

## ERATO 中村不均一結晶プロジェクト事後評価報告書

総括責任者：

中村 修二 【カリフォルニア大学サンタバーバラ校材料物性工学部／教授】

研究体制：

不均一結晶バルクグループ（カリフォルニア大学サンタバーバラ校）

不均一結晶薄膜グループ（カリフォルニア大学サンタバーバラ校、東京理科大学）

不均一結晶評価グループ（筑波大学）

評価委員（あいうえお順、○は主査）：

纈纈 明伯 【東京農工大学大学院共生科学技術研究院／院長】

○名西 徳之 【立命館大学理工学部電子情報工学科／教授】

平松 和政 【三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻／教授】

舛本 泰章 【筑波大学大学院数理物質科学研究科物質創成先端科学専攻／教授】

総合評価：秀（Excellent）

### 1. 評価の概要

窒化ガリウム（GaN）をはじめとする III 族窒化物半導体結晶からなる発光ダイオード（Light emitting diode：LED）は、貫通転位と呼ばれる線欠陥（不均一性）が大量に存在するにも関わらず、高い発光効率を示すことが知られている。中村修二・カリフォルニア大学サンタバーバラ校教授を総括責任者（以下、総括と略す）とする「ERATO 中村不均一結晶プロジェクト」は、窒化物系半導体デバイスにとって重要な鍵を握る「不均一性」、すなわち組成揺らぎやマクロ欠陥（貫通転位や積層欠陥等）、マイクロ欠陥（点欠陥や不純物等）、及び結晶内に生じる内部電場などに着目し、この物理的本質を解明するとともに、それを自在に制御することにより、さらなる高輝度・高性能・多機能デバイスの基盤技術を創出することを目指して、2001 年 10 月に発足した。基礎科学的なアプローチ（物性評価やシミュレーション）から実用化指向のアプローチ（デバイス作製）を、総合的にかつ系統的にとるという中村総括のコンセプトは、基礎研究から今後の科学技術の源流となる新しい思想やシーズを生み出そうとする ERATO の理念に合致するものであり、また窒化物系半導体に限らず、デバイス材料の設計において理想的な

研究の枠組みであろう。

中村総括はこの「不均一性および均一性の解明と制御」および「それを踏まえたデバイス創製」へ向けて、3つの大きな研究目標— (i) 無転位で均一なIII族窒化物半導体バルク結晶の作製、(ii) 良質なIII族窒化物半導体薄膜デバイスの作製とその発光効率の向上、(iii) 不均一性の物理的理解とデバイス性能へ与える影響の検証—を設定し、総括の本務先であるカリフォルニア大学サンタバーバラ校 (UCSB) と、東京理科大学および筑波大学に研究体制を敷いた。これらは決して独立するわけではなく、緊密に交流しながら研究推進がなされてきた<sup>\*</sup>。窒化物系半導体研究の大きな研究拠点であるUCSBの協力を得つつ、その中心的な存在でもある中村総括が、強力にリーダーシップを発揮して、約5年間にわたる本ERATOプロジェクトを牽引してきた。

今回、我々評価委員は、事前にプロジェクトより配布された「事後評価用資料」及び、2005年3月17日に実施された同プロジェクトへの中間評価の「報告書」<sup>†</sup>の精読を行った上で、2006年12月13日に開催された事後評価会<sup>‡</sup>において、中村総括、グループリーダー・研究支援者 (James Speck、Steven DenBaars、大川和宏、秩父重英) らへの研究成果報告へのヒヤリングを実施した。約5年間のプロジェクト実施期間においては、上記3つの大きな研究目標をもとに、5つの主立った研究テーマについて、成果をもたらした。以下は、その概要である。

- (1) <III族窒化物半導体バルク結晶に関する研究> アンモノサーマル法 (熱液体アンモニア合成法) による GaN バルク結晶成長や、ハイドライド気相成長法 (HVPE) や昇華法による AlN バルク結晶成長の端緒を切り開いた。
- (2) <非極性および半極性 GaN に関する研究> 有機金属気相成長法 (MOCVD) やハイドライド気相成長法 (HVPE) による低転位化を実現した。さらに LED の作製にも取り組み、内部分極の影響を低減した高輝度・高効率発光デバイス化の道を切り開いた。
- (3) <不均一性の物理的理解に関する研究> 時間分解フォトルミネセンス法 (TRPL) および単色陽電子消滅法を用いて、窒化物系半導体における非輻射中心の起源解明および局在励起子のモデル化に成功した。これらの成果は、短波長レーザーや LED の高性能化のための重要な指針を与えるであろう。
- (4) <薄膜成長に関する研究> 窒化物系半導体における MOCVD シミュレーションを行い、結晶成長条件の最適化や結晶成長メカニズムの解明へと繋がる研究の方向性を与えた。
- (5) <光触媒に関する研究> *n* 型 GaN を用いた水素発生 (光触媒作用を利用した水

