

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要  
〔令和3年度事後評価用〕

令和3年6月30日現在

機関番号：12601  
 領域設定期間：平成28年度～令和2年度  
 領域番号：2801  
 研究領域名（和文）特異構造の結晶科学：：完全性と不完全性の協奏で拓く新機能エレクトロニクス  
 研究領域名（英文）Materials Science and Advanced Electronics created by singularity  
 領域代表者  
 藤岡 洋（FUJIOKA Hiroshi）  
 東京大学・生産技術研究所・教授  
 研究者番号：50282570  
 交付決定額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,067,300,000円

研究成果の概要

本領域では、完全結晶を出発点とする従来型エレクトロニクスの概念を転換し、結晶欠陥やナノ構造、ヘテロ界面など（特異領域）に主役を担わせる研究を推進した。特異構造の結晶成長技術と評価技術を確認し、特異構造光デバイスや特異構造電子デバイスの作製へと展開させた。特異構造結晶の利用によって、GaN系トランジスタを用いたパワーデバイスや高効率紫外線発光素子が実現し、持続可能社会に大きく貢献する成果が得られた。また、特異構造結晶を舞台とした学術プラットフォームが形成され、新興・融合学問領域の創成など、多くの波及効果が得られた。

研究分野：結晶工学

キーワード：窒化物半導体、特異構造、拡張結晶学

1. 研究開始当初の背景

単結晶は半導体エレクトロニクスや磁性素子、光学結晶など多種多様な分野におけるキー材料として今日の情報社会の重要な礎となっている。この単結晶材料とは原子が一定の規則を持って周期的に整列したもので、その構造の完全性が有用な物性を得るために極めて重要と考えられてきた。実際にSiやGaAsなどの半導体結晶の場合、不純物や欠陥の極めて少ない大口径結晶の作製が実現され、半導体デバイスが作製されている。しかしながら、完全結晶のみに基盤をおくエレクトロニクスには、微細化技術の停滞とともに限界が顕在化している。

これまで周期性を乱す特異領域は排除すべき異物（欠陥）として捉えられてきた。一方で、この欠陥は完全結晶には見られない興味深い物性を示すことも近年明らかになってきた。ゆえに、我々は結晶中の構造の乱れ（特異領域）を排除するのではなく、完全性を乱す領域を意図的に導入した結晶を積極的に利用するという着想を得た。

結晶学は、SiやGaAsなどの半導体やLiTaO<sub>3</sub>や水晶などの酸化物といった単結晶の成長と応用を対象とする広範な学問分野であるが、結晶の周期性を乱す特異構造は取り除かれるべきネガティブなものとして、その除去方法のみが熱心に研究されてきた。実際、これまでに特異領域が結晶物性に与える影響をポジティブに捉え積極的に利用しようという研究は殆ど見られない。

2. 研究の目的

本領域では、この分野を基礎的モデルケースとして、思考回路を「欠陥の排除」から「特異領域の積極利用」に切り変えることによって、これまでの延長線上にない飛躍を目指した。我々が開拓する新しい学問を基礎とするイノベーションは医療、環境、計測といった広汎な科学技術分野の歴史的発展への起爆剤となる可能性を秘めており、その影響は極めて大きい。特に窒化物半導体結晶成長分野は日本が育んだオリジナル技術であり、国際的にも評価が高い。この日本生まれのこの技術の独創性が評価され日本人3人（赤崎教授、天野教授、中村教授）が2014年のノーベル物理学賞に輝いたことは記憶に新しいが、日本の窒化物研究者は結晶成長基礎から素子応用まで研究者の層が極めて厚く、国際的な競争力は高い。実際、世界中の研究者誰もが無理と

思っていた窒化物半導体の青色 LED を独創的技術開発によって実現し、世界の電力消費の低減に大きく貢献していることは周知の事実である。また、青色 LED の実現後も、緑色 LED、青紫色半導体レーザーや高周波 GaN トランジスタなどの窒化物半導体デバイスが日本発で実用化されており、これらの成果は層の厚い窒化物半導体研究者による精力的な取り組みによるものである。

