

高校生のページ

量子機能工学講座 光材料物性工学分野 (川上研究室)

<https://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp>

「2014年ノーベル物理学賞から10年

— 21世紀の照明革命の意義と将来展望」

はじめに ～ いろいろな半導体材料

数年前から「半導体不足」が指摘されるようになり、「半導体工場」の建設が大きな話題になっています。ここでいう「半導体」とは、シリコン (Si) による電子部品のことです (ちなみに Si 自体は地球の主たる構成元素であり不足のしようがありません)。半導体の王様とも称される Si が代表的な半導体材料であることは論を待ちませんが、特性上の制限から、他の半導体材料が用いられる分野も多数あります。例えば、省エネルギー性に優れたパワー電子デバイスには SiC や窒化物半導体、酸化半導体が、光デバイスには III-V 族半導体 [1] や窒化物半導体 [2] が用いられます。われわれの研究室は光材料物性工学分野ですので話を光デバイスに絞ると、代表的な光デバイスとしてはレーザダイオード (LD) や発光ダイオード (LED) があります。より具体的に、普段の生活で活躍する III-V 族半導体光デバイスとしては、光通信用 LD、リモコン用赤外 LED、スマートフォンなどで用いられる顔認証用の赤外線面発光 LD (VCSEL)、バーコードリーダー用赤色 LED (一部 LD もあり) などがあります。窒化物半導体光デバイスは紫外～可視光が得意で、白色 LED がいまや照明器具にほとんど必要不可欠ですし、スマートフォンや PC の液晶のバックライトにも用いられています。また、青色や緑色 LED が交通信号や屋外ディスプレイなどに利用されています。

半導体からの発光現象を理解するには、電子の波動性を考慮したエネルギーバンド構造が重要な役割を果たします。そもそも半導体には、伝導帯と呼ばれるエネルギーバンドと価電子帯と呼ばれるエネルギーバンドがあり、電子がその間のエネルギー状態をとれないという特徴があります。それらエネルギーバンド間の差を (電子が存在できないという意味で) 禁制帯幅と呼びます。伝導帯にいる電子が価電子帯に遷移する際に禁制帯幅に相当するエネルギーを光として放出するのが LD や LED の基本原理ですが、その遷移の起きやすさ・起きにくさが半導体材料によって異なります。波動性を記述する波数が遷移の前後で変化しない直接遷移と比べて、変化する間接遷移は遷移が起きにくい傾向があり、Si は後者の特性を示す半導体であるため光材料には適さないとされています [3]。一方で、多くの III-V 族半導体や窒化物半導体では直接遷移するので、光デバイス用材料として重用されています。

もう一つ重要な視点は禁制帯幅そのものです。Si の禁制帯幅は、波長換算すると $1.1 \mu\text{m}$ (赤外線) なので、原理的に、よりエネルギーの高い可視光や紫外光は出せません。一方、代表的な窒化物半導体である AlN, GaN, InN の室温での禁制帯幅は波長換算でそれぞれ 207 nm, 361 nm, $2 \mu\text{m}$ であり、それらを混ぜた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶や $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶の禁制帯幅は、それぞれ 207~361 nm と $361 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ になることから、前者は紫外域を後者は可視全域をカバーすることになります。ちなみに、金属、半導体と絶縁体を区別するのは禁制帯幅の大きさです。金属には禁制帯はありません。また基本的には、禁制帯幅が大きいほうが絶縁体的な特性を示すのですが、その基準は実は時代とともに変わってきています。例えば、従来 AlN は絶縁体に分類されていましたが、技術の進展に伴い、いまや紫外光デバイスやパワー電子デバイス用の重要な半導体とみなされています。

このように、用途によって適切な特性を持った半導体を選択することが光デバイス応用に向けては必要です。われわれの研究室では、窒化物半導体の光材料としてのポテンシャルを明らかにし、それを新奇デバイスへと応用する研究を行っています。

窒化物半導体の開発

一般に光デバイスは、ある単結晶基板の上にエピタキシーと呼ばれる結晶成長法によって単結晶薄膜の n 型層、量子井戸 (QW) あるいはダブルヘテロ発光層、 p 型層を順次積層することによって作製されます。図 1 に窒化物半導体、とくに $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系材料による可視 LED の概略図を示します。この構造を作製するにあたり、図中および下記 (1)~(3) に示した結晶成長上の問題がありました。

