

## ≡≡≡ 特別寄稿 ≡≡≡

### これからの光源開発 How to Build a Brilliant Future

天野 浩\*

#### 1. はじめに

私が豊田合成の方と初めてお会いしたのは、当時名古屋大学赤崎研究室の修士の学生であった1985年であるから、既に4半世紀以上経過した。ありがたいことに、それ以来継続してお付き合い頂いている。現在のLEDの隆盛を見抜いた先見性と持ち上げるまでも無く、光源としての堅牢さ及び駆動の容易さによる移動体光源としてのLEDの優位性、及び青色の重要性をいち早く見出した当時のご担当者の卓見に敬意を表するばかりである。また、御社経営ビジョンを読ませていただくと、高分子とともにLEDが挙げられており、その製造と研究開発に対する強い意志と信念が伝わってくる。

今回、御社技報総説のお話を頂き、何を書けば皆様のお役にたてるのか大変悩んだ、結晶成長技術・LED技術については、現在現場で取り組んでいる方々の方がよっぽど深く理解されている。ここでは、寧ろ、自分が現場にいた若いころの経験の一部を紹介し、数多くの失敗及び得た教訓を紹介して反面教師としていただくのが少しでもお役にたてるものと思い、思いつくままに筆を進めることとした。

#### 2. LED概略

多くの方にはご存じのことで恐縮だが、最初にLEDの歴史を紹介する。LEDが文献に登場するのは1907年、カーボランダム(SiC)の両端に10Vの電圧を加えると黄色く光ったという記述が最初とされている<sup>1)</sup>。実用化は1962年、General ElectricのコンサルタントをしていたN. HolonyakとS. F. BevacquaによるGaAsPの赤色

LEDが最初である<sup>2)</sup>。III族化合物半導体を用いたLEDの1チップからの出力は年と共に向上し、今でも10年で20倍と言う驚異的な開発スピードが続いている。この絶え間ない性能向上は、アメリカサンディア国立研究所のHaitzらによって指摘され<sup>3)</sup>、IC・LSIにおけるMooreの法則に準え、Haitzの法則と呼ぶ人もいる。作る側の立場に立てば、その開発競争を勝ち抜くため、オリンピック選手の様な努力が必要という過酷な分野である。

2000年以降、1チップからの出力向上の牽引役はAlGaInPの赤色からAlGaInNの白色に移り、Haitzの法則を超えるほどのスピードで出力が向上し、同時に効率も向上している。

株式会社富士キメラ総研出版 LED Market 2011:Comprehensive Survey (Vol.1) Feb.14, 2011によれば、2015年には1WクラスのLEDにおいて、チップレベルで演色性85、効率160lm/W、照明器具として120lm/W、2020年にはチップレベルで演色性95、効率200lm/W、照明器具として150lm/Wとのロードマップが示されている。照明器具として150lm/Wと言うのは、白熱電球の約8倍、蛍光灯の1.5~3.5倍程度の効率である。Haitzらは、2025年には全世界で光源の55%程度はLED電球が用いられ、年間の電力消費低減量は1,100TWh (Tera=10<sup>12</sup>)、化石燃料では年間9.5兆円もの節約に相当すると試算している<sup>4)</sup>。日本の年間電力消費量が2009年度約960TWhであるから、世界中の灯りの約半分をLED電球にすれば、日本の総電力使用を賄って余りあるほどの効果となる。

さて、それではLEDチップの生産者は誰か、であるが、世界で生産されているLEDのチップ数に関する限り、残念ながら日本での生産量はトップでは無い。同じく株式会社富士キメラ総研 2011

\* Hiroshi Amano 名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻 赤崎記念研究センター長

LED関連市場調査によれば、LEDチップ総量の60%は台湾で生産されており、日本の企業は13%である。GaN系LEDチップ数に関しても、日本は台湾の約半分の約2割、今年度はさらに下がると予想されている。半導体、結晶、構造力学、熱力学や流体力学を知らなくても、生産性の高い大型装置を扱うメーカーから装置導入すれば、ある程度の性能を示すLED生産はできる。安易な大量生産に特化すれば、これまで日本のエレクトロニクス産業が歩んできた道と同じ末路をたどるのは誰でも予想できる<sup>5)</sup>。現在、日本のメーカーに求められていることは、未来の技術開発、他ではできない高水準の開発、即ち未来のビジョンを示すことである。そのような高度な期待・要求に応えるために、多くの苦悩や新たな発見が連綿と続いていると想像される。今後どのように未来ビジョンを実現化させるか、過去の例を知っていると、判断の一材料になるかもしれないとの思いから、窒化物青色LED開発の歴史を振り返り、今後の開発指針を探る。

