

2014年 青色LED ノーベル物理学賞受賞によせて

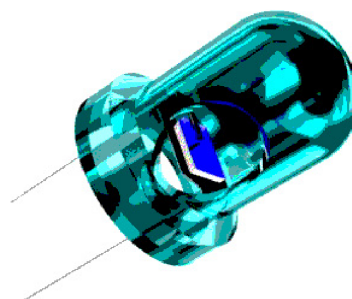
20世紀は白熱灯が照らし21世紀はLEDが照らす。
そして材料科学の道もまた照らされる。

稲葉 克彦*

2014年10月07日、スウェーデン王立科学アカデミーは2014年のノーベル物理学賞を、赤崎勇 名城大終身教授、天野浩 名古屋大教授、中村修二 カリフォルニア大学サンタバーバラ校教授の日本人の3人の研究者に授与することを発表した。その受賞の理由は、「高輝度で省エネルギーの白色光源を実現する高効率青色LEDの開発とその実用化」とされている。

青色発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) の実現による白色光源の到来は、既に家庭照明や、信号、電光掲示板等の公的表示機器、ディスプレイバックライトなどといった形の実用化を押し進め、人類社会に大きな恩恵をもたらし始めている。従来の白色電球はフィラメントを加熱し熱を光に変えていたのに対し、LEDは電子と正孔の再結合を利用し、電気を直接光に変えているためエネルギーの変換効率が良く、省エネルギー化の貢献度が高い。また、熱の発生を伴わないことから長寿命化が実現され、かつ、有害元素も使用しないことから、環境に優しいとも言われている。この青色LEDの登場で、赤、緑に加え、光の三原色がLEDで実現できることとなったが、その実用化までの道のりは困難を極め、20世紀中の実現は無理とも囁かれていたことがあった。

青色LEDの発光を担う重要な材料はGa₂N (窒化ガリウム) 半導体結晶薄膜である。Ga₂Nは高温動作が可能であることや絶縁破壊電圧が高いことから、青色発光以外にも電子デバイスとしての期待もよせられていた。しかし、このGa₂Nという材料の結晶成長がとても難しかったのである。この事実が、単結晶エピタキシャル薄膜成長させるための大型の単結晶基板が存在しないことも意味している。一方、赤および緑のLEDはGaAs単結晶基板が入手可能であり、それと同じ結晶構造で元素を置換した(Al, Ga) AsやGa (As, P) といった固溶体 (混晶) の材料が単結晶としてエピタ



キシャル成長でき、これらの薄膜材料が発光を担ってきた。これらは同種の結晶構造ではあるが、組成が異なるものをエピタキシャル成長したものであるため、ヘテロエピタキシャル薄膜と呼ばれる。

GaN 青色LED構造は、その成長の土台となるべき同種の大型高品質単結晶が市販されていなかった。代わりに基板として採用されたのは、sapphireであった。c面成長であれば、結晶構造の対称性に類似性はあるものの (GaNは六方晶系、sapphireは三方晶系)、結晶構造そのものは全く異質であり、格子定数の差 (格子不整合または格子ミスマッチ) も熱膨張係数の差 (熱膨張係数ミスマッチ) のどちらもとても大きい⁽¹⁾。

この基板と薄膜との相性の悪さを克服しつつ、かつ単結晶エピタキシャル薄膜を作製するため、赤崎・天野氏のグループは、低温成長AlN緩衝 (バッファ) 層を導入し、それに引き続いたGa₂N層高温成長により高品質エピタキシャル薄膜成長を実現した⁽²⁾。また、中村氏は、低温Ga₂N緩衝層の導入でも高品質Ga₂Nエピタキシャル薄膜が成長できることを見いだした⁽³⁾。清浄で平坦な基板表面上において薄膜成長を行うという、これまでの高品質エピタキシャル薄膜成長の概念からすれば大きな発想の転換が必要であったと思われる。更に、赤崎・天野両氏のグループは、伝導性の制御のため、薄膜成長の手法である有機金属化合物気相成長法 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE または、

*株式会社リガク X線研究所

有機金属化学気相成長法 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) と呼ばれる) の原料の工夫や成長炉の改良を行うとともに⁽⁴⁾, 不純物元素としてMgを採用し, 電子線照射により特性が向上することを見いだした⁽⁵⁾. 一方, 中村氏は, 成長炉中のガスフローを改善するとともに⁽⁶⁾, 電気特性と残留水素との関係性を見出し, 特性改善がアニール処理によっても実現できることを実証した⁽⁷⁾. こうして様々な難題を克服しつつ, 革新的な研究活動により国内外の研究者を先導し, 青色LEDの実用化まで導いた研究功績は, まさに受賞にふさわしいものといえる.

ここで, 青色LEDというデバイスの材料評価, 製造プロセス評価, という点で, リガクとはどのような接点があるのかを少しまとめてみたい. なお, 2013年のリガクジャーナル100号記念号において, GaN材料を対象としてクローズアップした, 光エレクトロニクス・パワーデバイス特集が組まれている. その特集号では, 結晶構造を中心とした材料そのものの特徴の解説⁽¹⁾, 高分解能X線回折測定による評価⁽⁸⁾, 発生ガスや熱刺激電流測定といった熱分析技術による評価⁽⁹⁾が実測事例とともに詳しく解説されているので, こちらもあわせてご覧いただきたい.

