

大学の研究・動向**新しい光材料と機能の探索：IT時代へのseedsをめざして**

電子物性工学専攻量子工学講座光材料物性工学分野

教授 藤田 茂夫

fujita@kuee.kyoto-u.ac.jp

助教授 藤田 静雄

fujitasz@kuee.kyoto-u.ac.jp

助教授 川上 養一

(ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー兼)

kawakami@kuee.kyoto-u.ac.jp

助手 船戸 充

funato@kuee.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

光応用分野の拡大発展に伴い、光を自由に操作する技術の進展が期待されている。本分野では、従来の光材料にはない、物理的に新規な光機能の発現とその応用を目指す立場から、半導体や有機材料などの光材料開発と新機能探索の研究を行っている。とくに、従来操作が困難な短波長光（緑色～近紫外の380～550nmの波長域）の開拓により、操作可能な波長範囲を一気に拡大することを目指している。

近年Ga_N系半導体の急速な進展により、短波長全域にわたるインコヒーレント光と近紫外域（400nm付近）のコヒーレント光を発生する光デバイスが実現され、大きなインパクトを与えた。また、素子寿命に問題を抱えながら、ZnSe系半導体の研究も進み、Ga_N系半導体では困難な青～緑色（480～520nm付近）でのコヒーレント光源材料などとして期待されている。これを契機に、短波長の光を自由に操作し、任意の波長域のインコヒーレント、コヒーレント光を得ることが期待されるが、現状では難しい。

このように短波長半導体材料では、物性定数的要因から電子と正孔とがクーロン力で緩く引き合っ
てペアを作った、励起子と呼ばれる状態が安定に存在するという本質的な特徴がある。そのため、光過程において、GaAs系やInP系のような赤色～赤外の材料とは異なる物理的存在が明らかになってきた。例えば、励起子は電子と正孔との相互作用状態であるため、そこから発光に至る確率が非常に大きい。また、短波長材料では、InGa_NやZnCdSに見られるように、均一に混り合うというより不均一な混和・組成に基づくポテンシャルエネルギーの低い領域が局所的に発生し、励起子はそのような領域に集まり効率的に発光する。このような短波長材料の特質に着目して、(i) その物理的な機構を詳細な光物性評価により明らかにする、(ii) それを活かし得る新規な半導体材料を開発する、(iii) 磁気や圧電などの他機能との組み合わせによる新規な光融合機能を創出する、(iv) それを活かした新しい応用分野を開拓する、などが本研究分野の目的とするところである。また、次世代の材料開発は、構成元素が資源として豊富に存在し環境負荷が小さく、育成に多大なエネルギーを要しないといった観点が重要になると思われる。そのような意味で、われわれは、酸化物、窒化物といった材料に大きな期待をかけている。このような研究の成果により、次世代に花開くseedsを与えて行くことが本研究分野における研究意義である。

2. 短波長光材料の光物性評価・探索

短波長材料は励起子が生成され易く、また二つの励起子の結合体である励起子分子も容易に生成される。そのような場合には分子状態の準位からの誘導放出、あるいは励起子・励起子散乱などの多体効果における非線形過程など、新しい多様な光機能の発現が期待できる。その意味で、弱い励起下とともに強励起下での励起子の振る舞いを光物性的観点から基礎的に解明し、新しい応用に繋げて行くことは重要である。本研究は、励起子の持つ多様な機能性を常温において効果的に発現させるためのナノスコピックな量子構造デザインに対する知見を得ること、それらの応用による先進的な光デバイス実現に寄与する光物性・特性を明らかにすることを目標としている。

このようないわば「励起子工学」の展開には、励起子結合力の大きな材料の探索、低次元閉じこめ構造の作製が重要となる。一方、励起子の位相緩和や誘導放出・自然放出が空間的には非常に微細な量子ナノ構造 ($10^{-9} \sim 10^{-8} \text{m}$) から、時間的にはサブピコからナノ秒 ($10^{-14} \sim 10^{-9}$ 秒) といった超高速の現象として発現するため、新しい量子物性の解明・探索 のためには、時間・空間分解スペクトロスコピーの開発が重要な研究テーマとして位置づけられる。

