

「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) 理化学研究所テラヘルツ量子素子研究チーム チームリーダー

230-350nm 帯 InAlGa_N 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_N 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_N 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_N 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。

本年度は、前年度に引き続き深紫外高効率 LED、紫外 LD 実現を目指し、「紫外 LD 用低貫通転位 AlN 結晶のための基礎技術の開拓」、「AlGa_N および InAlGa_N 系 220-350nm 帯 LED の高効率化の実現」、「AlGa_N 系深紫外 LD の検討」、について研究を進めた。「紫外 LD 用低貫通転位 AlN 結晶のための基礎技術の開拓」では、ELO ストライプ周期拡大による AlN 結晶の低貫通転位化を行い、世界に先駆け $7 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ の貫通転位密度を(昨年比 1/4)を実現した。また、ELO-AlN バッファ層上に紫外 LED を作製し、ミリワット出力連続動作を実現した。さらに、LD 用高品質 AlN バッファ層の作製を目指し、高速高品質 AlN 成長用 HVPE 装置の構築を行った。「AlGa_N および InAlGa_N 系 220-350nm 帯 LED の高効率化の実現」では、①核形成制御による AlN 貫通転位低減、②4 インチ対応大面積均一 AlN 高品質テンプレート実現と紫外 LED の高出力化、③多重量子障壁の導入による 250-260nm 帯紫外 LED の飛躍的高効率化、④220nm 帯短波長 LED の垂直放射特性の確認、⑤In ドープによる短波長 AlGa_N 量子井戸 LED 高効率化など

について検討を行い、これらの成果により、昨年度までの紫外 LED 効率・出力の世界記録を更新した。特に、多重量子障壁の導入による電子ブロック効果の増強では、外部量子効率の世界最高値を約 3 倍更新した。これまで実現が大変難しかった短波長領域での高出力化に成功し、波長 240nmLED で 1.2mW、波長 250nmLED において 15mW の連続動作出力を実現した。さらに本年度は、AlGaIn 系紫外 LD 作製に関して検討を行った。まだ、発振動作は得られていないが、今後 340-320nm 帯 LD 発振を目指す。

§ 2. 研究実施体制

(1)「平山秀樹」グループ

① 研究分担グループ長:平山 秀樹(理化学研究所、チームリーダー)

② 研究項目

- ・紫外 LD 用低貫通転位 AlN 結晶のための基礎技術の開拓
- ・AlGaIn および InAlGaIn 系 220-350nm 帯 LED の高効率化の実現
- ・AlGaIn 系深紫外 LD の検討

(2)「鎌田憲彦」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

- ・ AlGaIn 系、InAlGaIn 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

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

深紫外高効率 LED、紫外 LD 実現を目指し H21 年度では以下の項目;

- ・紫外 LD 用低貫通転位 AlN 結晶のための基礎技術の開拓
- ・AlGaIn および InAlGaIn 系 220-350nm 帯 LED の高効率化の実現
- ・AlGaIn 系深紫外 LD の検討

について研究を進めた。

(紫外 LD 用低貫通転位 AlN 結晶のための基礎技術の開拓)

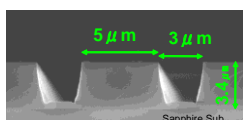
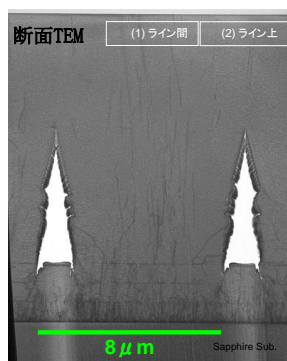
①ELO ストライプ周期拡大による AlN 結晶の低貫通転位化と深紫外 LED の試作

深紫外高効率 LED、深紫外 LD を実現するためには、AlN バッファの貫通転位密度の低減が必要不可欠である。本研究では、これまで我々が提案・実現してきた「アンモニアパルス供給多層成長法」によるサファイア基板上低貫通転位 AlN バッファ作製法に加え ELO (Epitaxial Lateral