(1) 窒化物半導体基板がなく、良質な窒化物半導体単結晶による薄膜多層構造の作製が困難

(2) InGaN 発光層に In を導入することが困難

(3) p 型伝導型制御が困難

これらの問題を解決して青色 LED を実現したことにより、2014 年ノーベル物理学賞が赤崎先生、天野先生、中村先生に授与されたことは、これらの問題の大きさや、それを解決したときの社会的インパクトの大きさを裏付けています。

そのインパクトは信号機、大型ディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライトなど様々な領域に及びますが、最大のもの白色 LED の開発でしょう。原理的に LED は、上記の通り半導体の禁制帯幅で決まる青とか赤などの単色で発光するものです。一方、「白色」という多波長発光は、青色 LED に黄色蛍光体をかぶせ、青色と黄色の発光を加色混和することにより得られています。このアイディアは画期的で、非常に簡便な方法で白色が得られる（つまり工業的に優れる）ばかりなく、高効率な青色 LED のおかげで白色 LED も従来の白色光源である蛍光灯や白熱ランプをはるかに上回る発光効率を持つというメリットをもたらします。そのため、省エネ照明デバイスとして非常に有用で、蛍光灯や白熱ランプを置き換える「照明革命」を引き起こしました。今や多くの家庭で LED 照明が利用されているのではないのでしょうか。ノーベル物理学賞の授与の理由として、ノーベル財団は “for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources” とコメントしていますが、状況を端的に示していると思います。

結晶成長の方法

問題 (1)~(3) の解決についてもう少し詳しく解説します。図 1 のような薄膜多層構造は、通常、有機金属気相成長 (MOVPE) 法で作製されます。MOVPE は、装置コストが高いなど欠点もあるものの、膜厚の制御性が高く量産性に優れていることから、窒化物半導体の結晶成長法としては、産業界も含め最もポピュラーな方法です。研究室でも、自作装置から市販装置まで、数台の MOVPE 装置を所有して研究を進めています (図 2)。上記の問題 (1)~(3) をいかにクリアして、MOVPE 法が広く用いられるようになったのかを概説します。

まず基板の選択ですが、窒化物半導体の基板結晶は現在でも研究対象であり、多くの場合、窒化物半導体のかわりにサファイア (Al_2O_3) が用いられます。サファイアが選択された理由は、結晶成長するような高温 (1000 °C 前後) でも熱的に安定であり、代表的な結晶面である (0001) 面での原子の幾何

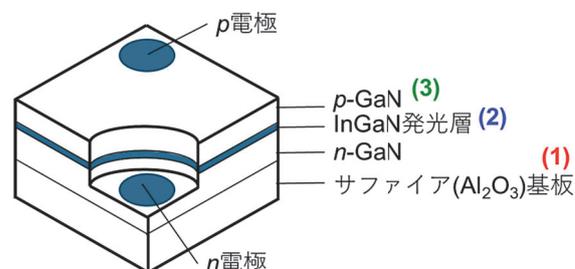


図 1：窒化物半導体による発光素子の基本的な構造

学的配置が窒化物半導体のそれと類似するためです。ただし、酸化物と窒化物ですので化学的特性は大きく異なっており、加えて、結晶の大きさ（格子定数）も大きく異なることから、結晶成長は容易ではありません。通常、低温（といっても 500 °C 程度）で低温緩衝層と呼ばれる小さな結晶粒からなる AlN あるいは GaN 層を数十 nm 堆積したのちに、高温で結晶成長すると高品質な GaN が得られます。これが上記の問題 (1) の解決策です。

薄膜の結晶成長法である MOVPE 法は、その名の通り有機金属を原料とします。例えば GaN の場合、トリメチルガリウムやトリエチルガリウムが III 族原料、アンモニアが V 族原料で、それらを、高温に熱した基板上に水素や窒素で運ぶと、大雑把には 2 段階の化学反応 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ga} + 3\text{CH}_4$ および $\text{Ga} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + 3/2\text{H}_2$ によって GaN 薄膜が形成されます。もちろん実際の化学反応の素過程はもっと複雑で、その過程自体が研究対象になります。InGaN QW 発光層のとくに InN に関する反応過程だけを抜き出すと、書式としては同様に $\text{In} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{InN} + 3/2\text{H}_2$ と書けるのですが、右に向かう反応の平衡定数が GaN の場合よりも極端に小さいため、水素 (H_2) を原料搬送用に使っていると、反応がむしろ左向きに進んでしまい InGaN 中に InN が取り込まれないことが起こります。これが上記の問題 (2) の背景です。この解決策は原料搬送に水素ではなく窒素を用いることで、これも国内の研究機関から提案された技術です。

