

進化を遂げる UV-C LED

マイク・クレイムズ

最近の技術躍進により、紫外線CバンドのLEDは、固体照明用のLEDに似た性能／コストのロードマップをたどり始めようとしている。それはまさに、世の中で切実に求められている進歩である。

高品質の窒化ガリウム (GaN) を一般的な基板材料 (サファイア) 上に合成することを可能にした1980年代の発明により、可視光LEDを開発するための全く新しい土台が提供された。光を完全に透過する堅牢な化合物半導体材料系は、フルカラーの固体照明 (Solid State Lighting : SSL) の実現に必要な基本光源である、青色光の効率的な生成に特に適していた。ノーベル賞を受賞したこの発明が発端となって、照明とディスプレイに全面的な変革をもたらす、何十年間にも及ぶ世界的な投資と大規模な研究開発が促進されることとなった。

この材料系の開発の初期の段階でも、アルミニウム／ガリウム (Al/Ga) の置換によって、さらにバンドギャップが広い (波長が短い) 発光素子の土台となる、AlGaIn材料の生成が可能であることは理解されていた。特に、表面、大気、水、食品の消毒に対する紫外線殺菌照射 (ultraviolet germicidal irradiation : UVGI) の重要性は、当時から既によく知られており (主に水銀 [Hg] ランプが用いられていた)、LEDの研究者们も、小型で高輝度で水銀フリーの固体照射源に秘められたその潜在的メリットを、直ちに認識していた。にもかかわらず、紫外線Cバンド (UV-C) で発光する AlGaInベースのLEDの性能は、効率とコストの面で、青色LEDに大きく後れをとっているのはなぜか。(ディスプレイや照明などと比べて) 市場需要が低く、そのために投資

が低いことが要因として挙げられることが多いのだが、それよりも基本的な要因は、技術的な側面にある。SSLの基盤となる半導体であるGaNは、UV-C照射を透過しない。この性質は、光電子素子の性能にとっては致命的で、この問題に対する解決策を見つけるのは非常に難しいと、これまで思われていた。

問題解決のカギを握る 光子抽出効率

光学的に密な材料 (GaNやAlGaInなど) の中で放出される光子は、必要な電磁境界条件を満たして外部に放射されるために、かなり低い入射角でその材料から脱出しなければならない。例えば、GaN内の青色光の屈折率は約2.4で、大気中への脱出確率は約5%となる。つまり、光は最終的に外に脱出するまでに、GaNベースのLEDチップの中で最大20回反射を繰り返す可能性がある。このような素子で、光損失が生じないというのであれば問題はないが、そのようなことはあり得ない。損失が1パスにつき10%であったとしても、全体性能に対する影響は壊滅的で、AlGaIn内のUV-C照射でもGaN内の青色光でも、状況はほぼ同じである。

ここで、このようなチップの内部に、光を透過しない (ほぼ100%吸収する) 層を組み込むと考えよう。その場合、生成された光子が脱出できるチャンスは1回しかなく、それを逃せば失われ

てしまう。つまり、光子抽出効率は約5%以下となる。(周辺屈折率を高めるための) 封入媒体を使ったとしても、光子抽出効率はせいぜい2倍の約10%にしかならない。この状況は、GaN層を含むすべてのUV-C LED構造に当てはまる。光子抽出効率は、わずか5~10%程度に制限され、これによって、LEDの出力変換効率 (Power-Conversion Efficiency : PCE) の上限は、非常に低く抑えられる。

UV-Cを透過するp型層

なぜGaNをUV-C LEDに使用するのか。それは、ダイオードを正しく動作させるために、良好なp型挙動が基本的に必要だからである。GaNの場合、マグネシウム (Mg、アクセプタ不純物) のイオン化エネルギーはかなり高いが制御可能で、10個ほどのMg不純物原子につき約1個の正電荷キャリア (正孔) を生成することができる。AlGaInの場合は、それよりも条件が悪く、Al/Ga比がUV-C透過に必要なレベルに達すると、条件は劇的に悪化する。これによって一般的に、電流が流れにくくなり、オーミックコンタクトが生成しにくい、高抵抗のp型材料となり、順方向電圧は使えないほど高くなる。この問題を避けるために、UV-C LED業界は何年もの間、光子抽出効率への対処にかなりのコストがかかるにもかかわらず、GaN:Mgのpコンタクト層で間に合わせようとしてきた。その結果、順方向電圧はますますだが、PCEが1ケタしかない素子しか得られず、1990年代の青色LEDがそうだったように、UV-C LEDはニッチな用途にし

