

# 次世代マイクロLEDディスプレイに資する窒化物半導体赤色発光ダイオードの発明

大阪大学大学院工学研究科  
 マテリアル生産科学専攻 教授 藤原 康文

## 半導体イントラセンター・フォトニクスを開拓する

我々の身の回りは半導体から出てくる様々な色の光で満ち溢れています。これらの光は全て、半導体内に形成される伝導帯と価電子帯の間の電子遷移（インターバンド遷移）により生じるため、基本的に光の色は伝導帯と価電子帯の間に存在する禁制帯の幅（バンドギャップエネルギー）で決まります。超薄膜作製技術や超微細加工技術の進展に伴い、量子井戸や量子ドットといった量子構造が広く研究され、高効率で高機能な発光デバイスに用いられていますが、光の色はやはりバンドギャップエネルギーに依存しています。そのバンドギャップエネルギーは周辺温度の関数であり、温度が上がると小さくなります。すなわち、波長で言いますと、長波長化（レッドシフト）します。そのため、インターバンド遷移を用いた今日の発光デバイスは、周辺温度に依存する波長の「ふらつき」という致命的な欠点を抱えており、原理的に避けることができません。

このような背景の中、我々は「半導体イントラセンター・フォトニクス」の開拓に取り組んでいます（図1）。

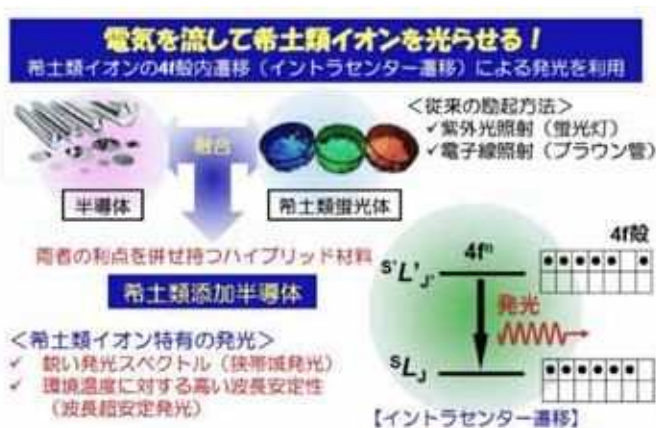


図1 半導体イントラセンター・フォトニクス

この半導体イントラセンター・フォトニクスでは半導体と希土類蛍光体のハイブリッド材料である希土類添加半導体を新しい光機能材料として位置付け、希土類イオンの4f殻内遷移に着目し、「電気を流して、希土類イオンを究極的に光らせる」ことを目的としています。希土類イオン特有の発光は4f殻内での電子配置の変化に

より生じるため、インターバンド遷移による発光とは全く性質が異なります。すなわち、発光スペクトルが非常にシャープであり、発光波長が周辺温度に対して変化しないという、これまでの半導体からの発光では考えられなかった特徴を有しています。

我々は産業界で広く用いられている有機金属気相エピタキシャル（OMVPE）法を基盤として、様々な希土類イオンを原子レベルで制御しながら化合物半導体へ添加する技術を独自に開発しています。その中で、赤色領域に発光を示すことが古くから知られている3価のユウロピウムイオン（Eu<sup>3+</sup>）を添加した高品質GaN（Ga<sub>2</sub>N:Eu）を作製し、それを用いた新しい赤色発光ダイオード（LED）の開発に成功しています[1]。本稿では、次世代マイクロLEDディスプレイに資するGa<sub>2</sub>N:Eu赤色LEDの現状について紹介します。

## 次世代マイクロLEDディスプレイ

「超スマート社会」を支える次世代ディスプレイとして、マイクロLEDディスプレイが注目されています。この自発光型ディスプレイでは、1ピクセルのサイズが数十μm角以下のLEDチップが用いられます。従来の液晶ディスプレイと比べて、カラーフィルターなどを使わない点で高い効率が得られ、同じ自発光型ディスプレイである有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイに対しては高い輝度が得られる点で優位性があります。最近では、携帯端末に搭載可能な超小型LEDプロジェクターやヘッドマウンドディスプレイに応用可能な超小型・高精細マイクロLEDディスプレイに対する社会的要請が高く、その実現に向けた様々な取り組みもなされています。

