識別番号	P 1 1	2008年度完了学内共同研究
研究課題	窒化物ナノコラム結晶におけるナノ物性の 新機能性デバイス応用技術の探索	の解明と
研究代表者	菊池 昭彦 (理工学部・機能創造理工学科)	
共同研究者	関根 智幸 (機能創造理工学科)、和保 孝	夫 (情報理工学科)

Summary GaN nanocolumns are one-dimensional columnar GaN nano-crystals with a diameter of from several tens to several hundreds nm. The GaN-based nanocolumn are expected to be attractive materials for high-performance light emitting devices and nano optoelectronic devices due to their unique characteristics of dislocation-free nature, high-light extraction efficiency, strain-relaxation feature, small footprint and so on. In this study, growth technique of GaN-based nanocolumns was investigated by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy. The Raman spectrum, electric resistance and magnetic resistance of GaN nanocolumns were characterized to understand the nano-crystalline materials. Nanocolumn LEDs emitting from UV (354nm in wavelength) to red (664nm) were fabricated and transfer the nanocolumn LEDs to metal substrate was demonstrated. Ti-mask selective area growth (SAG) technique was developed to control the size and position of individual nanocolumns. GaN nanowall which is artificially shape controlled plate-like nano-crystal, were successfully grown by using the Ti-mask SAG. The theoretical calculation of nano-wire FET was carried out for the electronic device application of nanocolumns.

1. 研究の背景と目的

GaN に代表される III 族窒化物半導体は、紫外から近赤外までの広い波長帯をカバーす る次世代光デバイス材料やハイパワー電子デバイス材料としての高い潜在能力を有してい る。しかし、現時点ではその能力が十分に発揮されている領域は、青色~青紫色を中心と する LED および LD に限定され、紫外や緑色から赤色域の LED や LD あるいは電子デバイス においては材料特性を十分に発揮しておらず、更なる進展の可能性を有している。

本研究は、窒化物半導体の未開拓な潜在能力を発揮させるための手段として、GaN ナノ コラムと呼ばれるナノ結晶に着目し、その物性の理解と機能性発現のための結晶成長技術 の開発およびデバイス応用技術の開発を目的として実施した。GaN ナノコラムは、1996 年 に研究代表者らが世界に先駆けて報告した微細柱状 GaN ナノ結晶であり、互いに独立した 直径 100nm 程度、長さ数µm の柱状構造を有し、貫通転位を含まない高品質単結晶である [1-3]。このナノコラム結晶にヘテロ構造を内在し、伝導性を制御することによって、様々 な機能性デバイスへの応用が期待される。本研究では、GaN ナノコラム結晶の高品化技術、 ナノコラム結晶特有のフォノン物性と電気・磁気的物性の解明、GaN 系ナノ結晶の MBE 選 択成長による位置と形状制御技術を開発し、その応用としてナノウォールという新規ナノ 結晶を開発した。また、紫外から可視全域におけるナノコラム LED の試作と金属基板上ナ ノコラム LED という新構造の開発、電子デバイス応用に向けた基礎解析等を行った。

2. 研究成果

2.1. GaN ナノコラム結晶の成長

図1に典型的な GaN ナノコラムの走査電子顕微 鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。GaN ナノコラムは直径 100nm 程度の互いに独立した柱 状結晶であり、TEM 像に示すように貫通転位を含 まないため優れた発光効率を有する。本研究では、 GaNナノコラムを RF プラズマで励起した窒素ガス と金属 Ga を原料とする分子線エピタキシー (RF-MBE)法を用い、(0001) A1₂0₃ 基板あるいは (111)Si 基板上に成長させた。



図1. GaN ナノコラムの(a)SEM 及び(b)TEM 像

2.2. GaN および GaN/A1N ナノコラム結晶のラマン散乱

密度の異なる3種類の GaN ナノコラムおよび GaN 薄膜についてラマン散乱を測定した[4]。GaN 薄膜おけるc面後方散乱では E₂とA₁(LO) フォノ ンが観測されるが、GaN ナノコラムでは、これら のフォノンピークのラマン散乱強度の増大ととも にA₁(TO) 及び E₁(TO) フォノンが現れる。このラ マン散乱強度の増強の理由として、多重散乱過程 が考えられる。一方、TO フォノンの出現は偏光選 択則の破れに起因するものと考えられる。また、 ラマン散乱スペクトルのフレーリッヒ・フォノン モードの周波数や線幅がコラム密度や密度分散を 反映しており、ナノコラムの結晶評価に有用な手 法であることを見出した。