半導体に微量の不純物を添加させることにより電気を流すキャリアとして電子を生成したものを *n* 型半導体、正孔を生成したものを *p* 型半導体と呼んでいます。これに関する基本原理は、高校物理の教科書や Web 上での解説記事を参照してみてください。不純物添加による *pn* 伝導型制御は、半導体デバイスを電気的に駆動する限り必要不可欠です。窒化物半導体の場合、*n* 型伝導制御は Si 添加による Ga サイトの置き換えにより容易に達成できます。一方、II 族元素の Mg で Ga を置換すれば原理的には *p* 型となるはずですが、それを阻害する未知の要因があり *p* 型伝導制御は困難でした。赤崎先生、天野先生は結晶成長後の電子線の照射により、中村先生は熱処理により *p* 型伝導が達成できることを見出され、そのメカニズムとして、結晶成長直後の試料中では原料搬送用の H_2 あるいは V 族原料 NH_3 中の水素が Mg に結合して *p* 型化を妨げていますが、電子線照射や熱処理により H が Mg から脱離することを提案されました。わかってしまえば簡単なこのメカニズムですが、当時は、「自己補償効果」と呼ばれる、伝導型制御のための不純物を導入しても、それを補償するような欠陥が形成されるため、GaN（など禁帯幅の広い半導体）では伝導型制御は不可能であると結論するよう理屈もありました。それを安易に信じることなく、地道に実験を継続した研究者だけが正解にたどり着くことができたという事実は、研究者の持つべき心構えとしてとても示唆に富んでいるように思います。

以上により、産業応用上優れた MOVPE 法により、窒化物半導体発光デバイスを量産することが可能になりました。光デバイスだけではなく、電子デバイスの作製にも MOVPE が用いられますが、とくに電子デバイスでは、意図せず混入する不純物を極力避ける必要があります、そのために別の結晶成長法（たとえば HVPE 法）も現在研究が進められています。

光物性の評価技術

サファイアを基板として品質の優れた GaN が結晶成長できるような技術が開発され LED の実用に



図 2：研究室で所有の MOVPE 装置

至ったと言っても、GaN 中の貫通転位密度は $10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ ありました。この値は GaAs など III-V 族半導体中と比べて 5 桁以上高く、そのような状況下（つまり、非発光中心として働く貫通転位が多数ある中）でなぜよく発光するのか、青色 LED が市販された当初、そのメカニズムは謎とされていました。中村先生が当時在籍されていた企業からサンプル提供を受けた日本のいくつかの大学で謎解きが進められ、われわれのグループからは「 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW 発光層での In と Ga は空間的に不均一に分布するため、ポテンシャルに揺らぎが生じ、ポテンシャル極小に局在したキャリアは貫通転位に捕まることなく効率的に発光する」というモデルを提案しました [4]。根底にあるアイデア「キャリア局在による高効率発光」は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QW での高効率発光を説明する機構として広く受け入れられ、文献 [5] の 2 件の論文は当時の全物理分野での引用件数第 3 位にランクインしていました。

空間的に不均一な系での光学遷移ダイナミクスを観察するには時間・空間分解分光が重要です。分光はその名の通り光を分けて分析することで、どの波長で発光しているのかを調べることに相当します。それを時間・空間分解するということは、どのような時間スケールで発光または非発光遷移が起こるのか、空間的にどの場所でそれらの遷移が起こるのかを分解することを意味しています。とくにポテンシャルの空間分布を解明するには高い空間分解能が必要です。通常の光学顕微鏡の空間分解能は、回折限界により最も高い場合でも観察に用いる光の波長程度になりますので、可視光で観察した場合は数百 nm 程度となります。これに対して、近接場光学顕微鏡（SNOM）は、波長より小さな微小開口付近に局在する近接場光を利用して波長以下の分解能を実現する顕微鏡で、われわれは 2000 年代初頭から、SNOM を用いて InGaN 系半導体の発光機構解明に取り組んできました。その結果、10 nm の空間分解能を実現し、貫通転位の多い InGaN QW での高効率発光のメカニズム解明に主導的な役割を果たしました。CUE40 号に関連した一般向けの記事があります。

