

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760251

研究課題名（和文）窒化物半導体エアギャップポラリトンレーザダイオードの作製技術開発

研究課題名（英文）Development of fabrication technologies for III-nitride semiconductor air-gap polaron laser diodes

研究代表者

有田 宗貴 (ARITA, MUNETAKA)

東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構・特任准教授

研究者番号：10596951

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円、（間接経費） 1,050,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究ではIII族窒化物半導体の新しい加工技術を開発し、共振器を有する光素子構造の作製を通じてその優位性を確認した。窒化ガリウム(GaN)・窒化アルミニウムガリウム(AlGaN)からなる光素子材料を水素・アンモニア混合雰囲気中で加熱処理することにより、GaNのみを選択的に分解除去してAlGaNだけを残す加工技術を確立した。当該加工法を用いて空気層を含む垂直微小共振器構造を作製したところ、わずかな層数の分布ブラッグ反射鏡であっても高い性能を有する共振器が作製可能であることが明らかになり、従来の加工法に対する優位性を確認できた。

研究成果の概要（英文）：In this research project, a novel fabrication technology for III-nitride semiconductor nanostructures have been developed. The superiority of the new method was demonstrated by fabricating air-gap nitride microcavities. By utilizing the technology (thermal decomposition of GaN in H₂/NH₃ mixed gas), GaN can be selectively removed from GaN/AlGaN heterostructures leaving AlGaN thin films with air-gap layers. Fabricated air-gap vertical microcavities exhibited clear cavity modes with reasonably high Q factors even with a very small number of air/AlGaN distributed Bragg reflectors, which evidences the superiority of the newly developed method.

研究分野：半導体結晶工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：窒化物半導体 微小共振器 ナノ構造 エッチング

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体高Q値共振器*(*光を閉じ込める性能[=Q値]の高い共振器)を用いた励起子ポラリトン*(*電子・正孔が対になった準粒子)である励起子と電磁波が強結合した準粒子)の研究が注目を集めている。共振器量子電磁力学と呼ばれる基礎物理の一分野の発展に貢献している励起子ポラリトンは、圧倒的な低閾値すなわち低消費電力の新しいレーザ(ポラリトンレーザ)として利用できるとされ、その応用にも期待が懸っている。

これまで主に光励起ポラリトンレーザの報告[S. Christopoulos et al., Phys. Rev. Lett. 98, 126405 (2007). など]がなされているが、実用の観点からは電流注入によるレーザ、それも室温で動作する素子の実現が強く望まれる。ところが、最も一般的な光素子材料化合物半導体であるGaAs系では材料物性により本質的にポラリトンレーザの室温動作は不可能である。一方、励起子結合エネルギーの大きなIII族窒化物半導体はその点を克服できる材料として有望であり、最近室温での励起子ポラリトンLEDが報告されている[T. C. Lu et al., Nano Lett. 11, 2791 (2011).]。しかしながらポラリトンレーザには高いQ値をもつ共振器が必要であり、そのような構造の作製が困難な窒化物半導体で電流注入型ポラリトンレーザを実現するためにはさらなるブレイクスルーが必要であった。

以上のような研究動向に関連して、本研究代表者は本研究申請までの数年間以下に述べるような窒化物半導体の加工法を独自に開発してきた。

まず、従来は不可能であったAlN/SiC界面の剥離を実現する光電気化学エッチング法*(*紫外線などエネルギーの高い光を被加工物に照射し、被加工物中に生成した電荷を活用して強酸などの薬品に溶かす方法)を開発し、中空AlNフォトリソニック結晶ナノ共振器*(*特定の波長の光の伝播を制御する人工周期構造、およびその中に作りこまれたサブマイクロメートルスケールの共振器)を作製、窒化物半導体における世界最高Q値(当時)を達成した[M. Arita et al., Appl. Phys. Lett. 91, 051106 (2007).]。さらにその後、GaN/AlNヘテロ構造をアンモニア/水素混合雰囲気中で熱処理するとGaNが選択的にエッチングされてAlNだけが残るという現象を見出した[有田 他、第58回応用物理学関係連合講演会、25p-BY-18 (2011).]。