Overgrowth)法と高速高品質 HVPE 成長を組み合わせた手法で、紫外 LD 対応の低転位 AIN の実現を目指している。本年度は、ELO ストライプ周期拡大による AIN 結晶の低貫通転位化と深紫外 LED の試作を行った。

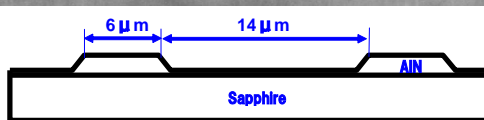
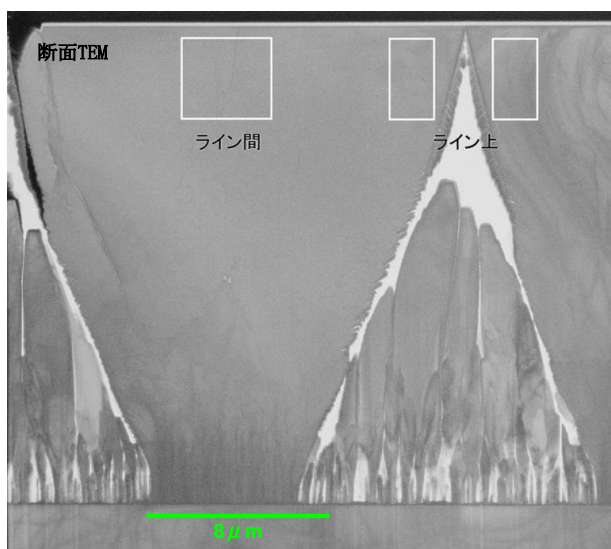
アンモニアパルス供給多段成長法を用いサファイア基板の上に AIN バッファーを成長し、ドライエッチングプロセスにより AIN をストライプ加工した。その後、横エンハンス成長モードを用いて AIN ストライプの埋め込み成長を行った。昨年までの研究で、貫通転位密度は ELO 成長部で $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ が得られたが、今回、ELO ストライプの溝部を $3 \mu\text{m}$ から $14 \mu\text{m}$ に増加させることで、横方向成長領域を増加させ、更なる貫通転位密度の低減を行った。その結果貫通転位密度 $7 \times 10^7 \text{m}^{-2}$ を実現し、昨年までの約 1/4 に低減された(図 1)。作製した ELO-AIN 上に波長 270nm 帯の AlGaN 量子井戸 LED を作製し、CW ミリワット出力動作を実現した(原著論文(4)) (図 2)。しかし、表面の異常核成長(原著論文(5))が多くリーク電流のため LED の外部量子効率通常バッファー上 LED に比べまだ低いのが現状である。今後、MOCVD と HVPE 法を複合した埋め込み AIN 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、紫外 LED、LD 実現に有用な AIN バッファー形成を進める予定である。

●短周期ELO-AIN
周期 $8 \mu\text{m}$ 、溝幅 $3 \mu\text{m}$
転位密度： $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$



ストライプの断面SEM像

●長周期ELO-AIN 周期 $20 \mu\text{m}$ 、溝幅 $14 \mu\text{m}$
転位密度： $7 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$



ストライプの構造

図 1、ELO 法 AIN 成長における横方向成長領域拡大（ストライプ溝幅を拡大）による貫通転移密度の低減（断面 TEM による評価）。ストライプ溝領域を $3 \mu\text{m} \rightarrow 14 \mu\text{m}$ とすることで貫通転位密度が 1/4 に低減。