<sup>\*</sup> 例として、UCSBで作製された試料を東京理科大や筑波大での測定実験に用いたことや、研究員のUCSBへの派遣・共同実験の実施などが挙げられる。

<sup>†</sup> <http://www.jst.go.jp/erato/evaluation/20050531/nakamura.html>を参照。なお中間評価には、今回事後評価委員も務めている平松委員と舛本委員が加わっていた。

<sup>‡</sup> 同会は、「成果報告会 (公開形式の研究成果発表会)」と同時に開催された (於：東京ガーデンパレス)。

分解による)を確認し、窒化物系半導体研究の新たな展開を期待させる結果を得た。

どのテーマも、アカデミアおよび企業における、今後の窒化物系半導体に係る研究開発に対し、その源流となるような知見をもたらしたと評価できる。その中でも、特に(2)に挙げた非極性および半極性GaNに関する研究テーマは、同プロジェクトの中で最も精力的に研究がなされたものであり<sup>§</sup>、同プロジェクトを表すハイライト的なアウトプットであると言える。また研究のフェーズという観点からは、「源流」という段階から「本流」という域に達していると言える。同様の研究テーマが、近年多くの他研究グループによって取り組まれていることから、同研究テーマに対する波及効果が強いことを示していると評価できる。上記をはじめとした研究成果等から、中間評価時点での業績等も加味して、ERATOプロジェクトの取り組みとして「秀 (Excellent)」を与えることで、評価委員の意見は一致した。

さて、同プロジェクトが終了した後の、「今後」にも言及したい。材料開発研究の醍醐味は言うまでもなく、「真に役立つモノになるか」ということである。すなわち、「アンモノサーマル法」にしろ、「高輝度・高効率 LED」にしろ、「光触媒」にしろ、実用化され、社会にもたらされたときにこそ、同プロジェクトの存在意義がさらにクローズアップされるということに他ならない。もちろん本プロジェクトが、実用化までの全てを担う必要はないし、またその道のりにおいては、幾多の困難が予想されることは想像に難くないが、是非とも約5年間に亘って大型研究プロジェクトの責任者として窒化物系半導体研究の中心的役割を担ってきた中村総括らが、世界中の他研究グループを触発しつつ、引き続きこの分野における先導的立場を担ってもらいたいと願っている。

## 2. 評価の詳細

### (1) III族窒化物バルク結晶の作製

前章の冒頭でも述べたように、窒化物系半導体からなるLEDは、貫通転位と呼ばれる線欠陥が大量に存在する。それは窒化物半導体発光デバイスが、主にサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長によって作製されるために格子不整合が生じ、デバイス中に多くの転位が含まれてしまうからである。大面積・低転位の単結晶基板が育成可能になれば、窒化物半導体デバイスをホモエピタキシャル成長によって作製できるようになるため、転位を大幅に減少させることが期待でき、結果として発光特性の向上や長寿命化に繋がるかも知れないとされ、世界中でも活発に研究がなされている<sup>\*\*</sup>。

<sup>§</sup> 2005年12月現在で、プロジェクトから発表された論文115報のうち、45報が同テーマに関連するものである。

<sup>\*\*</sup> HVPE法や昇華法、高圧合成法、Naフラックス法などが取り組まれている。

本研究テーマは、UCSBに駐在する橋本忠朗研究員らを中心に進められてきており、中間評価の段階から最も進展したものの1つである。まずGaNバルク結晶成長に関しては、低コスト化を実現するなどといった観点から、アンモノサーマル法を用いた作製が取り組まれた。現在までに、 $3 \times 4 \text{ cm}^2$  (厚さ  $300 \mu\text{m}$ ) の均一なバルク成長に成功しており、また最近の研究成果として、HVPEで成長させたGaN種状結晶の周囲にファセット (Ga-face・N-face) をもった成長ができることも明らかにしている。成長速度が  $6 \mu\text{m/day}$  であることや、転位密度が  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  オーダーであることを考えると、成長のための最適な条件を探す (つまり実用化を視野に入れた) 取り組みが、今後ますます重要となってくるであろう。また、橋本忠朗研究員は、これらの成果をもとにしたベンチャー企業を立ち上げたとのことであり、次なるブレークスルーに期待したい。

