

青色発光素子を求めて

— 窒化物半導体と完全結晶 —

名古屋大学名誉教授
名城大学理工学部教授

赤崎 勇



皆さんこんばんは。ただいまご紹介いただきました名城大学理工学部の赤崎でございます。

本日は半導体青色発光素子、つまり青色の発光ダイオードとレーザダイオードがどのようにして創られたかという題で、同僚の西永先生と二人で、私は前半の「青色発光素子を求めて」という話をさせていただきます。

私は名前が「赤」ですが、実は赤色の発光ダイオードは1968年に商品化されています。その後、効率は低いのですが、緑（黄緑）色の発光ダイオードも作られました。しかし三原色のうち青色はごく最近実現されたのです。

はじめに、半導体青色発光素子というのはどういうものか、なぜ窒化物半導体なのか。そして、青色発光素子の実現に必須の窒化物半導体の高品質単結晶とそのp-n接合をいかにして実現したか。最後に、青色発光素子はいまどんなところに使われているのか、将来どうなるだろうかという話をさせていただこうと思います。そして材料研究というのは地味ですが、非常に大切であるということも併せてご理解いただければと思います。

「はじめに光ありき」という言葉に示されるように、私たちは五感のうち視覚から最も多くの情報を得て生活しているといわれています。このため、人類は太古の昔から永遠の光である太陽に憧れ、太陽のような光源を求め続けてきました。人類が最初に手にした光は火だったのではないのでしょうか。それから120年ほど前に、トーマス・エジソンが京都

の竹を使い、その炭素繊維をフィラメントとして第2世代の光源といわれる白熱電球を発明しました。これは熱放射といって、高温の物体が出す光（電磁波）を利用しています。これによって人々は夜の闇から解放されました。

それからだいぶ下って、蛍光灯が作られました。テレビのブラウン管に原理は似ています。ブラウン管はフェースプレートの内面に塗布されている蛍光体を高いエネルギーの電子線で刺激（励起）して光らせています。蛍光灯は内部に封入してある水銀の放電による紫外線で蛍光体を励起して白色発光させる放電管で、白熱電球とは原理が異なり、第3世代と言ってよいと思います。

第4世代、第5世代の光源が固体の半導体発光ダイオードやレーザダイオードです。50年ほど前にトランジスタが発明されましたが、それから15年ほどの間に赤外や赤色の発光ダイオードが開発されました。また、目には見えませんが、赤外レーザダイオードも作られています。しばらくして、少し効率は低いのですが、黄色とか緑色に近い発光ダイオードも作られました。しかし青色発光半導体素子はなかなか難しく、その実現は人々の永年の夢でした。

ご存じのように色の三原色は、赤、緑、青です。この青色がないために、たとえばカラー表示をするとき完全な天然色を表示することはできませんでした。また、情報の高密度記録には青色半導体レーザが不可欠だからで

元素周期表の一部

	II	III	IV	V	VI
2	4 Be ベリリウム	5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素
3	12 Mg マグネシウム	13 Al アルミニウム	14 Si シリコン	15 P リン	16 S 硫黄
4	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン
5	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル

図1 元素の周期表（短周期）の一部

I～VII族はそれぞれA族、B族に分けられる。
 (例えばMgはIIA族、ZnはIIB族元素であるが、この表では省略した。)

す。

次に、なぜ窒化物半導体なのかということに移りたいと思います。その前に高校時代の周期表を思い出していただければと思います。図1はその一部分を抜き出して、しかも簡略化してあります。元素の種類は90種類くらい、人工元素を加えると110種類くらいです。宇宙を含めて数え切れないくらいの多種多様な物質・材料がありますが、これらを構成している元素の種類はたかだか100そこそこであるということは、驚くべきことです。もし、元素の種類が何万種もあると、私たちは周期表を眺めて、ある材料の性質とその構成元素の種類や構造との関係性を想像することは不可能でしょう。元素の種類が100くらいであるということに、私は自然の摂理を感じます。

さて、原子は原子核とその周りを取り巻いているいくつかの電子の層（電子軌道）からなっています。いちばん外側の軌道（最外殻軌道）にある電子が結合に与ります。この最外殻電子の数が4個のものがIV族元素、たとえば炭素（C）、シリコン（Si）やゲルマニウム（Ge）などです。ちなみに、ダイヤモンドは固体炭素の一種です。たとえばSi結晶は、正四面体の4つの頂点とその中心にSi原子があり、それぞれのSi原子は自分自身の最外殻電子と隣のSi原子に属している最外殻電子を共有して結合しています（共有結合）。その結合は4つの等価な方向にあり、結晶中

の各Si原子の外殻電子は8個で稀ガス同様、非常に安定な構造です。Si半導体やGe半導体はこのような結晶構造（ダイヤモンド構造とよぶ）をしています。

さて、窒化物半導体ですが、その代表は窒化ガリウム（GaN）です。ガリウム（Ga）原子の最外殻電子は3個でIII族元素です。V族元素の最外殻電子は5個です。窒素（N）やヒ素（As）がそうです。GaとNが一つの化合物を作ると考えますと、たとえば、Nの一個の外殻電子の一

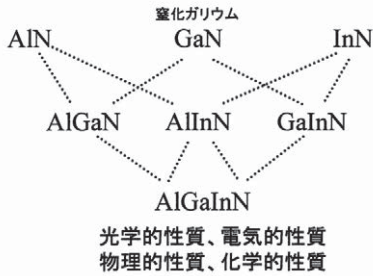
部分（実際、半導体内の電子は波として振舞います）がGaの方にもれているとしますと、トータルの電子数は8個で2個のSi原子が結合した場合と同じ形です。これは厳密な意味の共有結合ではありませんが、（つまりそれぞれの原子が一部イオン化して）少しイオン性を含んだ共有結合となり、やはり安定な構造です。これを化合物半導体と呼んでいます。

化合物半導体には多くの種類があり、たとえばGaとAsの化合物のヒ化ガリウム（GaAs）や今日お話しするGaNなど、III族とV族元素からなる化合物はIII-V族化合物半導体と呼ばれています。このうち、V族元素がNである化合物をIII族窒化物半導体といいます。

図2を見ますと、GaNを中心にして、アルミニウム（Al）とNの化合物：窒化アルミニウム（AlN）、あるいはインジウム（In）とNの化合物：窒化インジウム（InN）のような兄弟があります。また、AlNとGaNをたとえば50%：50%の割合で混ぜて、Al_{0.5}Ga_{0.5}Nを作ることができます。これを混晶といいます。混晶はそれぞれの化合物の性質の中間の性質を持っています。化合物の種類と混ぜる割合によって性質も変わるので、極めて多種類の半導体を作ることができます。

これらの混晶を含むIII族窒化物半導体は、光学的性質や電気的性質が非常に優れており、青色発光素子や、高性能の紫外線検出器、あるいは次世代のトランジスタと言われている

究極の半導体：窒化物半導体



高温や劣悪環境下で動作

- ・青色発光素子 (発光ダイオード、半導体レーザー)
- ・高性能紫外線検出器
- ・超高速・高出力トランジスタ
- ・常温電子エミッター など

環境にやさしい

図2 Ⅲ族窒化物半導体と、その素子への応用

す超高速・高出力のトランジスタなどの材料として非常に有望です。しかも極めて安定な化合物で、劣悪な環境下でも動作すると言われています。さらに、NとGaの化合物ですから、環境にやさしいということもこの材料の長所です。

