IoT 社会の発展を支える半導体技術の新展開

2. 希土類添加半導体を用いた 超狭帯域発光ダイオードとディスプレイ応用

市川 修平* 稲葉 智宏* 塩見 圭史* 舘林 潤* Dolf TIMMERMAN* 藤原 康文*

Perspective of Semiconductor Technologies Contributed to the IoT Society

II: Ultra-Narrow-Band Light Emitting Diodes

Based on Rare-Earth-Doped Semiconductors Towards Display Application

by

Shuhei ICHIKAWA*, Tomohiro INABA*, Keishi SHIOMI*, Jun TATEBAYASHI*,

Dolf TIMMERMAN*, and Yasufumi FUJIWARA*

Key words: Rare-earth-doped semiconductor, Europium, Nitride semiconductor, Light emitting diode

1 緒 言

日本政府が提唱する未来社会「Society 5.0」は、サイバー空間とフィジカル空間が高度に融合したシステムに基づき、社会的課題の解決と経済発展の双方が実現される人間中心の社会である。この Society 5.0 では、IoT (Internet of Things) によって様々な人とモノがつながり、多岐にわたる知識・情報が共有されることで、これまでにない新たな価値の創製が期待されている。サイバー空間とフィジカル空間のインターフェースとしてのディスプレイ技術は、IoT の発展を支える重要な因子の一つであり、例えば VR/AR/MR (仮想現実/拡張現実/複合現実) 技術と IoT の融合による視覚的データ共有など、新たな技術が注目を集めている。これら IoT 社会の発展を支え得る次世代ディスプレイとして、ヘッドマウントディスプレイ等に応用が可能な、超小型・高精細な「マイクロ LED ディスプレイ」の実現が期待されている。

窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 系) を用いた青色・緑色発光ダイオード (LED) と、従来の赤色 LED ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 系) を組み合わせたフルカラー LED ディスプレイは既に実用化され、世界の至る所で見掛けられる現状にある。一方で、次世代のマイクロ LED ディスプレイ

実現のためには、LED チップのさらなる小型化・高密度集積化が必要不可欠であり、3 原色の LED を同一基板上に如何に集積するか、が目下課題となっている。異種材料系で作製した LED チップを集積するためには、微小チップのピックアンドプレイス技術が重要となるが、現状の技術で 1000 PPI (Pixels per inch: 1 インチ当たりのピクセル数) を超える高集積は容易ではない。Fig. 1 にマイクロ LED ディスプレイの応用先と、各応用先で求められる輝度・PPI の関係を示す。図より、VR/AR/MR 応用のためには、1000 PPI 以上の高密度集積が必要であるため、同一基板上に結晶成長技術によって 3 原色 LED を集積化する技術、つまり言い換えれば、如何にして、赤色 LED を窒化物半導体で実現するか、が実用化に向けたキーテクノロジーとなる。

その一つの試みとして、既に実用化されている青色・緑色 LED の材料系である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 量子井戸構造において、発光波長の長波長化を目指し、高 In 組成 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶の成長が精力的に進められている。しかしながら、高 In 組成の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 量子井戸では、格子不整合に起因する結晶性劣化^{1),2)}やピエゾ電界効果による発光効率の低下が大きな課題となっている。また、強いピエゾ

Fig. 1 Requirements of brightness and pixel density for various micro-LEDs' applications.

Fig. 2 Emission spectrum of a red LED using a GaN:Eu layer as an active layer.

+ 原稿受理 令和 2 年 3 月 19 日 Received Mar. 19, 2020 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪大学 大学院工学系研究科 マテリアル生産科学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘,

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

Fig. 3 Indirect excitation processes of Eu ions in GaN:Eu.

電界効果を有する量子井戸構造では、高電流注入時にスクリーニング効果によって発光波長が著しく短波長化するなど、デバイス特性にも問題を抱えている。

我々の研究グループでは、これらの課題を打破するべく希土類添加窒化物半導体の開発に取り組んでいる。従来の半導体発光素子では、伝導帯・価電子帯間の電子遷移に伴って発光が生じるため、活性層内での混晶組成比の揺らぎや量子井戸幅の揺らぎ、アロイブロードニングなどの影響を強く受け、多くの場合にブロードな線幅の発光が得られる³⁾⁻⁶⁾。一方で、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では、希土類イオンの 4f 殻内遷移に起因した特有の発光を呈することから、発光スペクトルの線幅が極めて狭く、発光波長が電流注入量や環境温度に対して変化しないという、大きな特長を有する。