また窒化アルミニウム (AlN) バルク成長に関しては、HVPE法を用いた疑似バルク結晶の高速成長 ( $60 \mu\text{m/hour}$ ) や、昇華法による成長に取り組んできた。HVPE成長においては、X線回折測定の結果やLEO技術<sup>††</sup>を用いた転位密度の低減化 ( $< 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ) の結果が示すように、構造的に良質なものが実現しているが、今後においては、光学特性を評価するなどして、他のグループでも進められている技術に対しての優位性を示すと共に、深紫外域発光デバイスの開発研究に波及させて頂きたい。

いずれにせよ、5年間のプロジェクト期間での同テーマの果たしてきた役割は、いかに最適な方法でかつ最適な条件で、より均一な III 族窒化物半導体バルク結晶を作製するかというほぼ一点に集約されており、それは試行錯誤の連続であったことは想像に難くない。プロジェクトの終了後もこの取り組みは必要となるが、この期に及んで研究成果が目に見えるかたちで現れたことは、研究員たちにも大きな励みになるであろうし、(他のグループへの波及効果も含めて) 今後の研究展開に弾みがつくことを期待したい。

## (2) 非極性および半極性 GaN の成長および LED の作製

現在市販されているGaN<sup>††</sup>系の青色・緑色LEDにおいては、*p*型および*n*型GaN層にサンドイッチされているInGaN/GaN多重量子井戸構造層 (発光層)<sup>§§</sup>が、*c*軸方向 ([0001] 方向) に積層する際に生じる内部電場の影響で、発光層に注入される正孔と電子が離れ、発光にとって重要な再結合確率が低下してしまうことが克服すべき問題であるとされている<sup>\*\*\*</sup>。*c*軸方向に内部電場が生じるのは、自発分極という材料固有の分極に加え、InGaN層中のInNとGaNの*a*軸方向の格子定数に差があることによって、InGaN層の結晶構造が歪んで圧電分極が生じるピエゾ分極効果に起因する。

<sup>††</sup> Lateral Epitaxial Overgrowthの略。

<sup>††</sup> バンドギャップは  $3.45 \text{ eV}$  (光の波長で約  $365 \text{ nm}$ )。結晶構造は六方晶。

<sup>§§</sup> InGaNは、窒化インジウムガリウムのことを指す。

<sup>\*\*\*</sup> 内部電場は、内部電界やピエゾ電界とも言う。このことにより、外部量子効率の低下に繋がる。

本ERATOプロジェクトでは、UCSBのJames SpeckグループリーダーやSteven DenBaars研究支援者らが中心となって、この問題の克服に取り組んできた。そもそもこの内部電場は $c$ 軸方向に沿って発生するため、InGaN層の成長軸を $c$ 軸方向から傾いた方向に設定し、成長軸方向へ及ぼす内部電場の影響を抑えることによって、外部量子効率の向上が期待できる。そこで、GaN結晶の $c$ 面（「極性面」）に垂直な $a$ 面や $m$ 面といった「非極性面」、あるいは $c$ 面に対して傾いた「半極性面」と呼ばれる面を作製するとともに、これらの面を成長面とするGaN系LEDの作製に取り組んだ。<sup>†††</sup>

まず非極性および半極性GaNの作製に関しては、シリコンカーバイド（SiC） $a$ 面上に $a$ 面GaNのMOCVD成長を実現したことに端を発し、 $a$ 面GaNのHVPE成長およびLEO技術による低転位化・積層欠陥減少に成功している点は、中間評価でも高く評価された点であるが、今回の事後評価までの間に、 $m$ 面GaNや各種半極性面GaNのHVPE成長およびLEO技術による低転位化・積層欠陥減少に成功したことに加え、分子線エピタキシー法（MBE）により、良質な $p$ 型および $n$ 型の $m$ 面GaNの作製にも成功した。これら一連のプロジェクトがもたらした成長技術は、優れたデバイスを作製する上で極めて重要なものであり、高く評価できるものである。