GaN青色LEDの発光を担う中核となる部分は, エピタキシャル成長した厚さ数nmの単結晶の多層薄膜であるので, その結晶性や膜厚・繰り返し多層構造(超格子)の評価, 固溶体(混晶)の組成ならびに格子の歪などの評価が重要であることは, 他のエピタキシャル薄膜の場合と同様である. これらのパラメータは, 主に高分解能X線回折法により評価が可能である. X線反射率法によっても膜厚の解析が可能であるが, 前述した, 基板と膜の間の熱膨張差に起因する試料の大きな反りや, 粒成長による表面・界面の荒れのため, 解析が難しい場合が多いようである. また, 量産成膜が有機化合物を原料として行われるため, 残留有機物やガスの脱離現象や, 結晶中の欠陥生成に伴う電子トラップ準位の計測といった熱分析技法からの評価も注目されてきている. プロセス管理の面では, 金属汚染を非破壊かつマッピング計測評価ができることから, 蛍光X線による評価が活躍し始めている⁽¹⁰⁾. この評価の目的は, 成膜過程や表面プロセス過程におけるクリーンルーム環境や成膜装置由来の汚染検出であり, ウェーハ試料の表面すれすれにX線を入射させる全反射蛍光X線分析法 (Total Reflection X-Ray Fluorescence spectroscopy: TXRF) が用いられる. 最近では, 最終デバイスそのものの電極部や素子の剥がれを透過X線で観察し, 樹脂埋め込みされた状態での不良解析も行われるようになってきているようである.

さて, 前段において, GaN青色LED薄膜材料の開発の中で様々な難題が克服されてきたことを説明し

た. その過程においては, 応用物性と絡めながら試料の状態を数値化することが求められ, 評価技術そのものにおいても大きく技術革新が進んだとも言える. たとえばX線回折法においても, 薄膜成長の結晶軸周りの方位のばらつき (twist) を評価するロッキングカーブ測定は, 大きな格子ミスマッチを克服してゆく過程の中で, 重要な評価技術として広がっていった. 基板または緩衝層に対して, エピタキシャル薄膜がどの程度, 拘束されて歪んでいるかを解析するために用いられた逆格子マップ測定においても, より速い測定を実現するために, 1次元検出器を用いた高速の逆格子マップ測定法が開発された. その測定技法は, エピタキシャル薄膜のみならず, 様々な薄膜試料, そして, バルク・粉末にも適用されるようになってきている.

また, GaN青色LEDは有機金属化合物原料がガスカリヤによって成長炉中に配給される成長方法が主流であるため, 電子線回折法などの一般的に成長のその場観察に用いる技法を使うことができない. 品質管理・プロセス制御のニーズに応えるべく, in-situの高分解能X線回折・反射率評価が可能な成長装置も開発されている^{(11), (12)}.

さて, GaNは対称中心を持たないwurtzite型の結晶構造であり, 圧電性を呈する極性を持つ結晶である. 従って, 単結晶エピタキシャル薄膜では, 自発分極に加え, 格子の歪に誘起されるピエゾ分極が発生してしまう. 従って, 加えられた外部電場に, 試料内部の電界が影響を及ぼすことで発光効率にも影響が出てしまう. そのため, GaN結晶の極性方位を, 非破壊評価できるX線回折法により評価する手法も開発された⁽¹³⁾. 近年では, この極性の影響を抑制するため, 半極性, 非極性方位のエピタキシャル成長の研究も盛んとなってきている⁽⁸⁾. しかし, この方位の結晶成長においては, 基板表面面内の結晶構造の対称性が等方的ではなく, 結晶性そのものや格子歪においても, 異方性を考慮して議論する必要がある.

このように, 新しい材料開発・デバイス開発の大きな潮流が, 周辺技術 (評価, 結晶成長, 材料そのもの) にも大きな革新を生み出してきた. その過程で得られた知見や生み出された新しい技術, 概念が, また更に, 次の世代の材料開発やプロセス開発の後押しをしてゆくこととなるであろう. 次世代のマテリアルサイエンスの道程に, 青色LEDが明るい光を投げかけている.

参考文献

- (1) 稲葉克彦: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 2, 2-6.
- (2) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986), 353-355.
- (3) S. Nakamura: *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **30** (1991),

- L1705–L1707.
- (4) H. Amano and I. Akasaki: *Ext. Abstr. Material Research Society*, (1991), 165.
 - (5) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), L2112–L2114.
 - (6) S. Nakamura, Y. Harada and M. Senoh: *Appl. Phys Lett.*, **58** (2007), 2021–2024.
 - (7) S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai: *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **31** (1992), 1258–1266.
 - (8) 稲葉克彦: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 1, 7–15.
 - (9) 平山泰生: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 2, 16–24.
 - (10) 河野 浩: リガクジャーナル, **43** (2012), No. 2, 6–11.
 - (11) D. Iida, M. Sowa, Y. Kondo, D. Tanaka, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama and I. Akasaki: *Jour. Cryst. Growth*, **361** (2012), 1–4.
 - (12) 飯田大輔, 岩谷素顕, 竹内哲也, 上山 智, 赤崎 勇: 日本結晶成長学会誌, **38** (2011), 227–230.
 - (13) K. Inaba and H. Amano: *Phys. Stat. Solidi -B*, **244**, (2007), 1775–1779.