最近では、InGaN 系の可視発光素子から AlGaIn 系紫外発光素子に研究対象を広げています（図 3）。波長を変えると光学部品を一から作り換える必要もあり、しかも紫外域の光学部品は開発が可視（や赤外）ほど進んでいないことから部品メーカーとの共同開発の結果、紫外用 SNOM の開発とそれを用いた、AlGaIn QW からの発光の観察に成功しました。励起光源の波長 210 nm のとき、世界最高の空間分解能（ $< 150 \text{ nm}$ ）を達成しました [5]。

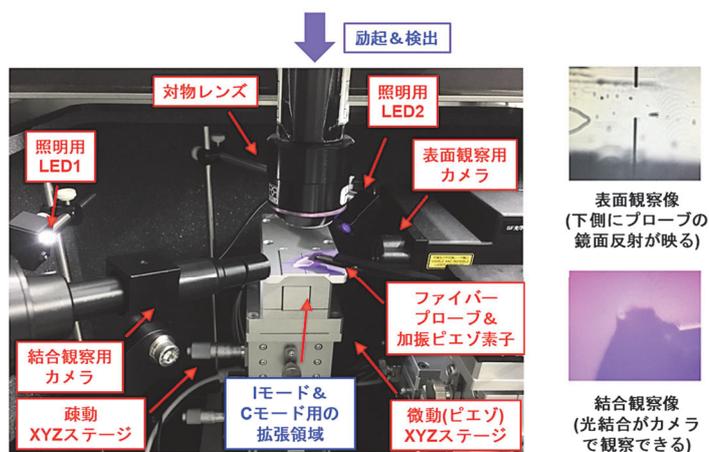


図 3：紫外 SNOM 装置の開発

研究室での最新の研究動向 — 21 世紀の照明革命を目指して

青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせた白色 LED が、照明革命を引き起こしたことはすでに述べました。しかし、現行の白色 LED では、LED の青色から蛍光体の黄色への波長変換で生じる ~20% のエネルギー損（Stokes 損）が高効率化の限界を決めています。また、可視発光性を活かした光通信（Li-Fi）応用では、蛍光体の応答速度の遅さから青色 LED 単色しか利用できず通信容量増大の障害となっています。したがって、次世代の光源としては、蛍光体フリーでスペクトル全体が高効率 LED で実現される光源が理想で、それによって、光源単体としての機能を越えた、より高度な機能性も実現すると考えています。そのための構造として、わたしたちの研究室では窒化物半導体による三次元（3D）構造の利用を世界に先駆けて提唱しています。

結晶成長では、通常、安定面と呼ばれる表面のエネルギーの低い面上で高品質な薄膜が得られやすい傾向があり、デバイスの作製にはもっぱら安定面が利用されます。上記の(0001)面はその代表的な面で、このような面上にLEDやLDを結晶成長すると、二次元的な構造となり、禁制帯幅で決まる波長において単色発光します。3D構造の研究開始当初は、結晶安定面の表面に成長を阻害するマスクをパターンニングし、マスク開口から結晶成長をさせることにより、安定面で囲まれた3D構造を作っていました。詳しくはCUE 24号に高校生向けの関連記事があります。この3D構造では、表面を構成する面によってInGaN QWの組成や膜厚が異なるため、各面のQWが異なる波長で発光することが特長で、その加色混和により窒化物半導体だけで（つまり、蛍光体フリーで）白色が得られます。

このような3D構造で、最近では、(a) 非安定結晶面の利用、(b) 微細LEDの集積化などを検討しています。これらについて以下で紹介します。

(a) 非安定結晶面の利用 [6]

安定面では高品質な薄膜が得られやすいと指摘しましたが、一方で利用できる結晶面の数に制限がかかります。これに対して、もし任意の結晶面が利用可能となれば、それを利用した無数の発光色の集積化が可能となるかもしれません。図4は、そのようなコンセプトの概念図で、レンズ状の微細構造を空間的に敷き詰めた構造を想定しています。レンズ表面は曲面で構成されていることから、一つ一つのレンズ構造が、無数の非安定面で構成されていることと等価で、そこに形成したQWからは表面の傾斜に依存した発光色が得られると期待されます。実際に、このような構造をMOVPEで作製して評価したところ、図5(a)に示すように、QWの作製後もレンズ構造が維持されており、しかも、位置に依存した発光波長の変化を示す[図5(b)]ことがわかりました。さらにこの構造をLED化しました。最初のトライアルとして、65個のレンズ構造を含む比較的大きな電極により駆動したところ、図5(c)のように注入電流によって発光スペクトルが変化するものの、特に低電流注入時には波長380 nm（紫）から500 nm（青緑）まで広がる広帯域なスペクトルを示し、白色光源としての高いポテンシャルを持つことがわかりました。

