

平山 秀樹

独立行政法人理化学研究所 基幹研究所 先端科学研究領域テラヘルツ光研究グループ
テラヘルツ量子素子研究チーム チームリーダー

研究課題「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。

これまでの研究で、深紫外 LED の効率の大幅な改善を実現してきた。AlN バッファ層の貫通転位密度の低減により、AlGa_N 量子井戸の内部量子効率 (IQE) は 0.5% 以下から 80% 程度まで向上した。また多重量子障壁 (MQB) の導入により、電子注入効率を 20% 程度から 80% 以上の値に向上させた。しかし、深紫外 LED の外部量子効率 (EQE) は依然 1~3% 程度にとどまり、青色 LED (EQE>80%) に比べ効率が低い。本年度は、深紫外 LED の効率の内訳について考察を進めた。その結果、内部量子効率の更なる向上、短波長領域における電子注入効率向上の重要性に加え、現在非常に値の低い (<10%)、光取り出し効率 (LEE) の改善が極めて重要であることが分かり、本年度はそれらの効率改善に着手した。高い電子注入効率を得るために MQB の構造を最適化した。短波長 (<240nm) の LED に MQB を導入し、これまでに比べ飛躍的に大きい出力 (12 倍程度) を実現した。また、光取り出し効率の改善方法を各種提案し、予備的な実験により 1.4 倍程度の改善を観測した。これらの効果を用いて、最高外部量子効率 3.8%、最高出力 30mW の深紫外 LED を実現した。

§ 2. 研究実施体制

(1)「平山(理研)」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 バッファーの実現
 - ・ AlGa_N 系、InAlGa_N 系量子井戸の深紫外・高内部量子効率の実現
 - ・ AlGa_N 系 220-280nm 帯深紫外 LED の実現と高効率化
 - ・ InAlGa_N 系 250-340nm 帯深紫外 LED の実現と高効率化
 - ・ ELO 法を用いた AlN の貫通転位低減と LED 実現
 - ・ 多重量子障壁を用いた電子注入効率の向上
 - ・ 高反射 p 型電極を用いた光取り出し効率の向上
 - ・ AlN バンド構造に起因した横方向放射特性の調査
 - ・ 紫外量子ドット LED の開発
 - ・ p 型 AlGa_N の高ホール濃度化
 - ・ 無極性 AlN/AlGa_N バッファーの結晶成長
 - ・ AlGa_N 系深紫外 LD の検討

(2)「鎌田(埼玉大)」グループ

- ① 研究分担グループ長:鎌田 憲彦(埼玉大学大学院理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ AlGa_N 系、InAlGa_N 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)「益子(NICT)」グループ

- ① 研究分担グループ長:益子 信郎(情報通信研究機構、研究企画部長)
- ② 研究項目
 - ・ サファイア基板上へのフォトニック結晶作製と深紫外 LED 光取り出し改善

§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)

これまでの研究で、深紫外 LED の効率の大幅な改善を実現してきた。AIN バッファ層の貫通転位密度の低減により、AlGaIn 量子井戸の内部量子効率 (IQE) は 0.5% 以下から 80% 程度まで向上した。また多重量子障壁 (MQB) の導入により、電子注入効率を 20% 程度から 80% 以上の値に向上させた。しかし、深紫外 LED の外部量子効率 (EQE) は依然 1~3% 程度にとどまり、青色 LED (EQE>80%) に比べ効率が低い。本年度は、深紫外 LED の効率の内訳について考察を進めた。その結果、内部量子効率の更なる向上、短波長領域における電子注入効率向上の重要性に加え、現在非常に値の低い (<10%)、光取り出し効率 (LEE) の改善が極めて重要であることが分かり、本年度はそれらの効率改善に着手した。高い電子注入効率を得るために MQB の構造を最適化した。短波長 (<240nm) の LED に MQB を導入し、これまでに比べ飛躍的に大きい出力 (12 倍程度) を実現した。また、光取り出し効率の改善方法を各種提案し、予備的な実験により 1.4 倍程度の改善を観測した。これらの効果を用いて、最高外部量子効率 3.8%、最高出力 30mW の深紫外 LED を実現した。