青色・緑色LEDには2014年ノーベル物理学賞に輝いたIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN系半導体が、一方、町中でよく見かける赤色LEDにはIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>P/GaAs系半導体を用いられています。マイクロLEDディスプレイを作製するには、これらLEDを20μm角程度にチップ化（サブピクセル化）し、物理的に並べて1ピクセルを形成する「ピック・アンド・プレイス法」が使用されています。ここでは、製造に掛かるコストを削減するために、大量のチップを同時に配置するマストランスファー技術が盛んに研究されています。しかしながら、この方法では、製造コストの削減に限界

がある上、ピクセルサイズがせいぜい100 $\mu\text{m}$ 角程度であり、たとえば、20 $\mu\text{m}$ 角以下のピクセルサイズが求められる超小型・高精細マイクロLEDディスプレイの作製は困難です。ここで求められるキーテクノロジーは「如何にして、サイズ10 $\mu\text{m}$ 以下の青色・緑色・赤色LEDを、結晶成長技術を用いて同一基板上に集積するか」となります。青色・緑色LEDが窒化物半導体で既に実用化されている現状を踏まえると、この課題は「如何にして、赤色LEDを窒化物半導体で実現するか」と言い換えることができます。

既に実用化されている青色や緑色LEDでは発光層に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 多重量子井戸構造が用いられており、発光波長の更なる長波長化に向けてIn組成をより高くすることが精力的に進められています。しかしながら、高In組成に起因する結晶性劣化やピエゾ電界効果による発光効率の低下が大きな問題となっています。実際に試作された赤色LEDの発光半値幅が50~100 nmと、ディスプレイに求められる色純度が悪く、注入電流に依存して発光ピーク位置が短波長化するなど、本質的に解決が困難な問題が山積しています。一方、窒化物半導体ナノコラムを用いるという方法があります。コラムサイズにより発光色が可変であることから赤色発光が得られ、集積化された青色・緑色・赤色ナノコラムLEDが試作されています。しかしながら、ナノコラムの径により発光色がバラつくことから、発光半値幅が50 nmと色純度が悪く、その解決が今後の課題でなっています。さらに、青色LED上に緑色、赤色蛍光体を配置し、青色光の励起による波長変換を用いてフルカラー集積化を目指すという試みがあります。しかしながら、緑色・赤色蛍光体の結晶サイズが数 $\mu\text{m}$ と大きく、マイクロLEDディスプレイで求められる画素サイズに均一に配置することができないという問題があることから、量子ドット蛍光体を用いる試みがありますが、その安定性に課題が残っています。

### Eu添加GaN赤色LEDの発明

Euイオンは3価の状態では赤色発光領域に光学遷移を有するため、赤色発光中心として蛍光灯などで広く用いられています。我々が研究に着手するまでに、 $\text{GaN:Eu}$ で赤色発光を得ようとする研究は精力的に行われていたが、世界の研究者は紫外線照射による「光励起」を用いてEu発光特性を調べることに終始していました。しかしながら、光励起により赤色発光を示すEu蛍光体は世の中に多数存在します。すなわち、 $\text{GaN:Eu}$ において、それらを凌ぐ高輝度赤色発光を得ることができないのであれば、励起手法として光照射に留まる意義を見出すことは困難です。一方、世の中にある赤色希土類蛍光体は全て絶縁体であり、Euイオンを励起し、赤色発光を得るためには光か電子の照射によるしか方法がありません。そのために、赤色光源として素子サイズが大きくなることを避けることができませんでした。Euを半導体に添加する真の

