

希土類添加半導体に魅せられて ～ ブレイクスルーからイノベーションへ～



随筆

藤原 康文*

Captivated by rare-earth-doped semiconductors
~From breakthrough to innovation~

Key Words : Rare-earth-doped semiconductors, Light-emitting diodes (LEDs), Micro-LED display

はじめに

「春過ぎて夏来にけらし白妙の衣干すてふ天の香具山 (持統天皇)」の和歌で有名な、奈良県で4番目の世界遺産登録を目指す「飛鳥・藤原の宮都」は、私にとって子供のころの遊び場でした。高校を卒業するまで18年間、半径2 km 以内で生活していた田舎者にとって、1980年 (昭和55年) 4月、卒業研究のため、アモルファス Si 太陽電池の世界的権威である大阪大学基礎工学部電気工学科・濱川圭弘教授 (2015年文化功労者) の研究室に配属されたのが研究の世界への第一歩でした。研究室紹介の際、提示された研究テーマの中にあった「オプトエレクトロニクス」という聞き慣れない言葉が心に響き、西野種夫助教授 (後に神戸大学教授) のご指導のもと、博士課程まで遷移金属を添加した III-V 族化合物半導体の光物性に関する研究に没頭しました。

濱川研究室は非常に活発で、当時としては珍しく産学連携が盛んに行われており、企業からの研究員も多数常駐していました。総勢40名を超える大所帯で、学生時代から企業の方々と直接議論できる環境に恵まれたことは、その後の研究者人生に大きな影響を与えたと感じています。

これまで手がけた対象は半導体に限らず、酸化物高温超電導体やダイヤモンドなど多岐にわたります。そして最終的に行き着いたのが「希土類添

加半導体」でした。

半導体イントラセンター・フォトニクス

私たちの身の回りは、半導体から生じる多様な光で満ちています。これらの光の多くは、半導体の伝導帯と価電子帯の間で生じる電子遷移、すなわちインターバンド遷移を利用しており、この応用分野は「インターバンド・フォトニクス」と総称できます。しかし、インターバンド・フォトニクスには、その発光原理に起因する本質的な課題があります。その一つが、発光波長が環境温度の変化によって変動するという問題であり、これが高度なフォトニクス応用を阻む要因となっています。

一方、絶縁体中に不純物として添加された希土類元素の発光特性は古くから研究されており、母体材料の種類にほとんど左右されず、各元素に固有の波長で鋭く、かつ温度依存性が極めて小さい発光スペクトルを示します。これは希土類イオンの4f殻内遷移に起因するもので、この特性を半導体、特に優れたヘテロ構造形成が可能な III-V 族半導体に導入し、電流注入によって実現することは、実用面で非常に魅力的です。現行の半導体発光デバイスの欠点



* Yasufumi FUJIWARA

1959年2月生まれ
大阪大学大学院 基礎工学研究科 物理系
専攻電気工学分野 博士後期課程 中途退学
現在、立命館大学 総合科学技術研究機構
教授、大阪大学 名誉教授、工学博士
専門/電子材料学、結晶成長工学、
半導体光デバイス学
TEL : 077-561-2887
FAX : 077-561-2887
E-mail : yfujiwar@fc.ritsumei.ac.jp

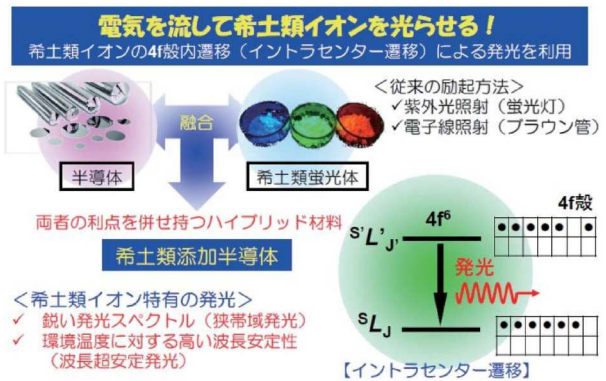


図1 半導体イントラセンター・フォトニクス

を補う潜在力を秘めています。

私はこれまでの研究人生の多くを、このアプローチを基盤とする新しい学問分野「半導体インテラセンター・フォトニクス」の開拓に注いできました。本分野では、半導体と希土類蛍光体を融合したハイブリッド材料「希土類添加半導体」を新たな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極限まで光らせる」ことを目指しています(図1)。