次に、発光素子材料として優れている点が2つあります。その第1は、Ⅲ族窒化物半導体のファミリー（図2）（BNを除く）はすべて直接遷移型の半導体であるという点です。半導体内の電子のエネルギーを縦軸に、その運動量に相当する量を横軸にとりますと、図3の右図のようになります。通常、下の価電子帯（V.B.）は電子で充たされています（うすい影で電子を示しています）。一方、上の伝導帯（C.B.）には電子はありませんが、両者のエネルギー差（Eg）以上のエネルギーを与えると、V.B.の電子の一部は上の

C.B.に励起されます。しかし、この中間のエネルギーのところには、電子は入ることはできません。この両者のエネルギー差の最小の値をエネルギーギャップ（Eg）と呼んでいます。

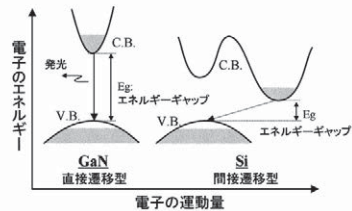
ところで、C.B.に励起された電子は、その励起の原因を取り除く（例えばエネルギーの高い紫外線で励起したとして、その照射をやめると、電子はEgに等しいエネルギーの光を放出して元のV.B.へ戻り（遷移）します（再結合）。この遷移はエネルギー保存則を満足しています。また、GaN（左側）の場合は、再結合の前で電子の運動量は同じ（直接遷移型半導体といいます）ですから、運動量も保存されるので、このような再結合（遷移）の起こる確率は極めて高い（発光効率が低い）のです。一方、Si（右側）の場合は、C.B.の最小のエネルギーの電子が、V.B.の最大エネルギーに遷移する場合を考えると、両者は運動量が大きく異なって（間接遷移型）います。つまり、運動量保存則が満足されないので、この様な遷移（再結合発光）は極めて起こりにくいのです。ですから、通常の固体Siでは効率のよい発光ダイオードやレーザーを作ることにはできません。一方、図2のⅢ族窒化物半導体は混晶を含めてすべて直接遷移型であるために、高い発光効率が期待されます。

次に図4は、窒化物半導体のEgの逆数に

なぜ、Ⅲ族窒化物半導体か？

AlN, GaN, InN, AlGaIn, GaInN, AlGaInN

1. 直接遷移型（発光効率 大）
2. 可視（1.9eV）から紫外（6.2eV）まで
3. 機械的強度 大
4. 化学的安定性 大
5. 電子飽和速度 大
6. 熱伝導率 大（ZnSeの7倍）



- ・発光ダイオード R(赤色)、G(緑色)、B(青色)
- ・紫色レーザーダイオード $d(\text{ビームスポット径}) \propto \lambda$ 高精細ディスプレイ
- ・高温動作トランジスタ
- ・短波長フォトダイオード

窒化物半導体(デバイス)は環境にやさしい

図3 Ⅲ族窒化物半導体の特徴

III族窒化物半導体：AlN, GaN, InN, AlGaN, GaInN, AlGaInN

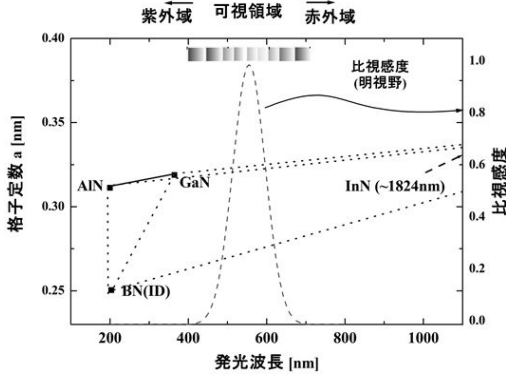


図4 III族窒化物半導体のエネルギーギャップ(発光波長で示す)と格子定数の関係

比例する波長を横軸にとってあります。Egが大きいほど短い波長の光が出ることになります。右軸の比視感度は人の目に感じやすさを表しています。緑色は比視感度が最も大きいこと、人の目に感じる最も短い波長の光は紫色であることや、700nm (1nmは10億分の1m) より長波長の光 (赤外光) や反対に380nm (紫色) より短波長の紫外線は見えないことを示しています。

SiのEgは波長換算で約1.1 μm (1100nm) ですから、仮に発光したとしても人の目には見えません。また、代表的なIII-V族化合物であるGaAsからの発光波長は870nmで、これも赤外です。このGaAsに、Egが少し大きいヒ化アルミニウム (AlAs) や燐化ガリウム (GaP) を混ぜて、赤色発光ダイオードを作ることができます。(黄) 緑色発光ダイオードはEgが比較的大きいGaPを用いて作られています。GaPは間接遷移型なので、あまり効率は高くありません。

ところで図4に示しますように、GaNやGaInNとInNの混晶は青色から赤までの可視光全域および赤外領域をカバーできます。またAlGaInNを用いると紫外域まで可能です。これが第2の長所です。

さらに、機械的にも非常に丈夫で化学的にも安定です。この点は、青色発光素子用として競合するほかの材料に比べて際立った特長

です。結晶が物理的、化学的に安定であるということは、極めて作りにくいことを意味します。また、非常に堅くて加工しにくい。これらは窒化物半導体素子の実現を難しくしていた理由の一つですが、逆に一旦できた暁には、極めて安定な素子が期待できることとなります。

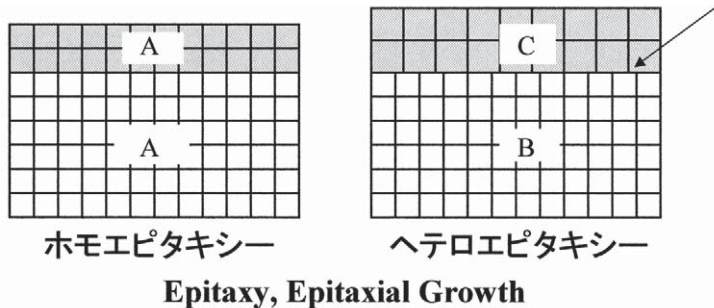
次に、熱伝導率が他の競合材料に比べて大きく、動作中の温度上昇が他の材料より小さいと予想されます。今日は

発光素子以外の素子については触れる時間はないと思いますが、窒化物は将来の超高速・大出力トランジスタとしてもたいへん有利な性質を兼ね備えています。つまり、半導体として極めて高いポテンシャル (潜在能力) を持っているの、私は“究極の半導体”と呼んでいます。

ところが、すべての半導体素子に共通することですが、高性能の素子を実現するためには、少なくとも次の二点をクリアしなければなりません。まず、極めて高品質の、できれば完全な単結晶 (完全結晶) が必須です。ご存じのように、半導体の中で結晶品質では優等生のSi半導体結晶の純度は、イレブン9 (99.99999999%) と言われています。GaNも、Si単結晶ほどではないにしても高純度で、欠陥の少ない高品質の単結晶が必要です。

結晶は1 cm^3 の中におよそ10の22乗個 (1の次に0が22個つく) ほどの膨大な数の原子が3次元的に規則正しく配列しています。一つの結晶の中に境界が全くない単一の結晶を単結晶といいます。単結晶の中に欠陥が全くないのが完全結晶です。先ほど申し上げましたように、Siはほとんど完全結晶に近い、極めて高品質の単結晶が作られています。Geもそれに近いでしょう。このような高品質Siは、LSIなどにたくさん使われています。