(多重量子障壁 (MQB) を用いた電子注入効率の大幅改善)

AlGaIn 深紫外 LED では、p 型 AlGaIn のホール濃度が $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 以下と極めて小さいため、注入された電子は、p 層側にリークし、発光領域への電子注入効率 (EIE) が著しく低下する。そのため通常、電子ブロック層を量子井戸の p 層側に挿入し電子のリークを阻止する。しかし、電子ブロック層に最もバンドギャップの大きい AIN を用いた場合においても、電子の反射効果は十分ではなく、短波長 LED では EIE は依然として 20% 以下と低いことが分かってきた。EIE をさらに大幅に改善するためには、多重量子障壁 (MQB) を用いることが効果的である。従来のシングルバリアを用いた場合には、電子ブロック高さ以上のエネルギーの電子は反射されずに p 側にリークし、発光層への EIE を低下させた。一方 MQB を用いた場合、電子の多重反射効果により材料限界で決まる障壁高さよりもさらに高い「実効的」障壁高さを実現することができる (図 1 参照)。図 2 に、AlGaIn 系 MQB の電子反射効果の計算例を示す。シミュレーション計算から、AlGaIn 系 MQB では、シングルバリアの場合に比べ 2 倍~3 倍の実効的障壁高さが見られることが分かった。

図 3 に、MQB を導入した深紫外 LED の構造と断面 TEM 像、図 4 に、実験的に得られた MQB の最適構造、図 5 に、MQB 導入による (a)250nm 帯と (b)235nm 帯 AlGaIn 深紫外 LED の出力の向上について示す。実際に用いた変調周期 MQB 構造では、周期数、バリア・バレイの各膜厚、MQB 領域のトータル層厚などを、反射効果が最も高まるように実験的に最適化した (図 4)¹⁾。実験的な最適化にあたって、高い電子反射が見られるコヒーレント長は約 40nm であることが分かった。また、ヘテロ界面の急峻性の問題から MQB の最小膜厚は 1.5nm 程度が望ましいことが分かった¹⁾。量子井戸の図 5 に示すように、波長 250nm の AlGaIn 深紫外 LED において、光出力は 2.2mW から 15mW まで (7 倍) 向上した。同様に、短波の 235nm では 12 倍の出力向上が観測された¹⁾。

また、270nm 帯 LED では最高 CW 出力約 30mW が得られ、MQB の効果の有効性が示された。図 6 に、AlGaIn 深紫外 LED における MQB 効果の波長依存性を示す。MQB の効果はこれまでに 230-270nm 帯の LED で観測され、270nm で約 3 倍、250nm で約 4 倍、235nm では約 8 倍の EQE 向上が確認された。このように MQB 導入で高い EQE が実現され、現在、270nm で 3.8%、247nm で 1.8%、237nm で 0.4% が得られている。また、MQB 効果は、バリア高さが小さい短波長深紫外 LED でより顕著であることが分かった¹⁾。