対象とする光機能性材料は、半導体のみならず有機分子材料や細胞など広く分布しているので、京大VBL、京大理学研究科をはじめ、阪大産研、京都府医大、阪電通大、ユタ大学等、学内外大学研究機関および日亜化学工業、松下電器、シャープ、住友化学等の民間企業との連携研究を積極的に展開している。

得られた成果の一例を以下に示す。図1に新たに開発された時間・空間分解スペクトロスコピーの装置写真、図2にその模式図を、図3に選択成長GaNのWindow領域のみを選択的に光励起していることを示す顕微鏡写真を示す。また図4にWindow領域（貫通転位密度： 10^8cm^{-2} ）とWing領域（貫通転位密度： 10^6cm^{-2} ）における時間分解スペクトルをいくつかの試料に対してプロットした結果を示す。これらの結果から、貫通転位密度がWing領域に対して2桁も大きいWindow領域でも発光（PL:photoluminescence）の減衰寿命はそれほど大きく減少しないことが解る。すなわち、GaN中の貫通転位は非輻射再結合中心として働くが、非輻射再結合過程を律速している因子は貫通転位という



図1 顕微-時間分解PL測定装置の全体写真

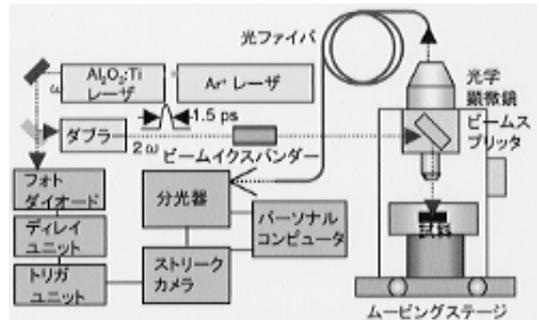


図2 顕微-時間分解PL測定装置の模式図

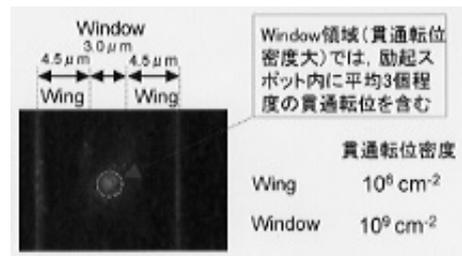


図3 選択成長GaNエピ膜状への集光拡大図

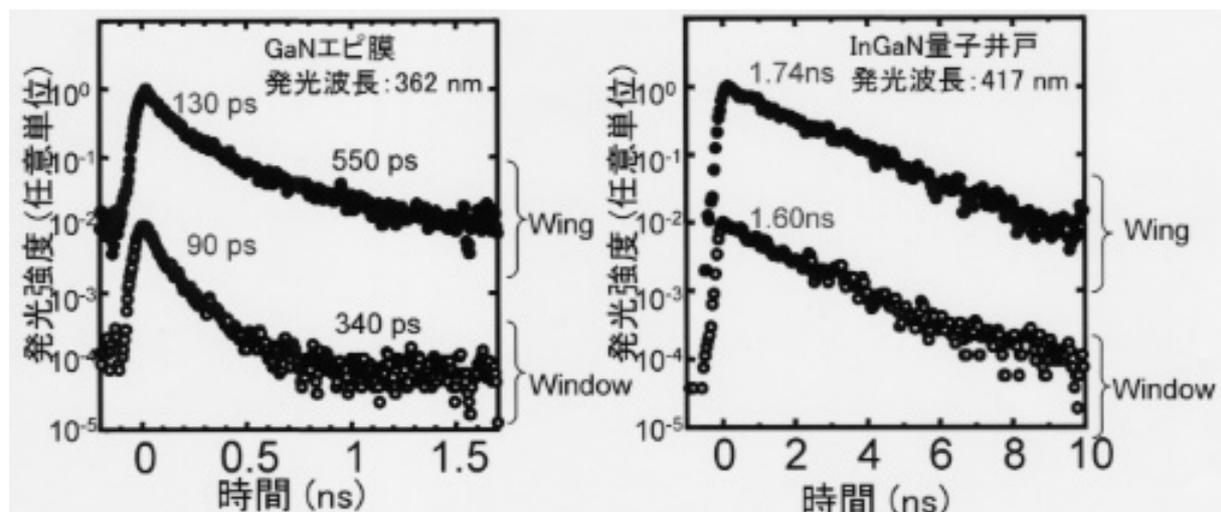


図4 選択成長GaNエピ膜およびInGaN量子井戸のWindow領域で測定されたPL減衰特性

より点欠陥等の他の要因であることを明確に示している。また、InGaN量子井戸においてはGaNに比べて寿命は長くなりWindowとWing領域での減衰寿命の変化はほとんどなくなる。これは励起子の局在化による非輻射再結合中心へのパスが抑制されたものと考えられる。以上の結果は、発光デバイスの構造設計・高性能化に有用な情報を与えた。