### 3. GaN系青色LEDの開発の歴史

AlN, GaN, InNのなかで、合成された歴史はGaNが最も浅く1932年に最初の報告がある<sup>6)</sup>。最初の単結晶作製はハロゲン輸送(HVPE)法により1969年<sup>7)</sup>、その2年後の1971年にGaNを用いた青色LEDがPankoveによって初めて試作された<sup>8)</sup>。Zn添加の高抵抗GaNと故意に不純物を添加していない低抵抗n型GaNのmin型が用いられた。この成功を知った松下電器産業の赤崎先生は、赤外レーザダイオードの室温連続発振で著名なNECの林巖雄氏と共に、1975年より通商産業省の青色発光素子プロジェクトを始められた。赤崎先生はGaN、林巖雄氏は二次高調波結晶により開発をスタートさせた。赤崎先生は最初分子線エピタキシー法でGaN結晶の成長を始められ、後にHVPE法で青色LEDの実現を目指した。PankoveのLEDから10年後の1981年に、同じ発光原理に基づく青色LEDが松下電器産業、現在のパナソニックよりサンプル出荷された<sup>9)</sup>。電力効率は最大で0.12%であった。更にその10年後の1991年には、軸上光度を格段に高めたLEDが御社豊田合成において試作・サンプル出荷されている<sup>10)</sup>。

これらの構造ではp型GaNが使われていない。1970年代よりp型化を目指した研究は数多くなされており、例えばMaruska等は1973年にZnの代わりにMgドープ層を用いた紫色LEDをHVPE法を用いて試作している<sup>11)</sup>。しかしp型では無かった。当時、もし丹念にMg濃度を少しずつ変えて試料を作り、評価を繰り返せばp型GaNを見出すことはできたかもしれない。それが実際にはできなかったのは、主に二つの原因が考えられる。ひとつは“自己補償効果”という概念による心理的束縛、もう一つは結晶成長の不安定性である。当時、GaN系及び一族ワイドギャップ半導体はp型を作るのが難しく、その原因としてアクセプタ不純物をドーピングすると、同じ数だけドナー性欠陥が生成され、自的に補償してしまうためにp型結晶ができないという考え方、いわゆる自己補償効果という概念が浸透していた。正確でない理論に基づいて“やっても無駄”という概念に捉われていると、成功を確信して開発を遂行することはできない。更に、思うように単結晶成長ができないのであれば、尚更遂行が困難であろうことは想像に難くない。ここで強調したいことは、1.“理論的に無理”、“やっても無駄”という言葉や概念は、物理的に本当に正しいかどうかよく検証する必要がある、及び2.丹念な検証が必要な開発テーマは、実験のスピード及び再現性の確保に努めるべき、ということである。

現在の白色LED作製は、良くご存じの通り族原料ガスとして有機金属化合物を用い、窒素原料ガスとしてアンモニアを用いる有機金属化合物気相成長(MOVPE)法が用いられる。1971年、ManasevitらがサファイアおよびSiC基板上へのGaNおよび窒化アルミニウム(AlN)の成長を行っている<sup>12)</sup>。MOVPE法は単一箇所の加熱であり、ガス流量のみで膜厚制御できるため、薄膜多層構造作製に適している。赤崎先生は1981年に松下電器産業東京研究所から名大に移り、翌々年卒業研究生として赤崎研究室に加わった私は、一から、即ちMOVPE装置の組み立てから勉強させていただいた。1985年には有住研のころから続いていた伝統の古い研究室から引っ越して、新しいクリーンルームで実験できるようになった。結晶成長に関するスピード及び再現性に関しては、実験を繰り返す中で1986年に偶然見出された低温AlN堆積層の導入により確保され、物性評価には十分の

結晶品質を有する GaN をサファイア上に再現性よく成長させることができるようになった<sup>13)</sup>。ここで、大きな失敗を経験した。特許明細の素案を書かせてもらったのであるが、低温堆積層として AlN のみに限定し、GaN 低温緩衝層は外してしまった。勿論 GaN 緩衝層の実験も行ったのであるが、1 回やって AlN 緩衝層の場合の様な平坦な GaN が得られなかったので直ぐに止めてしまった。特許の準備の際、あまり範囲を広げ過ぎると通りにくくなるという話を聞いて、実験もそれに合わせて 1 回の失敗のみでやめてしまい追求を怠ったのが、理由である。

AlN 緩衝層を使って再現性よく GaN の結晶成長ができるようになってレーザダイオードの実現を思うようになり、そのためには p 型の実現が必須と考えた。J. C. Philips の "Bonds and Bands in Semiconductors" を読んでおり、Zn よりも Mg の方が可能性が高いことが分かっていたので、1988 年当時貴重な  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  を購入して頂き、当時修士の学生と共に Mg 濃度を丹念に変えて試料を作り評価を行ったが、p 型伝導性を示す結果を得ることは出来なかった。

