

近紫外発光ダイオード（LED）のナノ構造制御による白色 LED

田口 常正・山田 陽一・只友 一行

White LED Based on the Control of Nano-Structures in Near Ultraviolet Light-Emitting Diode (LED)

Tsunemasa TAGUCHI, Yoichi YAMADA and Kazuyuki TADATOMO

High-color rendering index type white light-emitting diode (LED) has been composed of near ultraviolet (UV) LED and red, green and blue (RGB) phosphor materials combination. In order to obtain the high-efficient white LEDs, it is important to understand the radiative recombination mechanisms associated with the control of nano-structures involved in the active layers of near UV LEDs. We will suggest a new emission model on the basis of strong localization of electrons and holes due to their longitudinal optical (LO) phonon interactions.

Key words: white LEDs, active layers, localization, near UV LED, nano-structures

量子井戸・超格子構造を有するダブルヘテロ接合半導体に順方向電流を流すと、ナノサイズ厚の活性層（発光層）に電子と正孔が注入され、それによって生じる輻射再結合プロセスに基づいて発光現象が起こる¹⁾。これが、発光ダイオード（light-emitting diode: LED）の基本原理である。

白色 LED 光源を構成する III 族窒化物系半導体を利用した 3 元混晶 $In_xGa_{1-x}N$ から成る青色・近紫外 LED は、その活性層中に $10^6 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の多量の転位（構造欠陥）を含有しているにもかかわらず、高い発光の量子効率を示すことが知られている¹⁻³⁾。一般に、半導体中の転位は非輻射再結合中心として働き、半導体発光デバイスの外部量子効率は、欠陥密度の減少とともに改善されてきた。したがって、III 族窒化物系半導体を利用した LED 構造には、転位等の影響を受けにくい特異な性質または発光機構が存在することが示唆される⁴⁾。

本稿では、筆者のグループが見出した LED の新しい高効率発光機構について解説し、蛍光灯式白色 LED の励起用光源として近紫外 LED の高効率化が重要であることを述べる。

1. 高演色性白色 LED

照らしたものが美しく見える演色性の高い ($R_a \geq 85$,

R_a は平均演色評価数) 白色 LED を得るには、青色光や紫外光を放射する LED を励起用光源として用い、蛍光体を励起発光させる方式がある²⁾。

高演色性を得ることのできる近紫外 LED で、赤・緑・青色 (RGB) 蛍光体を励起する方式について簡単に説明する。この方式は、従来の青色 LED 励起の擬似白色 LED と異なり、蛍光灯と類似の発光原理に基づく。それぞれの発光プロセスの違いは文献 2) に譲るが、RGB それぞれの光の波長と励起用の近紫外光との波長差が小さいため、高い発光効率が期待できる⁵⁾。白色の発光効率 60 lm/W 以上を得ようすると、励起用 LED の外部量子効率は 40% 以上必要である。理論的には、60% 以上可能である。そのためには、内部量子効率の改善が重要であり、活性層における高効率発光を実現させることが必須である⁵⁾。

2. $In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体の輻射再結合モデル

一般に混晶半導体の発光機構に関しては、その研究が先行している $Cd_xZn_{1-x}Se$ や $Cd_xZn_{1-x}S$ 等のワイドギャップ II-VI 族混晶半導体の場合を例にとると、少なくとも低温では局在励起子の輻射再結合過程が支配的である。混晶半導体では、混晶組織のゆらぎ（不均一性）に起因して、励起子のエネルギー状態は不均一な広がりが存在する。その結果、励起子は不均一に広がったエネルギー状態の中

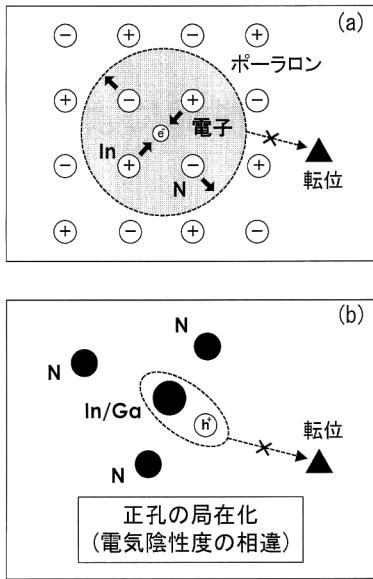


図1 電子が“重く”なったポーラロン状態(a)と電気陰性度の差による正孔の局在化(b). 転位があっても移動しにくい。

で、最もエネルギーの低い状態に局在し、輻射再結合に寄与する。このような励起子の局在化は、混晶組成制御が十分になされた系においても、励起子の体積内における混晶組織の統計的ゆらぎが存在するために避けることができず、アロイプロードニング効果と称されている⁶⁾。このアロイプロードニング効果は、励起子の空間的広がり、すなわち励起子のボーア半径が小さいほど顕著に現れる。