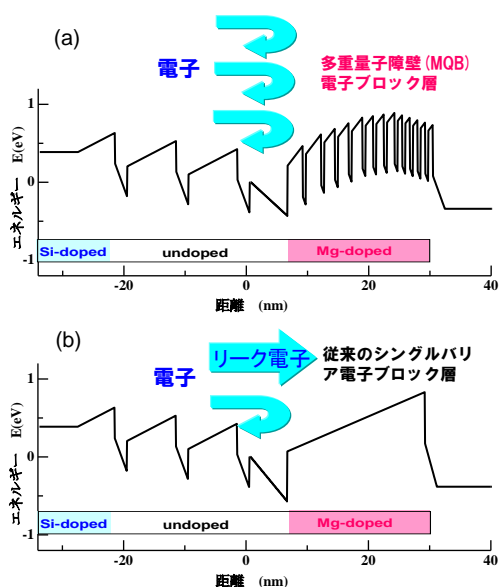


図 1、深紫外 LED の電子ブロック層として (a)MQB を用いた場合と、(b)従来のシングルバリアを用いた場合の電子の反射効果の概念

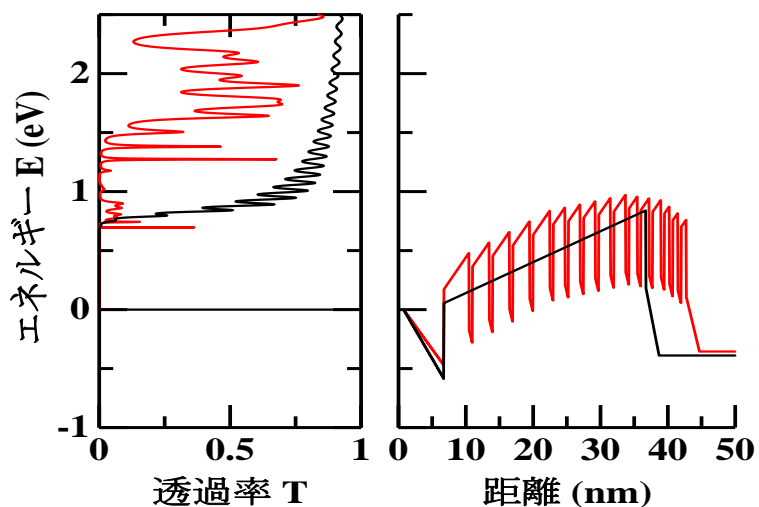


図 2、AlGaIn 系多重量子障壁 (MQB) の電子反射効果の計算結果 (シングルバリアの場合の 2 倍以上の実効的障壁高さが得られている)

