



夢の青色発光デバイスの実現を語る ー私のナイトライド研究ー

赤 崎 勇

ナイトライド半導体の結晶成長や電気伝導制御を中心とする 1960 年代からの筆者らの信念を貫いた地道な研究が 1980 年代に入って重要なブレークスルーを次々に生み、世界中の研究者を刺激するとともに、高性能青色発光デバイスの実現に導き、さらに今日のナイトライド研究開発とその関連産業の隆盛をもたらすこととなった。

Keywords : blue light-emitting devices, nitride semiconductors, OMVPE, low-temperature buffer layer, conductivity control

1. ま え が き

GaN 系Ⅲ族窒化物半導体 (ナイトライド) は、今、最も注目されている半導体の一つである^{1,2)}。世界中で多くの人々が研究開発や産業応用に携わっており、限られた誌面に全ぼうを記述するのは容易ではない。

本稿は、企画の主旨に沿って、三十数年にわたる筆者自身(松下東研, 名大, 名城大のグループを含む)のナイトライドによる青色発光デバイスの研究開発に限ることを、はじめにお断りしておきたい。

筆者が青色発光デバイス (発光ダイオード (LED), レーザダイオード (LD)) を強く意識し始めたのは、名大での Ge のエピタキシャル成長の仕事が縁で、新設の松下電器東京研究所 (松下東研)* に転じ (1964 年), GaAs を中心とするⅢ-V 族化合物半導体の結晶成長, 物性研究そしてデバイス応用まで一貫して研究していた 1966 年ごろである。当時, GaAs は magic crystal とよばれていたが、レーザー発振やガン発振がすでに実現され、Ge, Si とは一味違った魅力ある半導体であった。筆者らは GaAs の結晶成長、物性の研究に加えて、GaAsP 混晶や GaP の赤色 LED、(黄)緑色 LED の開発なども行った。中には、当時世界最高効率の LED の開発も行ったが³⁾、前後してこれらの赤色から黄緑色にいたる LED は世界各所で開発、市販され始めた。しかし「青色」だけは実現が困難と思われていた⁴⁾。

一方、LD については、GaAs 系 LD の室温連続発振が主要課題であった⁵⁾。LD に関する研究開発はその後二つの流れに分かれる。一つは光通信用の 1.5 μm 帯 LD、他の一つは可視光 LD を目指すものである。筆者らは、GaInAsP 系赤色 LD⁶⁾、さらには青色 LED、LD⁷⁾ を志向していた。こう

して 1960 年代後半から 70 年代にかけて、「光りもの半導体屋」は、二つの魅力ある重要課題に巡りあったことになる。

2. 青色発光デバイス実現へ向けて ーその原点ー

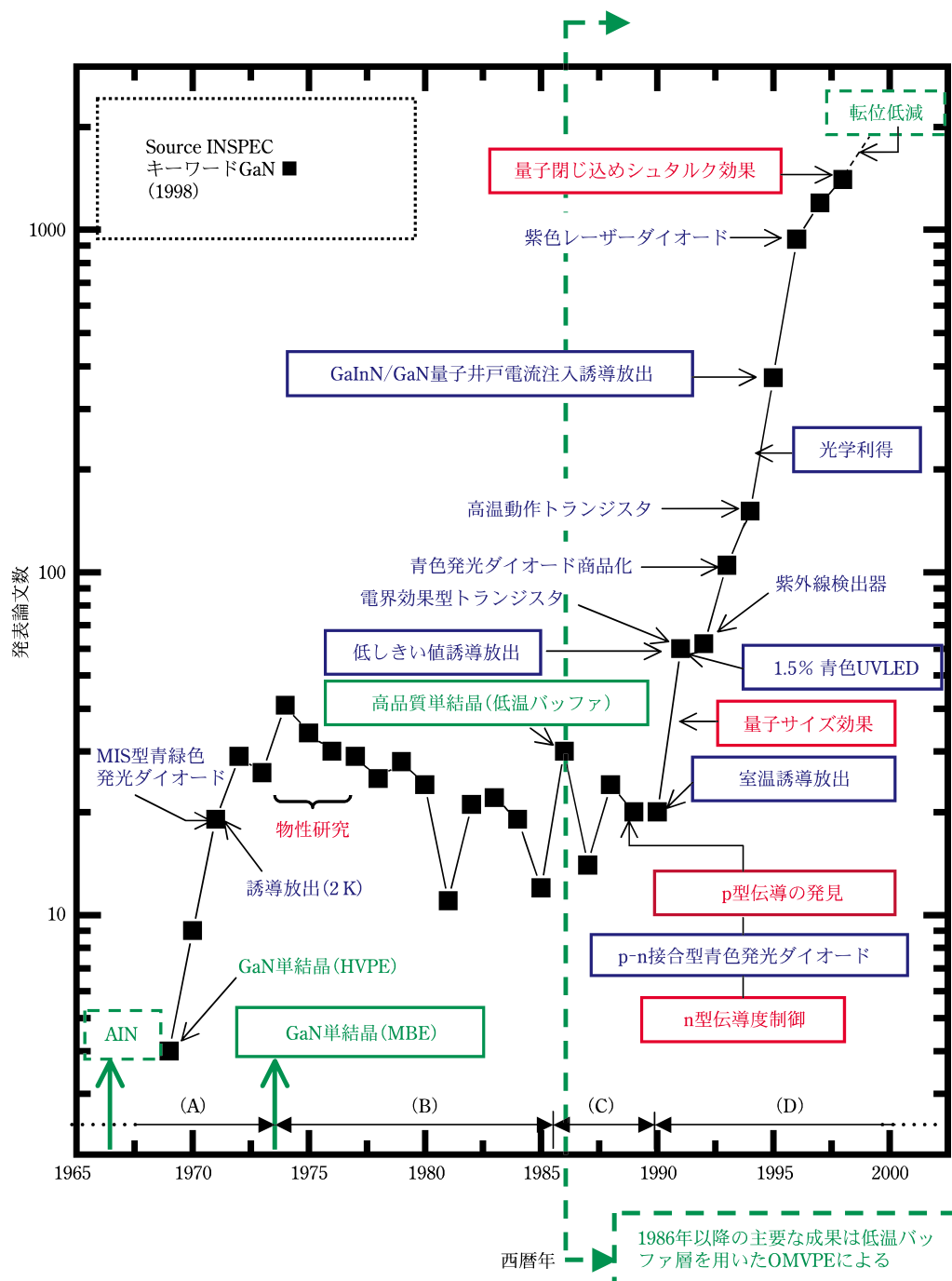
青色発光デバイスを実現するにはバンドギャップ (E_g) が 2.6 eV 以上の半導体の①「高品質単結晶の作製」と、②「電気伝導の制御」、さらに①、②に基づく③「高品質量子構造の実現」が必要不可欠であるが、ワイドギャップ半導体でこれらのことを実現することはきわめて困難であった。1960 年代後半から 80 年代前半にかけて、青色発光デバイス用材料としては、間接遷移型の SiC、直接遷移型の ZnSe (ZnS を含む) と GaN が最有力候補とみられていた^{7,8)}。