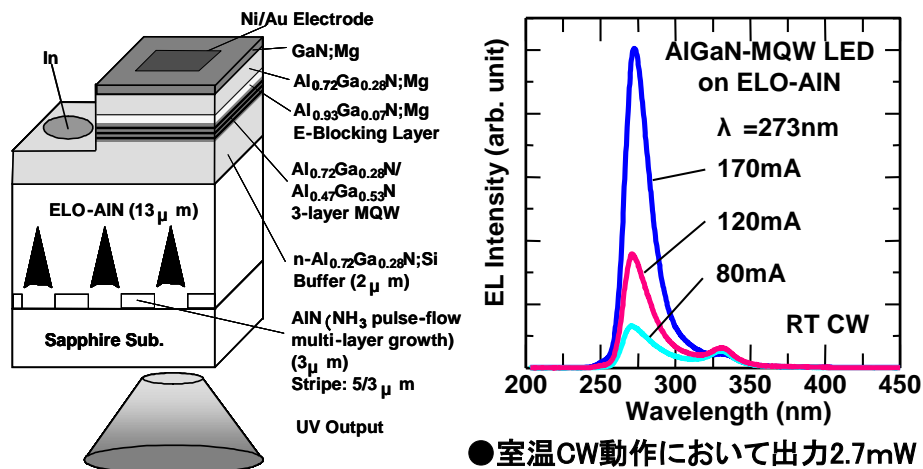


図 2、ELO-AIN 上に作製した 270nm 帯 AlGaIn 量子井戸 LED の構造と動作スペクトル。

②高速高品質 AIN 成長用 HVPE 装置の構築

HVPE による AIN 成長法は、MOCVD に比べ成長温度も高く、また、反応性に富んだ成長法であるため、AIN 高品質結晶が得られやすいと考えられる。本研究では、HVPE 法 ELO-AIN 形成により、転位が少なく異常成長の無い高品質 Al バッファー実現を目指している。それらを用いて紫外 LD の実現をねらっている。また将来的には、高速 ELO-AIN 成長とリフトオフプロセスにより AIN 単結晶基板形成も可能である。一方 AIN-HVPE 装置の構築において、Al 塩化物による石英ガラス部品の反応劣化や、高速成長による堆積物の影響を考慮し、リアクタ設計には特別の注意が必要である。本研究では、2 インチ基板回転対応、成長温度 1500°C、Al、Ga 材料 2 区画独立温度制御 (500-1000°C) などの仕様を有する、AIN/AIGaN 系 MOCVD-HVPE 複合成長装置を構築した。今後、紫外 LED・LD 用高品質 AIN 系バッファーの作製を開始する。

(AIGaN および InAIGaN 系 220-350nm 帯 LED の高効率化の実現)

①核形成制御による AIN 貫通転位低減

本研究では、「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いてこれまで $7 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ の刃状転位密度を実現してきた。本年度は、同成長法の AIN 核形成層の形成において成長温度を 1300°C の上げることにより形成核密度を低く制御し、貫通転位密度を $3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 程度に (約 1/2) に低減させた。このようにして現在実用紫外 LED 用の AIN テンプレートとしては世界最高品質レベルを実現した (図 3)。転位密度の低減により、260nm 帯紫外 LED の出力はこれまでの 2mW 程度から 6mW 程度に大幅に増加した。

②4 インチ対応大面積均一 AIN 高品質テンプレート実現と紫外 LED の高出力化 紫外 LED・LD 研究では、AIN/サファイアテンプレートを大量に使用するため、大面積で安定した高品質テンプレートの供給が必要不可欠である。最高品質 AIN テンプレートの大量供給なくして本研究の成功はありえない。本研究では、上記の最低転位密度 ($3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$) AIN テンプレートを 4 インチで均一に製造することに成功した。この成長炉を用い 1 日に 2 インチテンプレートを最大 15 枚供給できるシステムを構築し、それを用いて現在の世界最高効率・出力 LED データを量産・更新している (原著

