

「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」

平成 19 年度採択研究代表者

平山 秀樹

独立行政法人理化学研究所 チームリーダー

230-350nm 帯 InAlGa<sub>N</sub> 系深紫外高効率発光デバイスの研究

## 1. 研究実施の概要

波長が 230-350nm 帯の深紫外高効率 LED・深紫外半導体レーザは、医療、殺菌・浄水、生化学産業、高演色 LED 照明、高密度光記録、公害物質の高速浄化、各種情報センシング等の幅広い分野への応用が考えられその実現が大変期待されている。本研究では 200-360nm 帯の紫外発光波長域をもつ AlGa<sub>N</sub> 系半導体を用い深紫外高効率発光素子を実現することを目的とする。AlGa<sub>N</sub> 系材料では結晶成長や各種材料物性に起因する問題から、十分な性能を有するバッファ層、発光層、ドーピング層の実現が難しく、高効率深紫外発光素子はいまだ実現されていないのが現状である。本研究では、InAlGa<sub>N</sub> 系ワイドギャップ結晶の結晶成長技術とナノ構造制御技術を進化させることにより、低貫通転位 AlN バッファ層、In 組成変調高効率発光層、原子層制御ドーピング高ホール濃度 p 型層等を実現し、深紫外発光素子の発光効率を飛躍的に向上させる試みである。これらの手法を用いて、これまで不可能であった、波長 300-340nm 帯紫外半導体レーザ、波長 230-350nm 帯数十%効率紫外 LED を実現することを目標とする。

本年度(H19 年度)は、まず、低貫通転位密度 AlN バッファ層の開拓を行い、それを用いて最短波長領域高効率 AlGa<sub>N</sub> 系 LED の作製を行った。これまで我々が提案してきた「アンモニアパルス供給多段 AlN 成長法」を最適化させることにより、サファイア基板上にトップクラスの高品質 AlN 結晶(貫通転位密度:  $7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  程度)を製膜した。それを用いることで、AlGa<sub>N</sub> 系最短波長 LED である波長 222-273nm の高効率 LED を実現した。短波長 222-254nm において世界最高外部量子効率を得た(227nm で 0.2%、250nm で 0.43%)。さらに、In 混入効果による高効率発光、高濃度 p 型層実現を目指し、InAlGa<sub>N</sub>4 元混晶量子井戸及び p 型層を用いた 280nm-340nm 帯高出力紫外 LED を実現した。平成 20 年度では、これらの結果を基に、230-300nm 帯 LED の高効率・高出力化を行うと共に、300nm 帯紫外 LD 実現に向け研究を開始する。

## 2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

深紫外高効率 LED・LD 実現のためには、①低貫通転位密度 AlN/AlGaIn バッファーの実現、②高効率発光活性層の実現、③高濃度p型 AlGaIn の実現が必要不可欠である。これらを実現するため、本研究では、

- ① ナノ構造結晶制御等を用いた低貫通転位密度 AlN/AlGaIn バッファーの実現、
- ② In 組成変調発光層、量子ドット、無極性基板等の導入による 80%程度の高い内部量子効率の実現、
- ③ 原子層制御ドーピング等による高ホール濃度p型層の実現、

を骨子として研究を進めており、それらを用いて高効率深紫外 LED・LD の実現を目指している。本年度は、以下の項目について研究を実施した。

(AlN 結晶の高品質化と最短波長 220-270nm 帯 AlGaIn 高効率 LED の実現)