SiC は、当時から p-n 接合が可能なことから多くの研究者が最近まで研究していたが、間接遷移型のため高い発光効率は期待できず、(したがって)レーザー発振は不可能であり、青色発光デバイス材料としては筆者はまったく関心なかった。

かねてナイトライドの高いポテンシャルに注目していた筆者は、松下東研に移って間もなく、前記 GaAs 系半導体の研究と並行して、AlN の VPE 成長を橋本雅文と始め (1966 年)、残留線を見だし⁹⁾、また不純物の種類によって、赤色やオレンジ色の陰極線励起発光 (CL) や、光励起発光 (PL) を観測したが、電界発光 (EL) は (E_g が大きすぎて) きわめて困難と判断し、重点を GaN に移すことにした。デバイスの実現には電気伝導性の制御が必須だからである。

1969 年、Maruska ら¹⁰⁾ が、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法で GaN 単結晶を作り、光吸収の実験から $E_g \sim 3.39$ eV の直接遷移型であると報告したのに続き、1971 年には Pankove らが GaN MIS 型青緑色 LED を発表

*のち松下技研, 松下電器産業(株)先端研と改称。



ナイトライド材料・デバイスの研究・開発における重要な成果
(成果はすべて世界で最初に達成された年に記載してある)
■はナイトライド関連論文数 (INSPECによる)

緑色：結晶成長，青色：デバイス，赤色：伝導性制御，物性研究など

図1 ナイトライドに関する論文数(INSPEC による)および主要な成果の年次推移(成果はすべて世界で最初に達成された年に記載してある)。

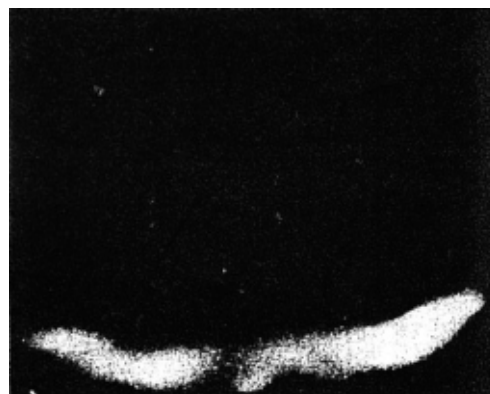
単結晶作製につき、研究は一時立ち上がる(期間 A)が、結晶の高品質化がきわめて困難で伝導性制御が不可能のためやがて衰退する(期間 B)。高品質結晶の創製(1986 年)、p 型伝導の発見(1989 年)、p-n 接合青色 LED の実現(1989 年)および室温での紫外線誘導放出の観測(1990 年)など(期間 C)に刺激され、世界中の研究者が多数参入し、論文数が指数関数的に急増するとともに、各種デバイスが次々に開発されている(期間 D)状況がわかる。緑色：結晶成長，青色：デバイス，赤色：伝導性制御，物性研究など。□の成果は、筆者または同グループによる。□は筆者のグループおよび他のグループによる。

し¹¹⁾，“青色発光デバイス”を目指した研究が一気に立ち上がった(図1，期間(A))。しかし，GaN 結晶は表面の凹凸が激しく，多数のクラックやピットを含み結晶性がきわめて劣悪で，しかも p 型伝導が実現できないことなどから，やがてほとんどの研究者は GaN から撤退したり，ZnSe など他の材料の研究に転向していった(図1，期間(B))。ZnSe は $E_g \sim 2.7$ eV で，ミスマッチのかなり小さい GaAs 基板上に低温で成長可能で，また加工もしやすい。したがって，当時，p-n 接合型高性能青色発光デバイスの実現を目指す研究者の多くは ZnSe に取り組んでいた。筆者は，GaN は，融点や蒸気圧が高く結晶成長がきわめて困難であり，また (ZnSe に比べて) E_g がより大きいので伝導性制御はより困難である(と予想される)が，一旦これらの難題を解決した暁には，きわめて安定でかつ，ZnSe に比べてより短波長の発光デバイスを実現できると考えた。そして1973年，この“前人未到”の『GaN 系ナイトライドの p-n 接合による青色発光デバイスの実現』への挑戦を“ライフワークとする”ことを決意した²⁾。