また、図2に示すような 100~200 周期の GaN/A1N 多重量子ディスクを内在した GaN ナノコ ラムおよび比較のために GaN/A1N 超格子薄膜結晶 を成長し、ラマン散乱を測定した[5]。A1N 層厚は 23.0~33.6Åとほぼ一定とし、GaN 層厚を 6~52.2 Åと変化させた。図3に測定結果を示す。GaN 層 が薄いときには、ラマン活性モードである E_2 モー ドと 531、597、645 cm⁻¹ の4本のピークが観測さ れた。597、645 cm⁻¹ のピーク強度は GaN 層の増 加とともに急速に減少し、新たに 548、645 cm⁻¹ の ピークが E_2 モードとともに出現した。 GaN/A1N=52.2/23.0Åの試料では、更に 485、692、 708 cm⁻¹ のピークと $A_1(L0)$ フォノンが観測され た。これらのピークは、界面モード(579、597 cm⁻¹)、



図2. GaN/AIN 多重量子ディスクナノコラムの 構造図



図3. GaN/AIN 多重量子ディスクナノコラムの ラマンスペクトル。比較のため、基盤の Al₂O₃と GaN/AIN 超格子フィルムのラマンスペクトルも 示す。赤字 A は Al₂O₃のピークを示す。

A1N 層の擬閉じ込めモード(645 cm⁻¹)、GaN 層の擬閉じ込めモード(531、545 cm⁻¹)、GaN ナ ノコラムのフレーリッヒ・フォノンモード(692、708cm⁻¹)等とアサインでき、GaN/A1N 多重 量子ディスクナノコラムにおいて、超格子に現われる閉じ込め、擬閉じ込め、界面フォノ ンモードの観測に初めて成功した。

2.3. GaN ナノコラムの電気伝導特性および磁気特性

ナノコラム結晶の伝導機構の理解はデバイス応用のみならず、学術的にも興味深い。n型 (111) Si 基板上に直径 40~100 nm、高さ約 1µm のノンドープおよび Si ドープ GaN ナノコ ラムを成長し、表面に直径 300~500µm の円形 Ti 電極を形成して電気抵抗の温度依存性を 評価した。興味深いことに、全温度領域においてドープ試料の方が約 1 桁高い抵抗値示し た。また、高温域と低温域における電気抵抗の活性化エネルギーを算出し、低温域では不 純物間のホッピング伝導が主たる伝導機構であることを示した。

また、ナノコラムの磁気抵抗変化率(図4)を測 定した。磁場の印加方向はナノコラムの成長方向に 対し垂直方向とした。ノンドープ試料では数%程度 と大きな負の磁気抵抗変化が測定され、ドープ試料 では、変化率はほぼ0であった。成長方向に対し平 行方向の磁場を印加した場合も同様な結果であっ た。この負の磁気抵抗は、キャリアのサイクロトロ ン運動によって、ナノコラムの側壁との散乱が減少 するサイズ効果が観測されたと考えられる。低磁場 ではサイズ効果による負の磁気抵抗が現れ、高磁場 では正の正常磁気抵抗が強くなるために、磁気抵抗 が最小値を持つためである。磁気抵抗変化が高温で 減少し、ドープ試料では観測されない理由は、不純



図4. (111)Si 基板上 GaN ナノコラムの磁気抵抗 変化率の印加磁場強度依存性

物やフォノンによる散乱確率が増えキャリアの平均自由行程が短くなり、サイクロトロン 運動による側壁散乱機構を減少するサイズ効果が現われなくなったためと考えられる。

2.4. InGaN/GaN および GaN/A1GaN ナノコラム LED

これまでの研究で、p型領域でナノコラム径を 増加して最表面を連続膜化する InGaN ナノコラム LED 構造を開発した[6,7]。本研究では、Si 基板上 の InGaN 多重量子ディスクを従来(680~740℃) よりも 100℃以上高い 840℃で成長する条件を見 出した。さらに p型層の成長温度や V/III 比を調 整して InGaN ナノコラム LED を作製することによ って、逆方向リーク電流の抑制、順方向直列抵抗 の低減(70Ω)と急峻な立ち上り(2.5V)が得ら れ、発光強度の増加が確認された。