深紫外波長域で高効率発光を得るためには、AlN/AlGaIn バッファーの貫通転位密度を低減させることが最も重要な手段である。紫外発光素子のための高品質 AlN バッファー作製の条件として、①貫通転位の低減、②原子層オーダー平坦性、③クラックの防止、④安定したⅢ族極性の4項目を一度に満たす方法が必要である。我々は、これらの条件を満たす方法として、「アンモニアパルス供給多層成長法」を提案し、サファイア上の高品質 AlN 作製を行ってきた。パルス供給により高品質 AlN 結晶の核を基板上に形成したあと、横方向に濡れ性のよいパルス供給成長法で埋め込むことにより貫通転位密度をできるだけ減少させる。その後、高速縦方向成長による AlN 成長層と低速パルス供給成長を交互に繰り返すことで、クラックの発生を阻止しながら原子層オーダーの平坦性を得る。Ⅲ族極性を安定して得るため、アンモニアのみをパルスフローにしている。これまで報告されている高品質 AlN バッファーの作製法と比べ我々の方法は、①AlN の多層成長のみで可能なため簡便であること、②AlGaIn を用いないため紫外吸収が無い、点で大きなメリットがある。この手法を用いることで X 線回折 (102) 面  $\omega$  スキャンロッキングカーブ (XRC) の半値幅は飛躍的に低減し (最小で 371arcsec)、現在報告されている最高品質レベルの AlN バッファーの実現に成功した<sup>1)</sup>。クラックは発生せず、表面 AFM 像から成長基板表面にはステップフローが観測され原子層オーダーの平坦性を実現した。刃状転位密度:  $7.5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 、螺旋転位密度:  $3.8 \times 10^7 \text{m}^{-2}$  が得られた。従来までの方法を用いた場合、刃状転位密度は  $10^{10} \text{cm}^{-2}$  以上と高かったため、本方法が貫通転位の低減に優れていることが分かる。本研究では、AlN バッファーの転位低減により、AlGaIn 量子井戸発光の飛躍的高効率化 (50 倍以上) を観測した。

図 1 に作製した 230nm 帯 AlGaIn 量子井戸 LED の構造とサファイアの裏面から観測した発光の様子を示す<sup>1)</sup>。LED 構造はアンモニアパルス供給多層成長法による AlN バッファー層、n-AlGaIn 層、i-AlGaIn/AlGaIn-3 層量子井戸発光層、p-AlGaIn 電子ブロック層、p-AlGaIn 層、p-GaN コンタクト層からなる。表 1 に AlGaIn 量子井戸 LED において用いた、量子井戸、バリア、電子ブロックの各

層の Al 組成を示す。220-270nm 帯発光を得るために高い Al 組成を用いている。300×300μm の Ni/Au 電極を形成し室温電流注入を行った。図 2 に、作製した AlGaN 量子井戸から得られた電流注入発光スペクトルを示す。波長 222nm–273nm LED のすべての波長でシングルピーク動作が得られた<sup>3)</sup>。222nm は現在サファイア基板上で得られている LED の最短波長である。波長 234nm までは室温 CW 動作においてシングルピーク発光が得られている。

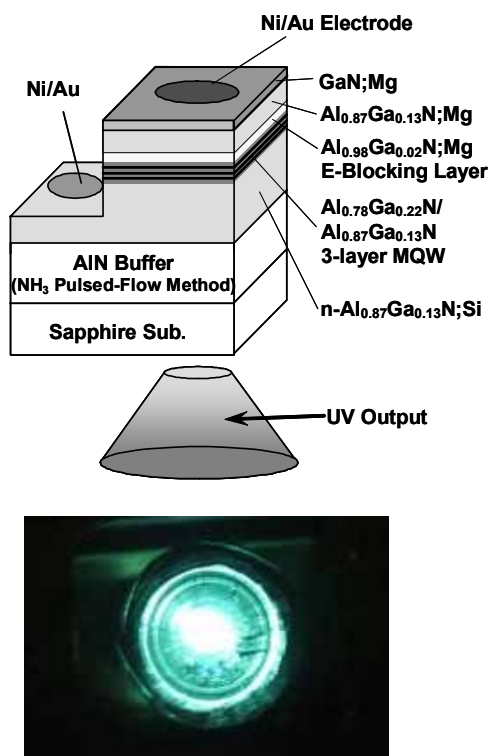


図 1. 230nm 帯 AlGaN 量子井戸 LED の構造とサファイアの裏面から観測した発光の様子

表 1. AlGaN 量子井戸 LED において用いた、量子井戸、バリアとバッファー、電子ブロックの各層の Al 組成

発光波長	量子井戸	バリアとバッファー	電子ブロック層
222 nm	0.83	0.89	0.98
227.5nm	0.79	0.87	0.98
234 nm	0.74	0.84	0.97
248 nm	0.64	0.78	0.96
255 nm	0.60	0.75	0.95
261 nm	0.55	0.72	0.94
273 nm	0.47	0.67	0.93