我々は、希土類元素の中でも赤色蛍光体として広く用いられている Eu イオンに着目し、有機金属気相エビタキシャル(OMVPE)法により Eu 添加 GaN (GaN:Eu)を活性層とした狭帯域・波長超安定赤色 LED の室温動作に世界で初めて成功している⁷⁾ (Fig. 2)。本講座では、IoT 社会の発展を支え得る次世代マイクロ LED ディスプレイ実現にむけた取り組みとして、GaN:Eu 赤色 LED の高輝度化に関する研究を紹介する。

2 GaN:Eu の発光機構と欠陥制御による高輝度化

2.1 エネルギー・トランスファーに基づく希土類発光

希土類添加半導体の発光は、母体の半導体中に注入された電子・正孔対の再結合エネルギーが、エネルギー・トランスファー機構によって希土類イオンの 4f 殻を間接的に励起することによって生じる。Fig. 3 に、GaN:Eu における Eu イオンの間接励起過程を示す。GaN のバンドギャップ中に、不純物として添加した Eu に起因するトラップレベルが形成される。注入された電子は、この Eu 起因のトラップに捕獲され、価電子帯の正孔と再結合する際のエネルギーの一部を Eu イオンへと輸送し (エネルギー・トランスファー)、Eu イオンの内殻準位を励起する。励起された Eu イオンはある一定の緩和寿命を伴って基底準位へと緩和し、この際に赤色の発光を生じる。このような発光機構を有する Eu 添加 GaN 層を活性層として、p 型 GaN および n 型 GaN で挟み込んだ構造を作製することにより、GaN:Eu 赤色 LED が実現できる。

2.2 周辺局所構造変化によるエネルギー・輸送制御

上述のように、GaN:Eu を利用した LED では、希土類イオンの 4f 殻を励起する際のエネルギー・トランスファー機構が発光特性に大きな影響を与える。このエネルギー・輸送過程は、GaN 結晶中に添加された Eu イオンの周

Fig. 4 CEES plots for GaN:Eu reflecting local structures around Eu ions.

Fig. 5 Schematic images of local-structures of (a) OMVPE4 and (b) OMVPE7 around Eu ions.

辺局所構造によって大きく変化する。周辺局所構造の異なる Eu 発光中心は、励起波長を連続的に変化させて PL 測定を行う励起 PL 測定の一環である、Combined Excitation-Emission Spectroscopy (CEES)を行うことにより詳細な評価が可能である⁸⁾。Fig. 4 に、10 K 下で測定した GaN:Eu 試料の代表的な CEES プロットの結果を示す。測定に際し、Eu イオンの一重項準位である ${}^7F_0$ - ${}^5D_0$ 間を波長可変の色素レーザーを用いて共鳴励起し、主発光である ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$ 遷移に伴う発光を観測した。図より、同じ一重項準位 ${}^7F_0$ - ${}^5D_0$ 間の励起過程であるにもかかわらず、OMVPE1~OMVPE8 と呼ばれる共鳴励起エネルギーの異なる 8 種類の発光中心が存在することがわかる。また、各発光中心の共鳴励起時に得られる発光スペクトルの差異から、各発光中心は異なる Eu イオン周辺局所構造を有することが明らかになった。さらに、各発光中心について励起断面積や発光寿命を求めることで、その相対濃度を見積もると、OMVPE4 と呼ばれる発光中心が Eu 発光中心全体の約 80% を占める一方で、少数の発光中心である OMVPE7 が GaN 母体からの高いエネルギー・輸送効率を示し、発光を支配することが明らかになった⁹⁾。このことは、母体からのエネルギー・輸送効率が Eu イオン近傍の欠陥や不純物によって大きく変化することを示している。

第一原理計算結果や試料作製条件依存性から、現在想定している OMVPE4 と OMVPE7 の原子配置を Fig. 5 に示す¹⁰⁾。Eu 発光中心の大半を占める OMVPE4 は、Ga サイトを置換する Eu とその最近接格子点にある N 空孔とから形成されており、さらに第二近接格子点に Ga 空孔

Fig. 6 (a) Schematic image of RCLED using GaN:Eu,O.
(b) Cross-sectional SEM image of a bottom n-Al_{0.82}In_{0.18}N/GaN DBR.

