ダイヤモンド深紫外 LED

Deep UV LED Using Diamond

1967年生，1993年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士課程修了。現在，東京ガス株式会社 R&D 企画部 フロントティア研究所にてダイヤモンド関連技術開発に従事。

堀内 賢治
Kenji Horiuchi

キーワード：LED，ダイヤモンド，紫外，量子効率，励起子，輻射寿命

1. はじめに

近年，照明分野への LED 応用を目指した研究開発が国内外で極めて精力的に行われている。この原動力は，GaInN 系材料による紫外及び青色～緑色 LED の飛躍的な性能向上である。既に実験室レベルでは蛍光灯を超えるエネルギー効率に必要な LED 性能の達成が報告されており*，照明応用開発の加速は確実である。

1960年代に赤色 LED が開発されて以来，その応用市場を拡大するために，短波長化と高輝度化は大きな目標であった。可視域全域の LED が実現した現在，紫外域へ向けた LED の短波長化は，GaInN 系に AlN を加えた 4 元系 (Al_x Ga_y In_{1-x-y} N)¹⁾ で進められているが，伝導性制御や発光効率の制約のために，波長300nm 以下の電流注入発光は実現されていない。一方この波長域の発光が可能な他の半導体材料は，いまだ原理検討の域を出ないのが実情である。

こうした状況下でわれわれが取り組んでいるのが，ダイヤモンドを用いた深紫外 LED である。炭素の共有結合結晶であるダイヤモンドは，どうしても宝石または加工・研磨材のイメージが強いが，B を不純物として含有する天然結晶が p 型電気伝導性を示すように，半導体としての一面を持っている。表 1 に各種半導体材料の物性値の比較²⁾を示すが，ダイヤモンドの各種特性値が非常に優れていることがわかる。1990年代終盤に n 型伝導性³⁾⁴⁾が実現されて以来，このダイヤモンドの特長を活用した大電力・高周波デバイスなどが検討されている。われわれのダイヤモンド LED もまた，そうしたデバイス応用の一つと位置付けられる。

LED 短波長化のためには，バンドギャップ(結晶中の電子が自由に動き回れる状態になるために必要な最低エ

ネルギー)の大きい材料，いわゆるワイドギャップ材料を使うことが必要になる。このバンドギャップが5.47eV と大きいダイヤモンドでは，対応する波長である227nm 程度までの深紫外線発生が可能ということになる。図 1 にわれわれの作製したダイヤモンド LED の発光スペクトル(室温での電流注入)と，その発光の様子(通常のデジタルカメラによる撮影)を示す。発光の主ピークは波長235nm 付近にあり，この波長は他材料と比較して飛躍的に短い(図 2)。バンドギャップの値より 8 nm ほど長波長側だが，これは後に説明する発光機構(自由励起子再結合発光)のためである。これまでに最大で出力17μW，外部量子効率0.032%という値が得られている⁵⁾。写真に写っている可視発光は結晶欠陥に起因しており，現

図 1 ダイヤモンド LED の紫外発光スペクトル。写真は可視発光の様子を撮影したもの

表 1 各種半導体材料の物性値の比較²⁾

半導体		Si	GaAs	3C-SiC	GaN	ダイヤモンド
バンド ギャップ	E_g (eV)	1.11	1.43	2.20	3.39	5.47
	(対応する波長 (nm))	(1120)	(867)	(564)	(366)	(227)
遷移型		間接	直接	間接	直接	間接
熱伝導度	κ (W/cm $\cdot$ K)	1.51	0.54	4.9	1.3	20.9
移動度	電子 μ_e (cm 2 /V $\cdot$ s)	1500	8500	800	900	1800
	正孔 μ_h (cm 2 /V $\cdot$ s)	450	420	70	400	1600
絶縁破壊 電圧	E_B (10 5 V/m 2)	3	4	30	20	40

