

研究成果（小テーマにつき2ページ以内でまとめてください）

<p>サブテーマ名：4 紫外 LED 技術の開発 小テーマ名：4-2 紫外 LED 技術の開発</p>
<p>サブテマリーダー（所属、役職、氏名） 高知工科大学 総合研究所 教授 山本 哲也</p> <p>研究従事者（所属、役職、氏名） 京都大学大学院 工学研究科 教授 藤田 静雄 京都大学大学院 工学研究科 大学院生 西中 浩之 京都大学大学院 工学研究科 大学院生 鎌田 雄大</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>研究の概要 ZnO の光学的基礎物性の評価から、ZnO の評価基準を明確にしてその高品質化の研究に寄与する。これをもとに紫外 LED のクラッド障 ZnMgO および p 型 ZnMgO の開発を行なう。さらに、ZnO を上回るポテンシャルを持つような深紫外 LED を目指す新材料を開発する。</p> <p>研究の独自性・新規性 紫外 LED につながる高品質 ZnO を得るには、単に表面が平坦で結晶性が良いといった単純な点で評価するのではなく、詳細な光物性の評価に基づいた判断が必要である。しかしながら、ZnO の基礎物性に不明な点が多く、評価基準の設定が困難である。本研究は、フェーズ I の出発点において、研究期間内の材料の評価基準を設定し、それをもとに研究の効果的な進展をなすところに第一の特徴がある。また、クラッド層 ZnMgO の開発は、上の基準で高品質と評価された ZnO を下地に用い、結晶の自発的な引き込み効果を利用するという新規の方法を用いた。これが結果として世界で最も禁制帯幅の大きい ZnMgO の開発につながった。紫外 LED で問題の p 型伝導については、疑似混晶を用いるという独自の方法で取り組んだ。また、紫外 LED の展開では深紫外領域の開拓が不可欠であるが、ZnO および ZnMgO の限界をいち早く読み取り、新規材料である Ga₂O₃ の提案、開発に向かったことは世界初の独自性によるところである。</p> <p>研究の目標（フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に）</p> <p>フェーズ I</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高品質 ZnO 単結晶基板のフォトルミネセンス測定を行ない、発光ピークと品質との関係を明確にして、結晶品質についての評価基準を設定する。 ・単結晶基板上へホモエピタキシャル成長した ZnO 上記評価基準を適用し、高品質化を達成する。 ・禁制帯幅 4 eV 以上の ZnMgO 結晶薄膜を作製する。 <p>フェーズ II</p> <ul style="list-style-type: none"> ・p 型 ZnMgO 疑似混晶の設計・成長を行ない、10¹⁶ cm⁻³ 台の p 型伝導と pn 接合を得る。 ・波長 300 nm 以下の深紫外発光可能な新規半導体材料を開発する。
<p>研究の進め方及び進捗状況（目標と対比して）</p> <p>フェーズ I</p> <p>高品質 ZnO 単結晶基板に対し、低温から室温までのフォトルミネセンス測定を行ない、高品質であるが故に発現する発光ピークを明確にし、結晶品質についての評価基準を設定し得た。</p> <p>単結晶基板上へ ZnO 薄膜をホモエピタキシャル成長し、上記評価基準に概ね適う特性が得られたが、表面平坦性が不十分であり、基板表面の処理条件がまだ不十分であることが判明した。</p> <p>評価基準に概ね適う高品質 ZnO を下地として ZnMgO 結晶薄膜の成長を行ない、禁制帯幅 4.5 eV を実現して目標を達成した。</p> <p>フェーズ II</p> <p>ZnMgO と CuO、CuO₂、CuGaO₂ 等の超格子構造により、p 型 ZnMgO 疑似混晶を設計した。ただし実験ではわずかの試料で 10¹⁴ cm⁻³ 台の p 型伝導が得られたにとどまった。</p> <p>深紫外発光に向け、波長 280 nm の機能を持つ Ga₂O₃ 半導体を提案し目標である機能を実証した。</p>
<p>主な成果</p> <p>フェーズ I</p> <p>高品質 ZnO のフォトルミネセンス評価基準を以下に示す：(i) 10 K で 3.361 eV (ドナ束縛励起子) と 3.377 eV (自由励起子) のシャープな発光を持つ、(ii) ドナ不純物のイオン化エネルギーは 43 meV である、(iii) 室温で 3.31 eV の発光をもつ。また X 線回折ロッキングカーブ半値幅は 50 arcsec 以下である。</p> <p>実用的な結晶成長技術である有機金属気相成長法を用い、ZnO 単結晶基板上へのホモエピタキシャル成長により、上記(i)-(iii)を満たす高品質膜が得られた。他方サファイア基板上では(iii)が満たされず、ホモエピタキシャル成長の優位性が明確になった。ただ、ホモエピタキシャル層の表面には凹凸が残った。その原因は基板表面処理条件が十分最適化できなかったことによる。ZnO 基板が高価であるのでこのような実験が困難であり、今後 ZnO 基板の普及とともにこの点は解決に向かうと考えている。</p> <p>高品質 ZnO を下地にすることで結晶の良さがその上へ引き継がれ、高い Mg 組成の高品質結晶の成長が困難な ZnMgO 薄膜において禁制帯幅 4.5 eV (Mg 組成 50%) を実現した。また深紫外域の光検出器を試作して、光強度 nW/cm² 台の微弱光に対する感度と 0.37 A/W の検出能を得た。</p> <p>フェーズ II</p> <p>p 型酸化物と ZnMgO の超格子構造による p 型 ZnMgO 疑似混晶を設計した。その結果、MgO/CuO₂、</p>

