池昭彦, 岸野克巳, 川上養一, “InGaIn/GaN 多重量子井戸のナノ加工による歪制御効果”, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 8p-F-14, 富山県, 2009 年 9 月 8 日.
  24. 菊池昭彦, 星野隼之, 岸野克巳, “Ti マスク選択成長法を用いた GaN ナノウォール結晶の MBE 成長”, 第 1 回窒化物半導体結晶成長講演会, 東京, 2009 年 5 月 15 日 (招待講演) .
- 〔産業財産権〕  
○出願状況 (計 2 件)
- 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: 98129403 (台湾)  
出願年月日: 2009 年 9 月 1 日  
国内外の別: 外国
- 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  
出願年月日: 2009 年 8 月 27 日  
国内外の別: 外国
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) 連携研究者  
岸野 克巳 (KISHINO KATSUMI)  
上智大学・理工学部・教授  
研究者番号: 90134824
- 野村 一郎 (NOMURA ICHIROU)  
上智大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 00266074