*) <http://ne.nikkeibp.co.jp/device/2002/12/1000016454.html>

図 2 ワイドギャップ半導体の特性値比較

在でも紫外発光の10倍程度の出力となっている。この可視発光の低減は、紫外発光効率・出力の向上、駆動電圧の低減などとともに、現在のわれわれの主目標となっている。

このダイヤモンド深紫外 LED の応用先としては、まずその短波長性を直接的に活用できる分野として、殺菌・半導体微細パターン検査・各種研究分析用途などにおける光源を想定している。さらに、十分な効率向上が達成できた場合には、蛍光体による紫外→可視光変換による各種照明光源への応用も考えられる。上記ダイヤモンドの発光波長は、蛍光灯に用いられている水銀輝線の254nmに近く、膨大な開発蓄積のある従来蛍光材料のほとんどをそのまま用いることが可能である。また、ダイヤモンドは炭素単体の結晶であるために廃棄問題がない。LED が一般的に持つメリットー長寿命、堅牢性、低駆動電圧などを加味して考えれば、短期での白熱灯・蛍光灯代替は困難だが、ニッチ(すきま市場)での実用化は可能性がある。

紫外光の直接応用を考えるにせよ、可視光変換応用を考えるにせよ、実用化に向けて最も重要な指標は発光効率である。本稿では、ダイヤモンド LED の発光効率の可能性と現状について、他材料との比較を交えつつ紹介する。

2. ダイアモンド LED 発光効率の可能性

2.1 外部量子効率と内部量子効率

ここでは LED 効率として、入力したキャリア数(駆動電流に比例)に対する出力光子数の個数の比として定義される外部量子効率を考える。外部量子効率は、技術段階の異なる諸材料の LED としての可能性の比較を行いやすい指標だからである。参考として、表 2 に各種市販 LED の外部量子効率⁹⁾を示した。

外部量子効率は、内部量子効率と光取り出し効率の積として考えることができる。光取り出し効率は、LED 内部で得られた発光のうち、吸収・散乱などを受けずに外部に有効に取り出せる光子の割合であり、加工・パッケージ・光学系などの設計によるところが大きい。近年の LED 高輝度化の流れの中で大幅な改善が進み、例えば

AlInGaP 系アンバー色 LED では50%以上の値が得られている⁷⁾。

一方、内部量子効率は、LED の発光機構、材料の結晶性などで決まる発光部でのキャリアー光子変換効率である。ある発光機構の内部量子効率 η は、輻射(発光)寿命 τ_R と非輻射(非発光)寿命 τ_{NR} で次式(1)のように表される。

$$\eta = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}} = \left[1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}} \right]^{-1} \cdots \cdots (1)$$

τ_R は物質・発光機構固有の値であり、短いほど発光が起こりやすいことを表す。一方 τ_{NR} は、目的の発光機構以外の経路で緩和していく効果を総合した値であり、材料・デバイス作製の技術レベルによって制約される。内部量子効率 η を大きくするためには、 τ_R が τ_{NR} と比べてできるだけ短い材料を選ぶか、もしくは τ_{NR} が長くなるよう、材料合成・デバイス作製技術を向上させていくことが必要である。

2.2. 発光機構による効率の差

ほとんどの LED では、伝導帯の電子と価電子帯の正孔との再結合(バンド間遷移)を発光機構としている。ところが、その輻射寿命 τ_R は、電子→正孔が再結合して光子を放出する際にフォノンの介在を必要とする間接遷移型半導体と、フォノン介在が不要な直接遷移型とで大幅に異なっている。前者の典型的 τ_R は100~1000 μ sec、後者では0.01~0.1 μ sec であり、その差は3~6桁と非常に大きい。式(1)からわかるように、直接型と比較したときの間接型のバンド間遷移の内部量子効率 η は、非輻射寿命 τ_{NR} が同程度であるならば、 τ_{NR} のオーダー差だけ小さいことになる。Si や Ge がそのままでは LED に適用されない理由がこれであり、表 2 の LED の中でも間接型の SiC、GaP は外部効率0.01~0.1%しか得られていない。

ダイヤモンドも間接遷移型半導体だが、実はその発光機構は通常バンド間遷移ではなく、自由励起子(静電気力で引き合ってエネルギー的に安定化した電子→正孔ペア)という状態を経由している。励起子は通常の半導体では熱的に非常に不安定で、非常な低温でしか観測されないが、ダイヤモンドでは例外的に室温下でも安定に存在する。その形成は10ps以下と非常に高速⁸⁾な上、再結合輻射寿命も2.3 μ sec⁹⁾と十分に短い。SiC や GaInN 系 LED では励起子過程の発光への寄与の可能性があるとされているが、ダイヤモンドのようにほぼ完全に励起子系のみの発光が観測されているという例は、既往の LED にはない。