それまで，GaN の結晶成長は，主に HVPE 法で行われていた。筆者は，新しい成長法として GaAs などに用いられていた分子線エピタキシー (MBE) 法を試みることにした。古い真空蒸着装置を改造し Ga と NH_3 をソースとする MBE 法で不均一ながら GaN 単結晶を作り，「単結晶 GaN へのイオン注入法による青色発光素子の実現」という計画を通産産業省 (1974 年当時) に重要 (中核) プロジェクトとして提案した。ヒアリングで「 NH_3 を分解させると大量の水素や窒素が発生し MBE 法自体が無理では？」と聞かれたが，私は「やり方次第で可能です」と答えた。この審査官のコメントは「MBE 法は超高真空が絶対条件」という既成概念に基づいたものだったと思う。実際，筆者らが MBE 法で初めて作った結晶は，均一性や純度は悪かったが，間違いなく GaN 単結晶であることが裏づけられ(図2)，1975 年から3年間の中核プロジェクト「青色発光素子に関する応用研究」に対し補助金を得た¹²⁾。ちなみにそのときの実験結果は，通産省への報告 (和文) 以外には発表していないが，この方法は，ナイトライドの MBE 成長法の一つとして，その後世界中で広く採用されている。種々の制約はあったにせよ，論文としてまとめたおかなかったのは筆者の怠慢である。

新しい MBE 装置を前記通産省補助金で購入し，実験を再開したが，結晶品質はさほど向上せず，自家製装置で作ったものと大同小異であった。当時は，MBE 法自体が揺籃期にあり (例えばヒーターなどは露出したままで，不純物による汚染防止が困難)，また，窒素の蒸気圧が高いため真空中で多くの窒素空格子点が発生したためと考えられる。さらに，当時の方法は成長速度が遅いこともわかり，HVPE 法も併用することにした。

HVPE 法による GaN 成長は，わが国を含め各機関で研究されていた。しかし，良質の結晶の成長は困難で，1970 年代後半になると，GaN の結晶成長や研究自体を中止する



MBE GaN (Ga+ NH_3)

図2 Ga と NH_3 をソースとする MBE 法でサファイア C 面上に作製した GaN 単結晶 (EPMA でも確認) 層からの室温でのフォトルミネッセンス。発光は下部のみで均一性はよくない (1974 年)。

グループが相つぎ，まして新たに参入する人はほとんどいない状況であった。それでも「決してあきらめず研究を続ける」という筆者の方針に同僚の大木芳正や豊田幸雄らが賛同してくれた。基板の選択，その前処理，不純物ドーピングなど，さまざまな工夫と努力の結果，1978 年，従来のものに比べて格段に明るい青色 LED を開発し，プロジェクト目標を達成した。しかもこの青色 LED は GaN に初めて選択成長を適用し，従来困難であった n^+ 電極作製を容易にしたフリップチップ型で¹³⁾，約 1 万個試作されたが¹⁴⁾，ウェハーのクラックなどによる歩留まりの悪さから市販されるに至らなかった。また，種々の事情で2年後に国際会議¹⁵⁾に発表した，最後まで好敵手であった Philips 社もすでに GaN 研究から撤退したこともあり，関心を示す人はほとんどいなかった。

しかし，毎日 GaN 結晶を扱っているうち筆者は何事にも代え難い貴重な体験をした。それは，凹凸の激しい結晶の中に，まれに結晶性のよい (微小) 部分を見いだしたことである。また，成長後の反応管中の一見“かび” (大木の表現) のような“微細な針状結晶の集合体”が「よく光る」ことにも気づいた。これらの体験から“発光材料としての GaN の素性のよさ”を直感した。ナイトライドの研究開始以来，「結晶の品質をよくすれば，きっと p 型伝導も実現できるに違いない」¹³⁾と絶えず自らにいい聞かせ，また仲間を説得し続けてはいたが，それは筆者の (希望的) 勘であって，確たる根拠があったわけではなかった。しかし，上記体験から，『なんとかして，ウェハー全体を，この高品質微結晶部分と同程度の品質に均質にできれば (そのとき，多分，表面は鏡面になると想像した)，伝導性制御 (p 型伝導も) は必ず実現できる』と確信するに至った。

後述のように，ナイトライドの研究はさまざまな困難のために，世界中の研究者から見放されていた時期 (1978 年) に，さらにナイトライド研究に筆者を駆りたてたのは，“ナイトライドに対する洞察”²⁾とこの“確信”以外の何ものでもなかった。

こうしてもう一度、本研究の原点である―結晶成長―“ミスマッチのきわめて大きい系におけるヘテロエピタキシー”に立ち返ることにした¹³⁾。

3. ナイトライドの結晶成長におけるブレークスルー ―OMVPE 法の選択と低温たい積バッファ層技術の開拓―

筆者は日ごろ、結晶の劣悪なモルフォロジーと、伝導性制御ができないことは深く関係していると考えていた*。そこで、筆者が立てた目標は、

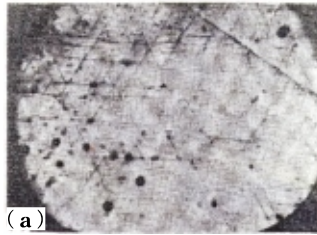
- (1) クラック、ピットフリーで鏡面の結晶。
- (2) 残留ドナーを少なくとも 10^{15} cm^{-3} 程度（または以下）にする。