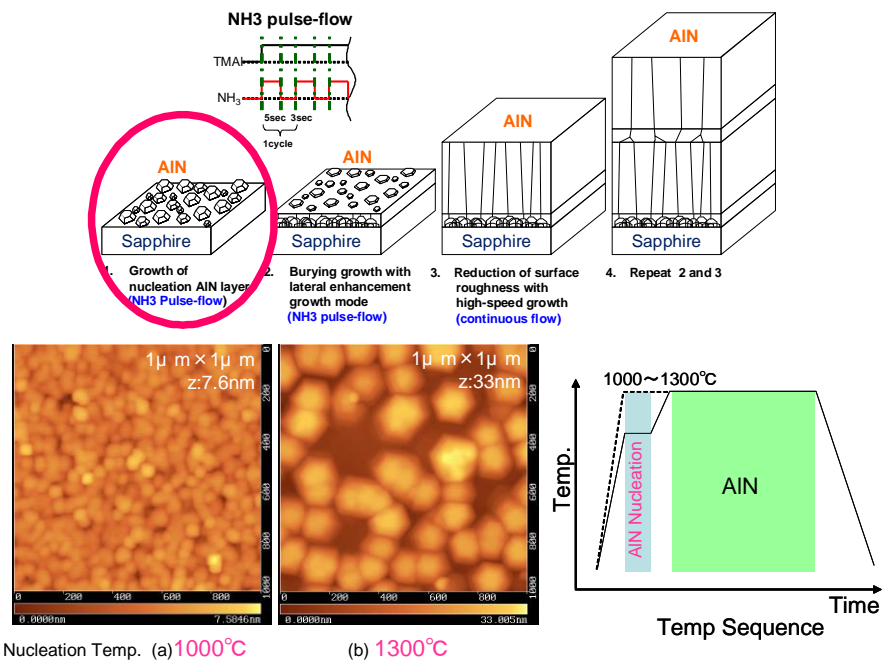


図 3、NH₃ パルス供給多段成長法における AlN 核形成密度制御を用いた低貫通転位 AlN の実現

論文(3)。X 線回折半値幅による AlN 膜質評価では全領域で 10% 以内の均一性を保持している (原著論文(8))。また、AlN 膜質のみならず、n 型・p 型 AlGa_{0.5}N、量子井戸の特性についても均一作製に成功しており、260nm 帯 LED の歩留まりを飛躍的に向上させた。このテンプレートを用い、240nm で 1.2mW、262nm で 10.4mW の CW 出力を今年新たに実現し、現在、波長 222-264nm において世界最高効率・出力を保持している (図 4)。