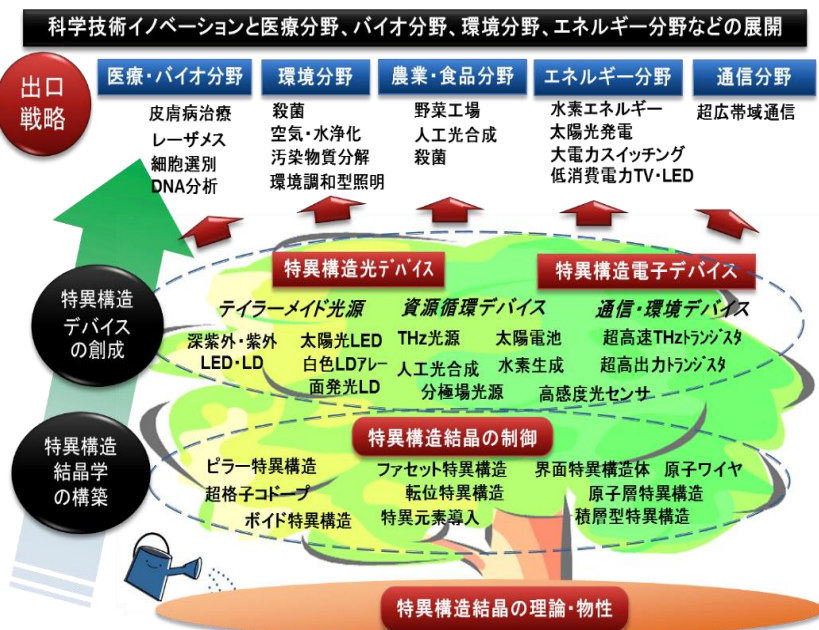
本領域では、結晶中における構造的な特異性（結晶欠陥）が物性に及ぼす影響を解析・理解・制御することで、結晶欠陥を包含する拡張結晶学という新学問領域を構築し、さらに、それらを積極的に利用する新機能デバイスを開発することを目的とした。研究分野としては結晶工学と電子デバイス・電子機器を選択した。具体的には、本新学術領域研究では「不完全な特異領域を減らせば、結晶の物性が良くなり、作製されるデバイスの性能も向上する」というこれまでの常識を打ち破り、特異領域を制御して積極的に結晶に導入することによって新たな付加価値を創出することを目指した。

### 3. 研究の方法

我々は、このアイデアを実現する舞台（物質系）として、窒化物半導体に先ず注目した。窒化物半導体は、光・電子材料として高いポテンシャルを有していることに加え、結晶の対称性が比較的低いため、特異構造制御により、応力場や分極電場、ケミカルポテンシャルの揺らぎなどの多種多様な現象が生じ、それを積極的に制御・利用できると考えられる。これらを化学結合の立場に視点を移して考えると、この特異構造導入の本質は、周期的な化学結合の繰り返しを壊して異種結合を制御性良く導入することにある。この異種結合の導入をコントロールすることは、本提案の根幹をなす概念と位置付けられ、この異種結合の解析を通して特異構造を包含する新しい結晶学を創出し、そこから生み出されるエンジニアリングを駆使して次世代新機能エレクトロニクスが創出できる。窒化物半導体の分野は長年、結晶品質の向上が巧く進まず、実用化が遅れていたが、1986年に本提案のメンバーである名古屋大学 赤崎グループによって提案された AlN 低温緩衝層の利用によって劇的に結晶性が改善された。それまでは、格子不整合を1%以下に抑えるのが常識であり、GaN とサファイアには13%以上の格子不整合があるため、当時の常識では高品質の結晶が得られないと信じられていた。しかし、上記のブレイクスルーによって「格子不整合が大きい系におけるエピタキシー」という新しい学術分野が創造され、この知見を基幹技術として、青色・緑色・白色LED、パワートランジスタ等の素子の実用化と産業創出に至っている。基礎光物性的な観点からは、1996年頃に、我が国のグループから、ポテンシャル揺らぎによって局在中心が自然形成され、貫通転位があっても高効率発光し得るというモデルが提唱された。さらに、1997年に結晶の対称性・歪に起因したピエゾ・自発分極制御による発光再結合確率の増強の提案がなされるなど、結晶の特異構造における物理機構の解明とその応用への萌芽となった。