ところが、窒化物半導体は大きなポテンシ



Epitaxy, Epitaxial Growth

図5 エピタキシャル成長の説明

“エピタキシー”はギリシャ語で、“on orderly arrangement (英語)”を意味し、基板結晶の上に引続きその原子配列の影響を受けつつ結晶が成長することをいう。基板と成長結晶が同種るときホモエピタキシー、異種結晶のときヘテロエピタキシーという。

ヤルを持ちながら、バルク（塊）結晶さえ作るのが極めて困難です。例えばSiのバルク結晶を作るには、Siを（1400℃くらいの）高温で融かし、種になるSi単結晶をつけてSi融液を冷やしながら固めて作ります。しかし、GaNの融点は現在でも分っていません。そして、Nの蒸気圧が非常に高く、温度を上げると、Nが抜けて分解し、通常の方法では結晶を作ることはできません。まして高品質の単結晶を作るのは極めて困難です。すなわち第1の課題は解決されていません。

ここで気相エピタキシーという結晶成長法（あとで西永先生からもお話しただけだと思いますが）について説明します。作ろうと思う結晶の構成原子を含んだガスを、下地となる基板結晶の上で加熱分解し、基板結晶の上に目的の結晶を析出・成長させる方法です。基板結晶と成長結晶が同材料の場合（図5左）、格子定数その他同じですから、成長結晶層の結晶軸は基板のそれに一致します（ホモエピタキシー）。SiやGaAsの場合はこの方法で基板より高品質のエピタキシャル結晶を作ることができます。

ところがGaNの場合、基板になる単結晶がありません。このような場合、図5右図のように他（種）の単結晶を用いざるを得ません（ヘテロエピタキシー）。B結晶の上にC（GaN）を積むわけですが、格子定数が違う

ので←印のようにずれ（結晶欠陥）が発生し、品質が悪化します。基板との格子不整合が大きいほど悪影響の度合いが大きくなります。GaNはバルク結晶基板がない上に、格子定数（図4左軸）が他の半導体結晶に比べてかなり小さいため、格子不整合の極めて大きい系のヘテロエピタキシーに依らざるを得ないという

宿命を負っています。異種基板上に品質の良い目的結晶を成長させるよい方法を見出し、その方法を普遍していくと、今までに無い新しい材料の創生につながるだろうと考え、1970年代後半から80年代前半にかけて、私は種々の基板結晶を検討してきました。（ちなみに同じころ、西永先生は、サファイア上のSi成長の研究をされていて、このような格子定数差の大きい系におけるヘテロエピタキシーの研究の重要性を指摘されています。）

しかし、実際にやってみるとやはり非常に難しい。図6は私の松下電器時代のデータですが、基板としてサファイア単結晶を選び、その上にGaNをエピタキシャル成長させた試料の光学顕微鏡写真です。表面は凹凸が激しく、しかも沢山のクラックがあり、鏡面の結晶には全くほど遠いものです。後で申し上げる方法を私たちが開発（1986年）するまでは、GaNエピタキシャル結晶はすべて、このような状況でした。

第2の重要課題は、電気伝導の制御です。図7は単結晶の一部を切り出して見たものとお考えいただければよいと思います。全体は単結晶であるこの構造はp-n接合と呼ばれ、発光ダイオード、レーザーダイオードやトランジスタなど半導体素子に必須の構造です。この単結晶のある原子面（A-B面）を境にして、右側にはドナー不純物（構成元素より外殻電

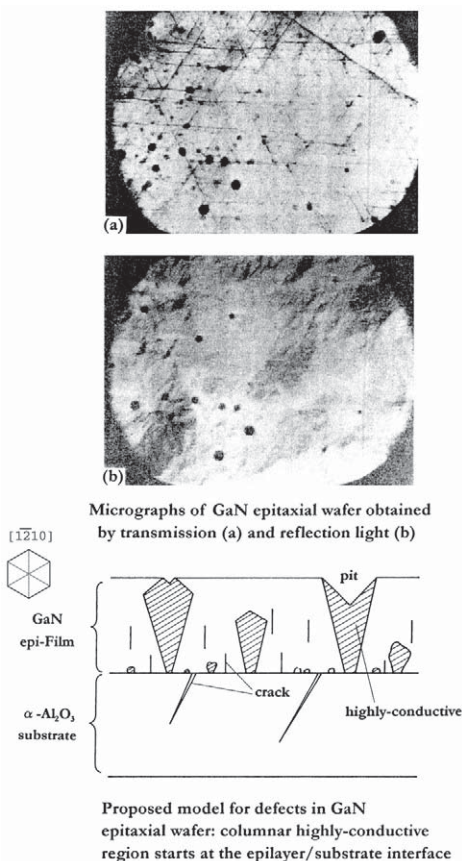


図6 サファイア基板上的GaNエピタキシャル層上は光学顕微鏡写真(a)透過光、(b)反射光。下は試料断面の模式図。1986年、低温堆積バッファ層技術が開発されるまでは、GaNは全てこのような結晶であった。

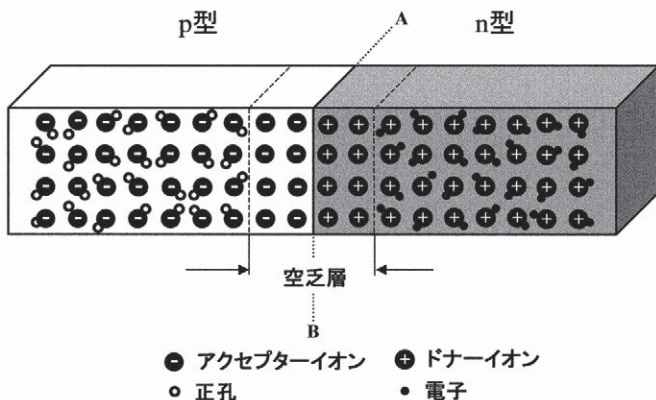


図7 半導体p-n接合模式図

原子面A-Bを境に、右側の領域にはドナー不純物が、左側にはアクセプター不純物がドーピングされており、それぞれ電子または正孔が多数存在する。全体は単結晶であり、右側はn型伝導、左側はp型伝導である。

子が1個多い元素 (Si半導体の場合、As等) が添加 (ドーピング) してあり、電子が余分にある。これはn型とって電気伝導がマイナスの半導体です。同じ原子面を境にして左側にはアクセプター不純物 (構成元素より電子が1個少ない元素 (Siの場合、In等)) をドーピングしてあり、電子が不足している。これはp型とって電気伝導プラスの半導体です。

図8はp-n接合構造のエネルギー帯図です。n領域にはC.B.に電子が、p領域にはV.B.に電子の抜け穴 (正孔) が余分にあります。図のように電圧 (順バイアス) をかけると、n領域から電子がp領域 (C.B.) へ、一方、p領域から正孔がn領域 (V.B.) へ拡散します。これを (少数) キャリヤの注入 (carrier injection) といいます。p領域 (V.B.) にはもともと正孔がたくさんありますから、そこへ注入された電子は正孔と再結合し、 E_g に相当するエネルギーの光を放出する (エネルギー保存則を満たす) わけです。同様にn領域 (C.B.) にたくさんある電子も、p領域から注入されてきた正孔と再結合発光します。このp-n接合構造によるキャリヤ注入は極めて効率が良いので、高効率の発光素子実現には不可欠のものです。