が存在することによりエネルギー輸送効率が增大することが明らかになっている。一方, OMVPE7 には O 不純物が関係しており, 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は, OMVPE 成長雰囲気への微量の酸素添加が有効である。OMVPE7 のみならず, エネルギー輸送効率の高い Eu 発光中心に共通する傾向として, Eu イオン近傍にドナー型欠陥 (N 空孔や O) とアクセプタ型欠陥 (Ga 空孔) が共存することが挙げられ, 高効率 Eu 発光中心の設計指針となる¹⁰⁾。実際, Eu,Mg 共添加 GaN (GaN:Eu,Mg) において, Eu-N 空孔 (ドナー型) -Mg (アクセプタ型) に起因する, 新たな Eu 発光中心の形成が観測され, 非常に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る¹¹⁾⁻¹⁵⁾。

これら Eu イオン周辺局所構造を適切に制御することによって, 現在 20 mA 駆動条件下で 1 mW 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る。また, 低電流注入領域における外部量子効率は最大で 9.8% と, 窒化物半導体を使用した赤色 LED として現行の世界最高値が得られている¹⁶⁾。現状の GaN:Eu 赤色 LED において, 積分球測定により得られた光束から推定される輝度は, $\sim 2 \times 10^3$ cd/m² 程度であり, Fig. 1 に示したマイクロ LED 応用の多くについて実用化が可能な段階に入っているといえる。一方で, 屋外利用を想定した AR/MR 応用にむけては, 10^4 cd/m² を超える輝度が求められるため, さらなる高輝度化が必要な状況にある。

3 フォトン場・光取り出し制御による高輝度化

3.1 光学遷移確率とフォトン場制御

前節では, Eu イオンの周辺局所構造によってエネルギートランスファー過程が変化し, 発光効率に大きな影響を及ぼす点について述べた。本節では, さらなる高輝度化を目指し, 励起された Eu イオンの緩和寿命, すなわち「Eu イオンの発光遷移確率」の制御にむけた取り組みについて述べる。

フェルミの黄金律より, 始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への遷移確率 $W_{i \rightarrow f}$ は, 摂動ハミルトニアンを $\hat{H}'$, 終状態の状態密度を ρ とすると,

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho$$

で与えられる。すなわち, ρ を大きくすることができれば, 遷移確率を高めることができる。このとき状態密度 ρ は, 電子系の状態密度だけでなく, 輻射場 (希土類イ

Fig. 7 Reflectivity of upper/bottom DBRs.

Fig. 8 (a) EL spectra of RCLED and normal LED under 20 mA at room temperature. (b) Emission enhancement and reflectivity of RCLED.

オンの存在する場) の光子状態密度も含んでいる。光子の状態密度はフォトニックバンド構造と密接な関係があり, フォトニック結晶やマイクロディスク構造といった光共振器構造を導入することにより制御することが可能である。共振器構造では, 共振波長において大きな光子状態密度が得られるため, 共振波長と希土類イオンの発光波長が一致し, かつ共振モードの偏光とダイポールモーメントの向きが一致するような発光体においては発光遷移確率の増大, すなわち希土類イオンの発光寿命の短寿命化が期待される (パーセル効果)。したがって, Eu が存在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る。本節では, フォトン場を制御する

Fig. 9 TREL decay curves of RCLED and normal LED.

Fig. 10 Angle-dependent EL intensities of RCLED and normal LED.

手法として、共振器型 LED (RCLED) に着目した。

3.2 共振器型 LED による発光増強

RCLED は、発光領域を光共振器中に持つ LED 構造であり、上記パーセル効果に加えて、その発光が指向性を帯びることから、共振方向に沿った光強度の増大が期待される素子である。RCLED の基本構造は、活性層の上下をミラーで挟んだ構造であり、本研究で作製した RCLED 構造を Fig. 6(a) に示す。下部ミラー構造には、下地 GaN に格子整合する $\text{Al}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}$ (49 nm) と GaN (87.5 nm) を 28 周期交互に積層した分布型ブラッグ反射鏡 (DBR) を採用した。この際、 $\text{Al}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}/\text{GaN}$ DBR は OMVPE 成長過程で作製を行い、また成長時に Si ドーピングを行うことで n 型導電性を付与した。下部 DBR 構造の断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像 [Fig. 6(b)] から、急峻な界面を有する n 型 $\text{Al}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}/\text{GaN}$ DBR が作製されている事が確認できる。また上部のミラー構造として、10 周期の ZrO_2 (78 nm) / SiO_2 (105 nm) DBR 構造を電子ビーム蒸着法により作製した。各種 DBR 構造の反射率の波長依存性を Fig. 7 に示す。図より、上部・下部いずれの DBR 構造に関しても、ストップバンド内に Eu 発光ピーク波長が存在しており、最大反射率はそれぞれ、99.41, 84.03% であることが分かった。

つづいて、RCLED に対して電流注入下で室温エレクトロルミネッセンス (EL) 測定を行い、発光特性の評価を行った。20 mA 駆動時における室温 EL スペクトルを