近年、発光ダイオード (LED) はディスプレイ用途のみならず、照明用光源として利用しようとする機運が世界的に高まりつつあり、現用LEDの外部量子効率 (現状: 15%) をさらに高め、蛍光灯の効率 (約40%) を凌駕することが目標となっている。このためには、内部量子効率、取り出し効率をさらに高めることが必須となっている。このようにLEDやレーザなどの発光デバイスの高性能化には、活性層内でのキャリア・励起子の輻射 (発光過程) および非輻射 (非発光、熱放出過程) 再結合機構を解明した上で結晶成長・デバイス設計へフィードバックすることが効果的である。本研究室で開発した時間・空間分解スペクトロスコピーはそのための強力なツールとなるものと考えている。

3. 酸化物半導体による新光機能の創成

多くの金属酸化物は半導体の性質を持つが、その中でも酸化亜鉛 (ZnO) は古くから蛍光体や表面弾性波デバイス用材料として用いられてきた。この「古い」材料ではあるが、その半導体としての性質に目を向けると、他の材料にない多くの特徴を持つ。例えば、(i) 励起子が室温でも非常に安定に存在し、多くの光機能に寄与することが期待される、(ii) 磁性元素の導入により強磁性的な性質を示すことが考えられ、励起子の関与した磁気光学効果の発現が期待される、(iii) 強誘電性、圧電性の機能を合わせ持っている、(iv) 可視光に対して透明な電子デバイスに応用が可能である、(v) シリコン基板をはじめ多くの結晶・非晶質基板上に配向性の高い膜ができる、(vi) 環境に優しい半導体 (環境半導体) の代表である、(vii) 生体との適合性がありバイオセンサやバイオ-TAS (total analysis system) に応用することが期待される、といったことがあげられる。さらに、ZnOにCdやMgを混ぜ合わせたZnMgCdO系は、バンドギャップや結晶構造、さらには電子的・光学的物性が広範囲に変えられるため、上記の特徴を活かした多様な機能デバイス材料として極めて魅力ある材料系となる。表1に期待される応用分野を示す。このような魅力的な機能がこれまで研究の対象とされなかった理由は、結晶成長の技術的な問題で高品質の膜が得られなかったこと、低抵抗のn型しか得られなかったこと、励起子による光物性・光機能などの物理が明確でなかったこと、などの理由によると思われる。