発光波長は、その半導体の E_g で決まります。つまり E_g が赤色に相当するエネルギーですと、赤色光が出ることになります。

AlGaAsやGaP半導体等では、p-n接合はすでに1960年代はじめには作られ、それにより赤色や黄緑色発光ダイオードが開発されていたわけです。しかし、GaNやセレン化亜鉛 (ZnSe) のような E_g が大きい半導体では、p型伝導の結晶 (従って、p-n接合) を作るのは極めて難しく、不可能ではないかと考えられたこともありました。

ここで話を整理しますと、青色発光素子の実現に窒化物半導体は非常に有望であり、また、品質は良くないにしても単結晶

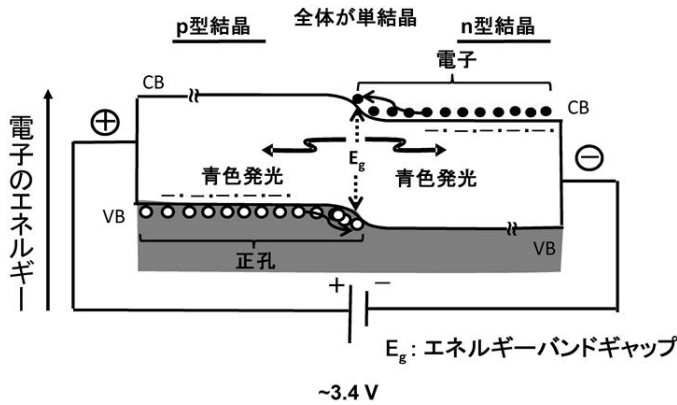


図8 p-n接合型発光ダイオードの模式図

GaNのp-n接合(図7)の両側にオーム性電極を設け、n領域に対してp領域に極性が正の電圧(順電圧)を図のように印加すると、少数キャリアが注入され、再結合発光が起こる。

が出来ることがわかったので、世界中で多くの人が研究し始めたのですが、発光素子実現に不可欠の高品質結晶と電気伝導の制御(特にp型結晶)がともに極めて困難であったため、1970年代後半になると、ほとんどの研究者が窒化物の研究から撤退してしまいました。

図9の縦軸(対数)は世界中で発表された窒化物半導体に関する論文数です。HVPEという方法で(最初の)GaN単結晶が1969年に作られると、研究が活発になり、1971年にはMIS型という構造のGaN青色発光ダイオードが作られ、これらに刺激されて論文数もこのように(縦軸の1区切りは2倍ではなく10倍になっています)急速に増えていることが分かります。

ところが、今お話しましたように①結晶性が半導体としては極めて劣悪である。また、②p型結晶が出来ないのでMIS構造にせざるを得ない。MIS構造では、キャリア注入効率が低い(発光効率が悪い)。また、動作電圧が高く、しかも、その制御が困難である上に素子作製も厄介である、等々の問題があります。このようなことから、1974年をピークに論文数も減りはじめ、細々と物性に関する研究はありましたが、論文数は1981年については11件に落ち込んでしまいました(図9)。

私自身は1965年ごろから、AlNの研究を始めました。結晶成長と物性の研究をやっていました(図参照)。また、同じころ、GaAsPとGaP赤色発光ダイオードや、GaP緑色発光ダイオードの開発を終了してしまっていたので、“究極の半導体GaN”を用いて、未開拓の青色発光素子を実現しようと決心しました。AlNからGaNに研究の中心を移した1974年ごろは、主だった研究者がGaNから撤退しつつあった

のですが、私は、GaNは、非常に大きな問題はあるけれども、いったん克服すればそのポテンシャルを引き出し、きっと素晴らしいことができるのではないかと夢を膨らませました。

ある程度研究が進み(1981年)、有意な研究成果を国際会議で発表したのですが、ほとんど誰も関心を示しませんでした。その時は「われ、一人、荒野に行く」心境でしたが、この困難な研究に私を駆り立てたのは、窒化

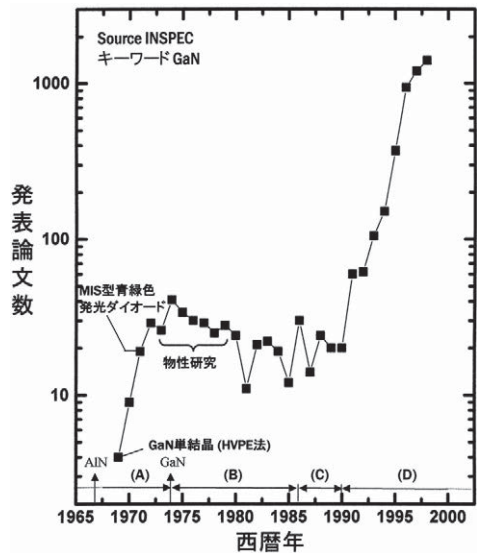


図9 III族窒化物半導体関連論文数(INSPEC)と重要技術の最初の開発年度(1998年MRSに発表したものに一部追加、修正)

物半導体のもつポテンシャルであり、青色発光の魅力でした。もう一つは、不可能(?)と言われるが故に、逆にp型半導体を何とか実現しようと考えました。Egの大きい(ワイドギャップ)半導体のp型伝導はできないという理論まで出されていましたが、私は①と②はきっと相互に密接に関係しており、まず、結晶品質を良くすれば伝導性の制御の可能性はひらけるのではないかと考えました。

ここで、最初の目標として、Siのように鏡面の表面をもつ結晶を作る。つまり、図6のようなクラックやピットがない鏡面の結晶を何とかして実現しよう。また、GaNの場合、通常は強いn型伝導性であるが、その原因になっている残留不純物(や欠陥)をうんと減らしてきれいな状態にして(イレブン9とまではいなくても、それに近い状態にしておいて)、そこに必要な(p型伝導を与える)不純物をドーブすれば、p型伝導を実現できるのではないかと考えたわけです。これで基本方針は決まりました。次は具体的な方法ですが、まずはじめに結晶の成長方法を検討しました。成長法としては、大別して先ほど出ましたHVPE法、有機金属化合物気相成長(MOVPE)法、それから分子線エピタキシー(MBE)法等があります。

MBE法は超高真空中で非常にきれいな結晶が作れるすぐれた方法ですが、残念ながらGaNに関しては、Nの蒸気圧が非常に高いために、N空孔が出来やすいので具合が悪い。N空孔は、欠陥の一種で残留電子を与えるので、これではp型伝導を得にくいと考え、大気圧か減圧下で行うMOVPE法にしよう決めました。次は基板ですが、サファイアは結晶の対称性はGaNと似ていますが、格子定数や

他の物性値が違いすぎる。格子定数差のより小さい他の基板も、いろいろ検討しました。ところでMOVPE法というのは図10のように、たとえばGaN成長の場合、トリメチルガリウム(TMG)とアンモニア(NH₃)を高温で分解させ、生成するGaとNを基板上で反応・成長させる方法です。

格子整合の点では、サファイアより条件の良い材料がいくつかありますが、MOVPE法の成長条件、つまり、1000℃位の高温で、しかもNH₃雰囲気中という苛酷な条件に対する耐性という点から、やはりサファイアの方が良いと考え、(将来)より適当な基板が見つかるまで当面はサファイア基板にしよう決めました。

ところで、サファイアとGaNの格子定数は16%も異なっています。通常のヘテロエピタキシーにおける格子定数差はただだか1%以内、それでも問題なのですが、GaN/サファイアの場合はこの差があまりにも大きすぎる。

