

平成23年6月6日現在

機関番号： 82401

研究種目： 特定領域研究

研究期間： 2006～2010

課題番号： 18069014

研究課題名（和文）

InAlGaN窒化物4元混晶を用いた紫外高効率発光デバイスの研究

研究課題名（英文）

Research for high-efficiency deep-UV emitting devices using quaternary InAlGaN nitride semiconductors

研究代表者

平山 秀樹 (HIRAYAMA HIDEKI)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ量子素子研究チーム・チームリーダー

研究者番号： 70270593

研究成果の概要（和文）：

波長250nm-350nm帯の深紫外発光ダイオード（LED）は、殺菌、浄水、医療分野、白色照明、生物分野などの幅広い分野での応用が期待されている。本研究では、パルス供給結晶成長法を用いた窒化アルミニウム（AlN）の低貫通転位密度の低減、InAlGaN窒化物4元混晶を用いた高内部量子効率発光層の実現、多重量子障壁を用いた電子リーク抑制による注入効率の改善など行うことにより、高効率深紫外LEDを実現した。

研究成果の概要（英文）：

High-efficiency deep-ultraviolet (DUV) semiconductor light sources with emission wavelengths between 250-350 nm are in strong demand for various applications including sterilization, water purification, medicine, and biochemistry. In this work, we realized high-efficiency DUV light-emitting diodes (LEDs) by developing low threading-dislocation density AlN crystals using pulse gas feeding growth method, by realizing high internal-quantum efficiency (IQE) emitting layers using quaternary InAlGaN quantum wells (QWs) and by improving injection efficiency using multi-quantum barrier (MQB) electron-blocking layers (EBLs).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	24,600,000	0	24,600,000
2007年度	20,400,000	0	20,400,000
2008年度	7,600,000	0	7,600,000
2009年度	7,600,000	0	7,600,000
2010年度	7,600,000	0	7,600,000
総計	67,800,000	0	67,800,000

研究分野：量子光デバイス

科研費の分科・細目：

キーワード：深紫外 LED、AlGaIn、InAlGaIn 4元混晶、内部量子効率、貫通転位密度、結晶成長、外部量子効率、注入効率

1. 研究開始当初の背景

波長 250nm-350nm 帯の深紫外高効率発光

ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）は、殺菌・浄水、医療分野、白色照明、高密度光記録、

化学工業、公害物質の高速分解処理、バイオ工学分野など、幅広い分野での応用が期待されている。InGaN (窒化インジウムガリウム) を用いた、緑、青、近紫外波長域 LED はすでに高効率化が実現している。一方、波長が 360nm より短い深紫外の領域では、高輝度発光材料の欠如、ならびにワイドバンドギャップ p-型窒化物、低貫通転位密度基板の欠如のため、高効率 LED、LD の実現は難しかった。

我々は、ワイドバンドギャップ AlGaN (窒化アルミニウムガリウム) に In (インジウム) を加えると、In 混入効果により、波長 270nm ~ 400nm の紫外域において室温高効率発光が得られることを明らかにしていた。しかし、深紫外 LED の基板となる AlN テンプレートの貫通転移密度がまだ大分高かったため、十分な発光効率が得られず、特に波長 300nm 以下の領域では発光の内部量子効率は 0.5% 以下と低かった。波長 308nm の LED (当時国内最短波長) では外部量子効率が 0.05% 程度と低く、また波長が 300nm より短波の LED は実現していなかった。

2. 研究の目的

本研究は波長 250-350nm の紫外領域の高効率 LED、LD を実現することを目的とする。そのために、InAlGaN を発光領域に用い、In 混入効果を用いることにより高い発光内部量子効率を実現する。また、その準備段階の研究として、基板となる AlN 結晶の貫通転位密度の低減、電子注入効率の向上などの実現により、深紫外短波長 LED の実現とその高効率化を行う。

3. 研究の方法

本研究では、以下の項目を実現することにより、波長 250-350nm の深紫外高効率 LED を実現する。

● InAlGaN 量子井戸を用いた高い内部量子効率の向上 AlGaN 量子井戸は波長 220-350nm の深紫外で発光可能であるが、貫通転位の影響により発光効率が著しく低減するため、高効率 LED を実現するのは容易ではない。本研究では、AlGaN に In を混入することにより、In の組成変調領域へのキャリアの局在効果を用いて高効率発光を実現する。InAlGaN 混晶の成長条件を探索し、波長 250-280nm において 70% 程度の内部量子効率を実現することが目標である。