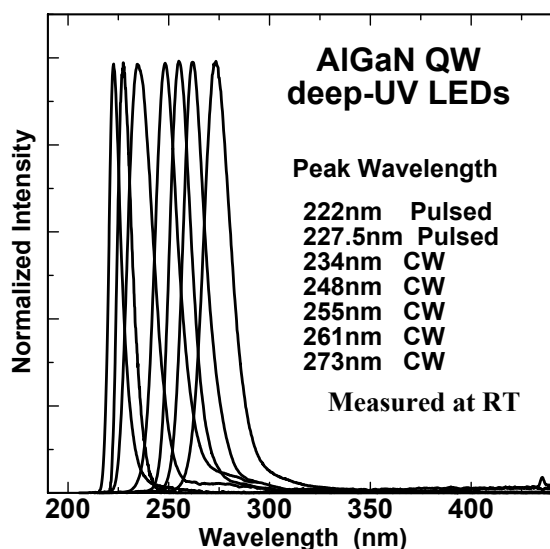


図 2. 作製した AlGaN 量子井戸から得られた電流注入発光スペクトル

図 3 に波長 227nm AlGaN 量子井戸 LED の出力と外部量子効率の電流依存性を示す。波長 227nm AlGaN 量子井戸 LED で、最高出力 0.15mW、最大外部量子効率は 0.2% が得られた<sup>1)</sup>。また、波長 250nm では、室温連続動作において最高出力 2.2mW、外部量子効率 0.43% を実現した。さらに、波長 222nm で、最高出力 14μW を室温パルス動作において検出した。これらの値は、いずれも最短波長領域における最高出力、最高外部量子効率である。図 4 にこれまで報告されている AlN–AlGaN 系深紫外 LED の外部量子効率をまとめる。サウスカロライナ大のグループによってこれまで 244-280nm の LED が報告されてきたが、我々のグループではそれより短波の 222–273nm の LED を実現した。本研究では現在、波長 222-254nm において、LED の最高外部量子効率を得

ており、AlGaIn 系結晶は最高レベルを実現している。短波長化と共に効率が低下してくるのは、バンド不連続が小さくなると共に発光層へのキャリア閉込めができず、また、電子オーバーフローにより電子の注入効率が低下するためである。AlGaIn 系へテロ構造を用いて高効率発光が可能な最短波長は、225-230nm 付近になると考えられる。現在我々は、基板に電極をつけただけのベアチップで LED 動作させているので、素子過熱により高出力動作が難しい。フリップチップ構造を用いることで、出力・効率は著しく向上するものと考えられる。また、今後、新たな p 型ドーピング方法の開拓、高品質 AlN テンプレートの開拓により、短波長領域における高出力動作を目指す予定である。