また、本提案では特異構造という概念を抽象化すること、さらにはその概念を酸化物や炭素系材料といった他の材料分野に広げていくことを計画研究に盛り込んだ。本提案を遂行することによって、概念の整理や学術論文の投稿といったアウトプットのみならず、これまでに無い新しい機能を持った素子を世の中に供するという形で現実社会に役立つアウトプットも期待できる。これらの点から考えて、本領域の発展性は極めて高い。結晶工学において、高性能デバイスを実現するための金科玉条

は完全結晶を志向することであった。その一方で、完全結晶を志向するがゆえにこれまでに実現されているデバイスは、材料が持つポテンシャルを十分に発揮されているとは言い難い。完全結晶という条件がなくなり、さらに欠陥を含む特異構造結晶が系統的に理解できれば、これまで発現できていなかった革新的なデバイスが実現可能となる。具体的には、窒化物半導体は紫外から可視全域、さらには赤外領域の光デバ



イスが実現可能であることは当然のこと、熱伝導率が高いこと・極めて大きなバンド不連続や内部電界を得ることが可能であり、従来の半導体材料は当然のことながら、高品質結晶を志向してきた窒化物半導体やそれに関連する材料の物性で実現できないようなハイパワーデバイスが実現できるようになる。すなわち、我々が開拓する新しい学問を基礎とするイノベーションは、医療・環境・計測・エネルギー創造/マネジメントといった広汎な科学技術分野の歴史的発展への起爆剤となる可能性を秘めており、その影響の大きさは計り知れない。本提案の共同研究や連携により、皮膚病治療や手術補助ロボットなどの医療、空気及び水の浄化システム等の環境衛生、薬品や繊維などの化学合成プラント、安全・安心のためのセキュリティ分析、野菜工場など幅広い分野への波及効果が期待できる。具体的には、LED や高周波パワーデバイスなど次世代グリーンテクノロジー基盤として高い潜在能力を持つ窒化物半導体や SiC、ダイヤモンド、酸化物を主な研究対象として、新機能デバイスの実現を目指した。これらのデバイスは、農学、医学、薬学、合成化学など様々な分野への波及効果が期待できる。

本提案のもう一つの特徴は、我々の新しい概念の実社会への適用と貢献である。我々は製造プロセスのすべてを見直し、結晶特異構造の科学とそれにより創成される新機能エレクトロニクスを基にした低価格な高スループットプロセスを開発する。窒化物半導体結晶による次世代グリーンテクノロジー基盤の創出は、発展途上国も含めた全世界でエレクトロニクス革命を誘起することに貢献するものと確信している。

本領域では、このような学問的な背景のもと、「従来の結晶学における限界を打破することが可能な結晶の特異構造の学問体系を、経験的なパラメータ制御によるものから解析・評価により得た知見を基に体系化・学術化することを目指した。それによって、結晶の特異構造を能動的に活用し、次世代エレクトロニクスを創成する。