であった。(2) はかつて(1966 年ごろまで)、GaAs の残留ドナーは 10^{17} cm^{-3} 以下にはできなかったが、筆者ら(原徹)は、VPE 法で残留ドナーを 10^{14} cm^{-3} 以下に低減させた GaAs で高電子移動度を実現、また、負性抵抗を見いだした体験^{16,17)}に基づいている。結晶の品質(特性)は、成長条件に大きく依存するので、成長法の選択は時に死命を制することがある。GaN のエピタキシャル成長法としては、MBE 法、HVPE 法、有機金属化合物気相成長(OMVPE)法などが考えられる。GaN は窒素蒸気圧がきわめて高いので、超高真空中で行う MBE 法は(急しゅんな界面作製など優れた点が多いが) GaN に関する限り、最適とはいえない。HVPE 法は成長速度が速すぎ、また一部可逆反応を伴うので、高品質化には不向きと考えた。一方、OMVPE 法は、当時 GaN にはほとんど用いられていなかったが、単一温度領域での不可逆反応を用いる方法で、成長速度も前二者の間であり、GaN 成長には最適と考え、1979 年以降、この方法を中心に成長を行うことにした『Decision(1)』^{2,13)}。これが今日主流になっておりきわめて重要な Decision であったと思う。

次の問題は基板結晶の選択である。結晶の対称性、物性定数の類似性と同時に、(OMVPE 法での)成長条件(環境)への耐性など総合的な検討が必要であり、実験的に決めることにした。1 年余りをかけて、Si、GaAs やサファイアなどを実際に比較した結果、やはり当面は(将来、より優れた基板の使用が可能になるまで)、サファイアを用いることにした(1979 年)『Decision(2)』^{2,13)}。

この重要な Decision のあと、筆者は名大に戻る(1981 年)ことになった。直ちに上記基本方針に沿って、ナイトライド研究を(継続)推進した。天野浩、小出康夫らの多

1985 年以前



多数のクラック・ピット
凹凸の激しい表面
結晶欠陥 $> 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
残留ドナー $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
電子移動度 $\sim 20 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
発光特性 弱い(黄色)

1986 年以降



クラックフリー・ピットフリー
鏡面・無色透明
結晶欠陥 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
残留ドナー $< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
電子移動度 $\sim 700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
鋭く強いバンド端発光

図3 (a) サファイア基板上に直接成長させた GaN 結晶(光学顕微鏡写真)。表面は凹凸が激しく、多数のクラックやピットがみられる。X 線回折線幅は広く、フォトルミネッセンス特性も悪い。残留ドナー密度は $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度は $20 \sim 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度。(b) サファイア基板上に低温たい積 AlN バッファ層を介して成長させた GaN 単結晶(方眼紙上の GaN 単結晶の写真)。表面は原子的に平坦。クラックやピットはまったく見られず無色透明。X 線回折線幅は狭く、フォトルミネッセンスは鋭いバンド端発光のみ。残留ドナー密度は 10^{15} cm^{-3} 以下、電子移動度は $700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上。(1986 年)

大の努力にもかかわらず、OMVPE 法でもはかばかしい成果は得られなかった。

考え続けていたあるとき、松下時代(1978~79 年)の「GaAsP/GaAs 上への GaInAsP のヘテロエピタキシー」において“バッファ層”の適用が有効であること⁶⁾を思い出し、系も成長法も異なるが、試みることにした。そのとき考えたのは、GaN エピ成長に先立ち、GaN やサファイア基板に物性の似通った材料を①低温(単結晶の成長温度より十分低い温度)で、②薄く(基板の結晶学的情報をエピタキシャル層に引き継ぐことを妨げない厚さ)たい積させ(微小な成長核を含むソフトな構造を与え、これが基板との間の大きなミスマッチに起因するエピタキシャル層の結晶性悪化を防ぐ)、ホモエピタキシー(界面エネルギーなし)の状況に(人為的に)近づけるという着想に基づいており、“低温たい積バッファ層技術”(以下、バッファ層技術)^{18,19)}と名づけた。

バッファ層としては、なるべくエピ層や、基板に物性が似通った材料が望ましいと考え、当時、ZnO、AlN、GaN および SiC を考えたが、すべてを同時に実験することはできず、ZnO* と SiC については山梨大などに相談した。筆者自身は、すでに 1966 年から AlN になじみがあり、まず AlN で実験することにした。

天野らの没我的奮闘により、1985 年ついに最適条件を見いだし、クラックやピットフリーの無色透明で鏡面の GaN 単結晶を世界ではじめて実現した²¹⁾(図3)。直ちに、電気

*そのころ、ワイドギャップ半導体の研究会(主に ZnSe 系)で「GaN でも自己補償効果があるか」との質問に、「GaN は残留ドナーが $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ もある。まず、 10^{16} cm^{-3} 以下にしてから論ずるべきだ」と答えたことがある。

*ZnO についてはのちに、バッファ層として有効であることを筆者らのグループが確認した²⁰⁾。

的、光学的特性などすべての特性が同時に飛躍的に向上していることを確認し^{21,22)}、未到といわれた GaN 結晶が初めて半導体としての機能を発現できると確信し、GaN 研究における最大の山場を突破したことを実感した。後述のように、この高品質結晶によってナイトライド結晶の伝導性制御や室温誘導放出が初めて実現できたのであり、その意味でこの“バッファ層技術の開拓による高品質 GaN 単結晶の創製”はきわめて重要なブレイクスルーである。

上記 AlN バッファ層による成功を発表したあと、「条件は多少異なるが GaN でも同様の効果が期待されるであろう」と学会などで発表した²³⁾。5年後(1991年)、AlN バッファ層の代わりに低温たい積 GaN 層をバッファ層とする高品質 GaN 単結晶の作製が中村修二らによって報告された²⁴⁾。今日、このバッファ層技術はナイトライドの結晶成長には不可欠なものとなっている。

