

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069011

研究課題名（和文） ワットクラス超高出力紫外レーザダイオードの実現

研究課題名（英文） Watt class high power ultraviolet laser diode

研究代表者：

天野 浩 (AMANO HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60202694

研究成果の概要（和文）：市販の装置と比較して、より高温での成長が可能な有機金属化合物気相成長装置を設計・購入して実験を遂行した。高温成長を基本として、溝加工したテンプレートを用いることにより、従来と比較して結晶品質が格段に優れ、また残留不純物濃度の少ない AlN 及び AlGaIn の成長が可能になった。紫外から深紫外のほぼ全領域において、貫通転位密度の異なる多重量子井戸構造を作製し、その内部量子効率が発光波長に因らず貫通転位密度のみで決まることを初めて示した。UVA レーザダイオード(LD)を作製して、内部量子効率及び注入効率を評価する手法を確立し、また波長 255 nm から 350 nm にいたるまで、LED の外部量子効率 5%以上を達成した。更に低貫通転位密度紫外・深紫外 LED・LD 実現のために昇華法によるバルク AlN 成長に取り組み、成長速度 0.6 mm/h という高速成長に成功した。

研究成果の概要（英文）：Metalorganic vapor phase epitaxial (MOVPE) system by which AlN and AlGaIn can be grown at high temperature was designed and installed. High temperature MOVPE is found to be very effective to grow high-crystalline quality and low residual impurity AlN and AlGaIn. By using high temperature MOVPE system, lateral growth technique can be successfully applied to grow low threading dislocation density (TDD) AlN and AlGaIn on a sapphire substrate. Multi quantum well (MQW) structures emitting from 230 nm to 345 nm containing different TDD were systematically grown. Internal quantum efficiency (IQE) of these MQW was found to be uniquely dependent on the TDD. UVA laser diode (LD) was fabricated. Injection efficiency and IQE of the UVA LD was characterized. UV/DUV LEDs with external quantum efficiency over 5% were successfully fabricated. High crystalline quality AlN can be grown by close spaced sublimation method with a growth rate as high as 0.6 mm/h.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	56,500,000	0	56,500,000
2007年度	30,400,000	0	30,400,000
2008年度	17,400,000	0	17,400,000
2009年度	17,400,000	0	17,400,000
2010年度	17,400,000	0	17,400,000
総計	139,100,000	0	139,100,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：464 窒化物光半導体のフロンティア-材料潜在能力の極限発現-

キーワード：AlN、AlGaIn、MOVPE、UV・DUV、LED・LD

## 1. 研究開始当初の背景

米国国防省 DARPA がスポンサーとなり、米国において平成13年より6年間をかけて

主要研究機関や主要企業の殆どが参加して、紫外発光素子の研究に特化した SUVOS プログラムが遂行された。その予算は年間 60 億円

であり、紫外光源分野の重要性を示している。当然のことながら、SUVOS プロジェクトは多くの成果を挙げているが、特に波長の短い LED の外部量子効率や紫外 LD に関しては、特筆すべき成果を得るには至っていない。この結果は、米国研究者の従来型の取り組みの限界を示していた。

## 2. 研究の目的

半導体を用いた紫外光源、特に紫外 LD は、水銀ランプを用いたリソグラフィシステムやエキシマレーザ、炭酸ガスレーザ等のガスレーザを用いた加工システムの小型化および高効率化は勿論のこと、角膜治療、皮膚疾患部位や腫瘍部位への照射治療等、新しい医療システムの実現、その他殺菌や空気・水の清浄化等多くの分野への応用が期待されている。本研究では AlN を含む III 族窒化物半導体において、特に、(1) 高品質 AlN 基板結晶の作製、および(2) 高導電性 p 型および n 型結晶の実現に特化して研究を行い、更にその成果を用いて、(3) 紫外・深紫外発光素子の効率を制限している要因を明らかにすることにより、波長 365nm 以下のワットクラスハイパワー紫外 LD 実現のための基幹技術を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