われわれは、ラジカル分子線エピタキシャル成長法、有機金属気相成長法、プラズマ援用化学的気

表1 ZnO系半導体の応用分野

成長温度	基板	結晶成長技術	結晶性	デバイスへの応用
700	サファイア Si ZnO	MBE レーザMBE MOVPE	単結晶 優れた結晶性 優れた光学的 特性	LED, LD, 光検出器 光マニピュレーション ヘテロ接合トランジスタ 複合機能デバイス Si上の集積デバイス バイオセンサ 化学(イオン・ガス・におい) センサ
500	ガラス	レーザMBE MOVPE PECVD スパッタリング	多結晶 優れた配向性 大面積内均一	TFT ディスプレイ駆動デバイス 立体映像装置 画像センサ 大面積紫外線センサ
300				
100	プラスチック	PECVD スパッタリング	多結晶・非晶質 大面積内均一	プラスチック上ディスプレイ 駆動デバイス プラスチック上論理FT プラスチック上センサ

相堆積法、スパッタリング法など種類の異なる成長法を用い、プラスチック基板からサファイア基板まで、室温から800℃まで、といったさまざまな条件での成長を行い、それぞれの条件に応じた成長膜の特質を明らかにして、表1に示したようにこの材料の多様な機能性を多くの場面で活かすことを視点に研究を行っている。この点で、高品質単結晶を唯一の目標としてきた他の材料の開発視点と見方を異にする必要がある。

現在までに、高温で成長した単結晶膜で励起子効果が強く発現し、青色～紫外域の発光デバイスとしての応用が期待されている。とくにZnCdOは図5のように青色発光材料であるが、図6に示すように発光の様子を微視的に見ると、発光波長に局所的なゆらぎがある。この理由を調べるため組成分析を行ってみると、図7のように六角形状の粒界近傍でCd組成が大きくなるという組成揺らぎが生じていることが分かった。Cd組成の大きい所ではポテンシャルが低くなるため、励起子がこのような位置に局在して高効率の発光をするというInGaNと類似またはそれを強調したような効果が生じているのではないかと現時点では考察している。このような不均一性を制御するという視点で、光機能や磁気光機能の制御へと研究を進める予定である。一方、600℃付近でガラス基板上的多結晶膜、50℃付近でプ

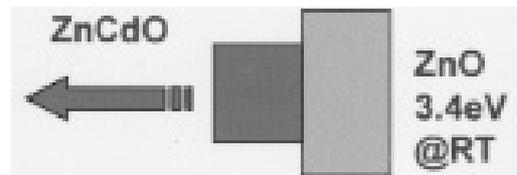


図5 ZnCdO/ZnO構造

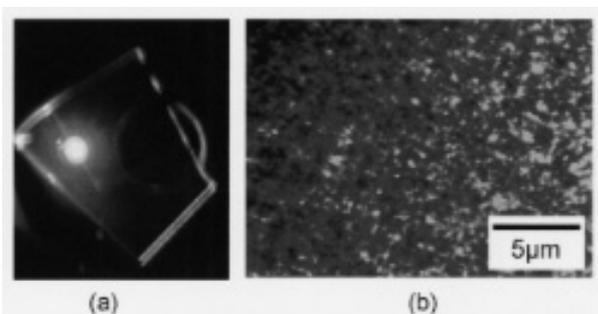


図6 ZnCdOからのPL：(a)試料全面（10mm角）での発光の様子、(b)試料内微小領域での発光の様子（ただし色調を調整して変化を強調してある）

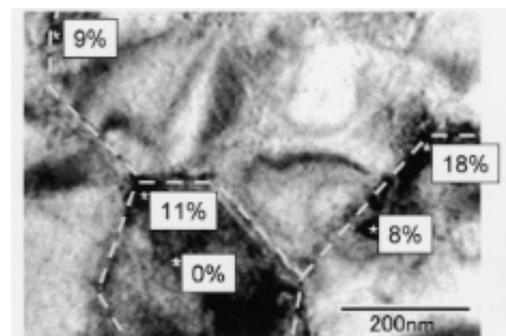


図7 ZnCdO/ZnOの走査型透過電子顕微鏡像と微小領域におけるCd組成測定結果

ラスティック基板上の非晶質膜が得られ（図8にポリエチレンテレフタレート (PET)基板上のZnOの写真を示す）、透明の薄膜トランジスタ、大面積光センサなどへの応用に向けた特性が実現されつつある。