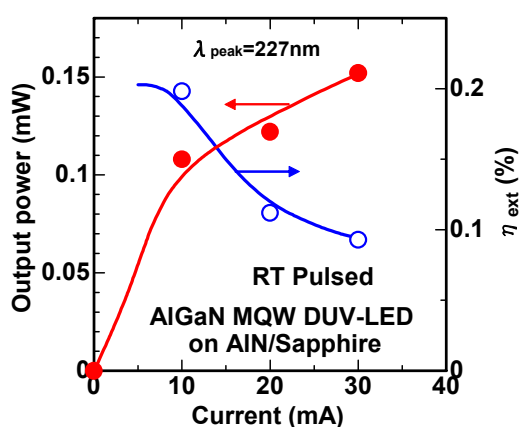


図 3. 波長 227nm AlGaIn 量子井戸 LED の出力と外部量子効率の電流依存性

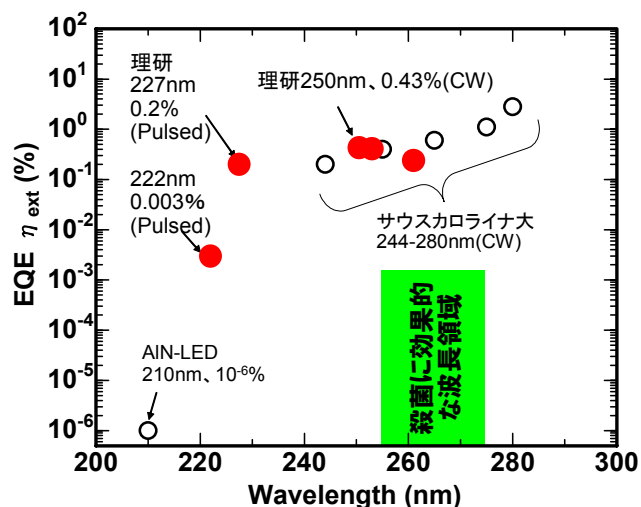


図 4. 報告されている AlN-AlGaIn 系深紫外 LED の外部量子効率

(InAlGaIn4元結晶を用いた高出力 280-340nm 帯 LED の実現)

我々は、紫外 LD 実現を目指し InAlGaIn4 元混晶を用いた紫外 LED 高効率化を行っている。AlGaIn に In を数%混入することにより、In の組成変調により、電子・ホールが局在化し、電子・ホールが結晶欠陥にトラップされる前に発光再結合するため、貫通転位密度が高くても高効率発光が得られると考えられる。さらに、In 混入効果を用いることで高濃度 p 型化も実現できることを我々は明らかにした。これまで、我々は InAlGaIn4 元混晶を用いることで 280-360nm の広い紫外波長範囲で内部量子効率数十%の高効率発光を観測し、また InAlGaIn4 元混晶を用いた高効率 LED を世界に先駆け実現してきた。AlGaIn 量子井戸では、貫通転位が多い場合、発光強度はその 1/100 にも満たなかったため、InAlGaIn の優位性は明らかである。

本年度は、InAlGaIn4 元混晶を用いた波長 280nm 帯と 340nm 帯の LED の試作を行った。量子井戸内の自発分極の効果を低減するため、厚さ 2-4nm の薄い量子井戸を用い、また、高い電子注入効率を実現するために電子ブロック層のポテンシャル高さと、量子井戸の深さ等を最適化した。室温 CW 動作において電流注入測定を行った結果、波長 346nm において最大出力 8.4mW が得られ、330-350nm 帯における最高パワー密度動作を実現した。最大外部量子効率は 0.86% であった。

外部量子効率 は 1%以下とまだ低いのが現状であるが、今後 AlN/AlGaN バッファーの貫通転位を下げることにより、高い外部量子効率実現を試み、紫外 LD の実現を目指す予定である。

(深紫外 InAlGaN 量子ドット LED の試作)

深紫外 335nm で発光する InAlGaN4 元混晶量子ドットの作製を行った。量子ドット作製は、アンチサーファクタントによる3次元核形成法を用いた。平均直径 13nm、高さは5nm の単層、高密度の量子ドットを形成した。量子ドットからは室温において強いフォトルミネセンス(PL)発光が観測された。量子ドットを用いた LED を試作した。室温 CW 動作において評価を行った結果、量子ドット LED としては最短波長である波長 335nm での動作を得た。今後、量子ドット発光層は、低次元量子効果による発光効率の向上が期待されるばかりでなく、貫通転位の無いナノメートルサイズ領域から発光するため高効率発光が期待される。