#### 4. 研究の成果

##### 研究項目 A01：特異構造の作製と拡張結晶学の構築

計画研究では、非平衡でのパルス堆積法、平衡状態にもとづくトップダウン的手法、およびその場観察技術を活用したナノメール構造作製技術により、窒化物半導体における各種特異構造の作製およびその作製メカニズム解明を行うことを予定していた。また、また拡張結晶学の酸化物材料への展開ならびに計算科学による理論的アプローチにより特異構造の導入・解析を行う予定であった。これら当初の目的は、以下に記すように概ね予定通りに達成され、特異構造の作製技術およびその形成機構の理解が飛躍的に高まった。具体的には、プラズマ変調技術を開発して窒化物半導体に薄膜内へ高濃度の特異構造(点欠陥)を導入可能にし(A01-1)、格子不整合の大きいヘテロ接合を可能にする選択成長を実証し(A01-2)、マルチスケールナノ特異構造としての GaN ナノワイヤ注入励起型量子殻レーザによる室温パルス発振の成功(A01-3)などの成果が得られた。また、III族セスキ酸化物においても特異構造としての準安定相の発現機構を解明し、安定相  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  層のエピタキシャル成長技術を確立してデバイス作製技術へと展開した(A01-4)。これら特異構造の作製メカニズムの理解には、計算科学的手法による現実の成長条件下での表面・界面構造およびナノ構造に対する物理的理解と制御指針の提案(A01-05)が大きく貢献した。また、計算科学的手法にもとづく学理の構築には、海外研究機関における理論研究者との共同研究および公募研究による理論・基礎物理分野の採択(A01-19-6)が大きく寄与した。さらに、本研究領域で作製された特異構造を提供することで、ナノビーム X 線回折による結晶学的効果の定量的解明(B01-1)、同時分解カソードルミネッセンスによる AlN のバンド端励起子発光の偏光特性や発光起源の解明(B02-2)、陽電子消滅法による AlN における特異構造の同定(B01-2)が達成されている。一方、公募研究では窒化物半導体における「極性反転」をはじめとする新たな特異構造の作製技術の確立(A01-19-1, A01-19-2, A01-19-4, A01-19-5)およびデバイス作製がなされ、さらに窒化物半導体以外においても酸化物(A01-19-3)、Bi 系 III-V 族半導体(A01-19-7)、有機分子(A01-19-8)における各種特異構造の作製が達成された。これらの特異構造は量子情報通信およびスピントロニクスをはじめとする様々な分野への展開がなされ始めており、特異構造ならびに拡張結晶学のさらなる飛躍へと繋がるなることが期待できる。

##### 研究項目 A02：特異構造の作製と新規エレクトロニクス展開

計画研究では、窒化物半導体やダイヤモンドを主な対象として特異構造を制御/活用するためのデバイス科学を構築し、特異構造を活用した新規パワーデバイス、高周波通信デバイス、テラヘルツレーザーへ展開する予定であった。当初の目的は、以下に記すように概ね予定通りに達成され、特異構造を実装した新規デバイス物理への理解が深まり、光・電子デバイスの高性能化に向けた設計指針を得ることができた。具体的には、原子層堆積型 MOVPE 法を用いた

AlN(0.2nm)/GaN(0.04nm)] (250 対) のナノラミネート膜成長技術を開発し、特異的な窒化物半導体周期的多層薄膜構造による誘電率の増大効果を世界で初めて実証した (A02-1)。これを基盤として国際共同研究を推進し、 $\text{TiO}_x/\text{AlO}_x$  ナノラミネート膜をゲート構造に応用したダイヤモンド MOSFET の動作実証に成功した。また、特異構造結晶の特性を活かした新機能発光デバイスの開発を進め、光取り出しに有利なナノ加工基板上 LED の実現、分極効果高濃度 p 型 AlGaIn の創成と高電流注入の実現、高光利得サブバンド構造の設計とテラヘルツ量子カスケードレーザー (THz-QCL) の高出力化を達成した (A02-2)。さらに、種々のプロセスに曝された GaN 表面および絶縁膜界面に特有な電子捕獲準位を同定し、特異構造を含む異種材料界面の電子物性を明らかにした (A02-3)。これらの知見を、光電気化学反応を利用した低損傷エッチング法の開発、ラミネート成膜技術を応用したハフニウムシリケート絶縁膜の開発に繋げ、MOS 型 GaN 高電子移動度トランジスタの動作安定性を飛躍的に向上させた。これに公募研究が加わり、窒化物半導体を中心として、ナノワイヤ作製技術の確立 (A02-17-1,A02-19-1)、高電子移動度トランジスタの高性能化 (A02-17-2)、CMOS 集積化技術の確立 (A02-17-3)、低しきい値ランダムレーザーの実現 (A02-19-4) が達成され、無機系薄膜材料では、乱層グラフェン成膜技術の確立 (A02-17-4,A02-19-3)、原子層物質チャネル FET の最適化設計法の確立 (A02-19-7) が達成された。さらに有機材料へと対象を展開し、特異構造を導入した有機分子の合成技術の開発 (A02-19-5) と THz デバイス応用 (A02-19-6)、有機-無機ヘテロ接合界面の特異的光電子物性を活用した光増幅型受光素子 (A02-19-8)、両極性有機半導体電極という新しい概念の創出と高効率発光素子 (A02-17-5,A02-19-2) を実現した。計画研究と多彩な公募研究の相乗効果により、特異構造の持つ可能性が無機材料から有機材料まで広く展開され、多様な新機能デバイスの創出に繋がる基盤技術が確立された。