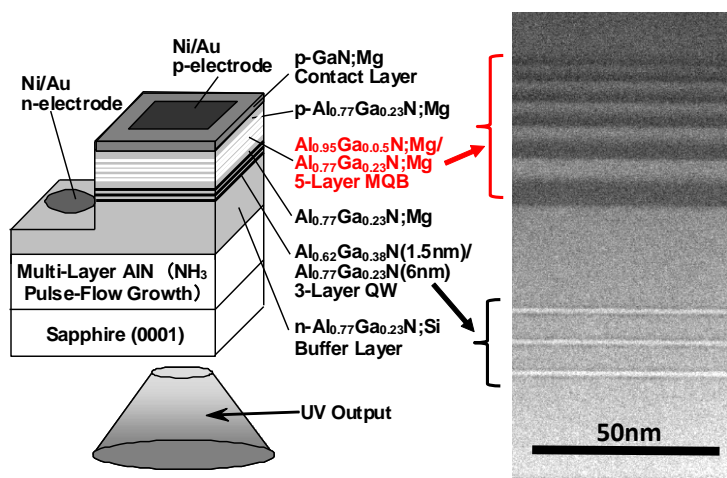


図 3、MQB を導入した深紫外 LED の構造と断面 TEM 像

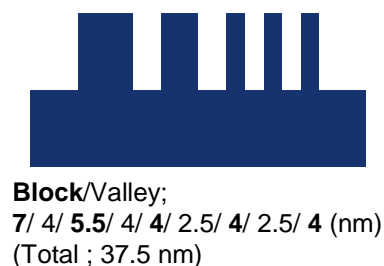


図 4、実験的に得られた MQB の最適構造

深紫外 LED の効率の内訳について議論する。内部量子効率 (IQE) は PL の温度依存性から、また、光取出し効率 (LEE) は LED 層構造の屈折率分布から計算でおおむね求めることができる。したがって、電子注入効率 (EIE) については、 $EQE = IQE \times EIE \times LEE$ の関係から逆算で求めることができる。270nm 帯 LED (EQE: 3.8%) の内訳は、およそ、IQE: 60%、EIE: 80%、LEE: 8% と見積もられた。同様の方法で 250nm 帯 LED の EIE を見積ると、MQB の効果で EIE が約 20% から 80% 以上に向上することが見積もられた。このように、MQB 導入で高い EIE が得られ、p 型 AlGaIn の低濃度に起因する電子リークの問題は、MQB によりおおむね解決できることが分かってきた¹⁰⁾。さらに、MQB は電流密度が大きい時に効果を発揮するため、LED 高出力動作時の効率向上 (効率ドゥループ現象の抑制) や LD の低閾値・高効率動作において大きな効果が期待できる。

図 7 に、MQB を導入した高効率深紫外 LED の例を示す。現在のところ、光取り出し効率の改善を行わない LED 構造において最高 EQE は 3.8% (図 7 のサンプルでは 3.1%)、光出力は 50mA 注入時 6.5mW が得られている。