本研究代表者は、この現象を加工技術として応用すればこれまで困難であった高反射率空気/GaN分布ブラッグ反射鏡*(*DBR、屈折率の異なる二層の物質を周期的に配置して特定の波長の光に対する反射鏡とするもの)や究極的には窒化物半導体ポラリトンレーザの実現が可能になると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、III族窒化物半導体ナノデバイスの新しい作製技術を確立し、光記録や量子情報通信などへの応用が見込める紫外発光素子の飛躍的な性能向上、さらには新型素子の実現に資することを目的とする。より具体的には、

(1) アンモニア/水素混合雰囲気中熱処理による窒化物半導体の選択的エッチング加工技術を確立、

(2) この技術を活用してエアギャップ構造を有する新規な窒化物半導体発光素子を作製して従来技術に対する優位性を検証、

(3) さらに改善を重ねて室温電流注入ポラリトンレーザ発振をはじめて実現すること、を目的とする。

なお、本研究がその確立を目的とするナノ加工技術の用途は上記ポラリトンレーザの作製のみに限定されるものではない。むしろ広範にわたる窒化物半導体ナノ構造の作製に適用しうるものであり、そのような観点から本研究は、その成果として直接的・間接的に実現されうる高性能光電子デバイスを通して、究極的には高度情報化社会・低環境負荷型社会の発展に寄与するものであるといえる。

3. 研究の方法

(1) アンモニア/水素混合雰囲気中熱処理エッチング技術の確立

あらかじめ幅50nmのストライプ状に開口加工した $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{N}$ 層(厚さ5nm)をマスクとして部分的に露出させた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x < 0.15$, 厚さ1.5~2 μm)を有機金属気相成長(MOCVD)装置内でアニールし、取り出してエッチング深さを断面SEM(走査型電子顕微鏡)で測定した。アニール条件は以下の通り。 NH_3 流量:310 $\mu\text{mol/min}$ 、炉内全圧:101hPa、 H_2 分圧:41hPa、温度:1000 $^{\circ}\text{C}$ 近傍。なお、昇温・高温時は窒化物結晶の余分な分解を抑制すべく NH_3 流量を40~50倍に上げて N_2 雰囲気とした。

(2) GaN/空気DBR垂直微小共振器の作製

本研究代表者の開発した手法を用いれば精度の高い空気/半導体周期構造を並べることができる。実験では、GaN/AlGaN単一量子井戸微小共振器層を上三周期・下四周期のGaN/AlGaN多層構造で挟み込んだ構造をMOCVD成長し、電子線リソグラフィ・塩素系反応性イオンエッチングを用いてパターンを形成した後、試料をMOCVD炉に戻してGaN層のみを選択的に熱分解によって除去、空気/AlGaNDBRを有する垂直微小共振器構造を作製した。励起レーザ(連続発振、波長266nm)を表面から斜入射し、室温顕微フोटルミネッセンス(PL、光励起発光過程)測定を行った。

(3) AlGaN自立薄膜垂直微小共振器の作製

上述の加工法を用いれば単独のAlGaN自立薄膜も形成可能である。誘電体DBRAlGaN自立薄膜を誘電体DBRで挟みこんだ高品質微小共振器を作製した。(10-10)面GaN基板上に

AlGa_N エッチストップ層 (膜厚 ~ 3 nm)、AlGa_N/InGa_N/AlGa_N/Ga_N 単一量子井戸を常圧 MOCVD 成長した。劈開断面からエッチストップ層以下の Ga_N バルク層のみを選択的にアンモニア/水素混合雰囲気中で熱分解し、窒化物半導体自立薄膜を形成した。これをサファイア基板上 SiO₂/ZrO₂ DBR へ機械的に転写した後、その上から同様の反射鏡を堆積して垂直微小共振器を構成した。励起レーザを量子井戸側表面から斜入射し、低温顕微 PL 測定を行った。