が使われない状態が続いた。

幸いなことに、最近の飛躍的進歩によって、UV-Cを透過するエピタキシャルスタックが実現され、UV-C LEDのPCEが初めて10%以上にまで引き上げられた。2019年2月、理化学研究所(理研)とパナソニックは、サンフランシスコで開催されたSPIE Photonics Westで、p型AlGaIn:Mgスタックの組み込みに成功したと発表した。層の抵抗率によって順方向電圧は確かに高くなるが(275nmでバンドギャップ電圧は4.5Vであるのに対し、約9V)、20%を超える外部量子効率が達成されている(20%は抽出効率の下限で、光を完全に透過するエピタキシャルスタックによって改良が得られたことを証明している)。

トンネル接合は、熱心に研究が進められているもう1つの分野である。p型層をn型層に「置換」することにより、透過性を高めることができる。一

方、米ボルブ社(Bolb)は最近、AlNをベースとする磁気援用のトンネルコンタクトを開発し、ウルツ鉱型AlGaIn結晶構造内部に存在する分極場を利用して、順方向電圧が低く、光を完全に透過するUV-C LEDを実現した。同社はこれまでの取り組みの続報として、最も性能の高い素子で、順方向電圧が6.0V、271nmにおけるPCEが10.6%だったと報告している。同社は現在、高出力モジュールやアレイなどのUV-C LED製品を出荷している。さらに注目すべき点はおそらく、ボルブ社のLED設計にはまだ、青色LEDに採用されていてUV-C LEDにも適用されるべき高度な光子抽出手法の多くが、適用されていないことである。

UV-C LEDのロードマップ

実際、UV-Cを透過するエピタキシャルスタックのこの飛躍的進歩により、UV-C LED分野は、青色LEDに対し

てうまく機能して、照明業界に変革をもたらしたのと同じ技術進歩のロードマップをたどり始めようとしている。GaNベースの可視光LEDでは、最も高いもので80%を超えるPCEが報告されている。光を吸収するp-GaNコンタクト層を使用する、従来のUV-C LEDの光子抽出効率が5~10%であったのに対し(これらに対しては、青色LEDで有効だった手法が適用できない)、これらの素子の光子抽出効率は90%に近いと推定されている。ボルブ社や理研/パナソニックが実現したような、透過性に優れたUV-C LED構造に、反射性のpコンタクト金属皮膜、パターン基板、テクスチャ表面、微小共振器効果、体積成形などの手法が適用できるのは間違いなし。青色LEDの光子抽出効率を高めるためのさまざまな手法(その多くは、既に失効しているか失効が近い特許に基づいている)に、UV-Cを透過するLED構造に対してそ