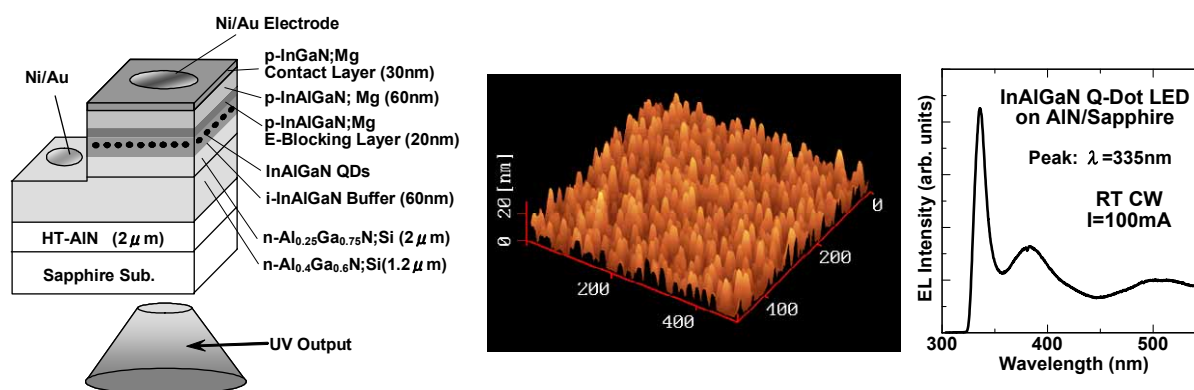


図 5 InAlGaN4 元量子ドット LED の構造、量子ドット AFM 像と 335nm 発光動作

### 3. 研究実施体制

(1)「平山秀樹(理化学研究所)」グループ

①研究分担グループ長:平山 秀樹(独立行政法人理化学研究所、チームリーダー)

②研究項目

- ・低貫通転位 AlN バッファーの実現
- ・紫外 LD を目指した AlGaN 系、InAlGaN 系量子井戸の高内部量子効率の実現
- ・AlGaN 系 220-280nm 帯高効率紫外 LED の実現
- ・紫外 LD を目指した InAlGaN 系 280-340nm 帯 LED の高効率化
- ・紫外量子ドット LED の開発
- ・無極性 AlN/AlGaN バッファーの結晶成長
- ・300-340nm 帯紫外 LD の検討

(2)「鎌田憲彦(埼玉大学)」グループ

①研究分担グループ長:鎌田 憲彦(埼玉大学大学院、教授)

②研究項目

- ・AlGa<sub>N</sub>系、InAlGa<sub>N</sub>系量子井戸、量子ドットの紫外光学特性評価
- ・窒化物半導体結晶の深紫外発光メカニズムの解明

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- (1) H. Hirayama, N. Noguchi, T. Yatabe, and N. Kamata, "227 nm AlGa<sub>N</sub> light-emitting diode with 0.15 mW output power realized by using a thin quantum well and AlN buffer with reduced threading dislocation density", **Appl. Phys. Express**, in press, (2008).
- (2) R. Armitage, and H. Hirayama, "M-plane GaN grown on m-sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy", **Appl. Phys. Lett.** Vol. **92**, No. 9, pp. 092121 (2008).
- (3) H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, and N. Kamata, "226-273 nm AlGa<sub>N</sub> deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on multilayer AlN buffers on sapphire", **Physica Status Solidi (a)**, in press, (2008).
- (4) H. Hirayama, and S. Fujikawa, "Quaternary InAlGa<sub>N</sub> quantum-dot ultraviolet light-emitting diode emitting at 335 nm fabricated by an anti-surfactant method", **Physica Status Solidi (c)**, in press, (2008).
- (5) 平山秀樹、谷田部透、野口憲路、鎌田憲彦、「230-270nm 深紫外 AlGa<sub>N</sub>系 LED の進展」、電気学会論文誌 C、2008年、特集「パワー半導体レーザとその応用」、掲載予定