博士課程 2 年の時、インターンシップの機会があり NTT 武蔵野研究所で GaAs のカソードルミネッセンス (CL) の評価をテーマとして実験を行った。そのインターンシップの最後に、持参した試料を測定させていただく機会を与えられ、昔作った Zn 添加 GaN の CL を評価中、青色発光強度が非可逆的に増大する現象が見出された。ひょっとして、と思い、Hall 効果測定も行ったが、残念ながら Zn 添加した試料は高抵抗のままであった。インターンシップから大学に戻り、その修士の学生が多くの Mg 添加試料を作っていたので、Zn 添加の時と同じように電子線を当て処理した。ホットプローブで伝導性を調べてみると p 型の徴候が見られるとの報告であった。ホットプローブでは信頼性に欠けるため、より大面積を電子線処理し、van der Pauw 法による Hall 効果測定を実施し、間違いなく p 型であることを確認した<sup>14)</sup>。更により確実な電子線励起電流測定でも、GaN:Mg と GaN の界面で空乏層ができていることを確認している。ここでも大きな失敗をおかしている。最初この効果は電子線照射による温度上昇が原因と考えた。しかし、それではあまりに単純で物理的興味に欠けると思い、熱処理実験は行ったものの、温度設定を高くしすぎて熱的に劣化するなど 1, 2 回程度行っただけで丹念に追及しなかった。その後もレーザ照射処理など一応確かめてはいるものの、真摯な態度とは程遠く、当然 p 型の確認は

得られなかった。もし、p 型化の物理の本質を理解し、熱処理実験を丹念に行っていれば、青色 LED の歴史も少し変わっていたかもしれない。

n 型伝導性制御に関しては、1989 年当時の豊田合成研究開発グループは非常に大きな業績を残している。低温堆積緩衝層による結晶成長技術の進歩や原料の高純度化により、故意に不純物をドーブしない場合、残留ドナー濃度は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下にまで減少した。このように高純度 GaN の成長が可能な状態で Si をドーブすることにより、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  に至るまで Si 原料の供給量に比例して幅広く自由電子濃度、あるいは抵抗率を制御することが可能となった。

青色発光や緑色発光のための InGaN 混晶は、青色 LED のなかで最も重要技術の 1 つである。GaN の禁制帯幅は室温で約 3.43 eV であり、紫外域である。従って、青色発光させるには、前述のようにバンドギャップ内に青色発光準位を形成するために Zn や Mg などの不純物をドーブする必要がある。その場合の発光効率は発光準位の再結合速度と濃度に依存し、高注入では発光が飽和する。赤色 LED などと同水準の高輝度 LED を実現するには、禁制帯幅を青色光付近の 2.6 ~ 2.8 eV 程度に制御すること、すなわち InN との混晶である InGaN 発光層が必須である。MOVPE 法による GaN の単結晶成長温度は 1000 以上であり、一方、InN の成長温度は 600 以下と大きな差がある。しかも、GaN の格子定数と InN の格子定数は約 11% 程度異なる。この InGaN に関する取り組みでも失敗があった。1988 年に、一緒に実験を行っていた修士の学生が InGaN の成長を試みている。しかし、GaN と InN の格子定数差があまりに大きいことから非混和性の影響で混晶はできないという心理的束縛に捉われてしまい、非常に In 組成の低い InGaN しか実験を行わなかった。その 1 年後、NTT の吉本・松岡等は、成長温度および族原料に対するアンモニア供給量の比を GaN の成長時と比べて 1 桁以上極端に高くすることが重要であることを実証し、InGaN からの強い青色フォトルミネッセンス発光を観測している<sup>15)</sup>。もし、非混和性について、その物理をより深く理解していれば、もっと実験を繰り返していたかもしれない。

以上、修士及び博士の学生として実験を行っていた 1980 年代後半を振り返ると、多くの新しい発見に巡り合ったにもかかわらず、その大多数を生かしきれずに終わっている。今現場で仕事をしているみなさんには、このような失敗例を頭に入れ、是非それぞれの開発テーマに真摯に取り組み、

最大限の成果を上げるために邁進して頂きたいと願う。

残りの紙面を用いて、光源の未来展望について書かせていただく。

#### 4. これからのLED開発と日本の役割

現在の青色 LED + 蛍光体による白色 LED は発売当初、演色評価数が低く特に赤色成分が少ないことが問題視された。しかし使用されながら改善され、白色光源として日常生活に利用しても問題ない水準に達している。LED 電球としての総合効率も 100 lm/W を超え、蛍光灯を凌駕するまでに達した。しかし潜在能力からするとまだまだ開発の余地を残している。