4. 研究成果

(1) アンモニア/水素混合雰囲気中熱処理エッチング技術の確立

AlGa_Nのエッチングについて Al 組成依存性を中心に調べた。図 1 に示すように、Al_xGa_{1-x}N の熱分解速度は Al 組成 x によって大幅に変わり、 $x=0$ すなわち Ga_N では 600 nm/min 以上に達する。一方で、 $x=5\%$ ($=0.05$) ほどでエッチング速度は急激に減少し、 $x=10\%$ 程度であれば Ga_N の 1000 倍以上遅くなることが明らかになった。AlGa_N/Ga_N ヘテロ構造をこのように熱処理することで、速やかに Ga_N のみを除去し AlGa_N を残すことができることを意味している。

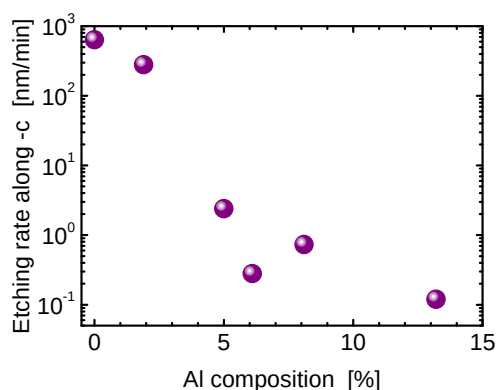


図 1 AlGa_N の H₂/NH₃ 混合雰囲気中エッチング速度の Al 組成依存性

これをナノ加工技術という観点から光電気化学エッチング法と比較すると、
 ① 一般的な窒化物半導体結晶成長装置である MOCVD 装置で実現でき、特殊な加工装置や薬品を必要としないなど、大幅に簡便である。
 ② 加工後の残渣がなく原子レベルで平坦な加工表面を得ることができる。
 ③ 被加工物に汚染や加工損傷などのダメージを与えない。液体の薬品を全く使わないドライプロセスであるため、加工後のナノ構造に対して液体の表面張力による機械的破壊をもたらす恐れがない。
 ④ 加工に引き続き同じ装置内において再成長・表面パッシベーション (不活性化) 処理できる。
 ⑤ 条件次第でエッチングの異方性/等方性が広い範囲で制御可能である。
 など、優れた性能を有し、その応用範囲も極

めて広範にわたるものであることがわかる。

(2) Ga_N/空気 DBR 垂直微小共振器の作製

当初、垂直エッチング条件を用いて Ga_N/空気周期壁アレイ水平型共振器構造の作製を試みたが、実際に加工できた寸法はたかだか深さ 1~2 μm であり、顕微反射率、顕微 PL 測定は構造の大きさによる制限のため容易ではないことが判明した。そこで、当初の計画を変更して AlGa_N/空気 DBR 垂直微小共振器を作製、性能を評価することにした。(図 2(a))。この構造からの PL ピークは共振器長に応じた明確な波長シフトを示しており、共振器モードであることを示唆する(図 2(b))。なお、用いている基板が (10-10) 面 Ga_N であるため、結晶の異方性を反映した複屈折による二つのピークの存在が確認できる。わずかな層数でありながら高い Q 値を示す AlGa_N/空気垂直微小共振器は、本研究によって初めて実現された。当該加工技術の、従来の手法に対する優位性を示す成果といえる。

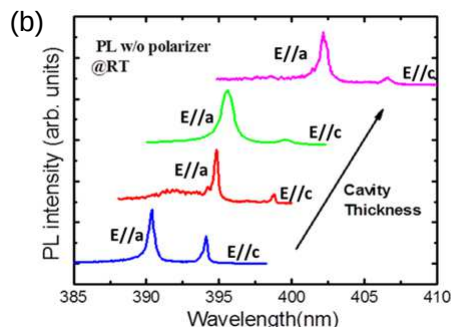
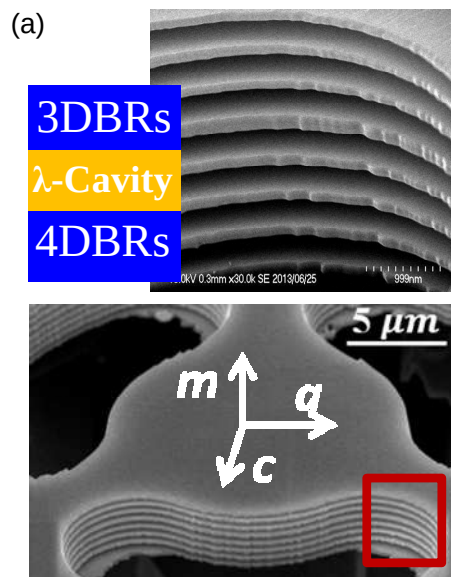


