

「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) 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は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、フォトニック結晶光取出し機構等を実現し、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、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 の実現を目指す。

前年度では AlGa<sub>N</sub> 系量子井戸 LED の最短波長 (222nm) を実現し、220-350nm の広い領域で紫外 LED 実現が可能であることを示した。平成 20 年度では前年度に引き続き、低貫通転位密度 AlN の開拓を行い、それを用いて 220-280nm 帯紫外 LED の高効率・高出力化を行った。低貫通転位密度 AlN の作製では、ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 法を導入することで、約 1 桁の貫通転位密度の低減に成功した。さらに AlGa<sub>N</sub> テンプレートの貫通転位密度の低減と AlN 電子ブロック層の利用などを行うことにより LED の高出力化を行い、230-240nm において CW サブミリワット動作、240-260nm において CW ミリワット動作、260-280nm において CW10mW 以上動作を実現し、いずれもシングルチップとしては世界最高出力動作に成功した。

また、In の混入効果による高出力紫外 LED 実現を行った。極低速成長の導入、InAlGa<sub>N</sub> への Si ドープ制御による原子層平坦性の改善と酸素不純物濃度の飛躍的低限を実現することにより高品質 InAlGa<sub>N</sub> 系量子井戸の形成に成功し、280nm 発光 InAlGa<sub>N</sub> 量子井戸

において推定 80%程度の高い内部量子効率発光を得た。また、280nm 帯 LED において CW 出力 10.6mW (2008 年 10 月時点で世界最高値) と高い外部量子効率 (1.2%) が得られた。これらの高出力紫外 LED は殺菌用小型光源への応用に大変有用である。

## 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/AlGaN 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 AlGaN の実現が必要不可欠である。昨年度までに、我々が独自に開発した「アンモニアパルス供給多層成長法」を用いた高品質 AlN 結晶作製を行い、それを用いることにより短波長紫外 LED を実現してきた 1-7,9,14)。また、AlGaN 系に In を導入することにより波長 340nm 帯の高効率紫外 LED を実現してきた 8,10-13)。H20 年度では、

- ① ELO 成長法を用いた低貫通転位密度 AlN バッファーの実現 16,17)、
  - ② In 組成変調発光層の導入による波長 280nm 帯紫外における 80%程度の高い内部量子効率の実現 15,20)、
  - ③ 低転位 AlN 導入と電子注入構造の最適化による、AlGaN 系及び InAlGaN 系高出力 220-280nm 帯 LED の実現 15,18-20)、
- について研究を進めた。

### (ELO 法を用いた低貫通転位 AlN バッファーの実現)

深紫外波長域で高効率発光を得るためには、AlN/AlGaN 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。我々は前年度まで  $1 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  程度まで貫通転位密度を低減すると AlGaN 量子井戸の発光は飛躍的に増加し、数十%の内部量子効率を得られることを明らかにした 3)。本研究では AlGaN 系 LD を実現することを狙っており、そのためには  $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  以下の転位密度が望ましいと考えられる。我々はこれまで「アンモニアパルス供給多層成長法」を用いることにより  $7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  程度の貫通転位を実現してきた 1-7)。本年度は、将来の LD 実現を念頭にさらに低い貫通転位密度の実現を目指し、「アンモニアパルス供給多層成長法」と ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 法を組み合わせた手法で低貫通転位 AlN の実現を試みた 16,17)。

アンモニアパルス供給多層成長法を用いサファイア基板上に AlN バッファーを成長し、ドライエッチングプロセスにより AlN をストライプ加工した。その後、横エンハンス成長モードを用いて AlN ストライプの埋め込み成長を行った (図 1)。AlN ストライプは 15-20 $\mu\text{m}$  の AlN 成長後、完全にコアレスにし平坦な表面が得られた。貫通転位密度は、下地の AlN 層で  $2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 、上部のウイング部で  $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  と観測され 17)、貫通転位密度は約 1/10 に低減された。作製した ELO-AlN 上に波長 270nm 帯の AlGaN 量子井戸 LED を作製した結果、CW ミリワット出力動作が得られ、紫外 LED 応用への有効性が示された 16)。今後、MOCVD と HVPE 法を複合した埋め込み AlN 成長を行うことにより、更なる貫通転位の低減とバッファー表面の異常核成長の低減を検討しており、紫外 LED、LD 実現に有用な高品質 AlN バッファー形成を進める予定である。