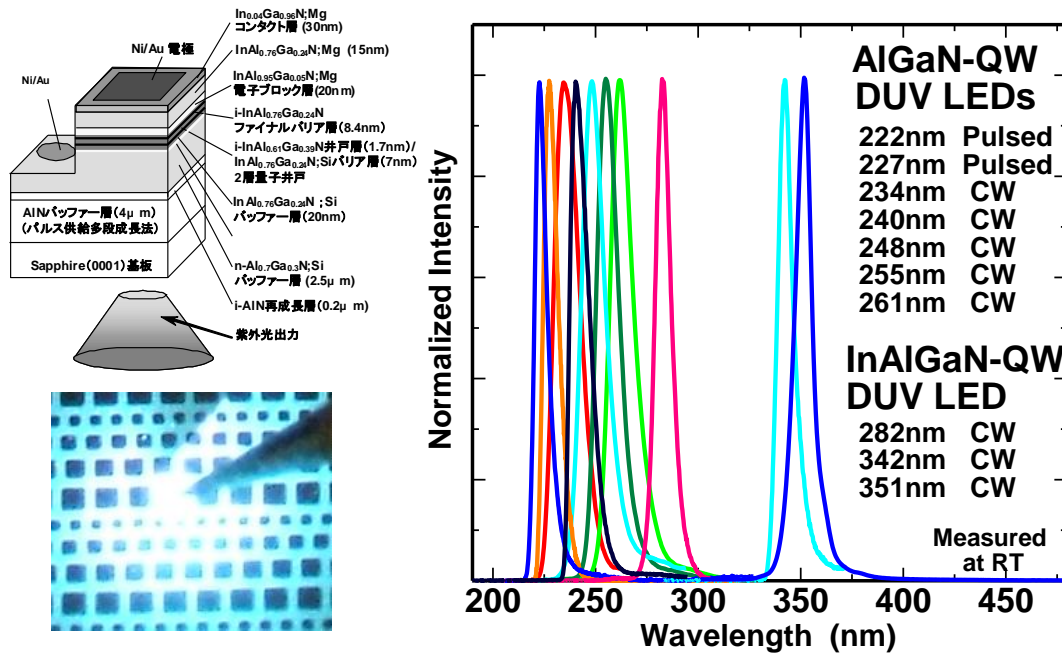


図 4、InAlGa_{0.5}N 系紫外 LED の構造と動作スペクトル。波長 222-264nm LED で世界最高出力・効率を記録した。

③多重量子障壁の導入による 250-260nm 帯紫外 LED の飛躍的高効率化

本研究では、紫外 LED 効率の世界最高値を実現してきたが、外部量子効率 (EQE) は、青色 LED などと比較するとまだ大分低い。紫外 AlGaIn 系 LED の外部量子効率 (EQE) は、内部量子効率 (IQE) × 電子注入効率 (EIE) × 光取り出し効率 (LEE) で決定される。 IQE はこれまでの本研究成果により、従来の 1%以下から、最近 30-80%程度まで向上してきた。一方、電子注入効率 (EIE) は p 型低濃度のため 10~30%と依然非常に低い。また、光取り出し効率 (LEE) は電極付近での紫外吸収に問題を発しており 6~8%と低く、今後大きな改善の余地が残されている。

本研究では、これまで電子注入効率 (EIE) 改善のために、すでに AlN 電子ブロック層を用い、p 側層への電子リークをおさえることで効率改善を実現してきた。しかし、もっとも電子バリアの高い AlN 電子ブロック層を用いた場合でもまだ不十分であり EIE は低い。今回、電子ブロック層に多重量子障壁(MQB)を用いることにより、実効的な電子バリア高さを増強し、飛躍的な EQE 増加を実現した(図 5,6)。MQB を用いることにより 250nmLED で 1.2%、262nmLED で 1.6%の EQE を実現し、これまでの世界最高値を約 3 倍更新した(原著論文(2)) (図 7,8)。

なお、光取り出し効率 (LEE) 改善については現在構想計画中、H22 年度で実現検討予定である。

④220nm 帯短波長 LED の垂直放射特性の確認

AlN ではバレンスバンドの発光バンドが GaN の場合と入れ替わり、発光が E//c 軸に偏光するため、基板に垂直面から光が放射されないことが知られている。したがって、AlN あるいは高 Al 組成 AlGaIn を用いた LED では光取り出し効率が著しく低下する可能性がある。本研究では、Al 組成がどの程度まで垂直放射が得られるのかを、実際の AlGaIn 量子井戸 LED を用いて初めて検証した。波長 222nm~253nm の数種類の LED の放射特性を測定したところ、いずれの場合も基板に垂直方向の通常の放射特性が得られた。この結果から、放射パターンのスイッチングは少なくとも Al 組成が 83%以上の高い領域で起こることがわかり、波長 220-360nm 帯紫外 LED で、放射パターンの変化による光取り出し効率低下は無いことが明らかになった(原著論文(1)) (図 9)。

⑤In ドープによる短波長 AlGaIn 量子井戸 LED 高効率化の検討

前年度までに、AlGaIn への In 混入による In 組成変調効果により、280nm 帯量子井戸の高い内部量子効率 $(IQE:80\%$ 程度)が得られたことを報告した。またそれを用いて世界初 CW10mW 超え殺菌用 LED 実現に成功している。本年度は、さらに短波長である 250nm 帯における高効率・高出力 LED を目指した。波長、280nm 帯では In 組成 0.3%程度で IQE 増加が得られた。より短波化のために Al 組成を増やすと、InAlGaIn 結晶品質を維持するためにより高温成長(従来 830°C → 900°C)が必要となり、In 組成はドーピングレベルとならざるを得ない。本研究では、In 混入がドーピングレベル(10^{18} - 10^{19} cm⁻³)でも IQE 増加に関して効果があることを明らかにし、LED 高効率化の可能性を示した。