$In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体の発光機構に関しては、これまでに複数の研究機関からさまざまなモデルが提唱されてきている³⁾。しかしながら、いまだ統一的理解に至っていないのが現状である。以下に、これまでに提案してきた代表的な輻射再結合モデルについて概説する¹⁾。

(1) $In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体の発光機構に関する初期の研究でも、上述した局在励起子の輻射再結合過程を考えられた。しかしながら、単に組成不均一に起因した励起子の局在化を考慮するだけでは、結晶中に多量の転位を含んでいるにもかかわらず高効率発光を呈するという、 $In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体に特有の発光特性を説明することはできない。また、大きなストークシフトを説明することはできない^{7,8)}。

(2) 混晶組成のゆらぎが起因して生じる高 In 組成領域が三次元的なポテンシャル極小値を形成し、そのポテンシャル極小値に局在した励起子の輻射再結合モデルおよび、相分離等により生成された量子ドットに局在した励起子の輻射再結合モデルが提案されている。局在中心の形態は異なるが、基本的には励起子の局在化に基づいている³⁾。

(3) 一方、励起子が関与した輻射再結合モデルとは異なり、ポーラロン電子が関与した輻射再結合モデルが提案されている^{4,5)}。この輻射再結合モデルは、窒化物系化合物半導体が他の III-V 族化合物半導体や II-VI 族化合物半導体と比較して、非常に強い電子-格子相互作用を有しているという特徴に基づいている。GaN における longitudinal optical (LO) フォノンエネルギー ($\hbar\omega_{LO}$) の値は約 90 meV であり、この値は GaAs や ZnSe における値と比較して約 3 倍程度大きい。そのために、フレリッヒ結合係数 (a_e) と LO フォノンエネルギーとの積で与えられる電子と LO フォノンの相互作用エネルギー ($a_e\hbar\omega_{LO}$) の値は約 44 meV にも達し、この値は GaAs における値の約 19 倍、ZnSe における値の約 3.4 倍である。したがって、図1に示したように、励起された電子は LO フォノンと強く相互作用し、結晶格子に捕獲されて“重く”なり（ポーラロン状態）、自己束縛状態となる。すなわち、電子-格子相互作用を強く伴った電子は、歪み場を引きずるように移動するため、その見かけ上の質量は増大する。そのため、電子はきわめて短い距離しか移動できないものと考えられる。電子の場合と同様に、正孔についてもポーラロン的束縛状態は形成されるものと考えられている。さらに、電子-格子相互作用に基づいたポーラロン的束縛状態に加えて、GaN に In を添加すると、その In 格子位置の周辺には、Ga と In の電気陰性度の差から生じる短距離型ポテンシャルによる強い正孔の捕獲が生じている可能性も指摘されている^{1,6,8)}。

上述したような電子と正孔の局在化は、ナノスケール以下の原子サイズの範囲で生じており、 $In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体に固有の性質と考えられている^{6,8)}。したがって、輻射再結合に寄与するキャリヤーは空間的に局在化しているため、非輻射再結合中心に到達する確率が低くなり、結果的に高効率発光に結びつくものとして説明されている。特に、100 K 以上の温度領域では、ストークシフトの値は温度に依存せず、ほぼ一定の値を示しており、輻射再結合に寄与するキャリヤーが局在の影響を強く受けていることがわかる。この実験結果は、窒化物系化合物半導体の特徴のひとつとして、電子-格子相互作用に基づくポーラロン電子の輻射再結合モデルを支持しているものと考えることができる。しかしながら、低温の吸収スペクトルには明瞭な吸収ピーク構造も観測されていることから⁹⁾、今後、 $In_xGa_{1-x}N$ 混晶半導体における高効率発光機構の詳細を解明するためには、輻射再結合過程への励起子の関与も含めて、その局在中心の解明に関する実験、理論双方からのアプローチが必要であると考えられる⁷⁾。