● AlN テンプレートの貫通転位密度の低減 通常の連続ガス供給法を用いたサファイア上の AlN 結晶成長では貫通転位密度は $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ と高く、そのため AlGaN 量子井戸の深紫外発光の内部量子効率は 0.5% 程度

と非常に低い。したがって、上記の InAlGaN 深紫外 LED を作製する準備として、AlN 基板の貫通転位密度を低減し 250-300nm 帯 AlGaN 系深紫外 LED を実現する必要がある。本研究では、パルスガス供給を用いたマイグレーションエンハンス成長法を最適化することにより AlN 結晶の貫通転位密度を 2 桁程度低減し、AlGaN の深紫外発光効率の飛躍的向上を実現する。さらに高品質 AlN 上に InAlGaN 発光層を形成し、さらなる高効率発光を実現する。

● 多重量子障壁を用いた電子注入効率の改善 研究開始当初にはまだ明らかになっていなかったが、深紫外 LED では p 型 AlGaN のホール濃度が極めて低いため、電子が p 層側にリークし、電子注入効率は 20% 以下と低いことが大きな問題である。古典的な 1 層からなる電子ブロック層を用いた場合では電子のバリア高さに限界があるため、本研究では、多重量子障壁を用い、電子の多重反射効果を用いブロックの実行高さを高くすることで注入効率の大幅な改善を行う。

● 光取り出し効率の向上 研究開始当初には十分認識されていなかったが、AlGaN 系深紫外 LED では光取り出し効率は 10% 以下と低く LED の高効率化の大きな妨げとなっている。本研究では、p-GaN コンタクト層の薄膜化と Al 系高反射電極を導入することで、光取り出し効率の改善を行う。

4. 研究成果

○ 高品質 AlN 結晶成長技術の開拓と、AlGaN 深紫外・内部量子効率の飛躍的向上

深紫外波長域で高効率発光を得るためには、AlN/AlGaN バッファの貫通転位密度を低減させることが最も重要である。本研究では、高品質 AlN 結晶を作製するために、独自の手法である「アンモニアパルス供給多段成長法」を考案し、AlN の貫通転位密度を従来の 1/100 程度に低減することに成功した。貫通転位密度を低減することにより、AlGaN 量子井戸の発光内部量子効率を飛躍的に向上させ、50% 程度まで向上させた。

図 1 に「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いた高品質 AlN 成長の概念を示す。深紫外発光素子を実現するためには、①低い貫通転位密度、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高品質 AlN バッファの実現が必要である。本研究では有機金属気相成長法 (MOCVD 法) において、アンモニアパルスフローを用いた横エンハンス成長法と、連続供給による縦高速成長法を多段に組み合わせることにより、これら 4 項目をすべて満たす成長法を考案した。

これまで報告されている高品質 AlN バッファの作製法と比べ我々の方法は、① AlN の多層成長のみで可能なため簡便であること、② AlGaN 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 (10-12) 面 ω スキャンロッキングカーブ (XRC) の半値幅 (刃状転位密度に対応) は飛躍的に低減し (最小で 250arcsec)、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。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。

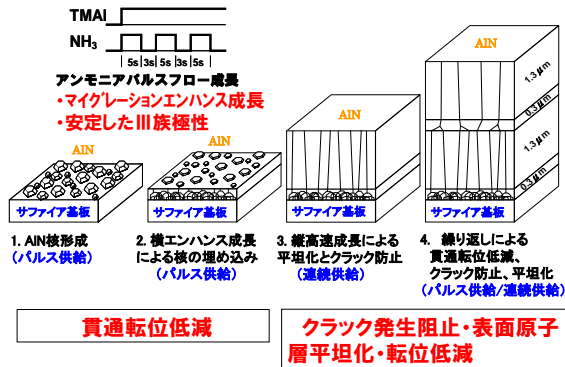


図 1. 「アンモニアパルス供給多段成長法」による高品質 AlN バッファー成長の実現

図 2 に、アンモニアパルス供給多段成長法を用いた AlN 各層を導入したときの XRC (10-12) 面半値幅 (刃状転位密度に対応) の変化と AFM 観測による表面平坦性の変化を示す。パルス供給の各層を導入することにより、刃状転位密度が顕著に低減していく様子が分かる。また、層を重ねるに従い、表面の平坦性は改善され、原子 1 層の制度で平坦性が得られることが分かる。