#### 研究項目 B01：特異構造の局所結晶評価と欠陥物性

計画研究においては、放射光 X 線回折、陽電子消滅、フォノン分光等に基づく新規解析評価手法を独自に開発・駆使し、各種半導体結晶中に存在する 0~3 次元の特異構造やデバイス内に作り込まれた特異構造に照準した欠陥物性の評価・解明を目的とした研究を遂行した。特異構造誘起の格子形態・歪分布、特異構造の光学・電気的特性、キャリア-励起子-フォノン相互作用等の理解を深め、特異構造の制御機構と機能を見出すことで当初の目的を概ね予定通り達成した。また、拡張結晶学にかかる学理の構築と同時に、結晶・デバイス性能の飛躍的向上に貢献することができた。具体的には、マルチスケール、高空間分解能、3 次元、非破壊、定量性を同時に達成する放射光 X 線回折による新たな構造解析技術を開発し、各種顕微鏡観察との有機的併用によって、窒化物半導体や IV 族半導体の結晶・デバイスにおける転位やナノボイド等の特徴抽出や発生機構の解明にあたり、結晶性やデバイス特性に影響する特異構造の物性・機能を明らかにした。また、窒化物半導体結晶の圧電物性に着目し、結晶の不均一性に起因する圧電特性揺らぎの機序を解明すると同時に、高時間分解能時分割放射光 X 線回折技術を開発し、AlGaIn/GaN HEMT デバイス動作時の逆圧電効果が誘発する微細格子変形の直接観察を通して、外部刺激に応答する特異構造ダイナミクス of 新たな科学的知見を獲得した (B01-1)。また、種々の材料の 0 次元特異構造である空孔型欠陥の非破壊評価を可能とする陽電子消滅において、薄膜、バルク、ナノワイヤ等の多様かつ特異な構造への深さ方向検出や、数百 mm 径にまで集束させた高強度陽電子ビームによる微細領域の特異構造評価を実現し、陽電子消滅の応用範囲を拡張させた。また、キャリア捕獲に伴う光学特性変化における 0 次元特異構造の非発光再結合中心としての挙動に着目し、発光過程のみならず消光による熱エネルギー放出をも評価しうる光熱偏向分光法の開発を進めた。陽電子消滅、発光スペクトル解析の併用により、0 次元特異構造の光学・電気的特性の評価解析手法を確立し、デバイスの作製・動作指針を提供することに成功した (B01-2)。さらに、フォノン物性の評価では、2 波長のレーザを試料に同時照射するラマン散乱分光装置を立ち上げ、これにより格子不整欠陥が 3 次元的なフォノン輸送に及ぼす影響が解明された。また、電子格子相互作用の起源について、結晶内で誘起される格子緩和や欠陥反応などの諸現象を体系的に整理する理論的取り組みを行うと同時に、発光ダイナミクスにおける輻射再結合速度決定メカニズムを理解するための理論を構築した。実験的には、フォノン-電子系の統合的解析と表面マイクロ構造を用いたフォノン場制御による光物性制御の可能性を示すことができた (B01-3)。

一方、公募研究では、多様な独自の解析手段を駆使して特異構造の物性や機能を多角的に評価・解明することを目指した。高分解能透過電子顕微鏡による窒化物半導体超格子や酸化物極性材料のマルチスケール解析 (B01-17-1、B01-19-3)、テラヘルツ放射による絶縁膜/半導体界面が