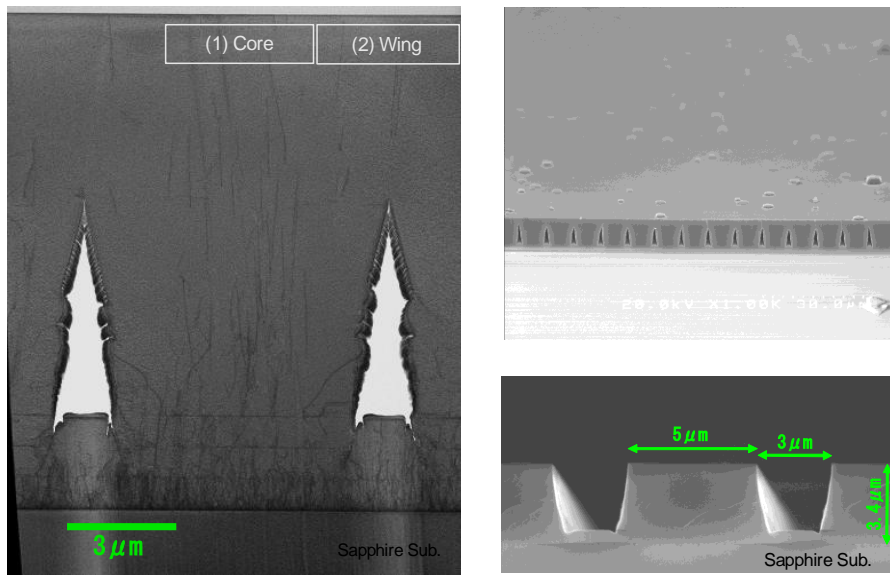


図 1. ELO 法により作製した低貫通転位密度 AlN バッファー、断面 TEM 像、ストライプ構造、全体の SEM 像、(ELO 法導入により約 1 桁刃状転位密度が減少)

(In 組成変調発光層の導入による 80%程度の高い内部量子効率の実現)

In を数%程度含む InAlGa<sub>N</sub> 4 元混晶は、In の組成変調効果によって AlGa<sub>N</sub> よりも高い効率で発光すると考えられ、高効率紫外 LED、LD の発光材料として期待されている。我々はこれまで、InAlGa<sub>N</sub> 4 元混晶を用いた 340nm 帯 (照明用途波長) の高効率発光を実現し、内部量子効率 50%程度を実現してきた (8,10-13)。しかし、波長が 280nm 帯 (殺菌用途波長) では、高品質結晶の結晶成長が困難なため高い発光効率が得られなかった。その理由として、Al 組成が 50%以上の高 Al 組成 InAlGa<sub>N</sub> を比較的低温 (約 830°C) で成長するため、高品質が得られる成長レートが著しく異なり、また、酸素、炭素などの不純物濃度が高いこと、表面の平坦性が得られにくいことが問題であった。本研究では、30nm/h という極低速成長を用いることで初めて 280nm 発光高品質 InAlGa<sub>N</sub> の成長に成功した。また、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  程度のライト Si ドーピングを行うことにより原子層平坦性の改善と酸素不純物濃度の飛躍的低限を実現した。図 2 に波長 280nm 帯で発光する InAlGa<sub>N</sub> 量子井戸のフォトルミネッセンス (PL) 発光強度の低温と室温の比較を示す。また図 3 には低温と室温の PL 積分強度比の波長依存性を示す。今回 280nm 帯において InAlGa<sub>N</sub> 量子井戸は AlGa<sub>N</sub> 量子井戸に比べ約 3 倍の内部量子効率を得られることが分かり、推定 80%程度の高い内部量子効率発光が観測された (20)。図 3 に作製した 280nm 帯紫外 InAlGa<sub>N</sub> 量子井戸 LED の構造と I-L 及び I-EQE (外部量子効率) 特性を示す。InAlGa<sub>N</sub> 量子井戸から、波長 282nm において CW 出力 10.6mW (2008 年 10 月時点で世界最高値) と高い外部量子効率 (1.2%) が得られた (15)。これらの高出力紫外 LED は殺菌用小型光源への応用に大変有用である。

