

# 数字に見る 科学と未来 Vol.11

## 深紫外LEDの性能向上で 水銀不使用の殺菌灯を目指す

紫外線の中でも波長の短い深紫外線は、殺菌灯などさまざまな分野で利用されている。光源としては水銀ランプが主流だが、水銀を使わず効率良く深紫外線を発生させるLEDの開発が進められている。その最前線を走るのが理化学研究所平山量子光素子研究室の平山秀樹主任研究員だ。

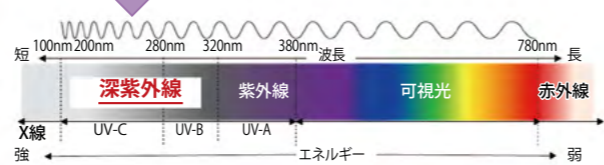


ひらやま ひでき  
**平山 秀樹**  
理化学研究所  
平山量子光素子研究室  
主任研究員  
2015年よりALCA  
研究開発代表者

背後にあるのがMOCVD装置。平山さんが自作した装置も含め1号機から7号機まで稼働している。

# 265nm

殺菌に効果のある波長



■図1 光の波長のうち人間の目に見える可視光は380~780ナノメートルの範囲といわれる。紫外線はUV-AからUV-Cまで3つの領域に分類され、UV-BとUV-Cの波長域が「深紫外線」と呼ばれている。265ナノメートル付近の深紫外線はDNAの吸収ピークにあたり、強い殺菌効果がある。(nm：ナノメートル)

### 紫外光源で青色LEDに続け

長年実現が困難とされてきた青色LED(発光ダイオード)の発明は、省エネルギー・長寿命の照明やディスプレイなどを生み出し、世界を大きく変えた。次なる研究フロンティアの1つが、青色よりさらに波長の短い紫外線を生み出すLEDだ。

紫外線の中でも特に波長の短い深紫外線は高い殺菌能力を持ち、工場や浄水場などでの使用が期待されている(図1)。現在使われている殺菌灯の多くは水銀を使用しているが、2017年に「水銀に関する水俣条約」が発効するなど国際的に水銀の使用削減が進む中、深紫外LEDへの置き換えに大きな期待がかかっている。深紫外LEDを利用した製品も市販され始めているが、発光効率、出力ともに不足しているのが現状だ。

1996年から紫外LEDの研究を始めた平山さんは「開発競争は熾烈ですが、私たちは深紫外LEDで20.3パーセントという世界一の発光効率を達成しました。しかし、普及には殺菌灯として使わ

れている低圧水銀灯の発光効率を超える必要があります。現在は30パーセント超えを目標にしています」と意気込む。

LEDは、電子が多いn型半導体と、電子が不足している(正孔を持つ)p型半導体が接合(pn接合)した基本構造を持つ。電圧をかけることで、電子と正孔が結合して発光するが、半導体の種類によって光の色(波長)や、発光に必要な電圧が異なる。求める波長の光を発生させる半導体の開発を目指し、多くの研究者がさまざまな材料を探索してきた。「紫外領域の光が出せるだけでは実用化はできません。従来の光源よりも効率よく発光し、低コストで量産できる必要がありました」と平山さん。有望な材料として期待されたのが窒化アルミニウムガリウム(AlGaIn)だったが、課題は多かった。

### きれいな結晶をつくる新技術

LEDでは、土台となる物質(基板)の上に原子が規則正しく並び結晶を成長させてpn接合をつくる。半導体の基板

には安価なサファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が使われるが、結晶を構成する原子と原子の距離(格子定数)が異なるため、AlGaIn結晶を成長させるとゆがみが生じ、格子欠陥と呼ばれる傷が生じる。そこから線に広がった裂け目は結晶欠陥と呼ばれ、その密度(貫通転位密度)が高まると発光効率は低下してしまう。

青色LEDでは基板上に欠陥の少ない窒化ガリウム(GaN)結晶を製膜することが必要で、これを可能にしたのがノーベル賞を受賞した赤崎勇名城大学終身教授だ。一方、深紫外LEDでは、基板上に窒化アルミニウム(AIN)結晶を製膜し、さらにその上にAlGaIn結晶を成長させる。平山さんは基板上にAINを高品質に製膜し、欠陥を減らす手法を確立した。「この手法の発明は発光効率の向上に向けたブレークスルーとなり、ライバルだった米国の研究チームの一步先を行くことができたのです」と振り返る。

AIN結晶は有機金属気相成長法(MOCVD)と呼ばれる方法でつくる。約1400度の高温下でサファイア基板にガス状の材料を供給し、結晶として成

長させる。開発した方法では、基板上に核となる窒化AINをまず成長させ、アンモニアガスをパルス状に吹き付け、核と核の間を埋めるように横方向に成長させる。続いてガスを連続供給し、縦方向に積層させる。これを繰り返すことで、ひび割れのない高品質のAIN層ができる(図2)。「きれいな結晶をつくるには、ガスの濃度や流量、反応温度などを細かく制御する必要があります。高温ではガスの流れが乱れやすく、さまざまなノウハウが必要となるため、装置を半自作し改良を加えています」。