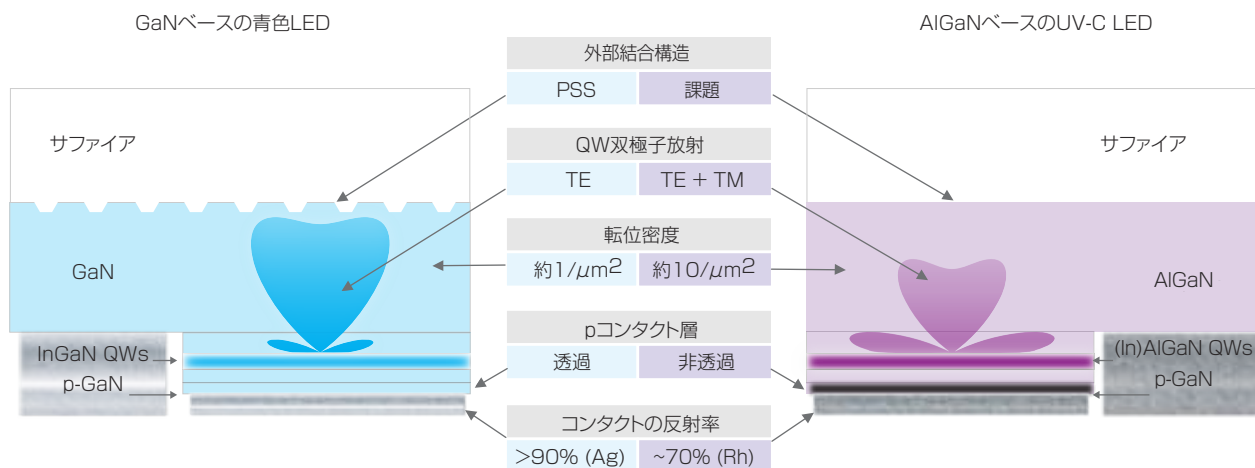


図1 性能を左右する重要な技術要素: GaNベースの青色LED(左)とAlGaInベースのUV-C LED(右)の比較。どちらもフリップチップ量子井戸(QW)構造が採用されている。詳細については記事本文を参照してほしい。UV-C LEDの性能改善が図れる部分は多いが、性能に対する最大のボトルネックは、光を透過しないp型のGaN層に依存して正孔注入が行われることである。(画像提供: オリジナル画像はすべて、アーケッソンのマイケル・クレイムズ氏が作成)

れらを利用／採用するためのヒントがあるはずで、その性能の向上(と1Wあたりコストの削減)は、今後10年間で急速に進む可能性がある。GaNベースの青色LEDによって、革新的な用途がモバイル、ディスプレイ、照明分野にもたらされたように、それは、健康や安全性の分野に革新的な用途を生み出す可能性がある。

新型コロナウイルス感染症(COVID-19)が拡大する前の時点で、市場アナリストらは、UV LED市場の規模が数年のうちに10億ドルを超えると予測していた。ちなみに、照明用LED市場は長年にわたって成長し続け、2019年には58億ドル規模に達している。また、日亜化学工業や中国の三安光電などの大手LEDメーカーがUV-C LED市場に顕著に投資しており、今日の一般照明用LEDよりも健全な利幅に期待を寄せているのは間違いない。これは、興味深い動きを生み出している。これらの大企業は資本を持ち、確立された販売ルートを持つが、UV-C LEDを専門とする新興企業が保有する技術や知的財産を必ずしも利用できる立場にはない。それは、1990年代にGaNベースの青色LEDが登場したときに、赤色LEDのメーカーが経験した状況に似ている。ただし、UV-C LEDには、青色LEDとは異なる固有の課題が残っている。

図1は、サファイア上に成長させてフリップチップ構造に組み込んだ(この構造は高出力動作に適している)、青色LEDとUV-C LEDの課題の一部を比較して示したものである。エピタキシャル成長において、吸着原子の移動度が低いということは、AlGaN蒸着のほうがGaN蒸着よりも「粘着性」が高い傾向にあり、横方向の成長が阻害されて、転位の低減が難しくなることを意味する。

実際、ほとんどのUV-C LED構造で、転位密度は青色LEDの約10倍で、それによって内部量子効率は低下する。この粘着性により、パターン化サファイア基板(Patterned Sapphire Substrate: PSS)上での成長も難しくなる。つまりUV-C LEDでは、青色LEDで一般的に採用されるこの方法によって、青色LEDと同じように簡単に高い抽出効率を利用することはできない。

前述のpコンタクト層の課題(GaN:fMgは青色光を透過するがUV-Cを透過しないこと)に加えて、p側のオーミックコンタクトの反射率の問題も存在する。青色LEDにおいて、銀(Ag)は良好なオーミックコンタクトであり、非常に高い光品質を備えたミラーでもある。残念ながら、プラズモン共鳴により、AgはUV-Cに対してはその反射特性を維持しない(反射率は20%未満にまで低下する)。従って、代替となる金属皮膜が必要である。UV-C LEDの金属皮膜として、まずまず有効なのがロジウム(Rh)である。Rhは、AlGaNに対して満足できるオーミックコンタクトだが、UV-Cにおける反射率は約70%で、青色LEDにおけるAgの約90%という反射率と比べると低い。最後に、青色LEDには、InGaN/GaN量子井戸(Quantum Well:QW)がTE(Transverse Electric)モードの双極子放射しか示さないというメリットがある。これは、LEDチップの主面からの光が、横方向よりも上方向に多く放射されて、抽出効率がさらに高まることを意味する。AlGaN/AlGaNのQW構造の場合は、(より短波長の発光を実現するためなどの理由で)Al/Ga比を増加させると、TM(Transverse Magnetic)モードの双極子放射が生じはじめて、横方向放射の相対量が増加する。横方向放射は、エピタキシャル層にト