もし広い電極ではなく、複数の微小電極を形成することができれば、所望の波長だけを発光させることができるようになります。そうすれば、場面や用途に合わせて任意にスペクトルを調光するテーラード照明、LEDの高速変調に基づく可視光通信(Li-Fi)、さらにマイクロLEDディスプレイなど、高いスペクトル制御性と集積性が重要な応用への展開が拓けると期待されます。

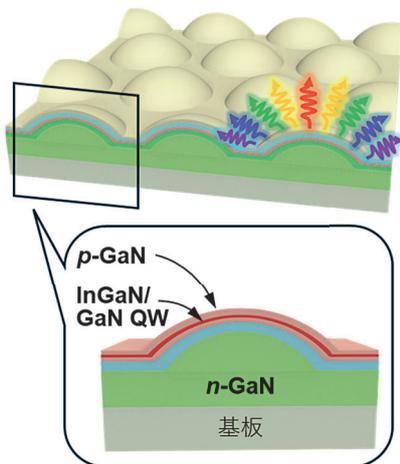


図4：非安定結晶面による3D構造

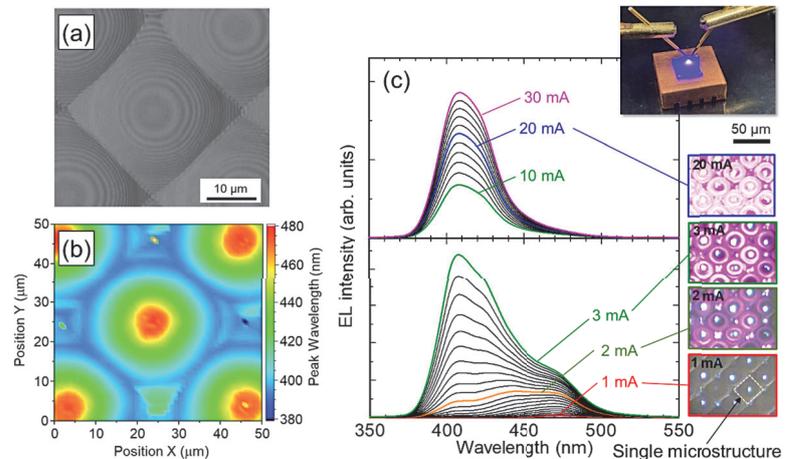


図5：(a) 顕微鏡による表面観察。(b) 発光波長マッピング。(c) LED動作の確認

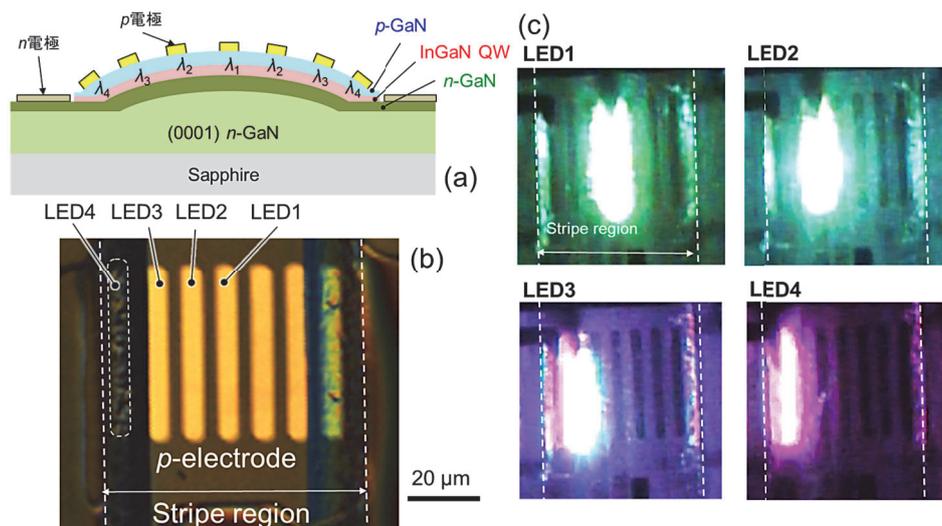


図6：(a) 断面の概略図。(b) 顕微鏡により観察した、集積マイクロLED構造の表面。(c) 各LEDの発光の様子

(b) 微細LEDの集積化 [7]