意義は添加母体の強みを活かして、「電池を繋ぐ」ことにより見出すことができます。

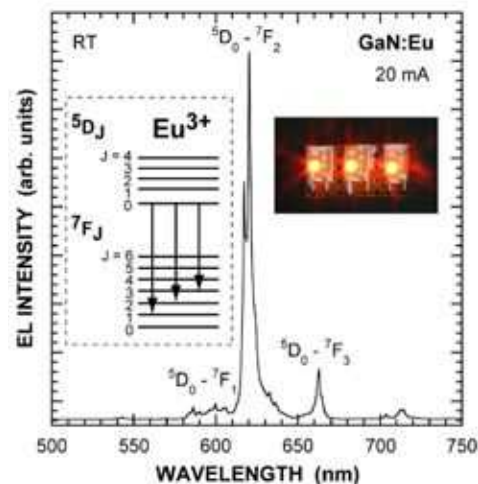


図2 GaN:Eu 赤色LEDからの室温電流注入発光スペクトル

我々はOMVPE法により作製した高品質 $\text{GaN:Eu}$ を発光層とした新しいタイプの赤色LEDの開発に成功しています。図2に、順方向バイアスの印加により室温で観測される赤色発光のスペクトルを示しています。主たる発光ピークは621 nmで $\text{Eu}^{3+}$ イオンの4f殻内遷移( ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ )に対応しており、活性層に注入された電子・正孔から $\text{Eu}^{3+}$ イオンへのエネルギー輸送が生じていることを示しています。一方、逆方向バイアスの印加では発光が観測されないことから、 $\text{GaN:Eu}$ を用いた世界で初めてのLED動作であり、従来の常識を打ち破る大きなブレイクスルーとなっています。希土類蛍光体分野は長い歴史を有していますが、これまで希土類イオンを光らせるためには蛍光灯やブラウン管のように紫外光や電子線を照射するのが必須であると信じ込まれていました。そのような背景の中、我々は乾電池を繋いで赤色発光を得ることに成功しましたので、世界的に大きなインパクトを与えています。その発光スペクトルの半値幅は室温で1 nm以下と、色純度が極端に高いものです。また、環境温度の変化に対する波長安定度はこれまでの $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{P}/\text{GaAs}$ 系赤色LEDと比較して100倍も高いという、これまでの半導体からの発光では考えられなかった特徴を有しています。色度図上での我々の赤色を図3に示しています。参考までに、これまで実用化されている赤色蛍光体のデータも●印でプロットしていますが、我々の赤色は理想的なものとなっています。

### Eu添加GaN赤色LEDの高輝度化

半導体に添加された希土類イオンの励起には、バンドギャップ内に形成されるトラップを介した間接励起が効果的です。関係するトラップとしてEuイオンが関与した電子トラップを仮定した場合、光励起により生成された

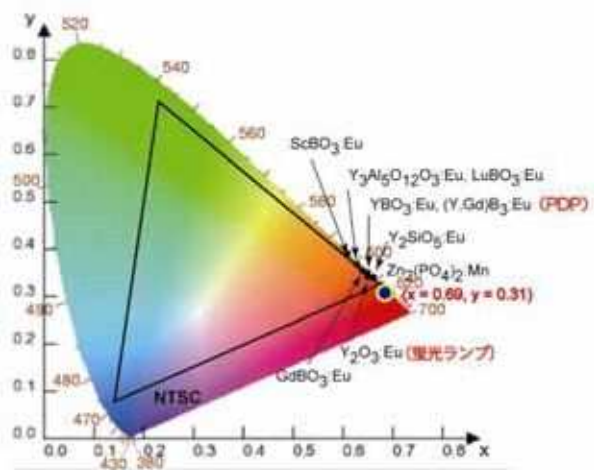


図3 GaN:Eu 赤色LEDからの発光色。既に実用化されている赤色蛍光体のものを●印で示す。

電子がEuトラップに捕獲され、その結果として電子-正孔対が形成されます。その捕獲速度はピコ秒のオーダーで、結晶欠陥の影響をほとんど受けません。形成された電子-正孔対が再結合する際に、再結合エネルギーの一部がEuイオンに輸送され、Euイオンの励起に供されるのが間接励起のシナリオです。ここで、Eu発光の高輝度化には「GaN母体からEuイオンへのエネルギー輸送効率」と「Euイオン内での発光遷移確率」が鍵を握ることとなります。