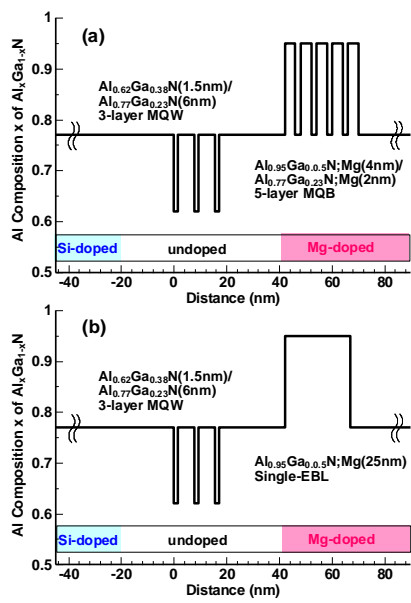


図 5、(a)多重量子障壁(MQB)、(b)シングル電子ブロック層を有する AlGa_xN-LED、Al 組成プロファイル

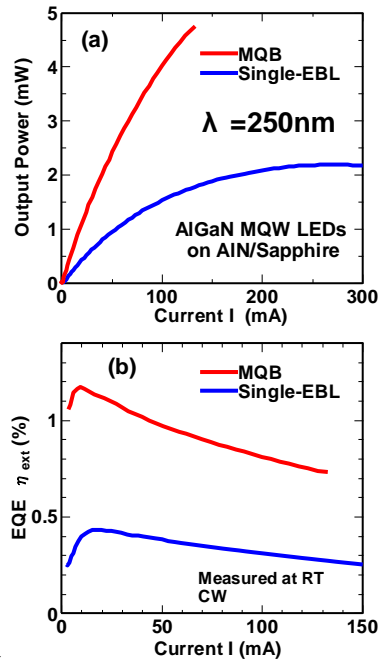


図 6、MQB およびシングル電子ブロック層 LED の(a)I-L と(b)I-EQE 特性の比較

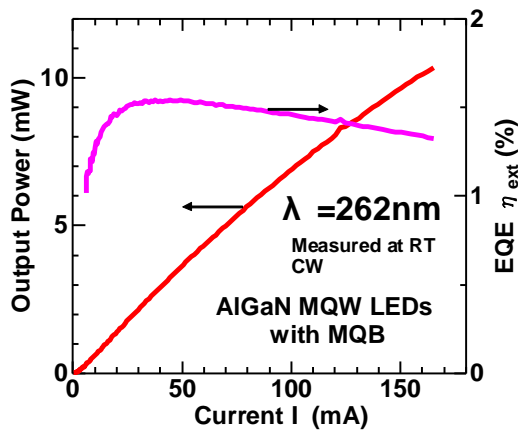


図 7、多重量子障壁(MQB)を有する 262nm AlGa_xN-LED の動作特性

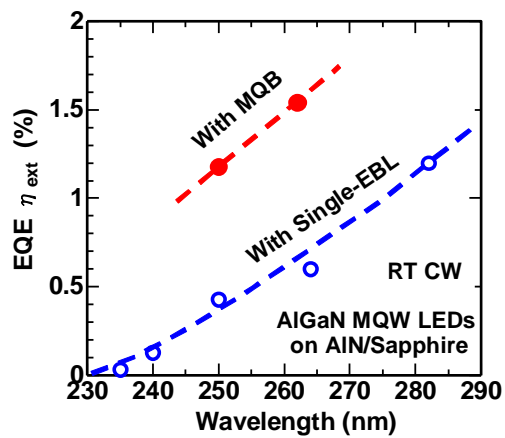


図 8、多重量子障壁(MQB)導入による AlGa_xN-LED 外部量子効率の増強

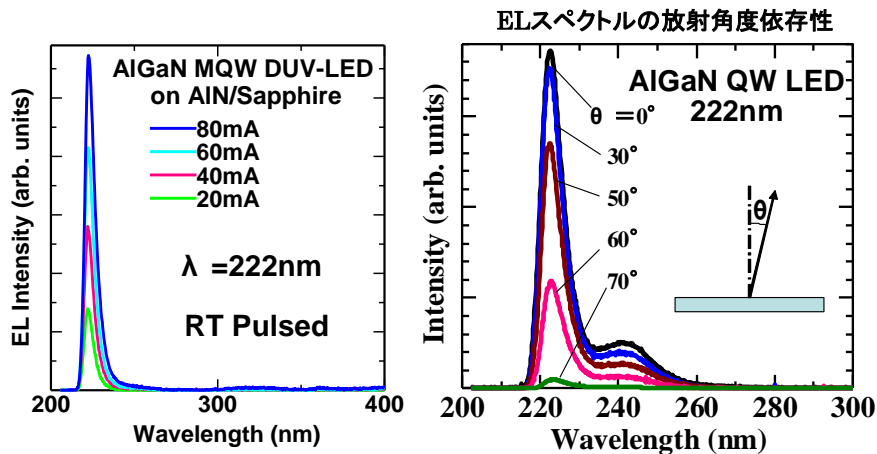


図9、222nm AlGaIn 量子井戸 LED の動作スペクトルの放射角度依存性。

(AlGaIn 系深紫外 LD の検討)

AlGaIn 系紫外 LD 作製に関して検討を行った。第一段階として、「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いて作製した低貫通転位密度 AlN/サファイアテンプレート上に 320nm 帯紫外 LD 構造を成膜した。今後構造作製を行い 340-320nm 帯紫外 LD 発振を目指す。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

- (1) H. Hirayama, N. Noguchi and N. Kamata, "222 nm Deep-Ultraviolet AlGaIn Quantum Well Light-Emitting Diode with Vertical Emission Properties", *Appl. Phys. Express*, **3**, 032102 (2010).
- (2) H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda and N. Kamata, "Marked Enhancement in the Efficiency of Deep-Ultraviolet AlGaIn Light-Emitting Diodes by Using a Multiquantum-Barrier Electron Blocking Layer", *Appl. Phys. Express*, **3**, 031002 (2010).