ZnMgO/CuGaO₂等の超格子構造を明確にした。また、実験的に 10¹⁴ cm⁻³ 台の p 型伝導が得られた。この成果については特許出願中であり、京都大学が実施権契約の活動を積極的に行なっている。

波長 280 nm の深紫外発光の機能を持つ新しい半導体 Ga₂O₃ と実際の LED 構造の提案を行なった。Ga₂O₃ の成長を行ない、波長 250 nm において 5A/W の検出能を持つ高感度光検出器を試作した。この性能は、電極における光の入射損失等を考慮して 100 以上の光利得を持っていることに相当する。

当初予期しえなかった成果として、キャリア密度 10¹⁶ cm⁻³ 台の多結晶 p 型薄膜が得られた。紫外 LED の開発には直接関係しないが、TFT 開発において CMOS 回路につながる可能性が出てきた。

特許件数：1 件 査読論文数：2 件 口頭発表件数：3 件

研究成果に関する評価

1. 国内外における水準との対比

ホモエピタキシャル成長で得られた ZnO 薄膜は、実用的な結晶成長技術である有機金属気相成長法によって成長したものとして世界最高の品質にある。また、ZnMgO で禁制帯幅 4.5 eV を得たのは世界の最高である。p 型結晶と LED 応用は 2005 年に東北大から報告されたが、その育成法が大量生産の実用技術につながりにくいこと、LED は青色で発光していること、クラッド層をもたないホモ接合であること、などの問題がある。実際、現在になっても同大学との共同研究企業から試作品の発表がない。p 型疑似混晶は、このような問題を解決しうる技術だと考えている。また Ga₂O₃ 半導体の成果は世界に類を見ない独創的かつ先導的なものであり、今後の紫外 LED とその短波長化への指針を与えるものと考えている。

2. 実用化に向けた波及効果

現時点で p 型薄膜の特性が目標と比べ不十分なものに終わっているため、紫外 LED の産業化に直結するような波及効果は現時点では大きくないと言わざるをえない。しかし、紫外光検出器としての実用化に企業からの注目を受けている。とくに Ga₂O₃ については、自然光の影響を受けない深紫外域検出器として実用を目指す企業からの問い合わせを受けている。

残された課題と対応方針について

本研究を通じ、ZnO を用いた紫外 LED のための要素技術である有機金属気相成長法による高品質 ZnO 結晶の育成、および ZnMgO クラッド層の禁制帯幅制御について目標を達成した。しかし、p 型 ZnMgO 層の実現については、p-ZnMgO 疑似混晶による解決を目指したが、十分な結果には至らなかった。その大きな理由は、現有装置で Cu を扱うことの限界であったと考えている。今後、企業とのより規模の大きい共同研究を実施できれば、この点が解決され飛躍的な向上が期待される。

一方、実用的な紫外 LED を目指すのであれば、Ga₂O₃ 系に移行することの利点を考えている。Ga₂O₃ 系 LED に期待される発光波長は 280 nm で、蛍光灯の原理を固体化する形で照明光源を実用化するのに適している。また Ga₂O₃ 基板が存在し、今回の研究で明確になったようなホモエピタキシャル成長の利点を活かすことができる。酸化物として ZnO の成長、物性、問題点とにおいて共通するところが多く、本研究の成果を基盤にその進展を図ることができる。市場の要請をもとに次世代により強く求められている応用を再検討し、材料面からではなく応用面から次の LED につながる研究開発を実施していくことが望ましい。

	J S T 負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合計
	H 14	H 15	H 16	H 17	H 18	H 19	小計	H 14	H 15	H 16	H 17	H 18	H 19	小計	
人件費	0	0	0	0	0	0	0	0	300	75	150	300	225	1,050	1,050
設備費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	200	3,900	3,774	2,000	2,000	1,460	13,334	0	6,479	2,961	3,280	5,980	2,720	21,420	34,754
旅費	0	0	0	0	0	40	40	0	0	0	0	0	0	0	40
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
小 計	200	3,900	3,774	2,000	2,000	1,500	13,374	0	6,779	3,036	3,430	6,280	2,945	22,470	35,844

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T 負担による設備 :

地域負担による設備 :

複数の研究課題に共通した経費については按分する。