4. ナイトライドにおける p 型伝導の発見

低温バッファ層技術によって、残留電子密度 $10^{16} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 台の高品質結晶(電子移動度約 $350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (直後に $\sim 700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 台))が再現性よく得られるようになったので、p 型結晶の実現へ向け、Zn ドーピングをくり返し行ったが“p 型伝導”は得られなかった。ある日、Mg が Zn よりイオン化エネルギーがわずかながら小さいことに気づき、ドーパントとして OMVPE 法に適合するよう有機 Mg 化合物、ビスシクロペンタジエニル Mg (bis-cyclopentadienyl magnesium) (CP_2Mg) を輸入した。これを用いてきわめて制御性よく Mg をドーブできることを示した²⁵⁾。この Mg ドーブ高品質 GaN は、きれいな D-A (ドナー・アクセプター) ペア青色発光を示したが、(低抵抗)“p 型伝導”は得られなかった。実は 1988 年バッファ層を介して成長させた Zn ドーブ高品質 GaN 結晶からの青色発光強度が低速電子線照射 (LEEBI) により著しく増大する現象を見いだしていた²⁶⁾ ので、翌 1989 年、Mg ドーブ高品質 GaN に LEEBI 処理を行ったところ、Mg の関与する青色発光強度の増大と同時に、“GaN における低抵抗の p 型伝導”現象を発見した^{27) 注 1) 注 2)}。

直ちに“GaN による p-n 接合型青色 LED”を実現(1989

注 1) あるとき、「p 型 GaN を実現した」と原稿(J. Crystal Growth)に書いたところ、「ナイトライドにおける p 型伝導を発見した」のだと J. B. Mullin 教授に指摘された。

注 2) 後日、海外のある雑誌に“この p 型伝導の発見は Serendipity による”と紹介されたことがある。確かに 1988 年の「電子線による Zn ドーブ GaN の青色発光強度の増大現象の発見」は Serendipity であろう。しかし、これは低温バッファ層技術による高品質結晶を用いて初めて観測されるのである。また、Mg ドーブ GaN で (Mg の水素による不活性化を解除して) p 型伝導を発現できるのも、低温バッファ層技術による高品質結晶を用いて初めて可能であることを強調しておきたい。

世界初 GaN p-n 接合青色 LED (1989)

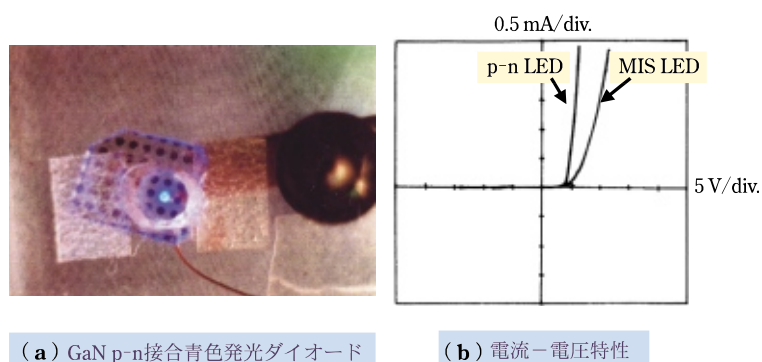


図 4 (a) 世界初の GaN p-n 接合型青色 LED (1989 年)。黒く見えるのはすべて LED。1 つの LED のみ発光させているが、その青色発光が無色透明の GaN ウエハー内を透過し、周縁で反射している。(b) 従来の MIS 型および初の p-n 接合型 LED の電流-電圧特性。

年) し、みごとな青色発光と電流-電圧特性などを発表した(1989 年)²⁷⁾(図 4)。その後、筆者らは、1992 年には p 型 AlGaIn を²⁸⁾、1995 年には p 型 GaInN²⁹⁾ を実現し、混晶を含むナイトライドの p 型伝導を達成した。なお 1992 年、 Cp_2Mg を用いて作られた Mg ドーブ高品質 GaN を窒素雰囲気中で熱処理するという量産に優れた方法で p 型 GaN を作製できることが、日亜グループによって報告された³⁰⁾。

5. n 型ナイトライドの伝導度制御

一方、n 型結晶の伝導度について、一つ新たな問題が発生した。それは、低温バッファ層技術による結晶の高品質化に伴い電子密度が著しく減少し、結晶が高抵抗化したことである。実際のデバイス作製では、結晶性を劣化させることなく広い範囲にわたって伝導度を制御する必要がある。n 型伝導度制御の試みに関しては、一編報告³¹⁾されていることが後でわかった。(しかし、当時、筆者ら以外は低温バッファ層技術を用いていないため)、その報告では残留電子密度は 10^{20} cm^{-3} 程度と高く、伝導度の制御にはまったく触れていなかった。筆者らは、Si がすべてのナイトライドでドナーとして振る舞うことを見だし、バッファ層技術により結晶性を高品質に保ちながら、 SiH_4 (シラン) ドーピングを行い、電子密度を $10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲にわたって制御することに、同 1989 年に成功した³²⁾。この“n 型伝導度の制御”は、先の p 型伝導の発見とともに実用上きわめて重要である。この技術は GaN につづき AlGaIn³³⁾、GaInN 混晶にも適用され、現在世界中で広く用いられている。

これら、高品質ナイトライド単結晶の創製(1986 年)と伝導性制御(1989 年)ならびに p-n 接合青色 LED の実現(1989 年)などのブレイクスルーは、世界中のナイトライド研究者を勇気づけ、その結果多くの研究者が同分野に参入