#### <周辺局所構造を制御する>

GaNに形成されるEu発光中心について、励起波長を連続的に変化させ、Euイオンを直接励起してフォトルミネッセンス測定を行う Combined Excitation-Emission Spectroscopy (CEES) により詳しく調べています。その結果、

(1) OMVPE1~OMVPE8と命名される、少なくとも8種類のEu発光中心が存在すること、(2) 各Eu発光中心について相対濃度を見積もったところ、OMVPE4が全体の80%を占めること、(3) マイノリティな発光中心であるOMVPE7がGaN母体からの高いエネルギー輸送効率を示すことが明らかになっています。これらの結果は、母体からのエネルギー輸送効率はEuイオン近傍に配置する欠陥や不純物により大きく変化することを意味しています[2,3]。

エネルギー輸送効率の高いOMVPE7を優先的に形成するために、OMVPE成長雰囲気への酸素添加が有効です。我々は酸素添加の効果を明瞭にするために、成長に用いるEu有機原料の分子内にOを含まない原料(Eu $Cp^{pm}_2$ )を新たに合成しました。本原料を用い、さらに酸素共添加を施した試料では、(1) Eu発光線が先鋭化し、局所構造に生じる揺らぎが抑制されること、(2) 酸素添加量の増加とともに、OMVPE7の発光強度が増大することを見出しています[4]。

LED構造の作製を考えると、成長雰囲気へ意図的に酸

素を添加することはできる限り回避すべき手法です。Eu $Cp^{pm}_2$ を用い、成長雰囲気へ意図的な酸素添加を行わずに成長したGaN:Eu極薄層(1~4nm)と、10 nmの無添加GaN層を交互に40周期、積層した超格子構造において、(1) 先鋭化した高輝度なEu発光が得られること、(2) GaN:Eu極薄層の膜厚の減少とともに、発光効率が增大することを見出しています。GaN:Eu層と無添加GaN層の膜厚をそれぞれ3 nm、10 nmとし、交互に100周期積層した超格子構造を発光層とするLEDの発光特性を図4に示しています[5]。1mWを越える光出力が得られており、実用化を視野に入れることが可能となっています。一方、低電流注入領域では外部量子効率が9.2%と、世界最高値が得られています。図5には、GaN:Eu赤色LEDからの光出力の年次変化を示しています。様々な技術革新により光出力が指数関数的に増大している様子が伺えます。