上記3つの機構の比較を図3に示した。矢印の太さは、各過程が起きる時間のオーダーを概念的に示しており、太いほど短時間で効率よくその過程が進むことを示している。この結果は、もしダイヤモンド LED における自由

表 2 市販 LED の性能比較⁶⁾

色	材料	ピーク波長 (nm)	発光強度 (cd)	出力 (mW)	外部量子効率 (%)
赤	GaAlAs	660	2	4.8	15
アンバー	AlInGaP	610-650	>10	>5	>40
	AlInGaP	595	2.6	4.4	>20
	InGaP	594	4.5	1.4	3.3
緑	AlInGaP	570	1	0.4	1.0
	GaP	555	0.5	0.04	0.1
	ZnTeSe	512	4	1.3	5.3
	InGaN	520	>12	>3	>20
青	SiC	470	0.02	0.02	0.04
	InGaN	450	>2.5	>5	>20
紫外	InGaN	371	-	0.5	7.5

図3 LED 発光機構の比較模式図

励起子再結合の非輻射寿命 τ_{NR} が他半導体材料程度(μsec オーダーと推定される)に抑制できれば、内部量子効率として10%以上が期待できることを意味している。実際に、ノンドープ高压合成結晶の80Kにおける光励起蛍光時間分解測定では、量子効率2.27%という値が実測されている⁹⁾。自由励起子再結合発光というユニークな発光機構を用いるダイヤモンドでは、実用に十分な効率を有する紫外LEDが実現できる可能性があるといえる。

3. ダイヤモンドLEDの作製と評価

半導体品質のダイヤモンド結晶の合成法としては、高温高压合成法と気相合成(CVD)法とがある。前者は、大型プレス装置の5 GPa, 1500°Cという条件下で金属融剤中に炭素を溶解させてから、再結晶法でバルク結晶を作製する方法である。後者は、真空チャンバー内に水素プラズマを発生させ、炭素を含むガスを導入して薄膜を基板上に堆積する方法である。量産を考える場合にはCVD法でのヘテロエピタキシャル成長(異種材料基板への単結晶膜作製)が望ましいが、現状での結晶品質などの制約から、われわれは高压合成基板上へのCVDホモエピタキシャル成長を用いている。

ダイヤモンドLED作製の手順は、以下のとおりである。

- (1) Bドープp型結晶を高温高压法で作製(図4)。
- (2) 上記結晶を $2 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ の板状に研磨加工して、基板を準備。
- (3) 上記基板上にBドープp型CVD膜を $0.8 \mu\text{m}$ 厚堆積。
- (4) Sドープn型CVD膜を $1.5 \mu\text{m}$ 厚堆積。
- (5) 反応性イオンエッチングを $4 \mu\text{m}$ 厚行い、素子分離。
- (6) Ti/Au電極をn型アイランド(非エッチング部分)上とp型下地(エッチング部分)上に作製、アニール(付着力強化・オーミック接触を目的とした熱処理)。こうして作製したLEDの断面模式図を、図5に示す。

LEDの発光部となるpn接合部の面積は、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ であり、1基板上に約80個のLEDが作りこまれている。p型基板上に、同じp型CVD膜を緩衝層として堆積しているのは、発光効率に重大な影響を及ぼすpn接合面の結晶欠陥の密度低減を目指したからである。