Fig. 8(a) に示す。従来型の LED に比べて、共振器構造の導入に伴って発光強度が顕著に増加していることが分かる。また、RCLED の EL ピーク波長は 624.48 nm であり、従来 LED 構造における Eu 発光のピーク波長 (622 nm) とは異なることから、RCLED の発光ピーク波長は上下ミラー構造により形成された共振器の共振波長に由来して超波長側にシフトしたものと考えられる。従来 LED に対する RCLED の発光増強率の波長依存性 [Fig. 8(b)] から、明瞭な共振器モードが確認され、波長 627.2 nm で最大発光増強率 10.9 倍が得られた。また、RCLED に対する反射率測定から、共振器モードに由来する反射率のディップ形状が観測され、その半値幅 7.5 nm から、導入した共振器の共振器 Q 値が 84 であることが見積もられた。

RCLED および従来 LED に対して時間分解 EL (TREL) 測定を行い、励起された Eu イオンの緩和寿命評価を行った。Fig. 9 に、各種 LED に対する TREL 測定結果を示す。減衰曲線から緩和寿命を見積もる際には、共振器内部での Eu イオンの緩和寿命分布を考慮して、下記の Stretched exponential フィットを用いた。

$$I_{\text{EL}}(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{str}}} \right)^\beta \right]$$

フィッティングにより得られた β および τ_{str} の値は、RCLED と従来 LED でそれぞれ、 $\beta=0.81$, $\tau_{\text{str}}=138 \mu\text{s}$ および $\beta=0.90$, $\tau_{\text{str}}=166 \mu\text{s}$ であった。これらの値から見積もられる各 LED 内での Eu イオンの平均緩和寿命 $\langle \tau \rangle$ は、それぞれ 155, 175 μs であり、この結果は共振器の導入によって Eu イオンのフォトン場が変化し、発光遷移確率が 1.13 倍になったことを示している。RCLED の共振波長での発光増強率 10.9 倍のうち、残りの 9.64 倍の増強については光取り出し効率の向上であると考えられる。Fig. 10 に、波長 624.48 nm における EL 強度の検出角度依存性を示す。ここで、横軸の検出角度 0 度は試料面垂直方向 (共振器方向に平行) に出射される Eu 発光強度を意味する。図より、従来 LED に対して RCLED では、共振方向に強い指向性を示すことが分かる。一般に LED 構造では、臨界角で定義されるエスケープコーン内に放射された光だけが外部に取り出され、エスケープコーンの外側に放射された光は LED 内部に閉じ込められ

Fig. 11 EL intensities of RCLED and normal LED at room temperature under various current-injection levels.

る。RCLED は従来の LED と比較して、共振波長において表面垂直方向の指向性が高まったことにより、光取り出し効率が 9.64 倍程度増大したことが示唆された。

Fig. 11 に、RCLED と従来の LED の光出力の注入電流量依存性を示す。注入電流量に依らず、すべての電流駆動領域で RCLED の明瞭な発光増強が確認できる。また、光出力の最大増強率は 30 mA 駆動時で従来比 4.8 倍が得られた。このことは、GaN:Eu 層を発光層に用いた LED に対して、共振器構造を適用することにより更なる高輝度化が可能であることを示している¹⁷⁾。

4 結 言

本講座では、IoT 社会の発展を支える次世代マイクロ LED ディスプレイ実現にむけた、GaN:Eu 赤色 LED の高輝度化に関する取り組みについて紹介した。電流注入時における Eu イオンへの効率的なエネルギー輸送には、Eu 発光中心の周辺局所構造が大きく関係しており、Eu イオンの近傍にドナーやアクセプタとなる不純物や欠陥をそれぞれ配置することが重要である。一方、フォトン場を制御することで Eu イオンの発光遷移確率そのものや光取り出し効率を自在に操り、更なる高輝度化を図ることが可能である。その手法として微小光共振器の利用が考えられ、本講座では RCLED による Eu 発光増強を取り上げた。実際に作製した RCLED において、Eu 発光と共振器モードのカップリングによって、光出力の最大増強率 4.8 倍が得られた。この結果は、Eu 発光中心の周辺局所構造制御と共振器構造導入を組み合わせることで、 $\sim 10^4$ cd/m² 程度の高輝度 LED が実現可能であることを示唆するものであり、緒言において示した VR/AR/MR 応用を含めた実デバイス応用にむけて十分に視界良好な成果である。今後はマイクロ LED 実装を考慮し、数 μ m 程度の微細 LED チップ化した際に生じ得る表面再結合の影響など、微細化に伴って生じる物理特性の変化について検討をすすめる必要がある。