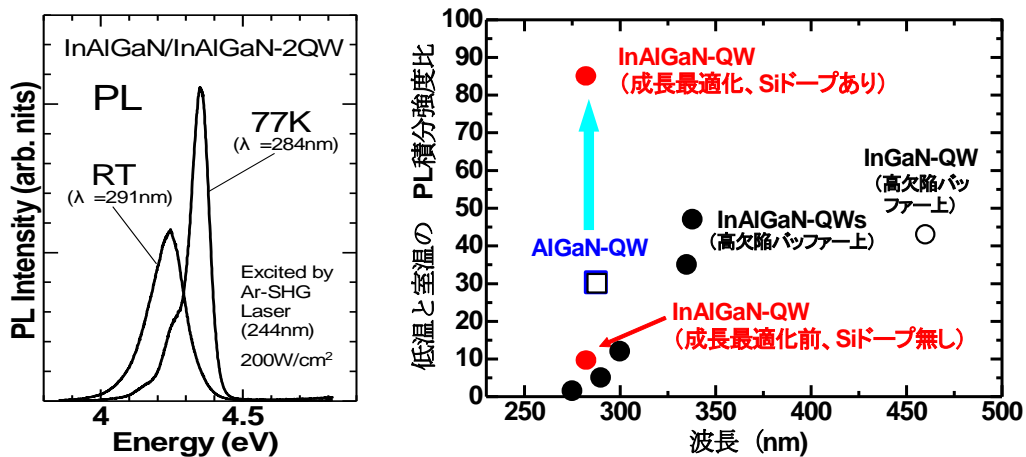


図 2. InAlGaN 元混晶量子井戸の 77K と室温における PL 発光スペクトル、及び、AlGaN、InAlGaN 量子井戸における低温と室温の PL 積分強度比較 (InAlGaN 量子井戸では低温と室温の PL 積分強度比が 86%に達しており、非常に高い内部量子効率が確認できた。また AlGaN 量子井戸より高い内部量子効率が InAlGaN 量子井戸で得られた。)

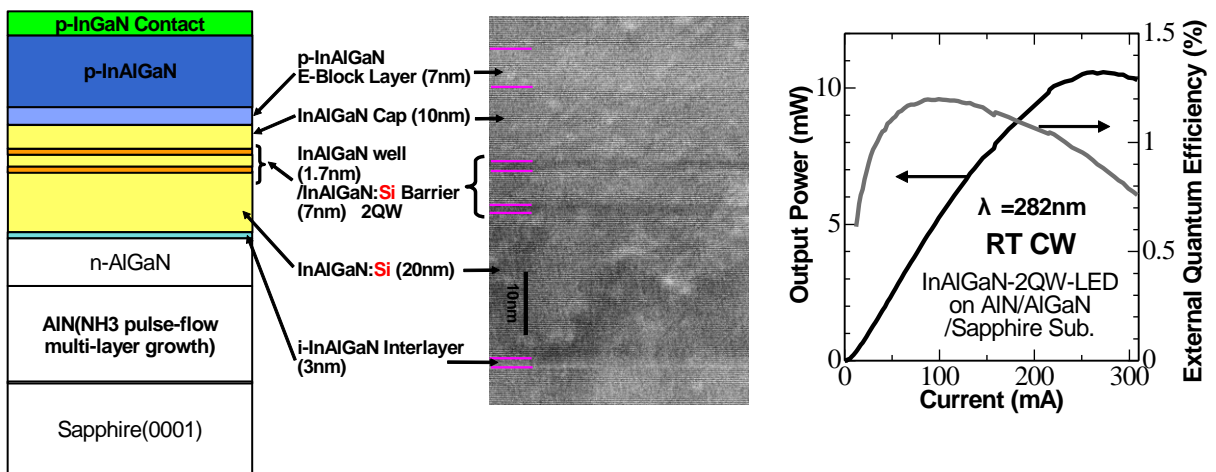


図 3. 波長 282nm InAlGaN 元混晶量子井戸 LED の構造と I-L 及び I-EQE(外部量子効率)特性 (発光層、n 型 p 型層のすべてに InAlGaN 混晶を用いた高効率殺菌波長帯 LED を作製、室温 CW 動作で 10mW 以上出力、外部量子効率 1.2% が得られた。)

(低転位 AlN 導入と電子注入構造の最適化による、AlGaN 系及び InAlGaN 系高出力 220-280nm 帯 LED の実現)