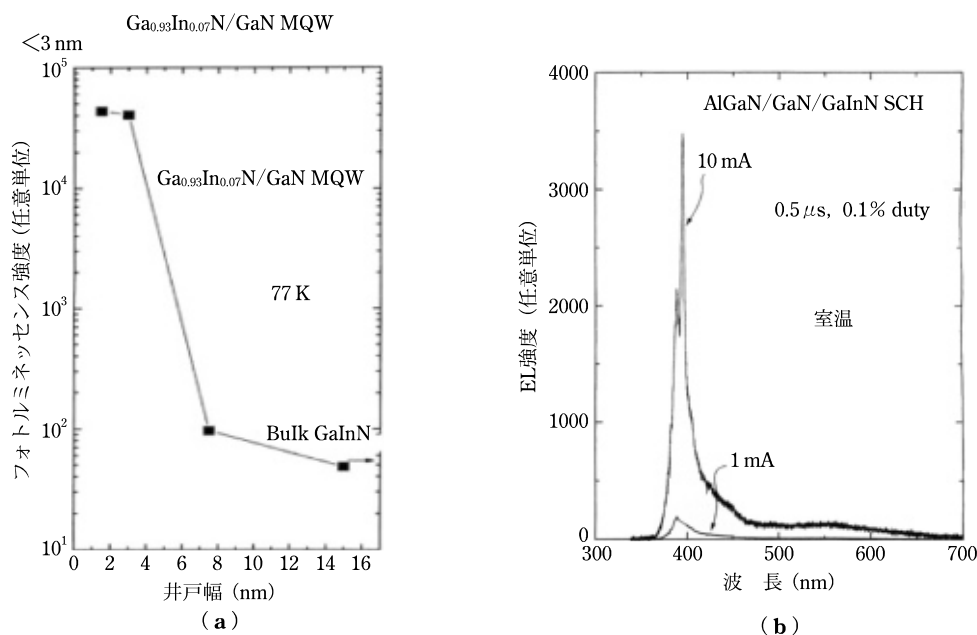


図5 (a) 高品質 GaN/GaInN 多重量子井戸のフォトルミネッセンス強度の井戸幅依存性(77 K). バンド端発光強度は井戸幅を 2~3 nm 程度に薄くすると, 厚いときより 2 けた以上(3 けた近く)増大する. (室温でも同様) (1995 年). (b) AlGaIn/GaN/GaInN 量子井戸ダイオードからの電流注入による誘導放出(室温). (1995 年).

し, 1990 年ごろから論文数も指数関数的に急増している(図 1, 期間(D)).

6. 青色発光デバイスの高性能化と量子効果の検証

上述のように, 筆者らは GaN の p-n 接合による青色 LED に必須の要素技術を 1989 年までにほとんど達成し, 同青色 LED を 1989 年に世界に先駆けて実現したが, 1991 年には, AlGaIn/GaN 多重量子井戸 (MQW) 構造で量子サイズ効果を検証する³⁴⁾とともに, バッファ層技術は高品質 MQW 作製にも有効であることを示した. ついで, 1992 年には AlGaIn/GaN ダブルヘテロ接合 (DH) ダイオードを用い, 外部量子効率 1.5% の青色/紫外 LED を実現した³⁵⁾. 翌 1993 年には日亜化学によって AlGaIn/GaInN DH 構造青色 LED が商品化された³⁶⁾. この GaInN はきわめて発光特性に優れ, 組成によって発光波長を制御できるので, 現在ほとんどのデバイス (LED, LD) の活性層として用いられている. GaInN 混晶は 1970 年代に全組成域にわたる多結晶³⁷⁾が, 1986 年には InN 分率が 1% 程度ながら GaInN 単結晶層が低温バッファ層を介した高品質 GaN 上に (GaN/GaInN 構造) が作られ³⁸⁾ 注 1), ついで 1989 年には InN モル分率 0.42 までの単結晶が^{39,40)}, さらに, 高品質 GaN/GaInN 量子井戸 (QW) 構造^{41,42)} の作製など, ほとんどわが国で初めて作製されている^{注 2)}.

注 1) この GaInN/GaN/低温バッファ層/サファイア基板 構造は今日の LED, LD の基本構造である.

注 2) InN の E_g に関しては, 以前約 1.9 eV という値が報告されていたが, 最近, この値が見直され議論されている.

これら高品質 GaN/GaInN QW を用いて, その後各所で LED や LD の性能向上が進められてきた. 例えば青色 LED の発光効率は, 前記の高品質結晶の創製と p-n 接合実現のあと, (図 1 の論文数推移と同様) 指数関数的に増大し, 現在, 青色 LED の外部量子効率は約 30% に達している.

一方, LD 実現に必須のナイトライドからの誘導放出については, それまで長年, 低温に限られていたが, 筆者らは, 低温バッファ層技術による高品質 GaN を用いて室温での誘導放出を初めて観測し (1990 年)⁴³⁾, 結晶性の飛躍的向上を裏づけるとともに, 先の p-n 接合 LED 実現 (1989 年) と合わせて, LD 実現の可能性を示した (1990 年). また高品質混晶を含むこの系の屈折率の波長分散の測定から⁴⁴⁾, 光とキャリアの同時閉じ込めの可能性を指摘し, 実際に DH や SCH 構造を用いて誘導放出のしきい値を年々指数関数的に低減させてきた⁴⁵⁾. この低減 (性能の向上) の傾向も図 1 の論文数および青色 LED 効率の指数関数的増大のカーブに一致する⁴⁶⁾. また, 筆者らは AlGaIn/GaN DH 構造で光学利得を初めて観測した⁴⁷⁾ が, さらに 1995 年, 井戸幅 3 nm 以下の高品質 GaN/GaInN MQW 構造からのバンド端発光強度が 3 けた近く増大する現象を見いだし⁴²⁾ (図 5(a)) (のち 1997 年, GaN 上の GaInN のコヒーレント成長⁴⁸⁾ に起因するピエゾ電界の影響の抑制によることを筆者らが解明した), ひきつづき同年夏, ナイトライド量子井戸ダイオードからの電流注入による誘導放出に初めて成功した⁴⁹⁾ (図 5(b)). これは, 短寿命ながら, 実質上初のナイトライド系 LD パルス発振である.