ラップされる可能性があり、LEDチップ内で失われやすい。

克服すべきデメリットが多いように見えるが、GaNベースのLEDのときも研究者らは当初、それよりも古くから存在する赤外線LEDや赤色LEDの材料系と比べて、課題の克服は困難だと感じていた。赤外線LEDや赤色LEDの材料系とは、ヒ化アルミニウムガリウム(AlGaAs)/GaAsや、リン化アルミニウムガリウムインジウム(AlGaInP)/GaAsなどである。また、メリットも存在する可能性がある。例えば、AlNとGaNの間の結晶格子の不整合は、InNとGaNの間よりもはるかに小さいので、AlGaN系は、バンドギャップと層構造を操作するうえで、柔軟性の幅が広い。これは、GaNベースの青色LEDに対しては、「LEDドループ」の原因となるオージェ再結合が、AlGaNベースのUV-C LEDでは、それほど大きな問題にならないことを意味する可能性がある。こうしたメリットと、UV-Cを透過するエピタキシャル構造が利用可能になったこと、そして、20年以上にわたる青色LEDの開発で学んだ教訓(うまくいかなかった方法も含めて)に支えられて、UV-C LEDの研究者らは今、2000年代の青色LEDに似た、急速な性能改善のロードマップを進めるための準備が整った状態にある。

実際、UV-C LEDの性能とコストが、この10年間の青色LEDと同じペースで進化し始めたならば(そのペースは、有名なハイツの法則[Haitz's Law]を上回っていた)、2030年には、PCEは50%を超え、価格は光出力1ワットあたり1ドルに近づくことになる。この予測は、文献で報告されている最大性能と、主要UV-C LEDメーカーから引用した価格情報によって裏付けられ

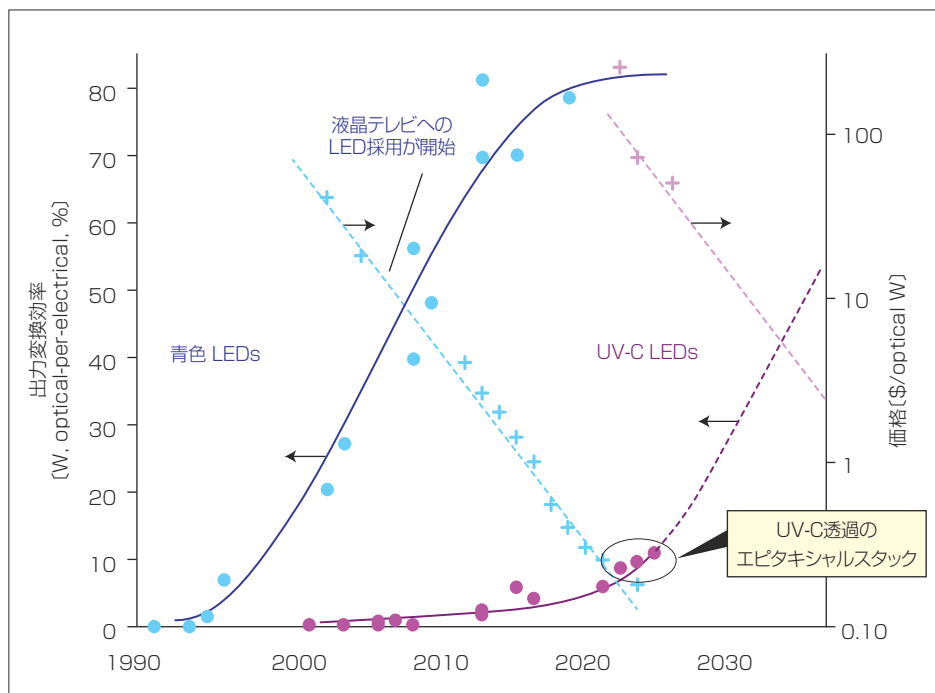


図2 性能の時系列推移：青色LEDとUV-C LEDの出力変換効率(左軸)と光出力1Wあたりの価格(単位：ドル、右軸)が示されている。UV-C LEDは約20年遅れで青色LEDを追う形だが、UV-Cを透過するエピタキシャル構造の最近の飛躍的進歩により、UV-C LEDは、2000年代の青色LEDに似た進化のペースをたどり始めている(編集後記参照。この図の参考文献一覧は、本稿のオンライン版に掲載されている)。