実際、個別電極でスペクトル制御にもトライしています。同時に、LEDを微細化し、マイクロLEDディスプレイへと応用することを想定した構造に関する実験結果を図6に示します。図6(a)は構造断面の概略図で、図4同様にレンズ状ですが、今回は個別電極の形成しやすさからストライプ構造としました。実際に個別電極を付けて作製したマイクロLEDの表面写真を図6(b)に示します。LEDのサイズは具体的には $5\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ で、正方形電極に換算すると $16\ \mu\text{m}$ 角に相当し、ARやVRグラスに利用できるレベルに近づきつつあります。図6(c)に示したように、電極位置、つまり、表面傾斜によって発光色が紫から緑にまで変化しています。

図6(c)の特長は特筆すべきものです。というのも、通常マイクロLEDで異なる発光色を集積するには、異なる単色発光LEDを個別の基板上に結晶成長した後、それを切り出して並べるという別工程(pick-and-place)が必要とされ、LEDが小さくなればなるほど難易度が上がるのですが、われわれ提案は結晶成長で自動的に多色のLEDが集積するため、工程の簡略化と高集積密度化が期待されるからです。ただし図4~6の構造では、まだ長波長発光成分(赤、など)が不十分で、現在赤色も含んだ発光を示す構造の開発を進めています。

おわりに

窒化物半導体の開発の歴史を振り返りつつ、最近の動向として次の世代の光源開発の例を紹介しました。マイクロ/ナノ構造の開発が新しい機能性に結びつきやすく、新奇3D構造における結晶成長や局所的な光物性の評価といった基礎的な検討を通じて、世の中にはない新しいデバイスの開発に寄与できる分野です。その意味で、研究者各人のアイデアが試されるところでもあり、やりがいを感じやすいところでもあると言ってよいと思います。光材料物性工学としての根源的な命題として、「如何にして任意の場所での発光波長をコントロールできるか」という問いかけがあります。3D構造には、ミリ、マイクロ、ナノといった空間階層があり、これまで見出してしてきた知見は断片的なものにすぎません。今後はこれらを巧みに組み合わせ、トップダウンとボトムアップの協奏による発光集積構造の設計指針を体系的な学理として構築する必要があります [8]。

用語説明、参考文献

- [1] 周期表 III 族、V 族（最近の言い方だと、それぞれ XIII 族、XV 族）の元素による化合物半導体。GaAs, InGaAs, InP, InGaP など
- [2] 周期表 III 族元素（B, Al, Ga, In）と窒素による化合物半導体。広義には III-V 族半導体ですが、As や P を含む従来の III-V 族半導体と結晶構造などの基本的な特性が大きく異なっており、区別されることが多い。
- [3] ただし、Si をナノ粒子化して光らせてやろうとする研究はあります。例えば、L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [4] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, “Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997), Y. Narukawa, Y. Kawakami, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, “Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells”, *Phys. Rev. B* **55**, R1938 (R) (1997).
- [5] R. Ishii, M. Funato, and Y. Kawakami, “Pushing the limits of deep-ultraviolet scanning near-field optical microscopy,” by *APL Photonics* **4**, 070801 (2019).
- [6] Y. Matsuda, S. Funato, M. Funato, and Y. Kawakami, “Multiwavelength-emitting InGaN quantum wells on convex-lens-shaped GaN microstructures”, *Appl. Phys. Express* **15**, 105503 (2022). Y. Matsuda, M. Funato, and Y. Kawakami, “InGaN-based LEDs on convex lens-shaped GaN arrays toward multiwavelength light emitters”, *ibid*, **16**, 015511 (2023).
- [7] Y. Matsuda, H. Miyawaki, M. Funato, and Y. Kawakami, “Spontaneously integrated multicolor InGaN micro-LEDs for spectrum-controllable broadband light sources”, *Phys. Stat. Sol. RRL* 2400094 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.202400094>
- [8] 研究室ホームページ : <http://www.optomater.kuee.kyoto-u.ac.jp/index.html>