- (3) H. Hirayama, N. Noguchi, S. Fujikawa, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "222-282nm AlGaIn and InAlGaIn based high-efficiency deep-UV-LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire", *Physica Status Solidi (a)*, **206**, pp. 1176-1182 (2009).
- (4) H. Hirayama, J. Norimatsu, N. Noguchi, S. Fujikawa, T. Takano, K. Tsubaki and N. Kamata, "Milliwatt power 270 nm-band AlGaIn deep-UV LEDs fabricated on ELO-AlN template", *Physica Status Solidi (c)*, **5**, pp. S474-S477 (2009).
- (5) 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 (c)*, **6**, pp. S356-359 (2009).
- (6) N. Noguchi, H. Hirayama, T. Yatabe and N. Kamata, "222 nm single-peaked deep-UV LED with thin AlGaIn quantum well layers", *Physica Status Solidi (c)*, **6**, pp. S459-S461 (2009).
- (7) T. Takano, S. Fujikawa, K. Tsubaki and H. Hirayama, "Realization of 280 nm band AlGaIn based UV-LED on large area AlN template with high crystalline quality", *Physica Status Solidi*

(c), **6**, pp. S462-465 (2009).

- (8) S. Fujikawa, H. Hirayama, T. Takano and K. Tsubaki, "Extremely high efficiency 280 nm-band emission from quaternary InAlGaN QWs realized by controlling Si-doped layers", *Physica Status Solidi (c)*, **6**, pp. S784-S787 (2009).

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 7件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 7件)