ている(図2)。比較基準点として、青色LEDは、光出力1ワットあたり10ドルに達した時点で、既にテレビ市場で採用され始めていた。同市場で採用され始めてから2年以内に、液晶テレビの支配的なバックライト技術となり、それからさらに2年以内に、それまで光源として使われていた冷陰極管(Cold Cathode Fluorescent Lamp: CCFL)に完全にとって代わった。青色LEDとCCFLと、UV-C LEDと水銀ランプの類似性は、明らかである。LEDは、放電灯と比べて基本的に性能が高いだけでなく、大きな管から無指向に放射される低輝度の光と比べて、はるかに効率的に放射を制御して活用できる指向性の光源である。固体技術が、所有コストで管状ランプに匹敵するレベルにひとたび到達すれば、どちらが望ましいかは明白である。青色LEDがCCFLにとって代わったのと同じように、多数の用途でUV-C LEDが水銀ランプにとって代わり、水銀ランプでは決して実現できなかった

新しい用途を可能にするだろう。

UVGIと「遠紫外線」に向けた見通し

前述のとおり、UV-C放射を採用するUVGIは、よく知られる殺菌技術である。RNA/DNAの吸収ピークに近いUV-Cバンド(約260~280nm)に現時点で最も適しているのは、LEDを利用するUVGIであると思われる(254nmの水銀輝線よりも有効である)。UV-Cは最近、COVID-19の原因である新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)を非常に急速に不活性化させることが示された。さらに詳しい研究が待たれるが、これまでの結果に基づき、布地における光損失や、一般的なガードバンディング(適切な情報の欠如による過剰設計)を考慮しても、UV-C LEDの実用的な利用により、数秒から数分以内での高いレベルの不活性化が期待できる。それは、新しい解決策が切実に求められているまさにこのタイミングで、医療従事者の安全性をコンセプトとす

る一連の新たな製品の可能性を切り拓くものだ。UV-C LEDは、「人体に有害な存在」では全くない。それは、安全で効果的な解決策を開発するための、比類ないツールキットの提供に必要なあらゆる制御が可能な、高輝度で小型の固体発光素子である。その解決策は、病院、大気、水、食品の安全だけでなく、COVID-19後の世界においてオフィスや店舗の従業員や通勤者を保護する役割も果たす。

UV-C LEDの研究は、主に約260~280nmの波長を対象に進められているが、他にも興味深い波長が存在する。特に、220~230nm付近の「遠紫外線」と呼ばれる波長域は、高い殺菌効果を有しつつも、人間の皮膚への有害性がより低いとして期待されている(吸収率が高いために、放射の浸透深さが浅い)。図3は、UV-C LEDのPCEとして報告されている最大値を、波長を横軸として示したものである。放射波長が短くなる(つまり、Al/Ga比が増加する)につれて、性能は急激に低下す