私はよく「研究には二つのタイプがある」と語ります。ひとつは、誰かが提案したアイデアに多くの研究者が集まり、性能を競い合う「ベストワン型」研究。共通の目標があるため安心感があります。もうひとつは、世界で自分しか取り組んでいない「オンリーワン型」研究。孤独感やリスクを伴うものの、成果が形になったときの達成感と喜びは格別です。

この研究はまさに世界的に見ても「オンリーワン型」であり、半導体科学と希土類科学を横断的かつ重層的に融合・発展させることで、いくつものプレイクスルーを成し遂げることができました。

電気を流して希土類イオンを光らせる

3価エルビウムイオン(Er^{3+})の第一励起準位($^4\text{I}_{13/2}$)から基底準位($^4\text{I}_{15/2}$)への光学遷移は、 $1.54\ \mu\text{m}$ 付近に位置します。これは、光情報通信ネットワークで使用される石英系光ファイバの最低損失波長域に一致するため、Er添加半導体は大きな期待を集め、活発に研究されてきました。

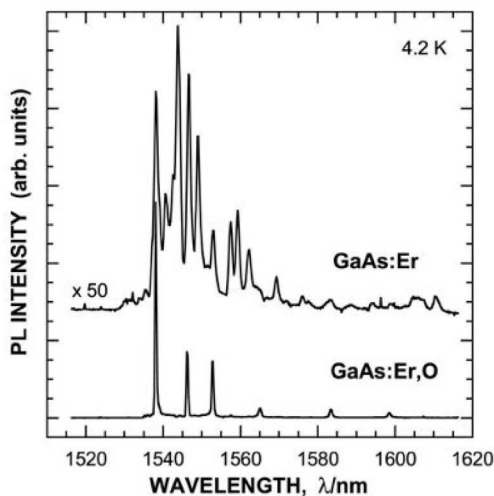


図2 Er添加GaAsとEr,O共添加GaAsからのEr発光スペクトルの比較

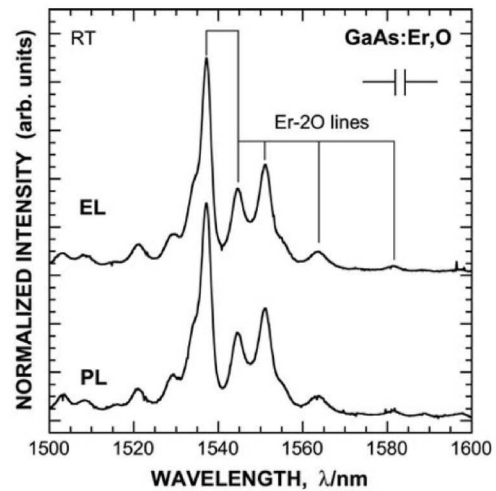


図3 Er,O共添加GaAs LEDからの発光スペクトル。PLスペクトルと比較して示す。

図2に、4.2 Kで「光励起」したEr添加GaAsの発光スペクトルを示します。4f殻内遷移に由来する鋭いEr発光線が観測され、その半値幅は高分解能測定で0.1 nm以下でした。NTTの高幣らは、GaAsの有機金属気相エピタキシャル(OMVPE)成長中にErとOを共添加することで、Er発光中心をEr-2O配置——Ga格子点を置換したErの最近接格子点に2つのO原子が位置する構造——に単一化できることを報告しました。図中下段のEr,O共添加GaAs(GaAs:Er,O)のスペクトルでは、 Er^{3+} イオン基底状態の結晶場分裂を反映した8本の(図中では6本のみ表示)の発光線が確認され、発光強度は約2桁向上しています。

当時、この成果は最先端研究として国際的な主要学術誌に掲載されました。しかし、冷静に考えれば、「光励起」による希土類イオン発光は既知の現象であり、高輝度な希土類蛍光体はすでに多数存在していました。つまり、このままでは社会的インパクトに欠けます。そもそも既存の希土類蛍光体はすべて絶縁体であるため、発光させるには「光照射」や「電子照射」が不可欠でした。そこで私は、電気が流れる半導体に希土類元素を添加すれば、「電流励起」による希土類発光が可能になり、全く新しい概念の発光デバイスを生み出せると考え、発光ダイオード(LED)の作製に挑戦しました。