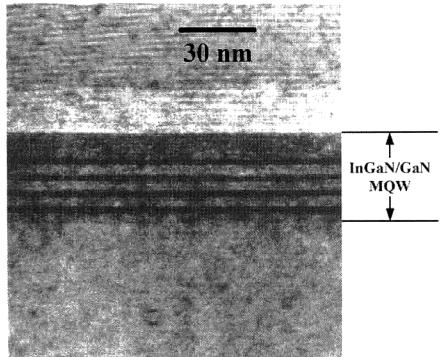


図2 InGaN/GaN MQW構造の断面TEM写真。

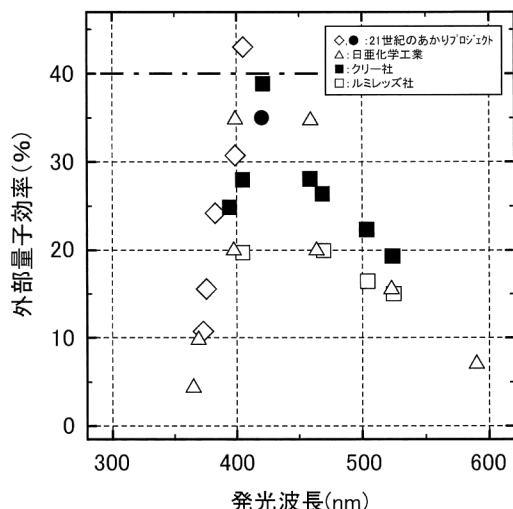


図3 各波長における各種LEDの外部量子効率の最大値(4研究機関のデータ)。

3. 格子欠陥を減らせばさらに効率が向上

図2に、InGaN/GaN多重量子井戸(MQW)のナノサイズ構造を示す。障壁層はGaN、活性層InGaNの層厚は27Å(図の黒い線)である。界面は原子層オーダーで、平坦性を保っている。

図3は、これまでに報告されている、InGaN/GaN系量子井戸構造の各種LEDの発光波長に対する外部量子効率をプロットしたものである。異なる4研究機関(\triangle =日亜化学工業, \blacksquare =米クリー社, \square =ルミレックス社, \diamond =21世紀のあかりプロジェクト)から報告されている正式な値である。この図で、発光波長が短くなることは、活性層に含まれるInの量が少ないと対応している。傾向として、外部量子効率の値に最大(ピーク)値があるように思われ、その発光波長は400 nm前後と推定される。図4は、サファイア基板を加工したLEPS(lateral epitaxy on a patterned sapphire substrate)法により、活性層の欠陥密度を 10^8 cm^{-2} 程度と従来のチップの約1桁以上低減させ、Siマウント基板上へフリップチップ(密着チッ

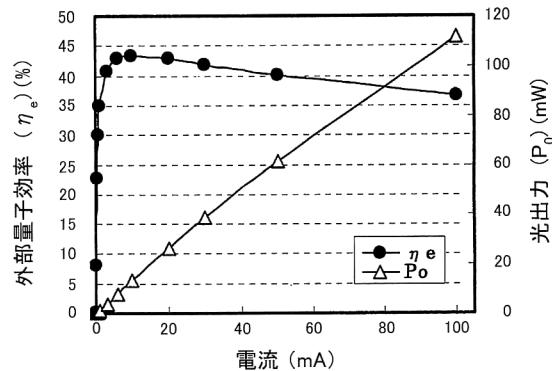


図4 43%の近紫外LEDの外部量子効率(η_e)と光出力(P_o)の順方向電流依存性。

プ)方式で載せた。世界最高の外部量子効率43%の近紫外LEDの、順方向電流对外部量子効率(η_e)および光出力特性(P_o)を示す¹⁰⁾。100 mAにおいても、36%, 115 mWとすぐれた特性を示す。

なぜこのような高い発光効率を近紫外LEDで実現させることができたのかについて、定性的ではあるが、筆者らの見解を述べる。

すでに指摘したように、電子と正孔はそれぞれ、固有の局在効果によって結晶格子に捕獲されている。このような状態のキャリヤーに局在効果を最大に発揮させるには、やはり、欠陥密度の低減を徹底的に行い、さらに、ナノサイズのスケールでIn組成ゆらぎと歪みを制御することが必要である。いいかえると、従来の局在励起子による脇道の発光プロセスを極力制御し、電子・正孔の再結合プロセスによる本筋の過程で発光させることが重要である。

文 献

- 1) 田口常正: 照明学会論文誌, 85 (2001) 273-276.
- 2) 田口常正: 光学, 30 (2001) 741-747.
- 3) S. Nakamura and G. Fasol: *The Blue Laser Diode*, 1st ed. (Springer Verlag, Heidelberg, 1997).
- 4) H. Kudo, H. Ishibashi, R. Zheng, Y. Yamada, T. Taguchi, S. Nakamura and G. Shinomiya: J. Lumin., 87-89 (2000) 1199-1201.
- 5) T. Taguchi: SPIE OZ Mag., No. 10 (2003) 13-16.
- 6) R. Zheng, T. Taguchi and M. Matsuura: J. Appl. Phys., 87 (2000) 2526-2532.
- 7) R. S. Zheng and T. Taguchi: J. Appl. Phys., 89 (2001) 6260-6264.
- 8) R. S. Zheng and T. Taguchi: Phys. Stat. Sol., 229 (2002) 1313-1320.
- 9) S. Sasaki, H. Naito, M. Iwata, H. Kudo, Y. Yamada, T. Taguchi, T. Jyouichi, H. Okagawa, K. Tadatomo and H. Tanaka: J. Appl. Phys., 93 (2003) 1642-1646.
- 10) H. Kudo, K. Murakami, R. Zheng, Y. Yamada, T. Taguchi, K. Tadatomo, H. Okagawa, Y. Ohuchi, T. Tsunekawa, Y. Imada and M. Katoh: Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 2484-2488.

(2004年6月17日受理)