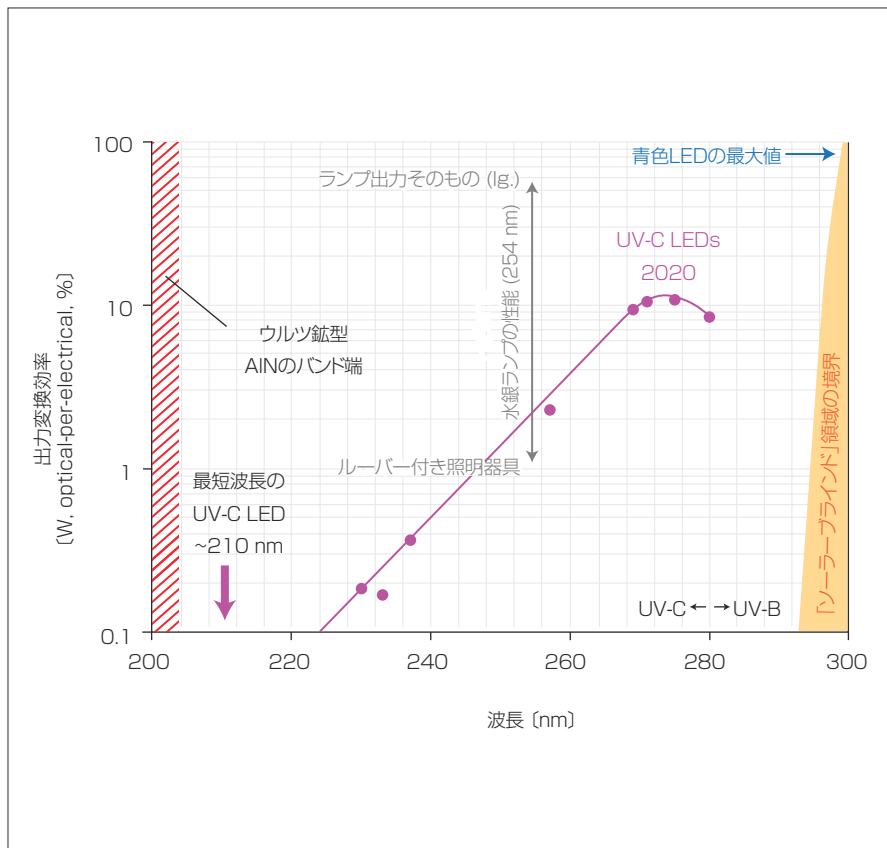


図3 UV-C LEDのPCE最大値と波長の関係：これらのLEDは、太陽からの放射光のうちの10分の1未満しか地表に到達しない波長域である「ソーラーブラインド」領域で動作する。現時点で最も優れたUV-C LEDは、10%を超える出力変換効率を備え、DNA/RNA吸収(すなわち、殺菌/ウイルス除去)に最も有効な領域にピークを持つ。波長が短いほど性能は低下し、最も短いもので210nmでの照射が確認されている。その波長は、AlNのバンド端(205nm)に非常に近い。波長254nmの水銀ランプのPCEは、大きなランプからの出力そのものならば最大で65%にも達するが、例えばルーバー付きの照明器具からの直接照射の場合は1%程度にまで低下する可能性がある(編集後記参照。この図の参考文献一覧は、本稿のオンライン版に掲載されている)。

る。Al/Ga比の増加に伴って、図1に示したすべての課題がより克服困難になることが、大まかな要因である。これまでのところ、最短波長の放射が確認されているのは、AlN p-i-n ダイオード構造からの210nmである。

注目すべき点は、短い波長で最大のPCEが報告されているUV-C LEDのいくつかは、サファイア基板ではなくAlNバルク基板上で作製されていることである。考えられる理由の1つは、転位密度が低いことだ。AlN上でエピタキシャル成長させた場合の転位密度は、サファイアの場合の1000分の1未

満である。しかし、(昇華法で成長させた)今日のAlNバルク結晶は、不純物の濃度が比較的高く、光透過率が100%ではない。UV-C域におけるその吸収係数により、1mmの移動につき約90%の損失が生じる。ハイドライド気相成長法(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)によるAlNとAlGaN

編集後記
本稿の参考文献一覧は、LEDs Magazineのウェブサイト(<https://bit.ly/37Tkmnf>)を参照のこと。

著者紹介

マイク・クレイムズ博士(MIKE KRAMES, PhD)は、カリフォルニア州パロアルトを拠点とし、ワイドバンドギャップ半導体とアプリケーションを専門とするコンサルティング会社であるアーケッソ社(Arkesso, LLC)の社長。同社のクライアントには、UV-C LED分野で活躍する企業が含まれている。

の準基板が実現されており、代替策になる可能性があるが、価格はおそらく、サファイア基板のUV-C LEDよりも高くなる。

最後に、サファイア基板上のAlGaNの転位密度を非常に低くするための他の方法が、開発される可能性が高い。III族窒化物半導体の研究と応用を支えるあらゆる創造性と、20年以上にわたる実証済みの概念を駆使し、適切な投資を行うことによって、AlGaNベースのLEDの性能は、UV-C波長全域にわたって劇的に改善されるにちがいないと、期待してよいだろう。

結論

SARS-CoV-2を原因とするCOVID-19の世界的流行によって、UV-C LEDの多大な可能性に関する認識が高まり、この新しい技術を取り巻くイノベーションに高い関心が寄せられている。それによって、化学的処置や水銀を含む管状ランプよりも有効な、細菌やウイルスを不活性化させるための新しいツールや機能が開発されると期待されている。この認識と高まる需要が、最近の技術躍進によって実現されたUV-C透過のエピタキシャル構造とそれがたどるであろうロードマップと相まって、今後数年間にわたる、かつては考えられなかったようなUV-C LEDと用途開拓の時代の幕が開かれるだろう。それは、清潔で安全な世界づくりに大きな影響を与えながら、LEDの数十億ドル規模の(おそらくは過小評価されている)未開拓市場を切り拓くだろう。