テンシャルの超高感度計測 (B01-17-2) がなされ、既存解析の限界を超え高度に精緻化された X 線結晶構造解析を用いた極弱化学結合の検出 (B01-17-4)、多光子励起フォトルミネッセンスによる GaN 中転位種の非侵襲分類 (B01-19-2) が可能となった。理論の側面からは第一原理計算と機械学習による高信頼・高速シミュレーション解析法が開発され、イオン移動挙動や特異構造がフォノン挙動・熱伝導に及ぼす影響が明らかにされた (B01-17-3、B01-19-1)。いずれも計画研究の内容を補完かつ補強する成果が得られており、特異構造の拡張結晶学のさらなる発展に貢献している。

#### 研究項目 B02：特異構造の光物性解明と機能性探索

計画研究では、窒化物半導体における組成や膜厚の揺らぎによるポテンシャル揺らぎや欠陥など、結晶の周期性を乱す「特異構造」において発現する物性を、ナノスコピックからマクロスコピックまで、さまざまな空間階層で評価することを目的としていた。計画研究は、どちらかと言えば自然に形成された特異構造の光学物性に重点を置いていたが、公募研究により、人為的に制御された構造、酸化物などの他材料、第一原理計算に基づいた物性理解などをカバーすることにより、特異構造結晶の物性の系統的理解を目指した。これらの目標は、以下の通りおおむね予定通り達成できたと考えている。紫外近接場光学顕微鏡(SNOM)が開発され、従来の可視発光素子だけではなく紫外材料もナノメートルスケールで評価ができるようになった(B02-1)。時間空間分解カソードルミネッセンス装置の高性能化により、A01 班で作製した特異構造も含め局所キャリアの緩和機構の解明が進んだ(B02-2)。局在励起子系の物性評価により、励起子が関与した新しい物性発現機構の指針が得られた(B02-3)。また、公募研究では、輻射過程だけではなく、非輻射過程も同時計測することによるキャリア再結合過程の検討(B02-19-1)や、窒化物半導体ナノ構造のボトムアップ的な配置制御とプラズモン効果を合わせた発光増強を理論・実験両面からの実証(B02-19-3)が進み、計画研究と相補的な研究展開がなされた。また、欠陥の挙動の理論的な解析(B02-19-2)や、酸化物における分極制御(B02-19-4)、二次元物質における局所歪が誘起する特異構造における電子物性制御(B02-19-3)、有機材料へのプロトン欠陥の導入による金属化(B02-19-6)など、様々な材料の特異構造への展開が達成されている。また、プラットフォームなどを利用した A01, A02 班との交流も進められており、特異構造の光物性評価および新機能性発現に関して飛躍的な進展がみられるとともに、今後のさらなる発展の基盤が構築された。

#### 5. 主な発表論文等 (受賞等を含む)

- S. Xiao, R. Suzuki, H. Miyake, S. Harada, T. Ujihara, “Improvement mechanism of sputtered AlN films by high-temperature annealing”, *Journal of Crystal Growth* 502, 41-44 (2018).
- J. W. Liu, H. Oosato, M. Y. Liao, M. Imura, E. Watanabe, Y. Koide, “Annealing effects on hydrogenated diamond NOR logic circuits”, *Applied Physics Letters* 112, 153501 (2018).
- D. Uehara, M. Kikuchi, B. Ma, H. Miyake, Y. Ishitani, “Charge transfer processes related to deep levels in free standing n-GaN layer analyzed by above sub-bandgap energy excitation”, *Applied Physics Express* 13, 061003 (2020).
- S. F. Chichibu, K. Kojima, A. Uedono, Y. Sato, “Defect-Resistant Radiative Performance of m-Plane Immiscible Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N Epitaxial Nanostructures for Deep-Ultraviolet and Visible Polarized Light Emitters”, *Advanced Materials* 29, 1603644 (2017).

ホームページ等

新学術領域研究「特異構造の結晶科学」 <http://tokui.org/>