このLEDの典型的な発光スペクトルを図6に示す。動作条件は室温での自然放熱、5 mA定電流駆動で、駆動電圧は約30Vである。波長235nmに、非常に強い自由

図4 高温高压合成Bドープp型ダイヤモンド結晶の光学写真

図5 ダイヤモンドLED断面構造の模式図

図6 試作ダイヤモンドLEDの発光スペクトル

図7 紫外発光／可視発光ピーク強度比の駆動電流依存性

励起子再結合発光が得られている。一方、可視域には結晶欠陥に起因する幅の広い発光帯が現れているが、そのピーク強度は紫外発光の半分程度に抑制されている。

図7に紫外発光／可視発光ピーク強度比の駆動電流依存性を示す。駆動電流の増大に伴い、相対的に紫外発光強度が増大していることがわかる。この挙動は、p型緩衝層により、この程度の電流密度で可視発光が飽和するレベルまでpn接合部付近の結晶欠陥密度が低減されたことによると推測している。

10mA 駆動時の最大特性は、外部量子効率0.032%、出力17 μ Wであった。この特性は、p型基板上に直接n型CVD層を堆積した初期LED¹¹⁾に比べて、飛躍的に改善されている。駆動電圧などは比較にならないが、出力・効率がかつて市販されていたSiCを用いたLEDと同じオーダーに達しており、今後の特性改善に期待が持てる結果である。

4. まとめと今後

以上、波長235nmという深紫外光を発生するダイヤモンドLEDについて、可能性と現状を概説した。ダイヤモンドLEDは、自由励起子再結合を発光機構としているために、従来の間接遷移型半導体LEDの制約を超えた発光効率を実現できる可能性がある。そして実際のLED試作において紫外発光の外部量子効率0.032%、出力17 μ Wまで達成したことを紹介した。

照明分野を含め、ダイヤモンドLEDの実用化のためには、一層の特性向上が不可欠である。紫外発光効率・出力の向上、駆動電圧の低減、可視発光の低減などが目標だが、そのためにはn型伝導性・pn接合品質・電極・デバイスデザインなど、多岐にわたる検討が必要であり、その達成は決して容易ではない。しかし楽観的な見方をするならば、検討の余地が多いだけに性能向上の可能性も数多く残されているということもできよう。ダイヤモンド深紫外LEDが、LED活躍の場をさらに広げ、さらには究極の半導体ともいわれるダイヤモンドの電子デバイス応用の先鞭となることを期待している。

なお末筆ではあるが、本研究は社内外の多くの方々の御協力による成果であり、心から感謝申し上げて拙稿の締めくくりとしたい。

参考文献

- (1) 平山秀樹：窒化物半導体からの紫外高輝度発光と300nm帯発光素子への応用，オプトロニクス226，pp.145-151（平12）。
- (2) 吉田貞史：ワイドギャップ半導体—ハードエレクトロニクス色発光を目指して—，電子情報通信学会誌79，pp.1219-1228（1996）。
- (3) Koizumi, S., Kamo, M., Sato, Y., Ozaki, H. and Inuzuka, T. : Growth and Characterization of Phosphorous Doped {111} Homoepitaxial Diamond Thin Films, Appl. Phys. Lett. 71, pp. 1065-1067（1997）。
- (4) Sakaguchi, I., N-Gamo, M., Kikuchi, Y., Yasu, E., Haneda, H., Suzuki, T. and Ando, T. : Sulfur: A Donor Dopant for N-type Diamond Semiconductors, Phys. Rev B60, R2139-2141（1999）。
- (5) 堀内，河村，岡島，井出，石倉，中村：ダイヤモンド深紫外LEDの特性向上，第63回秋季応用物理学会予稿集 p.501，16a-ZR-5（平14）。
- (6) 田口常正：高輝度LEDの技術革新と白色LED照明システムの展望，オプトロニクス228，pp.112-119（平12）。
- (7) 山田範秀：可視光LEDの高効率化，応用物理68，pp.139-145（平11）。
- (8) Nagai, M., Shimano, R., Horiuchi, K. and Kuwata-Gonokami, M. : Phys. Rev. Lett. (submitted)。
- (9) Fujii, A., Takiyama, K., Maki, R. and Fujita, T. : Lifetime and Quantum Efficiency of Luminescence due to Indirect Excitons in a diamond, J. Lumin., 94-95, pp.335-357（2001）。
- (10) Horiuchi, K., Kawamura, A., Ide, T., Ishikura, T., Nakamura, K. and Yamashita, S. : Efficient Free-Exciton Recombination Emission from Diamond Diode at Room Temperature, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L275-278（2001）。