しかし、今お話ししましたように「MOVPE法、サファイア基板」という選択肢しか残されていません。本来、Aの上にAを積む理想的なホモエピタキシーでは、界面エネルギーは0で、きれいにエピタキシャル成長するので、GaN/サファイアの場合もそれに近い状況を作ればよいのではないかと考え、サファイアとGaNの間の大きい界面エネ

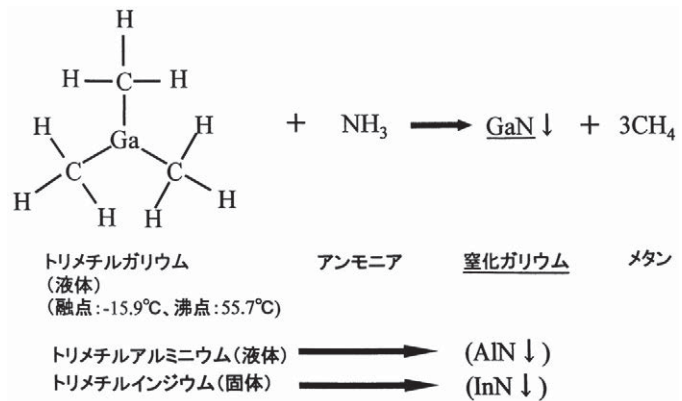


図10 有機金属化合物気相成長(MOVPE)法による窒化物結晶の生成反応

**サファイア基板上へのGaNのMOVPE成長
における界面の制御**

低温堆積バッファ層

エピタキシャル成長層と基板との間の極めて大きい
格子定数差等に起因する界面エネルギーを
低減させるため、なにか柔らかい薄い層を予め堆積する

- ◎ 低温堆積
- ◎ 薄い層
- ◎ 材料(物性が似通った材料)

ZnO,	AlN,	SiC
	GaN	

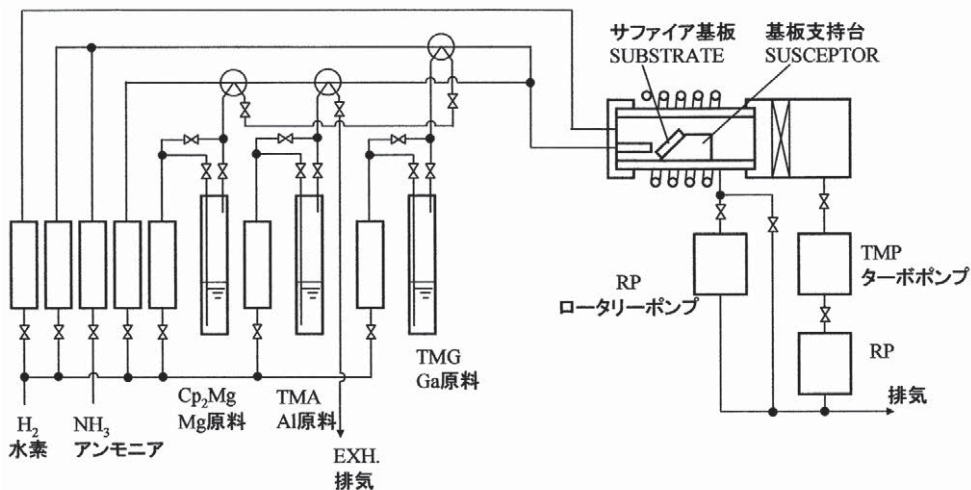
図11 低温堆積バッファ層のコンセプトと
その候補材料

ルギーを低減させるために、何か柔らかい
(構造) 材料の薄い層を“バッファ層”とし
て導入することを思いつきました。柔らかい
材料は、基板と成長層の“ぬれ”を良くする
(界面エネルギーを減らす) 効果があるのだろ
うと考えました。しかし、今の場合固体です
から“柔らかく”するために結晶成長温度よ
りうんと低い温度で堆積することになりました。
これを“低温堆積バッファ層”(以下、バッ

ファ層) と名付けました。バッファ層材料と
しては、できるだけ基板や成長層(この場合
サファイアとGaN) に物性の似通った材料が
望ましいと考え、図11(下)のような材料
をメモしました。また、バッファ層は厚すぎ
ると、基板の結晶情報を上の成長層に伝え難
くなり、また“柔らかさ”も制限されるので
はないかと考え、バッファ層はごく薄く堆積
することにしました。

図12は、実際に用いたMOVPE装置の模式
図です。系全体は予め排気してあります。例
えばGaNを成長させる場合、液体のGa原料
であるTMGを水素(H₂) ガスでバブルさせ
て、右側の基板をおいてある反応管に送り込
みます。同様にNH₃もH₂とともに流します。
基板は予め1000℃くらいに加熱されてい
て、図10の反応によりサファイア基板上にGaNを
成長させます。これが永年のやり方でしたが、
私たちは、GaN成長の直前に低温堆積AlNバ
ッファ層を導入しました。

ここまでに時間をかけ過ぎましたので少し
急ぎますが、図13のSEM(走査型電子顕微
鏡) 写真で明らかのように、バッファ層の導
入により、クラックやピットのない表面平坦
(鏡面) なGaNが成長しています。



Schematic diagram of the MOVPE apparatus

図12 有機金属化合物気相エピタキシャル成長装置 模式図

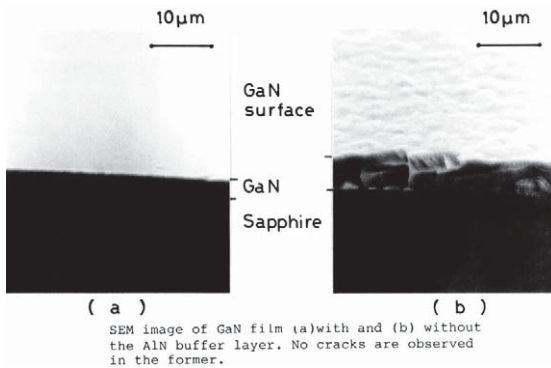


図13 低温堆積バッファ層を介してサファイア基板に成長させたGaN単結晶(a)とバッファ層を介さず直接成長させたGaN(b)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真
(a)はクラック、ピットの全くない平坦な鏡面、
(b)は表面凹凸が激しく、また多数のクラックがある。

図14はX線回折のデータです。X線回折曲線の半値幅が狭くなり、結晶軸の揺らぎがうんと少なくなっていることを示しています。

図15は、光学の特性が格段に向上したことを示しています。

また、図16から電氣的性質が著しく向上し、残留不純物(電子)密度も 10^{17}cm^{-3} 位に減少していることがわかります。実は、これは第1回目の実験結果ですが、このあとすぐ、残留電子密度は 10^{15}cm^{-3} のオーダーにまで激減し、同時に電子移動度(同じ電界下での動きやすさ)も200倍位大きくなりました。

図17は、試料断面のTEM(透過電子顕微鏡)写真です。約50nm厚のAlNバッファ層が見えます。バッファ層に近い成長初期層には沢山の欠陥が集まっていますが、およそ