AlGaN は貫通転位密度の影響で発光の内部量子効率が著しく低減され、従来までの方法で作製された高い貫通転位密度 ($2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) の AlN バッファーを用いた場合、AlGaN 量子井戸の深紫外発光は 0.5% 程度の内部量子効率しか得られない。本研究では、「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いて低貫通転位密度 ($3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 程度) の AlN バッファーを形成することにより、AlGaN の発光内部量子効率が飛躍的に向上することを初めて明らかにした。内部量子効率は 100 倍程度増強され、50% 程度の内部量子効率を世界に先駆け実現した (図 3 参照)。

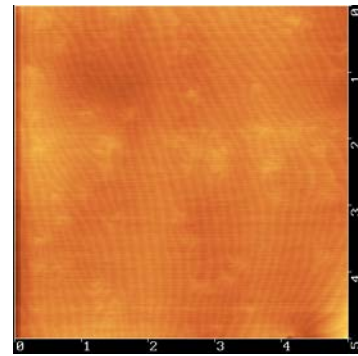
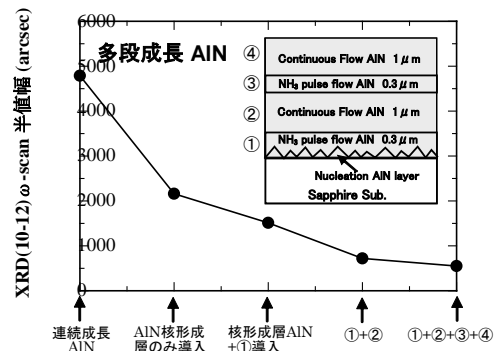


図 2 アンモニアパルス供給多段成長法を用いた AlN 各層を導入したときの XRC (10-12) 面半値幅の変化と AFM 観測による表面平坦性観測 ($5 \times 5 \mu\text{m}$ にて表面平坦性 RMS 値 = 0.16nm を実現)

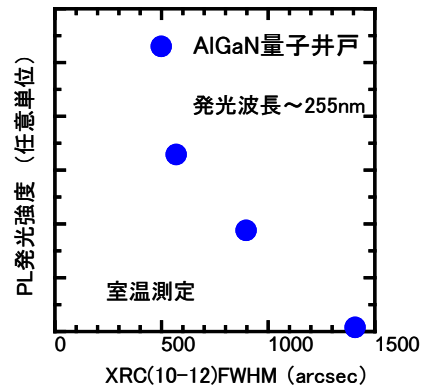


図 3 AlN 下地層の X 線回折ロッキングカーブ半値幅 (刃状転位密度に対応) と AlGaN 量子井戸の発光強度の関係。(内部量子効率の飛躍的改善 (0.5% → 50% 程度) を実現した。)

○最短波長領域、実用レベル高出力・深紫外 LED の実現

本研究で開発した、高品質 AlN バッファー及び、高効率発光 AlGaN 量子井戸を用い、さらに各構造の最適化を行うことにより深紫外 LED を作製し、最短波長領域の波長 220-280nm 帯高効率 LED を実現した。2008 年には、波長 222-282nm 帯 LED において世界最高出力・最高効率を達成した。また、殺菌用途波長 (250-280nm 帯) において実用レベル (>10mW) 出力を世界で初めて実現した。(図 4 参照)