図 2 (a) 空気/AlGa_N DBR を有する AlGa_N 垂直微小共振器の鳥瞰 SEM 像、(b) 同構造からの室温 PL スペクトル

(3) AlGa_N 自立薄膜垂直微小共振器の作製

空気/窒化物半導体層を垂直方向に周期的に配置した垂直微小共振器構造では、作製できる層数に制限があり、ポラリトンレーザ実

現に必要な 99.5%以上の極めて高い反射率を有する DBR の実現は容易ではない。そこで、本研究によって開発された加工法の優位性を実証する別の手段として、窒化物半導体自立薄膜を誘電体高反射率 DBR で挟み込んだハイブリッド垂直微小共振器の作製を行った。

作製した構造を顕微 PL 測定した結果、最も鋭いピークの Q 値は 2.4×10^4 (測定系分解能分補正後) に達した (図 3)。これは報告されている窒化物半導体のあらゆる微小共振器能動素子中で最大の値である。同一と仮定したときの上下 DBR の実効反射率は 99.5% と見積もられ、DBR 単体での実測値 (99.6~99.8%) と近い。窒化物半導体自立薄膜の表面は数 μm オーダーにわたって極めて平坦 (RMS 粗さ $\sim 2 \text{ \AA}$) であり、その散乱損失は抑制されていることが示唆される。一方、高エネルギー側に複数現れるピークの起源は未解明であるが、マクロステップによって形成された共振器長もしくは表面垂直方向の異なる構造の寄与が観測にかかっている可能性がある。共振器量子電磁力学的効果の観測のためには今後構造の最適化が必要であるが、提案した手法を用いて極めて高性能な共振器の作製が可能であることを実証した点において、本研究は重要な技術的進歩といえる。

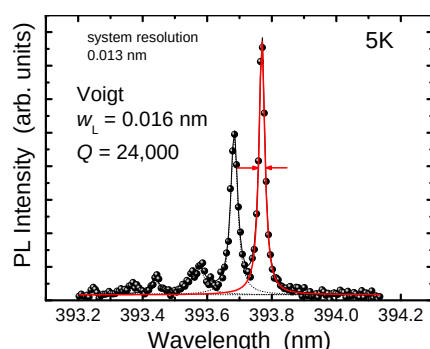


図 3 窒化物半導体自立薄膜-誘電体 DBR 垂直微小共振器の顕微 PL スペクトル

以上の成果は、平成 24 年 10 月札幌で開催された窒化物半導体国際ワークショップ、さらに平成 25 年 8 月米国ワシントンで開催された窒化物半導体国際会議でもそれぞれ発表された。そこで研究代表者は直接複数の国内外の著名研究者らと議論する機会を得たが、関心の高さを窺わせる質問を多数受けるなど好意的な反応も多かった。本研究の成果が、すくなくとも専門家の間では一定の評価を得ているものと考えている。

当該研究終了時点において、残念ながら当初の目標のうちポラリトンレーザの実現には至らなかった。まず窒化物半導体/空気 DBR および微小共振器構造の精密な評価と性能向上のフィードバックが予想以上に手間取ったことがその主な要因である。なお、実験は研究機関終了後も一部継続中であり、上述の空気/窒化物半導体微小共振器構造におけ