本研究の一部は、科学研究費補助金「特別推進研究 (No. 18H05212)」の援助によって行なわれました。

参 考 文 献

- 1) R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas and L. T. Romano, "Phase separation in InGa_N thick films and formation of InGa_N/Ga_N double heterostructures in the entire alloy composition", *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 1089-1091, (1997).
- 2) S. Nakamura, "The roles of structural imperfections in InGa_N-based blue light-emitting diodes and laser diodes", *Science*, Vol. 281, pp. 956-961, (1998).
- 3) O. Goede, L. John and D. Hennig, *Physica Status Solidi (b)*, "Compositional disorder-induced broadening for free excitons in II-VI semiconducting mixed crystals", Vol. 89, pp. K183-K186, (1978).
- 4) E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog and H. J. Queisser, "Alloy broadening in photoluminescence spectra of Al_xGa_{1-x}As", *Physical Review B*, Vol. 30, pp. 813-820, (1984).
- 5) S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, "Spontaneous emission of localized excitons in InGa_N single and multi-quantum well structures", *Applied Physics Letters*, Vol. 69, pp. 4188-4190, (1996).
- 6) Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita and S. Nakamura, "Role of self-formed InGa_N quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm", *Applied Physics Letters*, Vol. 70, pp. 981-983, (1997).
- 7) A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-type gallium nitride light-emitting diode under current injection", *Applied Physics Express*, Vol. 2, pp. 071004/1-4, (2009).
- 8) N. Woodward, J. Poplawsky, B. Mitchell, A. Nishikawa, Y. Fujiwara and V. Dierolf, "Excitation of Eu³⁺ in gallium nitride epitaxial layers: Majority versus trap defect center", *Applied Physics Letters*, Vol. 98, pp. 011102/1-3, (2011).
- 9) R. Wakamatsu, D. Lee, A. Koizumi, V. Dierolf and Y. Fujiwara, "Luminescence properties of Eu-doped GaN under resonant excitation and quantitative evaluation of luminescent sites", *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, pp. 043501/1-5, (2013).
- 10) B. Mitchell, J. Poplawsky, D. Lee, A. Koizumi, Y. Fujiwara and V. Dierolf, "The role of donor-acceptor pairs in the excitation of Eu-ions in GaN:Eu epitaxial layers", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, pp. 204501/1-7, (2014).
- 11) D. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai and Y. Fujiwara, "Eu luminescence center created by Mg codoping in Eu-doped GaN", *Applied Physics Letters*, Vol. 100, pp. 171904/1-3, (2012).
- 12) D. Lee, R. Wakamatsu, A. Koizumi, Y. Terai, J. D. Poplawsky, V. Dierolf and Y. Fujiwara, "Effect of thermal annealing on luminescence properties of Eu,Mg-codoped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, Vol. 102, pp. 141904/1-4, (2013).
- 13) B. Mitchell, D. Lee, D. Lee, A. Koizumi, J. Poplawsky, Y. Fujiwara and V. Dierolf, "Electron-beam-induced migration of hydrogen in Mg-doped GaN using Eu as a probe", *Physical Review B*, Vol. 88, pp. 121202(R)/1-5, (2013).
- 14) B. Mitchell, D. Lee, D. Lee, Y. Fujiwara and V. Dierolf, "Vibrationally induced center reconfiguration in co-doped GaN:Eu, Mg epitaxial layers: Local hydrogen migration vs. activation of non-radiative channels", *Applied Physics Letters*, Vol. 103, pp. 242105/1-4, (2013).
- 15) D. Lee, B. Mitchell, Y. Fujiwara and V. Dierolf, "Thermodynamics and kinetics of three Mg-H-VN complexes in Mg:Ga_N from combined first-principles calculation and experiment", *Physical Review Letters*, Vol. 112, pp. 205501/1-5, (2014).
- 16) B. Mitchell, V. Dierolf, T. Gregorkiewicz and Y. Fujiwara, "Perspective: Toward efficient GaN-based red light emitting diodes using europium doping", *Journal of Applied Physics*, Vol. 123, pp. 160901/1-12, (2018).
- 17) T. Inaba, J. Tatebayashi, K. Shiomi, D. Timmerman, S. Ichikawa and Y. Fujiwara, "GaN:Eu,O-based resonant-cavity light emitting diodes with conductive AlInN/GaN distributed Bragg reflectors", *ACS Applied Electronic Materials*, Vol. 2, pp. 732-738, (2020).