今後は、一つのチップからどれだけの光束を取り出せるかが重要となる。電流密度が数 A/cm<sup>2</sup> 程度と少ないうちは、内部量子効率も 80% 以上になるが、電流密度の増加とともに効率が低下する、いわゆる効率ドループ現象は大きな問題の一つである。これは発熱の問題ではなく、活性層内で注入キャリア密度が増加すると再結合割合の減少や活性層からのキャリア、特に電子の漏れが増加するため、欠陥を生じない範囲内で活性層厚を厚くするなど、素子構造の工夫が必要である。同じ出力の LED で比較すると、チップ面積では日本の企業の白色 LED は、他国で生産されたものより小さい。これは、効率ドループに対する対策が進み、電流密度を上げて効率が低下が少ないことを示している。チップ面積が小さくて済むことは、コストの点で非常に重要であり、今後更に効率ドループの改善に対する開発が求められている。

白色用光源の指標として用いられる値は、スペクトルとしては平均演色評価数 Ra、及び相関色温度 CCT である。平均演色評価数は 8 個の参照プレートへの反射スペクトルの差の平均のため、当然のことながら、同じ Ra でもスペクトルが同じとは限らない。また、一般照明用光源として見た場合、LED は白熱電球の様な黒体輻射と発光原理が異なるため、相関色温度を用いざるを得ない。色温度が同じでもスペクトルが同じとは限らないため、相関色温度が同じでも、異なる色目の白色が存在することになる。現状の指標だけでは、標準化するのは容易ではないと思われる。LED や有機 EL が照明の主流を占めるようになれば、その光源に合わせた規格作りが急がれる。

更に、効率の理想を追求するならば、現在の方式では、青色の光子をエネルギーの小さい黄色の光子に変換するためにストークスシフト損があり、

250 lm/W 程度が理論極限である。最も理論極限効率が高いのは多色 LED の組み合わせであり、内部量子効率、注入効率、光取り出し効率が全て 100% の青、緑、黄、赤の LED が実現できれば、理論上は 360 lm/W 程度までの効率の光源の実現が期待される。図 - 1 に大学が考えている今後の開発目標・ロードマップの一例を示す。混色が難しいことに加えて、緑や黄の LED の外部量子効率が現状では 20% 以下に留まっていることから、現状の多色混合白色 LED の効率は 50 lm/W に満たない。今後、究極効率の白色光源を目指し、緑色から黄色領域の LED の効率の大幅な向上が囑望される。

これまで、日本におけるエレクトロニクス産業、例えば LSI、LCD、PV、カーナビゲーションなど多くの製品において、市場の立ち上がり期では 50% を超える市場占有率を示しながら、殆どが数年で 10% 以下に落ちている。日本において LED 製品の製造に携わる人々がこの循環に陥ることなく、常に LED 分野で世界に貢献されるよう応援している。

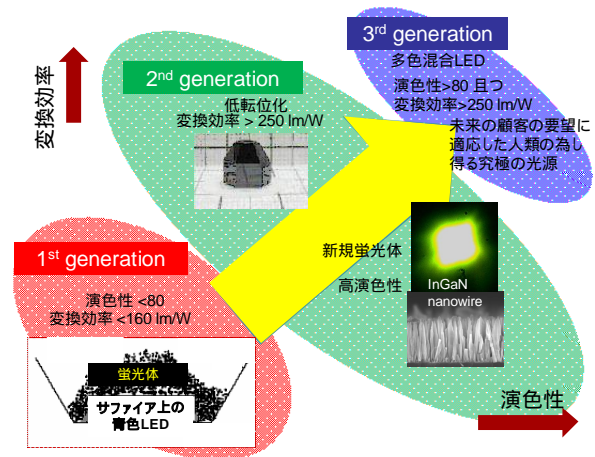


図 - 1 開発目標ロードマップの一例

## &lt;参考文献&gt;

- 1 ) H. J. Round, *Electrical World*, 49(1907)309.
- 2 ) N. Holonyak and S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, 1(1962)82.
- 3 ) R. Haitz and J. Y. Tsao, *phys. stat. sol. (a)*, 208(2011)17.
- 4 ) R. Haitz and J. Y. Tsao, *phys. stat. sol. (a)*, 208(2011)17.
- 5 ) 小川紘一著 国際標準化と事業戦略 白桃書房.
- 6 ) W. C. Johnson, C. Warren, J. B. Parsons, M. C. Crew, *J. Phys. Chem.*, 36(1932)2651.
- 7) H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.*, 15(1969)327.
- 8 ) J. I. Pankove, *RCA Rev.*, 32(1971)383.
- 9 ) Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki, *Inst. Phys.*, 63(1982) 479.
- 10) N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *J. Crystal Growth* 115(1991)639.
- 11) H. P. Maruska, D. A. Stevenson, J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.*, 22(1973)303.
- 12) H. M. Manasevit, F. M. Erdman and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971)1864.
- 13) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986)353.
- 14) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1989)L2112.
- 15) N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsumi, *Appl. Phys. Lett.*, 59(1991)2251