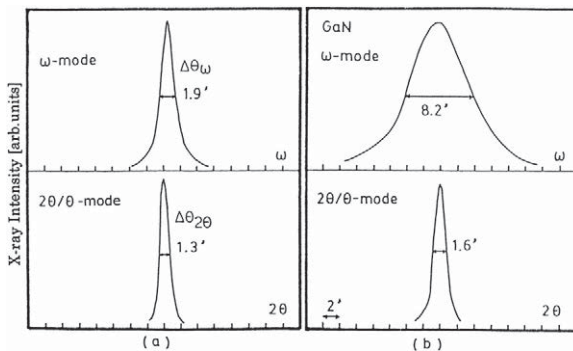


図14 X線回折曲線

バッファ層の導入(a)により、バッファ層を介さない方法(b)に比べて回折線幅が著しく狭くなり、結晶性が向上したことを示している。

300nmより厚い層、つまり、成長層の上部(厚さ μm オーダーの層)には、ほとんど欠陥は見えません。写真には見えないから欠陥がないという訳ではありませんが、バッファ層を用いなくて直接成長させた従来の試料(図18)は、結晶全体が欠陥だらけであるのに比べると、その差は歴然としています。この実験に成功したのは1985年です。

図19はその翌年撮ったのですが、サファイア基板の上にバッファ層を介してGaN単結晶を成長させた試料の写真です。下に敷いた方眼紙に書いた文字がくっきり

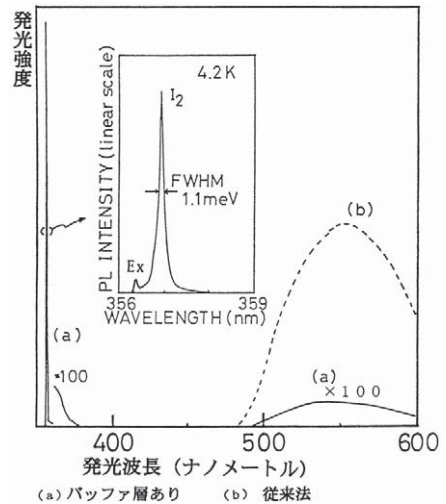


図15 GaNの光学(フォトルミネッセンス)特性
実線(a)はGaNのEg付近の発光で、高品質結晶であること、一方、点線(b)は不純物や欠陥の多いことを示している。

と見えます。バッファ層技術開発以前の図6と比べていただくと、クラックやピットが全くなく鏡面の結晶であることがよくわかります。

図20は、そのようなGaNで青色発光ダイオードを作り、その中の一つに電流を流して発光させたときの写真です。中央の1つの発光ダイオードからの青色発光が試料の端で反射しており、GaN層は全

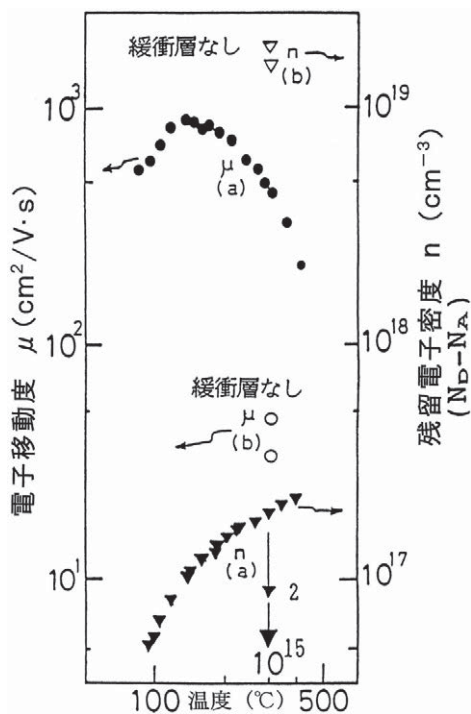


図16 GaNの電子密度 n および電子移動度 μ の温度依存性
 バッファ層の導入により電子密度(不純物)が2桁以上減少し、一方電子移動度は1桁以上向上していることを示している。

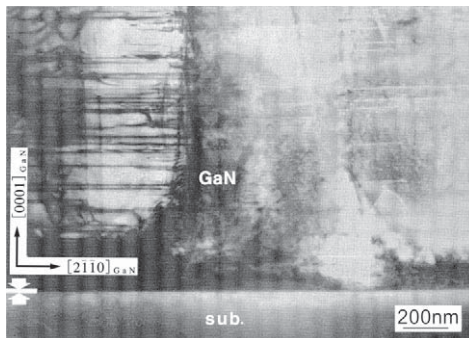


図18 バッファ層を用いず、サファイア基板上に直接成長させたGaNの断面TEM写真
 結晶の上部層まで欠陥が見られる。

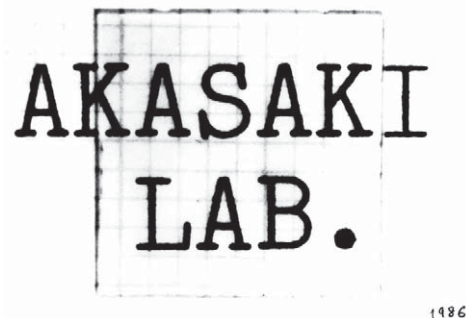


図19 サファイア基板上にバッファ層を介して成長させたGaN
 無色透明でクラックやピットも皆無で、下の方眼紙の文字がくっきり見える。

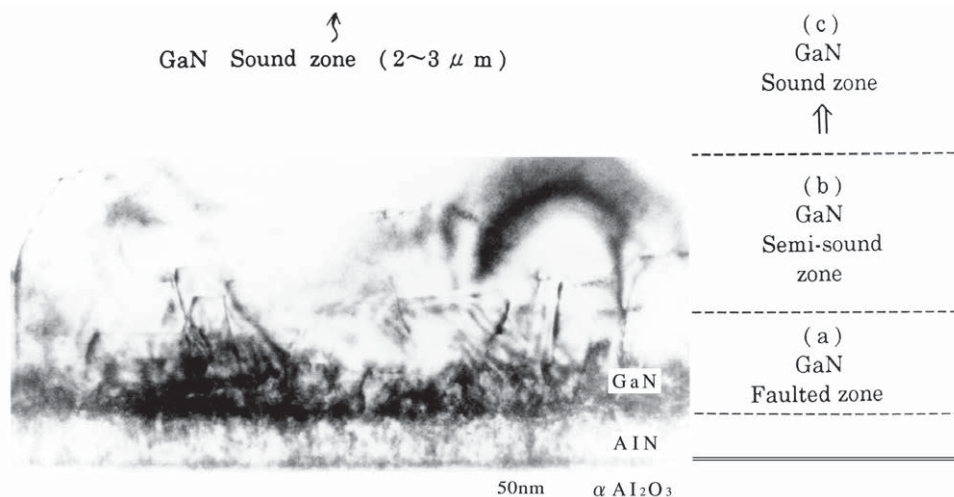


図17 サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)上に約50nm厚のAlNバッファ層を介して成長させたGaN結晶の断面TEM写真
 乱れた層(a)には欠陥が集合しているが、(b)でブロック状となり、上層部(c)では欠陥が激減している。

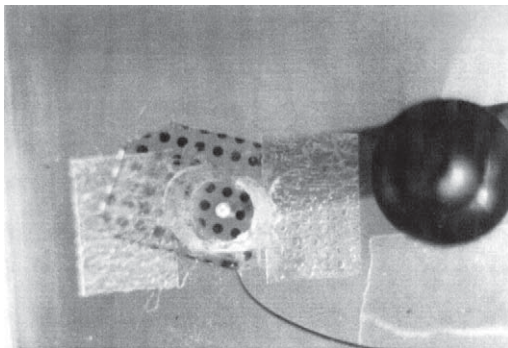
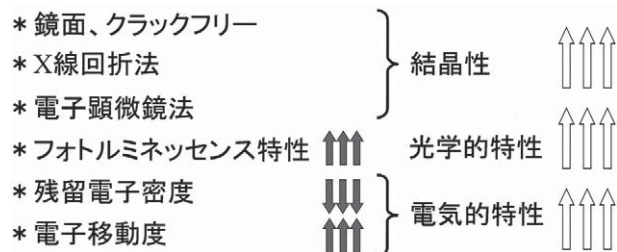