そして, 1996 年, 紫色 LD が日亜化学によって実現さ

れ⁵⁰⁾、現在さらに同 LD や他のデバイスの高性能化に向け、結晶、量子構造のさらなる高品質化やプロセス技術の開発が世界中で活発に進められている (図 1, 期間(D))。

一方、結晶の高品質化に伴い、それまで混んとしていたナイトライド結晶の微細構造や、それまで不明であった物性が次々と明らかにされている。例えば、1997 年、AlGaIn/GaN 系や GaInN/GaN でのピエゾ効果⁵¹⁾やナイトライド系における量子閉じ込めシュタルク効果⁵²⁾が検証されるなど材料科学的研究の進展も著しい。

7. ナイトライド結晶成長技術の最近の進展

現在、実用化されているサファイア基板上のナイトライドデバイスはすべて、前記“低温バッファ層技術”を用いて作製されている。これらのデバイスの活性層 (GaN, GaInN) 中には、激減したとはいえ、なお $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の高密度の転位が存在する。これらの転位は、LED の特性、寿命には実用上目立った悪影響はない。しかし、高電流密度動作の LD や超高速トランジスタ (FET)、紫外線検出器 (UV-PD) の特性、寿命その他に大きな影響を及ぼす。この転位密度低減のために、最近新たな結晶成長技術が開発されている。これらは、前記“バッファ層技術”による GaN 基板に、新たな表・界面の制御技術 (マイクロ・チャネル・エピタキシー⁵³⁾、いわゆる ELO⁵⁴⁾ や低温中間層技術⁵⁵⁾ など) を適用し、転位密度を 10^6 cm^{-2} 程度以下に低減させることに成功し、LD の長寿命化⁵⁶⁾ や UV-PD の低雑音化、高性能化⁵⁷⁾ などに寄与している。また最近、HVPE 法や GaAs 基板による低転位バルク GaN 結晶⁵⁸⁾ が作製されている。これら新技術はいずれも直接、間接的に“バッファ層技術”を基礎にしている⁵⁹⁾。

このように、青色発光デバイスの実現と高性能化に“結晶成長”の果たす役割はきわめて大きい。

8. お そ び

“はじめに光ありき”という言葉が示すように“光”はわれわれの生活に深くかかわっている。人類や多くの生物にとって光はかけがえのない“存在”であり、古来人類は永遠の光である太陽にあこがれ、太陽のような“発光体”を求め続けてきた。火の創出に始まり、電球や蛍光灯など真空技術を応用した光源につづき、近年 EL や半導体発光デバイスなど種々の固体光源を実用化してきた。これらの光源は、全体としては広い波長範囲をカバーしているが、概して高エネルギー (短波長) 光の発光の開発が遅れていた。特に、渴望されていた半導体青色発光デバイスは最近まで実現されず、“未到”であった。

その青色発光デバイスの実現に必須の、ナイトライド高品質単結晶の創製と電気伝導の制御を達成した“結晶成長”や“半導体の物性制御とプロセス技術”は、いずれも、物理学、化学、電子工学、物質科学などとそれらの境界領域を含む分野の融合するきわめて学際的な科学技術である。すなわち、「青色発光デバイスの実現」は、正にこの境界領

域の科学の飛躍的進展によるものである。

振り返ってみると、1980 年代後半 (図 1, 期間(C)) に達成された重要なブレークスルーが世界中の研究者を勇気づけ、同分野の研究開発を加速させ、青色発光デバイスの産業化に到るなどその進展 (図 1, 期間(D)) のスピードは他分野にあまり例をみない。

そのブレークスルーは、ほとんどの研究者が撤退する中、決してあきらめることなく、結晶成長の原点に立ち返り OMVPE 法を中心に据えた愚直な研究 (図 1, 期間(B)) から生まれた。

本研究の源流をたどれば、筆者が松下電器東京研究所在籍時代にさかのぼる。そこでの筆者のいくつかの決断に至る過程で協力いただいた当時の仲間に深謝するとともに、名大、名城大における多くの学生、大学院生、強力な共同研究者の多大の貢献に、そして日ごろ、議論していただく天野浩、上山智および岩谷素顕各氏に心から謝意を表します。本稿に関連した研究が、現在、名城大 HRC, COE プログラムの一環として行われていることを付記する。