図3に、ホモ接合GaAs:Er,O LEDにおける室温・電流注入時のエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルと、光励起時のフォトルミネッセンス(PL)

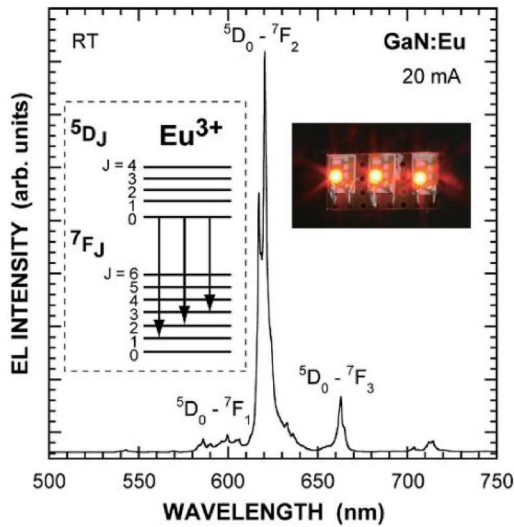


図4 Eu 添加 GaN 赤色 LED からの Eu 発光スペクトル。

スペクトルを比較して示します[1,2]。1.5 μm域においてEr³⁺イオンの4f殻内遷移に起因する発光が観測され、その発光ピーク位置や相対強度はEr-20発光中心のものと完全に一致しました。また、同条件下ではGaAsバンド端や欠陥・他不純物由来の発光は観測されず、注入キャリアが優先的にEr-20発光中心を励起していることが分かります。この成果は世界初であり、国際的に注目を集めました。この時期に、希土類添加半導体分野の第一人者であるアムステルダム大学(オランダ)のTom Gregorkiewicz教授やリーハイ大学(米国)のVolkmar Diedorf教授と出会い、その後Material Research Society (MRS) MeetingやEuropean MRS Meetingでの共同シンポジウム企画、さらには家族ぐるみの交流へと発展しました。

一方、可視域発光を目指して、3価状態で赤色発光を示すユウロピウムイオン(Eu³⁺)に注目し、従来とは全く異なる発光原理の狭帯域赤色LEDを発明しました[3]。活性材料にはEu添加GaN(GaN:Eu)を採用しています。図4に、順方向バイアス印加時に室温で得られた赤色発光スペクトルを示します。主ピークは621 nmで、Eu³⁺イオンの4f殻内遷移(⁵D₀→⁷F₂)に対応しており、注入された電子と正孔がEu³⁺イオンへ効率的にエネルギー移動していることを示しています。逆方向バイアスでは発光が見られないため、GaN:Euを用いた世界初のLED動作であることが確認されました。

このデバイスは、室温での発光半値幅が1 nm以

下と極めて色純度が高く、周囲温度変化に対する波長安定性は、従来のInGaAlP系赤色LEDの約100倍に達します。これは、従来の半導体発光では考えられなかった特性であり、従来の常識を覆す大きなブレイクスルーとなりました。

ブレイクスルーからイノベーションへ

サイバー空間とフィジカル空間が高度に融合した「超スマート社会」の実現に向けて、携帯端末に搭載可能な小型・高精細マイクロLEDディスプレイに対する社会的ニーズが高まっています。これに対応するため、様々な技術開発が進められています。

マイクロLEDディスプレイの製造においては、数μm角の三原色LEDチップを「ピック・アンド・プレイス」方式で物理的に配置する手法が一般的ですが、製造コストの削減をめぐり激しい開発競争が続いています。特に、2032年に5000億円規模の市場が期待される仮想現実/拡張現実(VR/AR)用途向けの超高精細マイクロLEDディスプレイでは、チップサイズが数μmとなるため、この物理的配置方式では対応が困難であり、「青・緑・赤の各色LEDを同一基板上に結晶成長技術でいかに集積するか」が重要な技術課題となっています。

私たちはOMVPE法を用い、GaN:Eu赤色LEDとInGaN系青色・緑色LEDを同一のサファイア基板上に集積化することに成功しました[4]。その構造と発光の様子を図5に示します。特徴的なのは、3色のLEDを「横方向」ではなく「縦方向」に積層している点です。色度図で見ると、非常に広い色域をカバーしており、ディスプレイの標準規格Rec.2020に対して105%の面積比を達成しています。