年度ごとの目標を以下に示す。

平成 18 年度

- \* 近接昇華法によるバルク AlN 単結晶成長
- \* 成長中応力・組成・膜厚その場観察/制御システムの実現

平成 19 年度

- \* MOVPE 法による基板用厚膜 AlGaIn 結晶の成長
- \* 無極性 AlN 基板の成長

平成 20 年度

- \* 超低転位 AlGaIn 上クラックフリーで高正孔濃度 p 型 AlGaIn、高電子濃度 n 型 AlGaIn 薄膜の実現

- \* 内部量子効率 100% を目指した紫外活性層の実現

平成 21 年度

- \* 波長 365nm 以下の LD の設計指針の確立および試作

平成 22 年度

- \* 紫外・深紫外 LED の内部量子効率評価
- \* 紫外・深紫外 LED の試作及び外部量子効率評価

## 4. 研究成果

### (1) 高温 MOVPE による高品質 AlN 成長

高温による熱対流を抑制するためのフェイズダウン構造で、ヒーターとして TaC コートグラファイト、また、気相中での付加反応を抑制するためフローチャネルをすべて水冷にした 1,800°C まで加熱可能な高温対応 MOVPE 装置を設計・導入して、サファイア c 面上及び r 面上に AlN の成長を行った。成長温度を 1,400°C まで上げると螺旋転位密度は  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  以下となり、また混合転位密度、刃状転位密度も  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  以下まで減少した。結晶品質としては、低温堆積緩衝層を介して最適なパターンが形成されたサファイア c 面上に成長した GaN と同程度或いはそれ以上の品質で合った。更に、酸素、炭素、シリコンなどの残留不純物に関しても、1,400°C で成長した AlN では、SIMS の測定限界である  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以下となり、高純度であった。成長速度は V/III 比依存性が大きく、V/III 比を 70 以下に下げることにより 6  $\mu\text{m}/\text{h}$  程度まで、高品質な AlN 成長が可能となった。

### (2) 溝加工 AlN テンプレート上への高温 MOVPE による AlN 及び AlGaIn の横方向 (ELO) 成長

高温 MOVPE により、従来の市販炉では困難な ELO 成長が容易に行うことができるようになった。通常の平面の AlN テンプレートと比較して、溝加工した AlN 上に AlGaIn を成長させることにより、貫通転位密度は全組成域に亘って一桁程度下げることができた。

### (3) 高温 MOVPE による AlN 上 AlGaIn の高品質厚膜成長

高温成長 AlN テンプレート上に、熱力学的効果を用いて成長温度を変えて組成を制御する方法により、様々な組成の AlGaIn 成長を行った。組成及び成長速度は熱力学的解析とよく一致した。結晶品質は Al 組成に強く依存し、Al 組成 0.5 程度までは、Al 組成の減少と共に貫通転位密度は増加した。0.5 以下になると結晶品質は改善した。図 1 に、高温成長 AlN 上、及びそれに溝加工を施した AlN 上の AlGaIn の貫通転位密度の Al 組成依存性を、他の研究機関からの報告も含めて示す。