文 献

- 1) 赤崎 勇編著：III族窒化物半導体，p. 1 (培風館，1999)。
- 2) I. Akasaki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **639**, G8. 1. 1 (2001)。
- 3) 小林敬幸，橋本雅文，原 徹，有賀弘三，赤崎 勇：National Technical Report **15**, 171 (1969)；エレクトロニクス **14**, 14 (1969)。
- 4) 青木昌治，佐野雅敏：応用物理 **42**, 1230 (1973)。
- 5) 林 厳雄：応用物理 **70**, 1043 (2001)。
- 6) 大島正晃，赤崎 勇：特許公報 (昭 60-38036)，(昭和 54 年 4 月 23 日出願)。
- 7) 赤崎 勇：テレビジョン **23**, 354 (1971)。
- 8) 赤崎 勇，橋本雅文：電子通信学会誌 **69**, 487 (1986)。
- 9) I. Akasaki and M. Hashimoto: Solid State Commun. **5**, 851 (1967)。
- 10) H. P. Maruska and J. J. Tietjen: Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969)。
- 11) J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser: RCA Review **32**, 383 (1971)。
- 12) 赤崎 勇，林 厳雄：工業技術 **17**, 48 (1976)。
- 13) 赤崎 勇：応用物理 **71**, 814 (2002) など。
- 14) 後日 (1981 年)，New York のショーに展示された。
- 15) Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki: Inst. Phys. Conf. Ser. **63**, 479 (1981)。
- 16) I. Akasaki and T. Hara: Proc. 9th Intl. Conf. Phys. Semicond. IX, p. 787 (Moscow, 1968)。
- 17) 赤崎 勇：物性，p. 345 (1969)。
- 18) 赤崎 勇，沢木宣彦：米国特許 4855249 (1989) など。
- 19) 赤崎 勇：表面科学 **21**, 125 (2000)。
- 20) T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano and I. Akasaki: Appl. Phys. Lett. **61**, 2688 (1992)。
- 21) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: App. Phys. Lett. **48**, 353 (1986)。
- 22) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki: J. Crystal Growth **98**, 209 (1989) ほか。
- 23) 赤崎 勇，澤木宣彦，平松和政，後藤英雄：文部省重点領域研究，“新しい機能性材料の設計・作製・物性制御，小領域 A 化合物半導体の物性制御”，1987 年度研究成果報告書，p. 106 (1988) ほか。
- 24) S. Nakamura, M. Senoh and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **30**,

- 1708 (1991).
- 25) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki : J. Electrochem. Soc. **137**, 1639 (1990).
 - 26) H. Amano, I. Akasaki, T. Kozawa, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Ikeda and Y. Ishii : J. Lumin **40 & 41**, 121 (1988).
 - 27) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112 (1989).
 - 28) I. Akasaki and H. Amano : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **242**, 383 (1992) ; I. Akasaki and H. Amano : *Ext. Abstr. Intl. Conf. Solid State Devices & Mater.*, p. 327 (Tsukuba, 1992).
 - 29) S. Yamasaki, S. Asami, N. Shibata, M. Koike, K. Manabe, T. Tanaka, H. Amano and I. Akasaki : Appl. Phys. Lett. **66**, 1112 (1995).
 - 30) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, Pt. 2, 2B, L139 (1992).
 - 31) K. Sayyah, B. C. Chung and M. Gershenson : J. Cryst. Growth **77**, 424 (1986).
 - 32) H. Amano and I. Akasaki : *Ext. Abstr. Mat. Res. Soc. EA-21*, p. 165 (1990).
 - 33) H. Murakami, T. Asahi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki and I. Akasaki : J. Crystal Growth **115**, 648 (1991).
 - 34) K. Itoh, T. Kawamoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1924 (1991).
 - 35) I. Akasaki, H. Amano, K. Itoh, N. Koide and K. Manabe : Inst. Phys. Conf. Ser. **129**, 851 (1992).
 - 36) 日経産業新聞 (1993.11.30).
 - 37) K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Singu and A. Ohtsuki : Solid State Commun. **11**, 617 (1972) ; K. Osamura, S. Nakajima and Y. Murakami : J. Appl. Phys. **46**, 3432 (1975).
 - 38) 小沢隆弘, 天野 浩, 服部克巳, 橋本雅文, 沢木宣彦, 赤崎 勇 : 応用物理学会秋季学術講演会, 27p-H-15 (1986) ; 小沢隆弘 : 名古屋大学修士論文 (1986 年度).
 - 39) T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minamino and O. Otomo : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1334 (1989).
 - 40) T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki and A. Katsui : Inst. Phys. Conf. Ser. **106**, 141 (1990) ; N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui : Appl. Phys. Lett. **59**, 2251 (1991).
 - 41) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
 - 42) H. Amano and I. Akasaki : *Ext. Abstr. Intl. Conf. Solid State Devices and Materials*, p. 683 (Osaka, 1995) ; I. Akasaki and H. Amano : *Proc. Intl. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Tu-02*, p. 11 (1996).
 - 43) H. Amano, T. Asahi and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L205 (1990).
 - 44) I. Akasaki and H. Amano : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **399**, 443 (1994).
 - 45) H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim and I. Akasaki : Appl. Phys. Lett. **64**, 1377 (1994). ほか.
 - 46) 赤崎 勇 : 電気学会論文誌 **124**, 107 (2004).
 - 47) S. T. Kim, H. Amano and I. Akasaki : Appl. Phys. Lett. **64**, 1535 (1994).
 - 48) T. Takeuchi, H. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L177 (1997).
 - 49) I. Akasaki, H. Amano, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka and M. Koike : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1517 (1995).
 - 50) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku : Appl. Phys. Lett. **37**, 4056 (1996).
 - 51) T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L382 (1997).
 - 52) T. Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano and I. Akasaki : Appl. Phys. Lett. **73**, 1691 (1998).
 - 53) T. Nishinaga, T. Nakano and S. Zhang : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L964 (1988).
 - 54) A. Usui, H. Sunagawa, A. Sakai and A. Yamaguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 899 (1997).
 - 55) M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano and I. Akasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L316 (1998).
 - 56) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita and T. Mukai : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **537**, G1. 1. 1 (1998).
 - 57) C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano and I. Akasaki : phys. stat. sol. **176**, 178 (1999).
 - 58) K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushita, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu and H. Seki : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L140 (2001).
 - 59) I. Akasaki : J. Cryst. Growth **237**, 905 (2002).

(2004 年 5 月 17 日 受理)



あかさき ひろし
赤崎 勇

1929 年 1 月 30 日生。1952 年京都大学理学部卒業。81 年名古屋大学教授, 92 年より同名誉教授, 名城大学教授, 01 年より名古屋大学赤崎記念研究センター兼務。ワイドギャップ半導体等の研究に従事。工学博士。