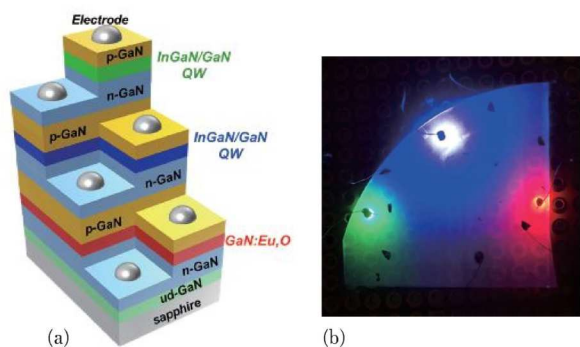


図5 フルカラーLEDの構造と発光の様子。

また、赤色単色の輝度は1万 cd/m² (白色では3万 cd/m²、家庭のテレビの輝度は350-500 cd/m²)に達し、すでにVR用途での実用化が視野に入っています。このRGB積層構造を基材としてリソグラフィやドライエッチング技術を活用すれば、理論上いくらでも小型のピクセルを持つディスプレイパネルを一括製造できるため、小型・超高精細マイクロLEDディスプレイの基盤技術として世界的に注目されています。

工学分野で長年研究を続けてきた者として、これまでの成果を社会に実装し、研究を完成させたいと考えています。その一環として、今年10月に「株式会社 IntraPhoton (商標登録済)」を起業予定です。準備の過程で、科学技術振興機構の大学発新産業創出基金事業「ディープテック・スタートアップ国際展開プログラム (D-Global)」に一期生として採択されました。また、現在所属する立命館大学からは、平屋建(約500m²)の建物を「イントラフォトンズリサーチセンター」と改称し、貸与いただくなど、手厚い支援も受けています。今後も後進の育成はもちろんのこと、工学研究者の一つのロールモデルとなれるよう努めたいと考えています。

おわりに

本稿では、私たちが切り拓いてきた、希土類添加半導体を用いた「イントラセンター・フォトンクス」の一端を紹介しましたが、研究はまだ端緒にすぎたばかりです。学術的には、半導体に添加された希土類イオンへのエネルギー伝達メカニズムが世界的に十分に解明されておらず、未踏の領域として残されています。世界で最も高品質な半導体材料に、原子レベルで精密に制御された希土類イオンを導入し、そのエネルギー輸送メカニズムを解明できれば、「勘と経験」に頼る材料開発が主流となっている希土類蛍光体分野に大きな革新をもたらすことができるでしょう。また、半導体に添加された希土類イオン自体が光学利得を持つことは、私たちの研究で明らかになっており、全く新しい概念の電流注入型希土類レーザーの実現が期待されています。これにより、

現在は光励起を用いるYAGレーザーなどの希土類レーザーを、ポケットに入れて持ち運べるような時代が訪れるかもしれません。さらに、波長の超安定性を活かした光通信や計測用の基準・標準光源、光格子時計、光量子ビットの操作など、応用の可能性は無限に広がります。半導体光学の分野で研究してきた私たちにとっても信じがたいほどの革新的な光が、今まさに産声を上げています。この新たな研究分野で、豊かな実りをもたらす新天地に踏み出す若手研究者の参入を心より期待しています。

参考文献

- 1) A. Koizumi, Y. Fujiwara, K. Inoue, A. Urakami, T. Yoshikane, and Y. Takeda, "Room-temperature 1.54 μ m light emission from Er,O-codoped GaAs/GaInP LEDs grown by low-pressure organometallic vapor phase epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, 2223 (2003).
- 2) A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, and Y. Takeda: "Room-temperature electroluminescence properties of Er,O-codoped GaAs injection-type light emitting diodes grown by organometallic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Letters* **83**, 4521 (2003).
- 3) 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* **2**, 071004 (2009). (第32回応用物理学会優秀論文賞)
- 4) S. Ichikawa, K. Shiomi, T. Morikawa, D. Timmerman, Y. Sasaki, J. Tatebayashi, and Y. Fujiwara, "Eu-doped GaN and InGaN monolithically stacked full-color LEDs with a wide color gamut," *Applied Physics Express* **14**, 031008 (2021). (第44回応用物理学会優秀論文賞)