図20 サファイア基板上にバッファ層を介して成長させたGaN結晶で作った青色発光ダイオード
発光させているダイオードは1個(写真では白く見える)

く透明で、クラックやピットがないことがよくわかります。

これらの実験結果、すなわち、結晶層表面の状態、X線回折線幅、光学的特性、電気的特性および電子顕微鏡観察などの結果は、低温堆積バッファ層の導入により、結晶性のみならず光学および電気的性質が同時にしかも格段に向上したことを如実に示しています(図21)。その成長過程を様々な方法で調べた結果、当初予想したように低温バッファ層は界面エネルギーを低減させる効果があることがわかりました。また成長機構を原子スケールで研究しておりますが、時間の関係で省略させていただきます。

この低温バッファ層技術の開発を1986年に発表しましたが、その5年ほど後に日本の企業が、AlNの代りにGaNの低温バッファ層で同様の結果を出されました。現在、このAlNまたはGaNの低温バッファ層の技術は少



—すべての特性が同時に、格段に向上—

図21 低温堆積バッファ層の効果

なくともサファイアを基板とするMOVPE成長において不可欠の技術として、世界中で用いられています。

さて、この結果、結晶性が著しく向上し、残留電子密度も激減(図16)しましたので、いよいよp型結晶実現の可能性が出てきました。p型結晶を作るには、(高純度結晶に)先ほどお話ししたアクセプター不純物をドーブします。Ⅲ価のGaをⅡ価の亜鉛(Zn)またはマグネシウム(Mg)で置換すればよいわけで、私たちは、はじめは使い慣れたZnドーブの実験を行いました。しかし、繰り返し実験してもどうしてもp型にならない。ある時、Mgの方がZnより僅かながら活性化しやすいことに気づいたのです。

ところで結晶成長法がMOVPE法ですから、不純物原料も有機金属化合物の方が良いわけですが、そのころ、有機Mg化合物は日本では入手できませんでした。何ヶ月か後にアメリカから輸入したその有機Mg原料を使い、Mgを制御性をよくドーブすることに成功しました。そのままでは高抵抗でp型伝導性を示しませんでしたが、低速度の電子線を照射することによって、世界で初めて、低抵抗のp型伝導を実現しました。ただちに世界初のp-n接合紫外/青色発光ダイオードを作り、みごとな電流-電圧特性を添えて発表しました。1989年のことです。

一方、新たな問題に気付きました。それはバッファ層の導入前は結晶はすべてn型で、しかも高い伝導度でしたが、バッファ層導入により残留電子密度は激減し、その結果、伝導度が著しく低下したことです。実際に、種々の高性能素子を作るにはp型結晶はもちろん必須ですが、n型結晶の伝導度を低伝導度から高伝導度まで広い範囲に互って制御する必要があります。実は、n型伝導度の制御に関しては、1つだけ論文が米国の大学から1986年に発表されていましたが、その伝導度は全く制御されていません。当時、

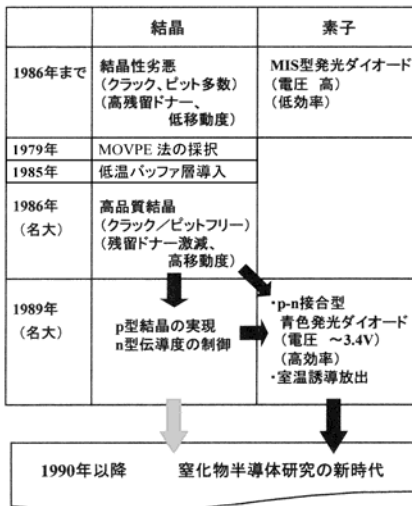


図22 窒化物半導体研究における2つのブレークスルー

- (1) 低温バッファ技術の開拓による結晶の飛躍的高品質化を実現
- (2) p型伝導の発見と、n型伝導度の制御技術の確立

私たち以外、世界のどの機関もバッファ層技術を用いていないので、残留不純物（電子）密度は 10^{20}cm^{-3} もあり、これでは全く制御できなかつたのだと思います。

私たちは、バッファ層技術によって残留ドナーを減らし、同時にシラン（ SiH_4 ）をドーピングすることによって、電子密度を $10^{15}\text{cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ に亘って制御できることを見出しました。このn型伝導度の制御は、p型伝導の実現とともに、実際の素子作製には極めて重要なことです。

このようにして、(1) 高品質結晶の実現および(2) pおよびn型の伝導性制御という2つのブレークスルーにより(図22)、Ⅲ族窒化物が初めて半導体としてのポテンシャルを発現できるようになりました。まさに窒化物半導体研究は新時代に入ったといえるでしょう。

このことは図23を見ていただくとよくわかります。この図は前出の図9に、1986年以降の主なイベントを加えてあります。すべてのイベントは、機関を問わず最初に達成された年に記載してあります。1986年から1989年にかけての(1)、(2)のブレークスルーのあ

と、世界中で研究開発が活発化し、各種高性能素子が次々開発され、同時に論文数が指数関数的に増加していることがよくわかります。実はこの論文数のカーブは、青色発光ダイオードその他窒化物発光素子の効率向上のカーブに、全く良く一致しているのです。つまり、1970年代後半から80年代前半にかけての閉塞状況は、上記ブレークスルーにより打破されたのです。このことから、新しい技術、新しい素子の台頭は、材料の基礎研究が基になっていることをご理解いただけたかと存じます。

次に簡単に、応用の話をいたします。まず、屋外のディスプレイなどは以前は赤の方に色が寄っていましたが、青色発光ダイオードのお陰で完全にフルカラーになりました。現在のカラーテレビより、発光ダイオードの発光色がより三原色に近いので、テレビよりはるかに多種類の色を表示できます。情報量は映像になりますと、色の種類をいかにたくさん表示できるかによって決まるわけで、これは

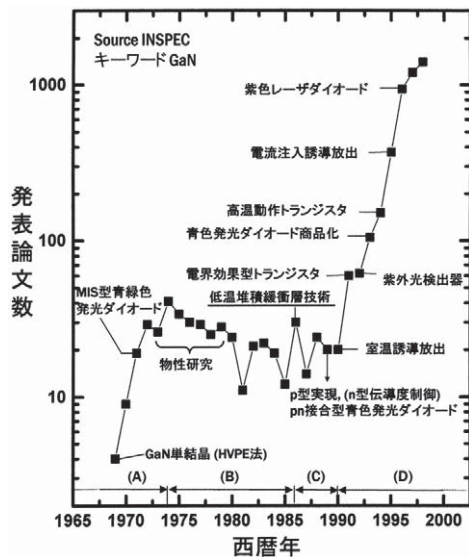


図23 Ⅲ族窒化物半導体関連論文数 (INSPEC) と重要技術の最初の開発年度

(1998年MRSに発表したものに一部追加、修正)
図22の2つのブレークスルーの直後から、各種高性能素子が次々に実現されている。また、論文数は指数関数的に向上していることがわかる。図には示されていないが、青色発光素子の効率向上のカーブは論文数のそれにほぼ同じ。