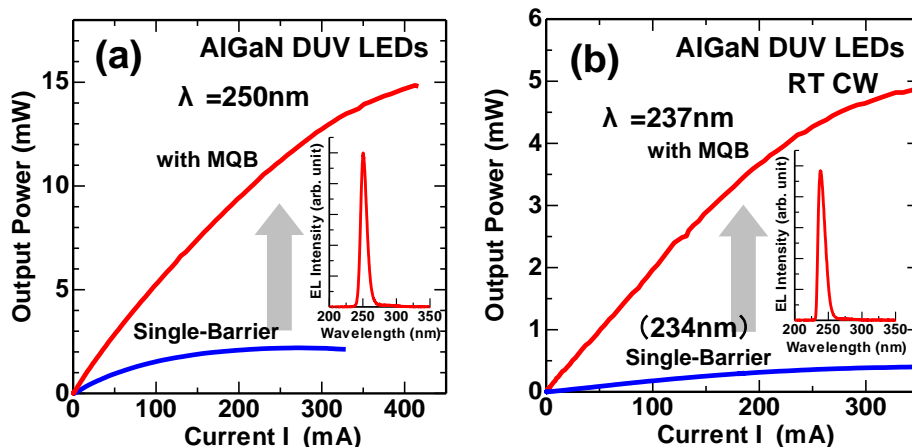


図 5、MQB 導入による(a)250nm 帯と(b)235nm 帯 AlGaIn 深紫外 LED の出力の向上

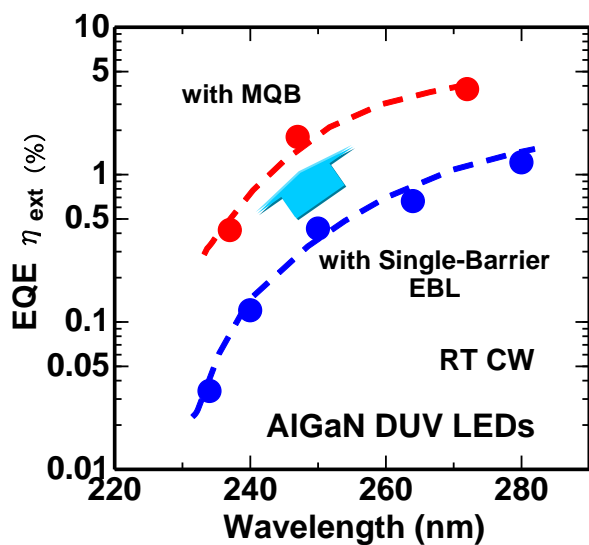


図 6、MQB 効果の波長依存性

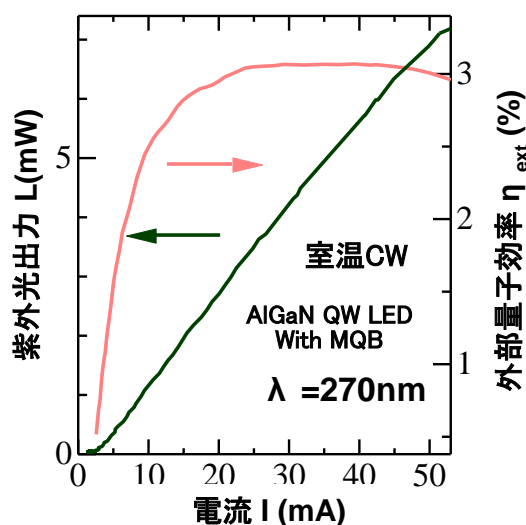


図 7、MQB を用いた 270nm 帯高効率深紫外 LED の I-L 特性

(光取り出し効率の改善)

深紫外 LED の光取り出し効率 (LEE) は、Ni/Au 電極とコンタクト層における紫外光吸収によって低減し、8%と低い値となる。したがって、今後 LEE 向上は深紫外 LED のもっとも重要な課題である。LEE に関して深紫外 LED が特に不利な理由は、①p-GaN コンタクト層で光が吸収される、②高反射がない、③透明電極が無い、の 3 点である。そのため、LEE を向上させるためには、p-GaN コンタクト層の薄膜化と高反射電極の導入が有効である。また青色 LED のときと同様に、サファイア裏面への二次元 (2D) フォトニック結晶加工、パターンサファイア基板 (PSS) の導入も効果がある。

我々は、p-GaN コンタクト層を極薄膜化して光吸収を低減し、また、Al 系電極を用いることで p 型高反射を実現しトータルで 4 倍程度の効率向上を狙っている (図 8 参照)。p-GaN コンタクト層を 3nm 程度にすることで、光吸収を 10% 程度に抑えられることを実験的に明らかにした。今回は 10nm の薄い p-GaN コンタクト層で良好な LED 動作の実現に成功した。Al は深紫外光に対して反射率 92% 程度であるがオーミックコンタクトが取れない。我々は、極薄 (1nm) の Ni を導入することでコンタクトを取りながら高反射を実現した。従来の Ni/Au 電極では約 30% の反射率であったのに対し、Ni (1nm)/Al (100nm) では 65% 程度の反射率が得られた。今後、最適化によりさらに反射率の向上が可能であると考えられる。図 9 に、深紫外 LED の光取り出し効率向上の結果を示す。電極を Ni/Au から Al 系に張り替える事によって、最高 EQE は約 1.3 倍向上した。今後更なる効率向上が期待される。

図 10 に、2007-2011 年における理研の AlGaIn 系深紫外 LED の出力向上についてまとめた。AlN 結晶の貫通転位の低減、In 混入、MQB の導入、高反射 p 型電極の利用などで深紫外 LED の大幅な高出力化を実現し、現在までに、250-275nm で 20~30mW の室温 CW 出力が得られた。また、237nm で 4.8mW の CW 出力 (従来は 0.4mW) が得られ、MQB の効果で短波長 LED は飛躍的に高出力化し、世界を大きくリードした。