### 構造の工夫で発光効率を改善

発光効率には3つの要因が関係する。1つ目が「内部量子効率」、2つ目が「電子注入効率」、3つ目が「光取り出し効率」だ。平山さんはこれら3つの効率の向上を目指した。

内部量子効率とは、電流によって発生した電子と正孔の対の何割が発光するかを示す値で発光層がどれだけうまく光るかを示す。これは結晶をきれいに成長させ、欠陥を減らすことで向上に成功した。

電子注入効率は、注入した電流のうち発光層に注入される電子の割合を指すが、従来の深紫外LEDでは発光層ではなくp層側に漏れ出てしまうという問題があった。

「原因はp型を持つ正孔とn型を持つ電子の数が釣り合わないことでした。正孔を増やすことは難しいので、結合せずに通り抜けた電子を反射させる電子ブロック層(多重量子障壁)をつくることで効率的に結合させることに成功しました」と平山さんは説明する(図3)。この結果、電子注入効率は大幅に向上したという。

目下の課題が、発光領域で発生した光のうち何パーセントが外部に取り出せるかを示す、光取り出し効率だ。発生した光がデバイスの構造内部で吸収されないよう、光をうまく外に取り出す方法を検討している。難しい課題だが、すでに解決への糸口はつかみつつあると平山さんは話す。

「光取り出し効率が低い最大の要因

は、発生した深紫外線がコンタクト層で吸収されてしまうことでした。そこでコンタクト層で吸収される前に反射させて、吸収を防ぐのです」。

コンタクト層内部に高い反射率を持つフォトリソグラフィを採用し、光を取り出す側にはサファイアレンズを取り付けた。また、光の散乱効果を使ってサファイア基板で反射される深紫外線を減らすため、基板に加工を施した。これらの工夫により、10パーセント以下だった光取り出し効率はその5倍程度まで向上することがわかった。将来はサファイア基板を剥がし、光を取り出すために窒化アルミニウムの柱状構造を設ける予定で、シミュレーションでは光取り出し効率は70パーセントに達することが見込まれている。

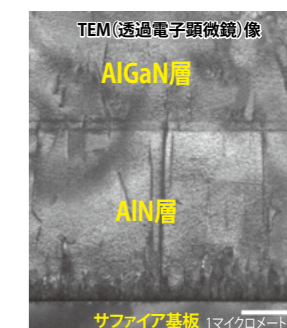
発光効率に関わる3つの要因にアプローチしたことで、低圧水銀ランプを超える発光効率の実現が視野に入ってきた。

### 夢はレーザー光源への応用

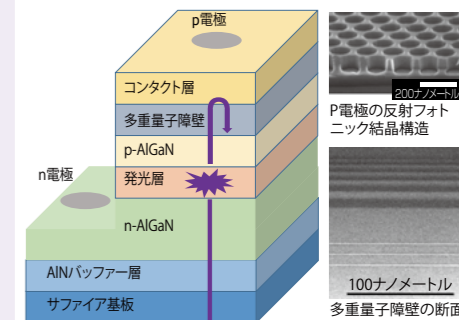
AlGaInを使用して開発した深紫外LEDには、応用範囲の面でも利点がある。「結晶の組成を変えることで深紫外線の波長を調節できることも特長で、これまでに222~351ナノメートルの帯域で深紫外LEDを実現しました。アトピー性皮膚炎や乾癬などの治療に使用される310ナノメートル付近の光など、用途に応じて必要な波長の深紫外線を自由につくることができるのです」と目を輝かせる(図4)。

まだ開発途上の技術で出力については現在の数十ミリワット程度から数ワットまで向上させる必要があるものの、殺菌、浄水、空気浄化、医療、生化学産業、樹脂硬化・加工、印刷、塗装などさまざまな分野での活用が期待されている。

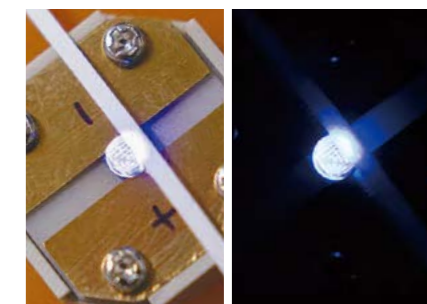
「将来はより大きな出力を実現できる深紫外レーザーダイオード(LD)を開発したいと考えています。実現すれば、Blu-rayディスクを超える大容量の記憶メディアや有害物質の分解も実現できるでしょう」と平山さんは先を見据える。深紫外LED開発のフロンティアは、まだまだ大きく広がっている。



■図2 透過電子顕微鏡で観察すると、AIN層の成長の初期層では、結晶の転位密度が高いが、上に成長していくに従い、きれいな結晶になっていることがわかる。AlGaIn層では転位密度は低い。



■図3 発光効率向上のため、多重量子障壁で電子を反射させ無駄なく発光層で再結合させる、コンタクト層を透明化して光の吸収を抑えたり、高反射フォトリソグラフィで反射させたりして光を効率的に取り出すといった工夫を凝らした。



■図4 270ナノメートルの深紫外線を発生する深紫外LED。2014年には殺菌用途で市販化された。



深紫外LEDの実用化への道筋を拓いたことが評価され、第9回半導体エレクトロニクス業績賞(赤崎勇賞)を受賞した。手に持っているのが受賞トロフィー。