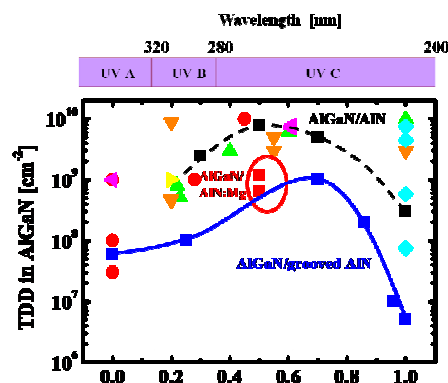


図 1 高温成長 AlN 及び溝加工 AlN 上の AlGaIn における貫通転位密度 (TDD) の Al 組成依存性

#### (4)p型 AlGaIn における正孔濃度

紫外・深紫外 LED の発光効率が低い原因の一つとして、p 型 AlGaIn の正孔濃度が低いことによる注入効率の低さが挙げられている。本研究では、Al 組成 0 (GaIn)、0.25、0.5、0.75 の様々な Mg 濃度 AlGaIn を成長し、温度変化 Hall 測定により、アクセプタの活性化エネルギーを求めた。何れの Al 組成においても Mg 濃度が約  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  において、見かけ上の活性化エネルギーが最小となった。Mg と価電子帯正孔とのクーロン相互作用の影響と考えられる。この結果、各 Al 組成において、室温において実現可能な最も高い正孔濃度の推定が可能となった。図 2 にその結果を示す。

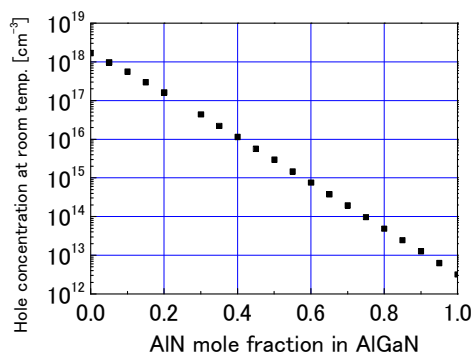


図 2 見掛け上の活性化エネルギーの実験値から予想される、室温における各 Al 組成での最高正孔濃度(補償比=0.1 を仮定して計算。)

#### (5)紫外 LD における注入効率の評価

励起強度変化フォトルミネッセンス (PL) 法と注入電流変化発光強度測定を組み合わせ、Shockley-Read-Hall (SRH) モデルを用いて、A 係数及び B 係数から IQE を算出し、光取り出し効率が一定と仮定して注入効率を求めた。波長 345 nm で室温パルス発振する UVA LD で評価したところ、注入キャリア密度  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度において、Mg の活性化のために酸素アニールした LD では注入効率 33%、窒素アニール下 LD では 25% 程度であることが、実験的に始めて明らかとなり、また一次元 LED 動作シミュレータを用いたシミュレーション結果ともよく一致した。

#### (6)近接昇華法による AlN の高速成長

焼結体 AlN と SiC 基板を高さ 1 mm の Ta リングを介して設置させ、Ta リング部分を AlN ペーストで固めることにより密封性を上げ、AlN の成長を行ったところ、600  $\mu\text{m}/\text{h}$  と非常に高速の成長が可能となり、また、比較的高温で成長を行うことによって、AlN が成長すると同時に基板である SiC が昇華し、SiC 及びクラックの無い AlN を成長させることに成

功した。図 3 に Ta リングがついた AlN 結晶を示す。

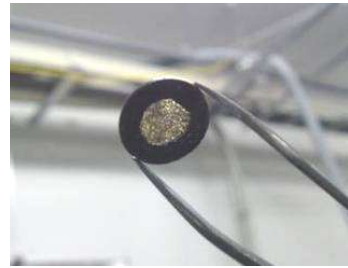


図 3 近接昇華法により成長したバルク AlN 単結晶。周りは Ta リング。

#### (7)SRH モデルによる発光波長 230~345nm の多重量子井戸 (MQW) の内部量子効率の算出

溝加工成長技術を活用して TDD の異なる MQW を深紫外~紫外領域において成長させ、SRH モデルを基に励起強度変化 PL 法を用いて IQE を求めた。その結果、測定した全波長域において IQE の TDD 依存性は殆ど同じであり、SRH モデルにおける A 係数は  $A \approx 0.05 \times \text{TDD} + 8.1 \text{E}6 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  と、TDD にほぼ比例することが初めて明らかとなった。