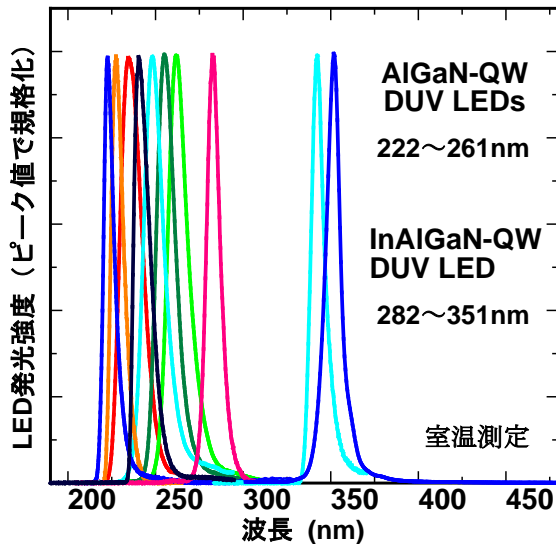
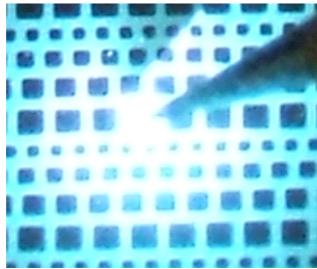
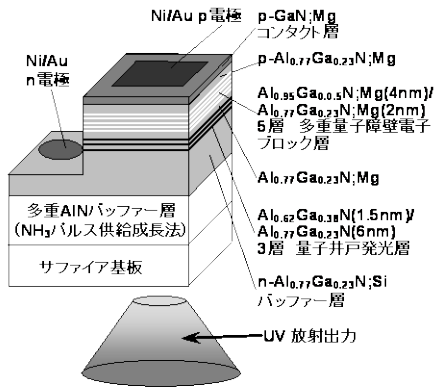


図4 AlGaIn系深紫外LEDの構造、発光の様子と動作スペクトル

○AlGaInへのIn混入効果による超高効率深紫外発光 (IQE>80%)の実現、ならびにLED高効率化

本研究では、AlGaInにInを加えると、混晶内でIn組成変調が起こり、その効果により、深紫外域の発光効率が飛躍的に増強することを初めて見出した。また、Inを混入すると、貫通転位密度が比較的高い場合でも、高効率発光が得られることが分かった。In混入効果を用い、深紫外における非常に高い内部量子効率 (IQE~86%) (世界最高値) を実現した (図5参照)。さらに、AlGaInへのIn混入効果を用いることによりワイドギャップp型AlGaInのホール濃度が増加し、深紫外LEDの高出力動作において大変有利であることを明

らかにした。

本研究では、30nm/hという極低速成長を用いることで280nm発光高品質InAlGaIn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。これらの効果を用いて我々は高品質な高Al組成InAlGaIn系量子井戸の形成に成功し (図5参照)、280nm発光InAlGaIn量子井戸において推定80%以上の高い内部量子効率発光を得た (図6参照)。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。

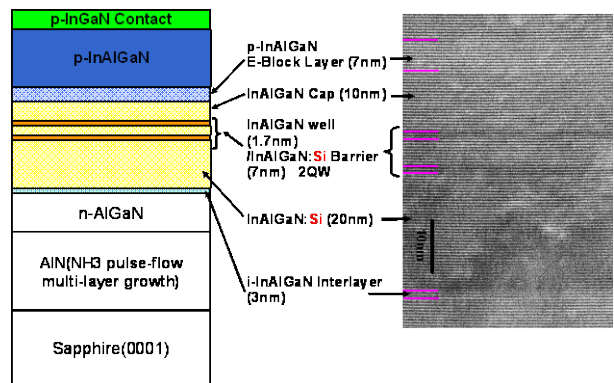


図5 波長282nm InAlGaIn4元混晶量子井戸LEDの構造 (発光層、n型層、p型層のすべてにInAlGaIn4元混晶を用いた高効率殺菌波長帯LEDを作製した)

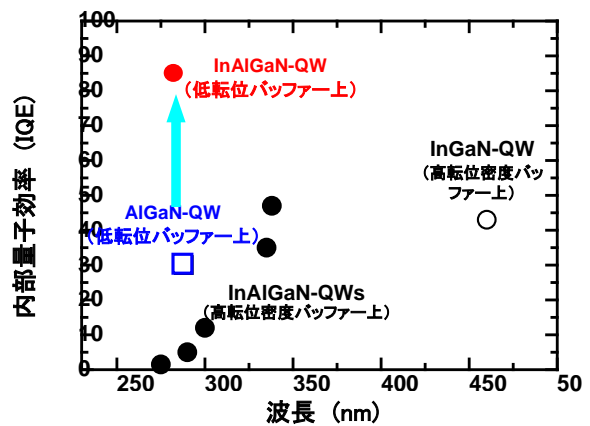


図6 AlGaIn, InAlGaIn量子井戸における内部量子効率 (InAlGaIn量子井戸で非常に高いIQE推定値 (86%) が得られた。)