次に上記の材料をもとに非極性および半極性LEDの作製を行い、発光ピーク波長が注入電流に依存しないことを確認するとともに、半極性(10-13)GaN上ではInGaN量子井戸中のInの取込みが高いことを見出し、立ち上がり電圧の低い緑色LEDの作製に成功した。また同テーマで特筆すべき成果は、非極性 $m$ 面青色LEDにおいて、サイズ $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 、動作電流20 mAで、最大41%の外部量子効率と25 mWの放射出力を示したことである（半極性LEDにおいても、同様のスペックで最大30%の外部量子効率と18 mWの放射出力を示した）。これらの成果は、非極性および半極性の概念を導入することによってInGaN中の内部電場が低減されることを如実に示す知見であり、今後緑色やあるいは赤色発光領域（より長波長側）にまで対象の幅を広げることによって、これらの技術をゆるぎないものとして欲しい。

1996年の秩父・中村らの論文にはじまり、ここ10年間に亘って中村総括らが追究してきたコンセプトは、ERATOプロジェクトが終了するこの期に及んで、1つの大きなブレイクスルーとして結実し、多くの研究者（アカデミアや企業）によっても活発に研究されるという波及効果を生み出した。この過程では、同プロジェクトのグループリーダーでもあるJames Speckらを始めとしたUCSBとの協力関係が大きく作用した。研究のフェーズは、いよいよ実用化を本格的に視野に入れた段階となった<sup>†††</sup>が、前章の最後でも述べたように、これらの研究成果が真に社会へ還元されるには、特に今後数年の研究開発が非常に大きな意味をなすと言えよう。中村総括らはこの点を十分に認識しているとは思いますが、同テーマのもたらした成果の大きさゆえに、プロジェクト終了後の中村

<sup>†††</sup> GaNの $c$ 面は(0001)面、 $a$ 面は(11-20)面、 $m$ 面は(1-100)面。

<sup>†††</sup> 非極性および半極性HVPE成長技術を実用化するベンチャー企業が、本プロジェクトから立ち上げられた。

総括らの研究戦略には大きく期待したい。

### (3) 不均一性の物理的理解に関する研究

先にも述べたように、III-V族半導体発光デバイス中の構造欠陥や点欠陥は、その発光効率<sup>§§§</sup>の低下に大きく影響する。欠陥が多いと、正孔と電子の再結合の際のエネルギーが光として変換されずに熱として放出されるため（非輻射再結合中心）、ガリウム砒素の場合は（GaAs）の場合は  $10^4\text{--}10^5\text{cm}^{-2}$  の転位密度で、GaNの場合は  $10^5\text{--}10^6\text{cm}^{-2}$  で効率は劇的に減少する。それに対してInGaNの場合は、 $10^8\text{--}10^{10}\text{cm}^{-2}$  の転位密度にも係わらず、高い発光効率を有するため、実用の発光デバイスに用いられているわけであるが、その根本的メカニズム（局在輻射再結合中心）、すなわち「なぜ多くの欠陥があるにも関わらず発光するのか」ということについては、明確に理解されていなかった。

この「不均一性の物理的理解」というテーマについては、不均一結晶評価グループのリーダーである、秩父重英・筑波大助教授らが中心に取り組んだ。貫通転位や積層欠陥といったマクロな欠陥のみならず、点欠陥すなわち原子レベルの欠損といったミクロな欠陥を詳細に解析する必要があるため、時間分解フォトルミネッセンス測定（TRPL）や低速陽電子消滅測定を、GaNや、AlおよびIn組成量の異なる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ・ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ・ $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ （混晶）に対して系統的に実施した。その結果、GaNの非輻射再結合寿命がGa空孔のサイズや密度の減少、およびこれを含む点欠陥やその複合体総量の減少に従って長くなることを見出し、非輻射再結合中心が、Ga空孔と共に導入される欠陥複合体であることを明らかにした。またこれらの知見をもとにして、Inを含む混晶における局在輻射再結合中心の効果と起源についても解析を行い、まず、AlGaN混晶では内部量子効率が低く、InGaN混晶ではIn量が増えるにつれて内部量子効率が高くなることを見出し、InNの添加が発光効率の向上に寄与していることを明らかにした。また有効非輻射再結合寿命および有効輻射再結合寿命を測定することにより、Inを含む混晶において強い励起子局在が起こることを明らかにした。さらにAlGaNおよびInGaN混晶では陽電子拡散長が短いことが分かったが、InGaN混晶においては、InとNの結合や原子サイズでのIn-Nの集まり（局在状態）が正孔を捕獲する割合が、非輻射欠陥が正孔を捕獲する割合を上回ることにより、欠陥密度が高くても高い発光効率を保持できることを明らかにした。