前年度に引き続き「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いてサファイア上 AlN テンプレートの貫通転位密度を低減することにより AlGaN 及び InAlGaN 量子井戸 LED の高出力化を行った。さらに、電子ブロック層のポテンシャル高さを高くし、電子の注入効率を改善することにより、LED の効率を改善した。図 4 に作製した AlGaN 及び InAlGaN 量子井戸 LED の構造、発光の様子と室温において観測された発光スペクトルを示す。まず 222-282nm のすべての LED 波長域で大変クオリティの高いシングルピークスペクトルが

得られた 15)。図 5 に 250nm 帯 AlGaN 量子井戸 LED の外部量子効率を示す。250nm 帯 LED では貫通転位密度を  $3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$  から  $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  に低減することにより、発光効率は約 10 倍に向上した、また、電子ブロック層のポテンシャル高さを 280meV から 420meV にすることにより約 4 倍、発光効率が向上した。本研究ではさらに最もバンドギャップの高い AlN を電子ブロック層に用いて最高効率を観測した。図 6 に本年度までに我々のグループで得られた AlGaN 系及び InAlGaN 系紫外 LED の出力及び外部量子効率をまとめて示す。本 CREST 研究が始まった 2007 年では AlN バッファの貫通転位密度がまだ高く、出力がまだ弱かったのに対し、本年度、貫通転位の低減と電子注入効率の改善を行うことにより LED の出力は飛躍的に増加し、実用レベル出力に達した。昨年度すでに観測した 220nm 帯サブミリワット出力パルス動作に続き、本年度は 230-240nm において CW サブミリワット動作、240-260nm において CW ミリワット動作、260-280nm において CW10mW 以上動作を実現し、いずれもシングルチップとしては世界最高出力動作を実現した。また、外部量子効率についても、現在、波長 222-265nm において世界最高外部量子効率を記録している。

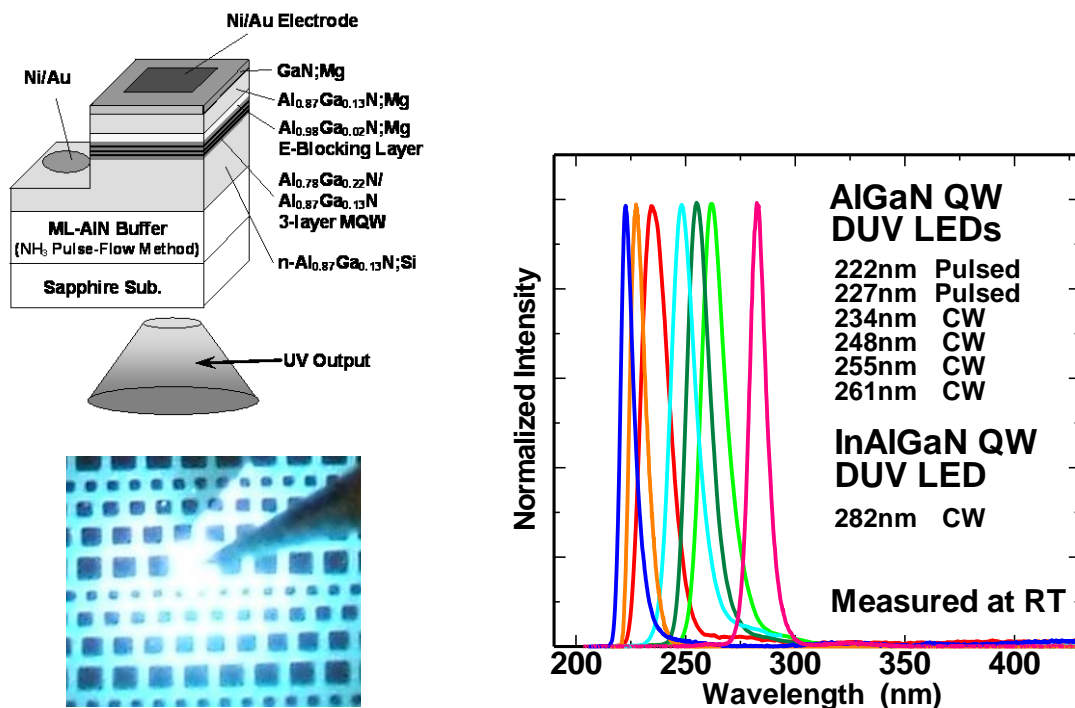


図 4. 作製した AlGaN 及び InAlGaN 量子井戸 LED の構造、発光の様子と室温において観測された発光スペクトル。(222-282nm のすべての波長域でクオリティの高いシングルピーク発光が得られた。)