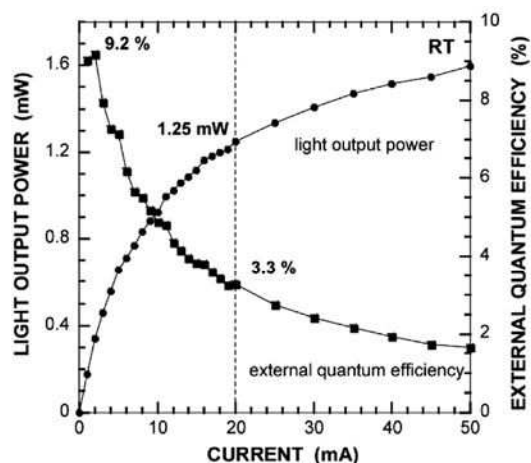


図4 超格子構造を発光層とするGaN:Eu赤色LEDの光出力と外部量子効率の注入電流量依存性

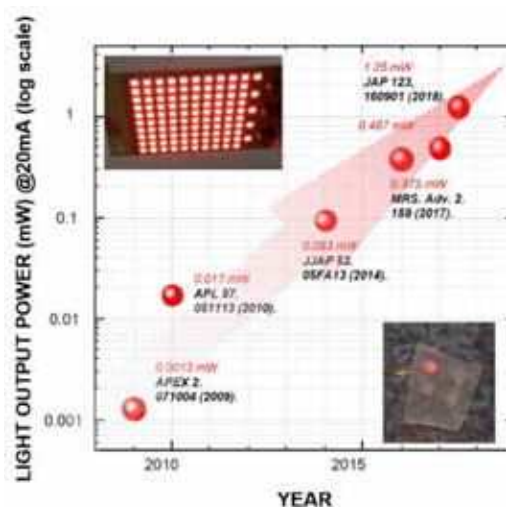


図5 GaN:Eu赤色LEDからの光出力の推移

#### <フォトン場を制御する>

フォトン場の制御により、希土類イオンのもつダイポールモーメントの大きさから一意に決まる発光遷移確率に縛られず、発光遷移確率を極限まで高めることが可能



となります。我々はフォトン場を制御する手法として光共振器に着目し、2種類の分布型ブラッグ反射鏡 (DBR) 構造を有する共振器LEDを作製しました。ここで、上部反射鏡には12ペアの $ZrO_2$  (84 nm) /  $SiO_2$  (105 nm) DBRを用いています。一方、下部反射鏡用DBRとして、GaNに格子整合する $Al_{0.82}In_{0.18}N$  (52 nm) とGaN (85 nm) を28周期積層しました。各DBRの波長622 nmでの反射率は99.41%、84.03%であることから、共振器Q値は84と算出されます。共振器LEDにおいて、試料表面に対して垂直方向から発光スペクトルを測定したところ、GaN:Eu単層LEDと比較して、11倍程度の発光強度増大が得られました。これはPurcell効果によりEuイオン内での発光遷移確率が増大したことに加えて、受光面への光取り出し効率が増大したことを意味しています[6]。これらの結果はフォトン場の制御がGaN:Eu赤色LEDの高輝度化に有効であることを示しています。

### 超小型・高精細マイクロLEDディスプレイ作製の基盤技術 —RGB集積化

マイクロLEDディスプレイの作製にあたり、現状では青色／緑色／赤色LEDをチップ化し、物理的に並べる手法が用いられていることを前述しました。我々は図6のように、OMVPE法を用いてGaN:Eu赤色LEDとInGaN系青色／緑色LEDを同一サファイア基板上に集積化することに成功しています。集積化にあたり、3種類のLEDを「横方向」ではなく、「縦方向」に積層しているところに特徴があります。その結果として、原理的にはいくらかでも小さなピクセルを作製できることから、超小型・高精細マイクロLEDディスプレイの基盤技術として世界的に脚光を浴びています。



図6 窒化物半導体青色／緑色／赤色LEDの同一サファイア基板上での集積化

### 結びにあたり

GaN:Eu赤色LEDの発明は2009年に論文として発表しました。その当時、「既に赤色LEDがあるのに、何を今更」というコメントもいただきましたが、一貫して「RGB集積化」を訴えてきました。現在、マイクロLEDディスプレイという巨人が姿を現し、世界が水面下で技術開発に凌ぎを削る中で、我々がしてきたアピールの意味がやっと理解されつつあります。一部では我々の成果の追試も始まっているようで、国内外から熱烈なアプローチがあります。本技術に関する一日の長として、成果を単なる学術誌論文に留めるだけでなく、社会実装をたく、スタートアップ企業の立ち上げを検討しています。

### 参考文献

1. A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Exp.* **2**, 071004 (2009).
2. R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **114**, 043501 (2013).
3. B. Mitchell, J. Poplawsky, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara, and V. Dierolf, *J. Appl. Phys.* **115**, 204501 (2014).
4. B. Mitchell, D. Timmerman, J. Poplawsky, W. Zhu, D. Lee, R. Wakamatsu, J. Takatsu, M. Matsuda, W. Guo, K. Lorenz, E. Alves, A. Koizumi, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, *Sci. Rep.* **6**, 18808 (2016).
5. B. Mitchell, V. Dierolf, T. Gregorkiewicz, and Y. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **123**, 160901 (2018).
6. T. Inaba, J. Tatebayashi, K. Shiomi, D. Timmerman, S. Ichikawa, and Y. Fujiwara, *ACS Appl. Electron. Mater.* (2020). [印刷中]

(基礎工学部 電気工学 昭和56年卒

58年前期 60年後期)