この研究テーマにおいてはこの他に、例えば非極性 InGaN/GaN（*a* 面、*m* 面および立方晶）量子井戸では、分極電場による量子閉じ込めシュタルク効果がほとんど現れないことや、発光の電場成分は *c* 軸に垂直に偏光していることが分かったが、上記の「GaN

<sup>§§§</sup> 内部量子効率  $\eta_{\text{int}} = 1/(1 + \tau_{\text{R}}/\tau_{\text{NR}})$  で表される。 $\tau_{\text{R}}$  は「輻射再結合寿命」と言い、正孔および電子が再結合し発光するまでの平均的時間を指す。一方  $\tau_{\text{NR}}$  は「非輻射再結合寿命」と言い、発光せずに熱となってしまうまでの平均的時間を指す。

の非輻射性点欠陥と InGaN における局在励起子の起源」解明に関するテーマをはじめとして、極めて説得性の高いデータを提供することによって、中間評価時からさらに完成度の高い研究へと仕上がりを見せた点で高く評価したい。この過程では、既に UCSB で先駆的な成果を収めていた非極性および半極性材料が有効活用されたことも大きいと言える。

「なぜ多くの欠陥があるにも関わらず発光するのか」という、窒化物系半導体に根本的に存在していた「不均一性」の起源解明は、ここ 5 年に亘るプロジェクト研究期間の中で飛躍的に進展し、今後のクライテリアを打ち出すことができた。半導体レーザや LED の高性能化への重要な指針として、是非とも有効的にフィードバックされることを期待したい。

#### (4) 窒化物の MOCVD 成長シミュレーションに関する研究

本テーマと下記 (5) の光触媒に関するテーマは、不均一結晶薄膜グループのリーダーである、大川和宏・東京理科大学助教授らを中心に行われた。ここでの究極的な目標は、どのような化学的・物理的気相状態が窒化物薄膜を高品質にするのかを、経験則に頼るのではなく系統的に理解することであり、流体解析や化学反応速度論を踏まえて、多くの分子種および反応経路を考慮することによって極めて精緻に解析を行った。既に中間評価において、GaN 成長の主たる反応経路を見出すなどの成果を上げていたが、本事後評価をむかえるにあたって中間評価時に指摘を受けていた、AlN の MOCVD 成長過程に対応した化学反応系の構築や温度依存性および圧力依存性を明らかにした。

シミュレーション開発は、やはり実際の結晶成長条件の最適化にいかにかユニバーサルなカタチで反映されるかということによって、その重要度が異なってくる。その中で今後は一表面での結晶成長メカニズムをどのように取り込んでいくのか、反応速度を議論する場合に装置ファクターの影響をどのように考慮するのか、どこまで普遍的に混晶組成のシミュレーションが可能なのか ーといった部分に取り組んでもらい、是非とも本研究テーマでの知見の有効活用、例えば (1) のバルク成長に関する研究テーマへのフィードバックなどを期待したい。

#### (5) 光触媒に関する研究

これまで 4 つのテーマは、窒化物系半導体の発光デバイスにおける高輝度・高性能化を行おうとする上で克服すべき問題に正面から取り組んだのに対して、本研究テーマは、窒化物系半導体材料研究の新たな機能を探ろうとするものである。現在までに、*n* 型 GaN の光電気化学反応における水素発生の確認に端を発し、AlGaIn (InGaIn) 混晶に

おける水素発生能力の増加（減少）などの確認がなされている。

1972年に酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）で確認された「ホンダ・フジシマ効果」が、窒化物系半導体でも初めて発見されたことは、今後の同材料研究に新たな展開をもたらさうものとして評価できるが、本当のトレンドを生み出すための今後の精力的な取り組みに期待したい。すなわち、同材料が $\text{TiO}_2$ や酸窒化タンタル（ $\text{TaON}$ ）などに比べてどれだけ優位性があるのか（水素発生効率等）などを検討することが望まれるであろう。窒化物系半導体分野に対しては異分野となる、電気化学や光化学の分野とも上手く連携することで、光触媒材料としての真価を打ち出して欲しい。

以上