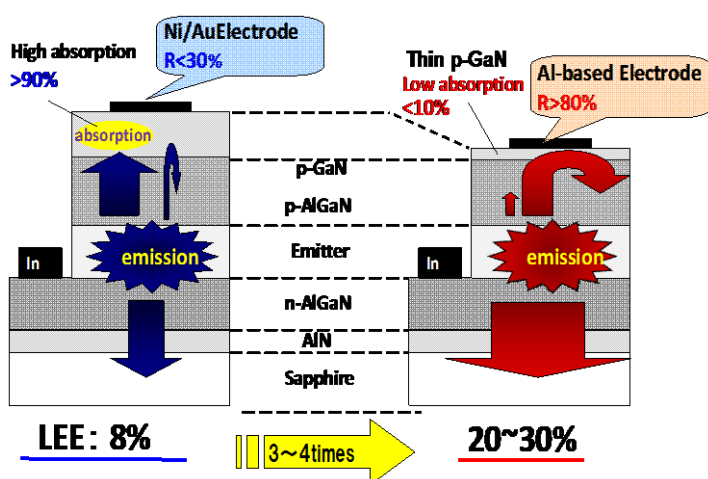


図 8、p-GaN コンタクト層薄膜化と Al 系高反射電極を用いた光取り出し効率の改善の概念

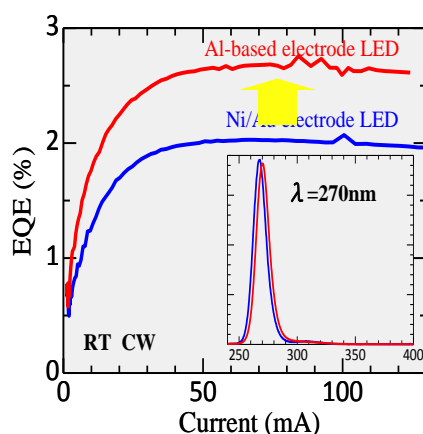


図 9、Al 系高反射電極を用いた 270nm 帯深紫外 LED の高出力化

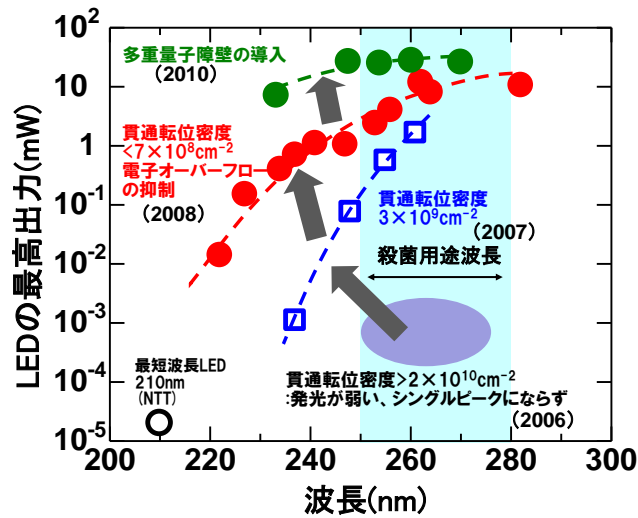


図 14、2007-2011 年における理研 AlGaN 系深紫外 LED の出力向上の経緯

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. 平山秀樹、藤川紗千恵、塚田悠介、鎌田憲彦、“AlGaN 系深紫外 LED の進展と展望”、応用物理、第 80 巻 4 号、pp. 319-324, 2011 年
2. 光学、「AlGaN 系深紫外光源の進展と展望」、平山秀樹、第 40 巻第 9 号 2011 年(in press)
3. 平山秀樹、“AlGaN 系殺菌用途紫外 LED の進展と今後の展望”、表面技術誌、特集「LED 照明と表面技術」、61 巻 10 号、pp. 637-640, 2010 年
4. H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda and N. Kamata, “Marked enhancement in the efficiency of deep-ultraviolet AlGaN light-emitting diodes by using a multiquantum-barrier electron blocking layer”, Appl. Phys. Express, **3**, 031002 (2010).(DOI:10.1143/APEX.3.031002)
5. H. Hirayama, N. Noguchi and N. Kamata, “222 nm deep-ultraviolet AlGaN quantum well light-emitting diode with vertical emission properties”, Appl. Phys. Express, **3**, 032102 (2010).(DOI:10.1143/APEX3.032102)
6. H. Hirayama, “Recent progress of 220-280 nm-band AlGaN-based deep-UV LEDs”, SPIE, 7617-52, (2010). (Invited Paper).

(4-4) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 2 件)

1. 「光半導体素子及びその製造方法」、出願番号:2010-233508、発明者氏名:平山秀樹、大橋智昭、鎌田憲彦
2. 「半導体発光素子を製造する方法」、出願番号:2010-180422、発明者氏名:平山秀樹、秋田勝史、中村孝夫

② CREST 研究期間累積件数(国内 9 件)