#### (8)紫外・深紫外 LED の IQE

発光波長 255~345 nm の LED を試作して外部量子効率 (EQE) 及び IQE を測定した。波長 280 nm において、EQE は 7%、IQE は 90% にも達することが初めて明らかとなった。注入効率は約 50% 程度であることから、紫外・深紫外 LED の EQE を制限する最大の要因は低い光取り出し効率であり、この素子の場合には 15% 程度であることが分かった。紫外・深紫外発光素子の場合、可視光 LED において用いられた反射電極+光取り出し表面加工は、p 型 GaN コンタクト層及び Ag の反射率が紫外・深紫外で下がってしまうことにより利用できない。紫外・深紫外 LED の高効率化には、独自の光取り出し技術の開拓が必要であることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 42 件)

- ① M. Yamakawa, K. Murata, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano and M. Azuma, "Freestanding Highly Crystalline Single Crystal AlN Substrates Grown by a Novel Closed Sublimation Method", 査読あり, Applied Physics Express, 4, 2011, #045503.

- ② H. Amano, M. Imura, M. Iwaya, S. Kamiyama and I. Akasaki, "AlN and AlGaIn by MOVPE for UV light emitting devices", 査読あり, Mater. Sci. Forum, 590, 2008 pp.175-210.

[学会発表] (計 74 件)

- ① H. Amano, M. Yamaguchi, Y. Honda, M. Iwaya, S. Kamiyama, I. Akasaki, (招待講演) "Atomic Layer Epitaxy of AlN and AlGaIn and Raised Pressure MOVPE for the Growth of High In-content GaInN", The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), August 8-13, 2010 Beijing, China.
- ② H. Amano, S. A. Inada, K. Nagamatsu, K. Takeda, T. Asai, K. Nagata, K. Nonaka, T. Mori, H. Tsuzuki, M. Iwaya, S. Kamiyama and I. Akasaki (招待講演) "Growth and conductivity control of high quality AlGaIn and its application to high performance ultraviolet laser diodes" SIMC-XV, June 16, 2009, Vilnius, Lithuania.

[図書] (計 3 件)

- ① H. Amano, T. Kawashima, D. Iida, M. Imura, M. Iwaya, S. Kamiyama and I. Akasaki, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of nonpolar Al(Ga, In)N films on lattice-mismatched substrates", Nitrides with Nonpolar Surfaces, Editor: T. Paskova, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA pp.108-118, 2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ①名称: 窒化化合物半導体基板及び半導体デバイス  
発明者: 天野浩、吉田治正、高木康文、桑原正和  
権利者: 浜松ホトニクス(株)  
種類: 通常  
番号: 特願 2006-32950  
出願年月日: 2006. 2. 9  
国内外の別: 国内
- ②名称: 窒化アルミニウム単結晶多角柱状体及びその製造方法  
発明者: 天野浩、金近 幸博、東 正信  
権利者: (株)トクヤマ  
種類: 通常  
番号: 特願 2007-303311  
出願年月日: 2007. 11. 22  
国内外の別: 国内
- ③名称: 板状の窒化アルミニウム単結晶の製

造方法

発明者: 天野浩、金近 幸博、東 正信

権利者: (株)トクヤマ

種類: 通常

番号: 特願 2007-303312

出願年月日: 2007. 11. 22

国内外の別: 国内

④名称: 自立基板の製造方法、AlN 自立基板及びⅢ族窒化物半導体デバイス

発明者: 天野浩、岩谷素顕

権利者: 名城大学

種類: 通常

番号: 特願 2011-60889

出願年月日: 2011. 3. 18

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://kenpro.mynu.jp:8001/Profiles/0065/0006561/profile.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

天野 浩 (AMANO HIROSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60202694

(2) 研究分担者

上山 智 (KAMIYAMA SATOSHI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号: 10340291

(H18→H21 のみ: 研究分担者)

岩谷 素顕 (IWAYA MOTOAKI)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号: 40367734

(H18→H21 のみ: 研究分担者)

(3) 連携研究者 なし