この研究分野は、半導体のみならず、誘電体、蛍光体、電極、超伝導、酸化物バルク結晶などの研究を背景とした多様な研究者が集まり、新たなる組織の構築がなされつつある。NEDO地域コンソーシアム研究開発事業「ZnO半導体薄膜デバイスの開発」が本年度より3年計画で開始され、われわれも推進委員会のメンバーとして活発な研究活動に参加しているなど、次世代へのseedsを求めにふさわしい新しい研究体制が進みつつある。このような動きの中で、われわれは常に先導的であり続けることを念じ研究に励んでいる。

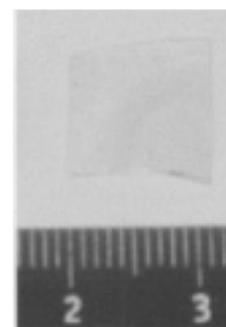


図8 PET上に50℃で作成したZnO膜

4. GaN系半導体とGaAs、Siとの機能融合

GaN系半導体は、緑色～近紫外域に光の機能を持ち、今後もその特長を活かしたデバイスや応用分野の拡大が図られることは予測される。この機能を、GaAs系半導体の持つ赤色～赤外域での光機能と超高速の電子機能、またSiの電子機能と融合させることを目的として、GaAs基板上への高品質GaN系結晶の育成、およびウエハ融着によるSiデバイスとの集積化についての研究を行っている。本研究の特徴は、(i) 熱膨張係数差の少ないGaN/GaAs構造を利用する、(ii) 350℃程度の温度でSiとの融着を行う手法を用い、すでにSi集積回路が形成されたウエハ上にGaNデバイスを集積できる、といったことが可能であることの基礎的な実証実験に成功している。

5. 有機薄膜の光機能

有機薄膜は優れた光機能を持ち、多様な材料が存在し、化学的手法で物性設計が可能であるという特徴がある。また、薄膜作製が簡単に行え、大面積化も容易である。これらの特徴は、エレクトロルミネセンス (EL) デバイスに応用され、実用化のレベルにある。われわれは、材料の光物性と電子物性を基礎的に解明し、それをもとにした構造設計によって新機能・高機能デバイスにつなげるという立場で研究を行っている。これにより、(i) 界面における薄膜形成過程の観察と制御、(ii) キャリア輸送過程のモデル化、(iii) 半導体ダブルヘテロ構造の概念を有機薄膜に持ち込む新構造の提案と高効率化の達成、(iv) ドーピングによる電子物性制御、などの成果を得てきた。最近では白色有機ELデバイスの研究を行い、図9のような明るい発光を実現している。

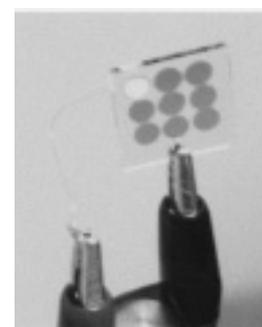


図9 白色有機ELデバイスの発光の様子（蛍光灯照明下で撮影）

6. まとめ

本研究分野における研究の一端に関して、次世代に向けた材料研究の意義を含めて説明を加えた。スペースの都合で割愛せざるを得なかったが、短波長発光材料の応用分野の開拓に対して、医療用や高演色性発光など新光源としての利用を念頭に置いた応用研究も行っている。材料研究の醍醐味は、自らの手によって「もの」を作り出すことであって、研究に携わる学生諸君も、まさに「もの」作りの原点をかいま見ることに面白さを感じてくれるようである。その意味で「もの」作り研究ほど実践的・教育的なものはないと信じている。文字どおり自分の手で作り上げた材料が、思いもよらない機能を発現して、世の中の役に立ってくれる、そんな情景を学生諸君と共有できることを念じて、苦楽を共にする日々が続いている。