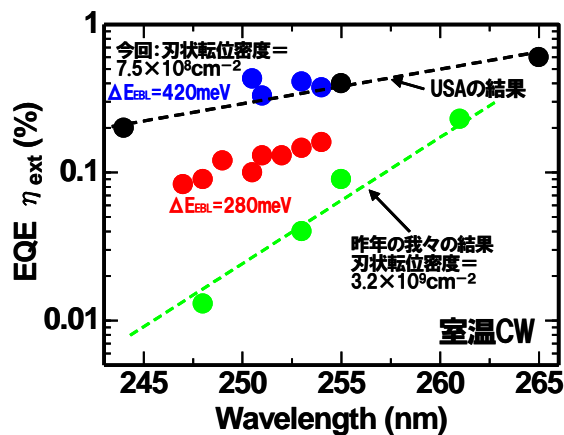


図 5、250nm 帯 AlGaIn 量子井戸 LED の外部量子効率。(貫通転位の低減と高い電子ブロックバリア高さを用いることにより 250nm 帯 LED の効率は飛躍的に向上した。)

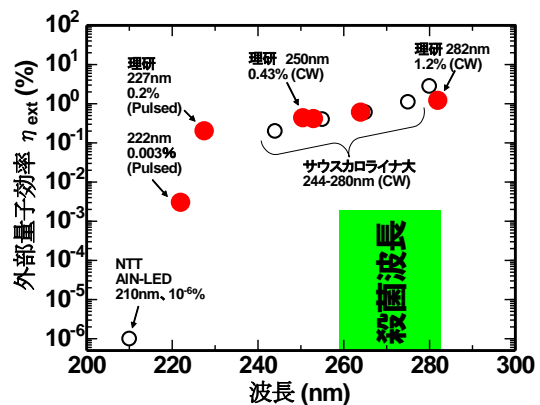
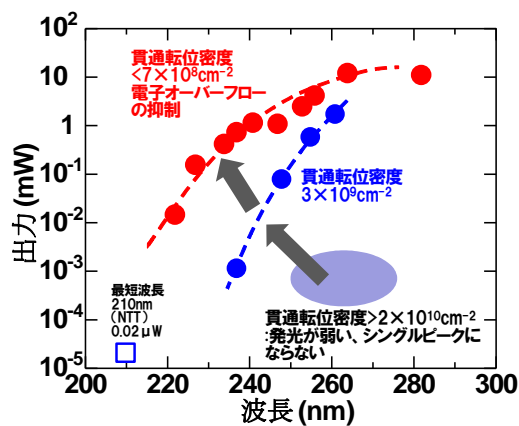


図 6. 本研究で作製した AlGaIn 及び InAlGaIn 量子井戸 LED の出力及び外部量子効率の波長依存性。(222-282nm においてシングルチップ最高出力、222-265nm において最高外部量子効率を記録した。)

現在 LED 効率は 1% 程度と低いですが、光取り出し効率が 10% 以下であることが大きな要因となっている。今後、2D フォトニック結晶を用いた光取り出し効率の向上を行う予定である。また、p 型濃度が低いため電子注入効率が 30% 以下であると考えられる。今後、p 型ドーピング手法の開拓、高品質 AlN テンプレートの進展により電子注入効率の改善を行う必要がある。また、p 型及び n 型電気伝導度が不十分であるため素子過熱により高出力動作が阻害されているので、今後、フリップチップ構造、縦型注入構造の検討は重要である。これらの改善により、今後、紫外 LED の実用化レベル動作を追及するとともに、紫外 LD 実現に向け研究を進める予定である。

### 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) 理化学研究所、チームリーダー)
- ② 研究項目

- ・低貫通転位 AlN バッファの実現
- ・AlGaN 系、InAlGaN 系量子井戸の高内部量子効率の実現
- ・AlGaN 系 220-280nm 帯紫外 LED の実現
- ・InAlGaN 系 280nm 帯紫外 LED の実現
- ・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