る室温ポラリトンの生成はすでに視野に入っていることを考慮すれば、研究の進展に伴っていずれ当初の目標に近づけるものと期待している。一方で、コアとなる加工技術の確立、ならびに当該技術の優位性の検証という目的は着実に成し遂げた。この成果がポラリトンレーザにとどまらず、二次元フォトリソニック結晶やナノギャップ、ナノチューブなど実に多種多様な窒化物半導体ナノ構造の形成技術として有望であることを考慮すると、将来的にはこの技術を種とした新しい応用が拓ける可能性は極めて高いと考える。現に、すでに本研究の成果に着想を得てナノ構造の形成を進めているグループが存在することなどを考えても、本研究ならびにその波及領域における研究の今後の進展が大いに期待できるものである。

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 3 件)

Renchun Tao, Munetaka Arita, Satoshi Kako, and Yasuhiko Arakawa, “Optical anisotropy of m-plane nitride air-gap distributed Bragg reflector microcavities,” *phys. status solidi (c)*, 11, 840 (2014).

Renchun Tao, Munetaka Arita, Satoshi Kako, and Yasuhiko Arakawa, “Fabrication and optical properties of non-polar III-nitride air-gap distributed Bragg reflector microcavities,” *Appl. Phys. Lett.* 103, 201118 (2013).

Munetaka Arita, Satoshi Kako, Satoshi Iwamoto, and Yasuhiko Arakawa, “Fabrication of AlGaN Two-Dimensional Photonic Crystal Nanocavities by Selective Thermal Decomposition of GaN,” *Appl. Phys. Express* 5, 126502 (2012).

〔学会発表〕 (計 9 件)

Renchun Tao, Munetaka Arita, Satoshi Kako, and Yasuhiko Arakawa, “Nitride Air-Gap Distributed Bragg Reflector Microcavities Fabricated by Thermal Decomposition of GaN,” 10th International Conference on Nitride Semiconductors, CP3.18, Washington, USA (2013).

有田宗貴、陶仁春、加古敏、荒川泰彦 “高品質窒化物半導体自立薄膜垂直微小共振器の構造・光学特性評価” 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、16p-B5-11、同志社大学、京田辺 (2013).

陶仁春、有田宗貴、加古敏、荒川泰彦 “非

極性 air/AlGa_N DBR 垂直微小共振器の作製と評価” 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、16p-B5-10、同志社大学、京田辺(2013).

Renchun Tao, Munetaka Arita, Satoshi Kako, and Yasuhiko Arakawa, “Fabrication of nitride air/AlGa_N distributed Bragg reflector vertical microcavities using thermal decomposition of Ga_N,” 32nd Electronic Materials Symposium, We2-18, Moriyama, Japan (2013).

有田宗貴、陶仁春、加古敏、荒川泰彦 “高品質(1-100)面自立 AlGa_N 薄膜を有する高 Q 値(Q~4800)垂直微小共振器の作製と評価” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、27a-G21-3、神奈川工科大学、厚木(2013).

M. Arita, S. Kako, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, “Fabrication of AlGa_N two-dimensional photonic crystal nanocavities by selective thermal decomposition of Ga_N,” International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, TuP-0D-34, Sapporo, Japan (2012).

有田宗貴、加古敏、岩本敏、荒川泰彦 “Ga_N の選択的熱分解によって作製した AlGa_N 二次元フォトリソニック結晶ナノ共振器” 第 73 回応用物理学会学術講演会、14a-H10-2、愛媛大学、松山(2012).

有田宗貴、陶仁春、荒川泰彦 “NH₃/H₂ 雰囲気中熱分解による Ga_N 垂直ナノ加工技術の開発” 第 73 回応用物理学会学術講演会、14a-H10-1、愛媛大学、松山(2012).

Renchun Tao, Munetaka Arita, and Yasuhiko Arakawa, “Thermal decomposition of Ga_N: Anisotropy control and application for air/AlGa_N vertical microcavity,” The 73rd Autumn Meeting 2012, The Japan Society of Applied Physics, 12p-H9-14, Ehime University, Matsuyama, Japan (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 宗貴 (ARITA, Munetaka)

東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス
研究機構・特任准教授

研究者番号：10596951