また、GaN/AlGaN 量子井戸を活性層とする紫外



図5. InGaN/GaN および GaN/AlGaN ナノコラム LED の発光スペクトル

線ナノコラム LED を作製し、立ち上り電圧 4.0V、直列抵抗 18Ω、発光ピーク波長 354nm を 得た。これまでに得られたナノコラム LED の代表的な EL スペクトルを図 5 に示す。ナノコ ラム LED において、紫外から赤色までの広い波長領域における発光が実証された。

2.5. InGaN/GaN および GaN/AlGaN ナノコラム LED

Si(111)基板上の自己形成ナノコラム LED では 基板による光吸収が問題となるため、ナノコラムを 金属膜に転写し、Si 基板を除去した LED 構造を試作 した。図6に作製した金属膜上 InGaN/GaN ナノコラ ム LED の構造図を示す。p 型層表面に Pt 層(10nm) と Au 膜(50µm)を形成した後にシリコン基板をエッ チング除去することによって、ナノコラム LED が金 属基板に転写された。転写後の LED は、n 型 GaN ナ ノコラムが表面に露出しており、このナノコラム間 に SOG (Spin on Glass)を充填した後、直径 400µmの 円形状にn型ナノコラム上端を露出させ、ITO 厚膜 導電膜(150nm)、Au 電極(40nm)を形成して金属膜上 にナノコラム LED 構造を形成した。室温において直 流電圧を印加したところ、図7(a)のように透明電 極全面で均一な赤色に発光する様子が確認された。 ピーク波長 663nm の赤色発光時のスペクトルを図7 (b)に示す。

2.6. GaN ナノコラムの選択成長

ナノコラム LED の高性能化やレーザへの応用を 考えた場合、ナノコラム結晶の形状と位置の制御は 最も重要なキーテクノロジーといえる。本研究では、 Ti マスクを成長抑制領域とする GaN ナノ結晶の RF-MBE 法による選択成長技術を開発した。

(0001) $A1_20_3$ 基板上に GaN 層を成長した市販の (0001) GaN テンプレート基板を用いて、GaN ナノコ ラム結晶の選択成長を試みた。GaN テンプレート表 面に 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 μ m、直径 100 - 550nm の さまざまなホールパターンを形成した。Ti の表面窒 化を行った後に、成長温度を変えて(880-925℃)、 GaN ナノコラムを成長した。900℃以上において明瞭 な選択成長が得られ、成長温度が高いほど、Ti マス



図 6. 金 属 膜(Au)上 に 転 写 した InGaN/GaN ナノコラム LED の構造図



図7. 金属膜上に転写したナノコラム LED の 室温 10mA 駆動時における発光状態の顕微 鏡写(a)および発光スペクトル



図8. GaN テンプレート上に Ti マスクを 用いて選択成長した GaN ナノコラムの 鳥瞰 SEM 像. 直径はナノホール径によ って良好に制御された。図中の数字は、 各ナノコラムの平均直径を示す.

ク上への GaN の析出が抑制された。図8は、成長した GaN ナノコラムの鳥瞰 SEM 像の一例 であり、Ti マスクに形成したナノホール径によるコラム径の精密な制御が達成された。

2.7. GaN ナノウォールの成長

Ti マスクを用いた選択成長技術を利用し、薄板 状の形状を有する新しい GaN 系ナノ結晶(ナノウ オール)の成長を提案した。図9に GaN ナノウォ ールの模式図を示す。実験では、GaN テンプレー トを基板として、表面に Ti 薄膜(6~18nm)を堆積 した後、電子ビーム描画とドライエッチングによ り幅約 200nm、長さ 160µm のストライプ状に Ti を 除去して GaN 表面を露出させた。この基板上に RF-MBE 法で基板温度約 850~900℃の窒素過剰条 件において GaN を成長し、さらに InGaN 量子井戸 構造を成長した。図10に成長した GaN ナノウォ ール結晶の表面(a)および鳥瞰(b)SEM 像を示す。 幅約 230nm、高さ約 500nm、長さ 160µm の GaN 板 状ナノ結晶が Ti マスクの開口部にのみ成長し、 RF-MBE 法による優れた選択成長が確認された。 GaN テンプレートの と 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 面と 面が形成されていると考 えられる。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 分岐構造等が自由に形成可能であり、様々な応用 が期待される。図11に、放射状ナノウォールの 中心部を He-Cd レーザ光で励起した顕微鏡写真を 示す。InGaN 活性層から発光した青色光がナノウ オールを導波して端部で放射する様子がわかる。 これは、ナノウォールによる光導波現象であり、 光デバイスとしての利用可能性が示唆された。ま た、ナノウォールには貫通転位の伝播抑制の効果 があることも TEM 観察によって確認した。



図9. GaN テンプレート上に Ti マスク選択成 長技術で成長した InGaN/GaN ナノウォール の模式図.