- ・AlGaN 系、InAlGaN 系量子井戸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 AlGaN light-emitting diode with 0.15 mW output power realized using thin quantum well and AlN buffer with reduced threading dislocation density”, **Appl. Phys. Express**, **1**, 051101 (2008).
2. H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi and N. Kamata, “226-273 nm AlGaN deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on multilayer AlN buffers on sapphire”, **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2969 (2008).
3. H. Hirayama, T. Yatabe, T. Ohashi and N. Kamata, “Remarkable enhancement of 254-280 nm deep ultraviolet emission from AlGaN quantum wells by using high-quality AlN buffer on sapphire”, **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2283 (2008).
4. H. Hirayama and S. Fujikawa, “Quaternary InAlGaN quantum-dot ultraviolet light-emitting diode emitting at 335 nm fabricated by an anti-surfactant method”, **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2312 (2008).
5. H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi and N. Kamata, “227-261 nm AlGaN-based deep ultraviolet light-emitting diodes fabricated on high-quality AlN buffers on sapphire”, **Journal of Light and Visual Environment (JLVE)**, **32**, 79 (2008).
6. H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi and N. Kamata, “Development of 220-270 nm AlGaN-based deep UV-LEDs”, **Electrical Engineering of Japan**, **128**, 748 (2008).
7. H. Hirayama, “Recent progresses of 220-270 nm AlGaN-based deep-UV LEDs”, **J. Illum. Engng. Inst. Jpn.** Vol. **92**, No. 6, pp. 311-315 (2008).
8. S. Fujikawa, T. Takano, Y. Kondo and H. Hirayama, “Realization of 340-nm-band high-output-power (7mW) InAlGaN quantum well ultraviolet light-emitting diode with p-type InAlGaN”, **Jap. J. Appl. Phys.** **47**, 2941 (2008).
9. N. Noguchi, T. Ohashi, N. Kamata and H. Hirayama, “Improvement of surface roughness and reduction of threading- dislocation density in AlN/AlGaN templates on sapphire by employing trimethylaluminum pulsed supply growth”, **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 1968 (2008).

10. S. Fujikawa, T. Takano, Y. Kondo and H. Hirayama, "Realization of 340 nm-band high-power InAlGa<sub>N</sub>-based ultraviolet light-emitting diodes by the suppression of electron overflow", **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2260 (2008).
11. S. Fujikawa, T. Takano, Y. Kondo and H. Hirayama, "340 nm-band high-power InAlGa<sub>N</sub> quantum well ultraviolet light-emitting diode using p-type InAlGa<sub>N</sub> layers", **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2280 (2008).
12. T. Takano, S. Fujikawa, Y. Kondo and H. Hirayama, "Remarkable improvement of output power for InAlGa<sub>N</sub> based ultraviolet LED by improving the crystal quality of AlN/AlGa<sub>N</sub> templates", **Physica Status Solidi (c)**, **5**, 2102 (2008).
13. S. Fujikawa, T. Takano, Y. Kondo and H. Hirayama, "Realization of 340 nm-band high-power UV-LED using p-type InAlGa<sub>N</sub>", **Journal of Light and Visual Environment (JLVE)**, **32**, 83 (2008).
14. 電気学会論文誌 C、2008 年 6 月号、特集「パワー半導体レーザとその応用」、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」、Vol. 128, No. 5, pp. 748-756 (2008).
15. H. Hirayama, N. Noguchi, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "222-282nm AlGa<sub>N</sub> and InAlGa<sub>N</sub> based high-efficiency deep-UV-LEDs fabricated on high-quality AlN", **Physica Status Solidi**. in press (2009).
16. H. Hirayama, J. Norimatsu, N. Noguchi, S. Fujikawa, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "Milliwatt power 270 nm-band AlGa<sub>N</sub> deep-UV LEDs fabricated on ELO-AlN template", **Physica Status Solidi**. in press (2009).
17. H. Hirayama, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "Fabrication of low threading dislocation density ELO-AlN template for the application to deep-UV LEDs", **Physica Status Solidi**. in press (2009).
18. N. Noguchi, H. Hirayama, T. Yatabe and N. Kamata, "222 nm single-peaked deep-UV LEDE with thin AlGa<sub>N</sub> quantum well layers", **Physica Status Solidi**. in press (2009).
19. T. Takano, S. Fujikawa, K. Tsubaki and H. Hirayama, "Realization of 280 nm band AlGa<sub>N</sub> based UV-LED on large area AlN template with high crystalline quality", **Physica Status Solidi**. in press (2009).
20. S. Fujikawa, H. Hirayama, T. Takano and K. Tsubaki, "Extremely high efficiency 280 nm-band emission from quaternary InAlGa<sub>N</sub> QWs realized by controlling Si-doped layers", **Physica Status Solidi**. in press (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 4 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)