非常に大きな力になります。

それから最近、交差点で鮮やかな信号灯をご覧になることがあるかと思います。発光ダイオードを使った信号灯は、従来の白熱電球を使った信号灯に比べて、電力の消費量が5分の1くらいで済みます。また、電球方式は中心部が明るいのですが、発光ダイオードの場合、全体一様に光ります。しかも西日が当たっても見にくくなることはありません。さらに、電球に比べて発光ダイオードは寿命がはるかに長いうえに、電球のように突然切れる心配がありません。

次に、意外なところに使われようとしています。東海大学の高辻先生によりますと（応用物理、Vol68, (1999) 909）、最近、野菜や植物を育成するのに電球が使われていますが、発光ダイオードは電球に比べても効率が良い上に、（緑の野菜育成には緑色光は要らないので）赤、青の2種類の発光ダイオードで済むそうです。また電球は発熱が大きく建物が大きくなりますが、発光ダイオードを使えば至近距離でいいわけで、将来は宇宙や船上など、水と、赤、青の発光ダイオードさえあればどこでも野菜が作れることになります。

次に、赤、緑、青は、三原色ですから、これらを組み合わせると白色光を出せます。現在発光ダイオードを組合せた白色光の効率は約30ルーメン/ワットです。この効率は白熱電球のそれをすでに上回っています。まだ蛍光灯には及びませんが、ごく近い将来蛍光灯を凌駕するようになるでしょう。これが実現すれば大きな省エネになります。

次にちょっと時間をお借りして、発光ダイオードとレーザーダイオードの違いをお話したいと思います。発光ダイオードは0.3~0.4ミリ角くらい、厚さはその100分の1くらいのGaNのかけらに、わずか4V足らずの電圧をかけて発光させますが、その青色発光といっても、そのスペクトルはかなり広い範囲にわたっています。レーザーダイオードに流す電流の密度（活性層の単位面積あたり）は発光ダイオードの100倍以上です。こうして活性

層に多量の少数キャリアを注入し、反転分布を起こさせます。これによって光の誘導放出が起こりますが、活性層の両端面に反射鏡を形成（実際は、へき開等で結晶面を原子的に平坦に）し、光を媒質中（活性層）を何回も往復させる（光共振器）ことにより、光の増幅、レーザー発振を起こさせるのです。

このようにして発振するレーザー光のスペクトルは極めてシャープ（単色光）で、空間的広がりも狭く鋭いビーム状（指向性大）であり、さらに電波のように位相もそろっていて干渉性が高いのです。したがって、発光ダイオードではできない新しい応用が可能です。身近なところでは、コンパクトディスク（CD）やバーコードリーダーに使われています。CDを例にとりますと、円盤の中に音楽なら音楽の信号に合わせた形のピットが刻まれています。いろいろな方式がありますが、いずれにしてもレーザー光を当てて、ピットの底とピットのないところからの反射光の光路差を読み取ります。

ところで、情報の記録容量はピットの大きさではなく、レーザー光のビーム径で決まります。どんなにピットを小さくしても、ビーム径が大きいと隣のピットからの信号が重なり、区別がつかないからです。このため記録密度を増すには、レーザービームのスポット径を小さくしなければなりません。レーザー光の波長が半分になると、ビーム径は半分、面積は4分の1になり記録容量は4倍になります。

今この記録容量を増やすことが大きな課題になっています。先ほども井垣専務理事さんからご紹介がありましたように、これからの高度情報化の時代には欠かせないものになっています。現在ディスク一枚当たりの容量は4.7GB（ギガバイト）ですが、2005年あたりにはHD-DVDと言って20GBくらいのものが必要になるそうです。これに対応するには青色半導体レーザーが不可欠です。

次に、紫外線検出器の応用についてお話します。一つは、将来HD-DVDの光源として短波長レーザーを使うと検出器の方も従来のSi

検出器では感度が足りないので、GaNやAlGaInを使った短波長検出器が必要になります。

もう一つは、省エネの一環ですが、今の工業炉の燃焼効率は100%ではなく、不完全燃焼しているそうです。その燃焼状態を検出して制御系にフィードバックすれば、燃焼効率を高めることができます。窒化物の紫外線検出器は非常に優れていて、火炎スペクトル中の紫外光を検出できます。蛍光灯から出る紫外線に邪魔されない波長は280nm以下のごく狭い範囲ですが、GaNもAlGaInも直接遷移型半導体であり、そのため波長選択性が優れています。私たちは大阪ガスと共同でこのような紫外線検出器を開発しましたが、まさに窒化物半導体の特徴を生かした新しい検出器です。これを多数個使うことにより炎の多くの燃焼状態を詳しく調べることができるようになるでしょう。

最後に申し上げたいことは、先ほどバッファ層技術によってGaNの結晶性が格段に向上したという話をしましたが、それでもなお、1平方センチ当たり10の9乗から10の10乗個くらいの欠陥があります。この欠陥密度は発光ダイオードではあまり問題にはなりません、レーザーダイオードや紫外線検出器、あるいは今日お話しする時間はありませんでしたが、次世代のトランジスタでは、このような高密度の結晶の乱れ（転位といいます）は大きな問題になります。欠陥を如何に減らすかということが緊急の課題で、その解決策として、大別して二つの方向があります。

一つは、先ほど一部ご紹介しましたが、西永先生が1988年に発表された方法で、基板に非晶質膜を堆積（マスク）させ、それによって転位を止める方法です。マスクの一部に幅の狭い窓を開け、その窓を通して成長させ、次にマスク上に横方向に成長させます（MCE）。MCEは転位の大幅低減に有効であることがすでに実証されていますが、今後さらに発展するだろうと思います。（たぶん西永先生がお話になるとと思いますので、詳細は

割愛させていただきます。）

私たちは低温バッファ層を、高温成長のGaNの中にもう1段挿入するという方法を新たに提案しました。この方法の特徴は、ウェハー全面にわたって転位を減らすことができることと、マスク材からの汚染が無い点です。この方法によって先にお話した紫外線検出器の性能を向上させることに成功しました。もう一つは、（今日はお話する時間はありませんが、）マス・トランスポートという現象を利用する方法です。

このように、GaNの結晶欠陥を減らし完全結晶に限りなく近づけようという研究が今、世界中で展開されています。どの方法をとるにしても、窒化物半導体の場合は、私たちが1986年に開発した低温バッファ層技術は必須で、この方法で高品質化したGaNを（サブファイアの代わりに）基板として、上に述べた新技術を適用することになります。

最後になりましたが、さらなる飛躍に向けて、私は今、窒化物半導体の完全結晶の実現を目指して研究を進めています。素子の寸法を量子力学的波長程度に小さくしたものを量子構造といいます、それによって非常に優れた特性を発揮させることができます。私たちの目標は窒化物半導体の完全結晶による量子構造の実現です。そのためには、結晶成長のさらに基礎的な研究が必要です。

最後は端折りまして雑駁になりました。私が自分ひとりでやったように申し上げたかもしれませんが、当時の松下電器東京研究所でこの研究をスタートさせました。その後、名古屋大学と名城大学でここに記した沢山の方々のご協力を得て、また国や種々の財団のサポートをうけてこの研究を行ってきました。

材料研究が大事であると申し上げましたが、同時に表題に書いたように、材料研究というのはこんなに面白いということ、一人でも多くの若い方に感じていただければ幸いです。

ご清聴ありがとうございました。