図10. Ti マスク選択成長技術を用いて、 GaN テンプレート上に成長した GaN ナノウォ ールの表面(a)および鳥瞰(b)SEM 像.



図11. 放射状 InGaN/GaN ナノウォール の顕微 PL 発光像(中心部を He-Cd レ ーザで励起).

2.8. ナノコラムの電子デバイス応用に向けた理論解析

ナノメートルサイズの直径を有する半導体ナノワイヤー(ナノコラム)を用いた電界効 果トランジスタ(FET)は、究極の微細トランジスタ構造として、Siや InAs 等を材料とし て広く研究が進められている。本研究で作製した GaN ナノコラムもナノワイヤ FET として の利用が可能な材料として期待されている。

ナノワイヤ素子を用いた回路設計には、物理現象解析に基づくデバイスモデルの構築と、 モデルパラメータの抽出が不可欠である。ここでは、既にデバイス動作が確認されている InAs 系材料を用いて実験値と整合する理論モデルの構築を目指し、直径 50nm、ゲート長 1.5µm の InAs ナノワイヤを用いて、その FET 静特性を再現できるモデルの検討を行った。 図12は、ナノワイヤ FET の静特性の実験値と 本研究による理論計算値であり、両者が比較的 良く一致している。ソース抵抗を考慮しない従 来の単純なモデル計算ではドレイン電流が5倍 程度大きく見積もられるが、本研究では7kΩ 程度のソース抵抗を考慮することにより、実験 値とほぼ一致する値が得られた。ここで用いた ソース抵抗値は、TLM 法により実験的に求めた InAs ナノワイヤの抵抗値とほぼ一致した。更に、 ゲート電圧増加に伴う相互コンダクタンスの低 下を説明するためには、ゲート電圧依存性を持



図12. InAsナノワイヤ FET のドレイン特性。実験値 (プロット)とモデル計算値(直線)が、ほぼ一致する ことが確認できた.

つ実効チャネル移動度を導入することが有用であり、InAs ナノワイヤの表面準位と電子移 動度の関係を今後明らかにしていく必要があることが分かった。

ナノコラム結晶にヘテロ構造を形成することによって、高電子移動度トランジスタ (HEMT)や共鳴トンネルダイオード(RTD)等の超高速電子デバイス応用が可能である。本 研究では、これらの機能素子を用いた回路構成についても検討を行った

3. まとめ

本研究では、GaN ナノコラム結晶の結晶成長技術の開発と基礎物性評価、デバイス応用 技術の開発を行い、分子線エピタキシー法による GaN ナノコラム結晶の成長条件の把握、 GaN および GaN/AIN 多重量子ディスクナノコラムのラマン散乱測定、電気伝導特性と磁気 抵抗測定を行い、ナノ結晶特有の様々な現象を確認した。

GaN ナノコラムのデバイス応用技術として、紫外から赤色までの広い波長域で発光する ナノコラム LED の試作およびナノコラム LED の金属膜への転写法を開発し、ナノ結晶デバ イスの可能性を実証した。また、GaN ナノコラム結晶の Ti マスク選択成長法を開発し、ナ ノコラムの位置と形状の制御および GaN ナノウォール結晶の成長に成功した。また、GaN ナノコラムの電子デバイス応用に向け、InAs ナノワイヤ FET の理論解析モデルと実デバイ スの比較を行い、GaN ナノコラムを用いた電子デバイス応用に対する知見を得た。

参考文献

- [1] M. Yoshizawa, A. kikuchi et al, Inst. Phys. Conf. Ser. 155, 187, (1997).
- [2] M. Yoshizawa, A. Kikuchi et al, J. Cryst. Growth, 189/190, 138 (1998).
- [3] A. Kikuchi et al, physica status solidi (b), 241, 2754 (2004).
- [4] T. Sekine, S. Suzuki et al, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4 (2006) 227-232.
- [5] T. Sekine, S. Suzuki et al, Proc. 28th Int. Conf. Physics of Semiconductors, 898 (2007) 867-868.
- [6] A. Kikuchi et al. Jpn. J. Appl. Phys. (Express Letters), 43, L1524 (2004).
- [7] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa and K. Kishino, Proceedings of SPIE 6129, 612905 (2006).

研究成果

原著論文(9件)、国際会議(17件)、国内会議(27件)