○多重量子障壁 (MQB) 導入による深紫外LEDの電子注入効率の大幅改善

紫外LED効率の内部量子効率は80%程度まで向上したが、外部量子効率は、青色LEDと比較するとまだ低いのが問題であった。深紫外LEDの電

電子注入効率 (EIE) は p 型 AlGaN のホール濃度が低濃度であるため 20%程度と大変低いのが問題である。本研究では深紫外 LED の電子ブロック層に、多重量子障壁 (MQB) を初めて導入し、実効的な電子バリア高さを増強することで、大幅な電子注入効率の増加を実現した。理論計算により、AlGaN 系 MQB では、従来のシングルバリアに比べ、実効的な電子バリア高さが 3 倍程度に高くできることを示した。実際に多重量子障壁 (MQB) を深紫外 LED に導入することにより、電子注入効率を 20% から 80%程度に改善することに成功した。MQB の効果で短波長深紫外 LED の出力は 5 倍以上に増加し、世界最高値を更新すると共に実用レベル出力を大きくクリアした (図 7,8 参照)。

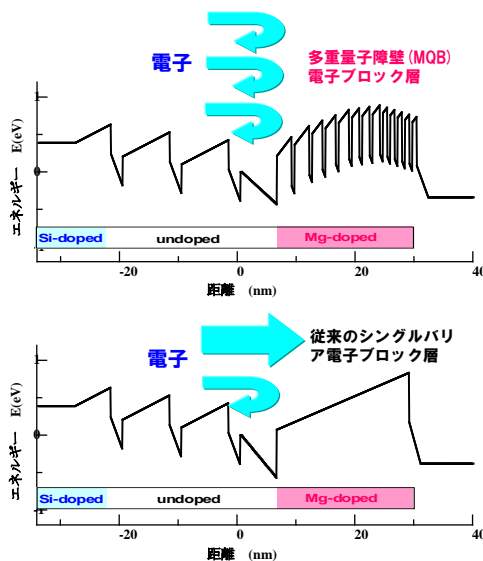


図 7 多重量子障壁 (MQB) による電子注入効率改善の概念

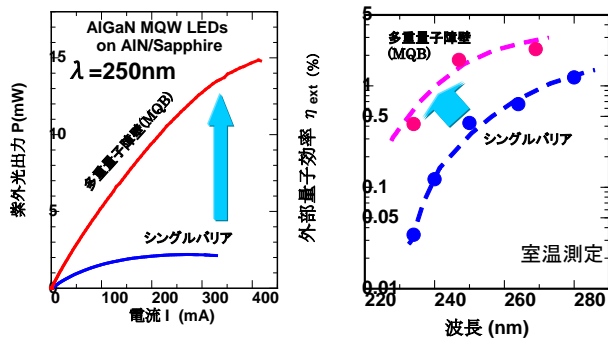


図 8 MQB 効果による深紫外 LED の出力、効率の向上

○光取り出し効率の向上と、総合的な LED 効率の向上

AlGaN 系深紫外 LED では p 型 GaN コンタクト層と Ni 系オーミック電極を用いた

め、p 側電極付近ではほとんどの深紫外光が吸収され光取り出し効率は 8%程度と大変に低い。本研究では、Al 系 p 型高反射電極とコンタクト層の薄膜化により、光取り出し効率の改善を実現した (図 9 参照)。 まだ十分な効果は得られていないが、この方法を用い、現在 1.3 倍程度光取り出し効率が改善された (図 10 参照)。今後 4 倍程度まで改善が可能であると考えられる。

最後に、図 11 に、本研究で達成した AlGaN 系深紫外 LED の出力の向上についてまとめる。2006 年以前では AlN バッファの貫通転位密度が高かったため、深紫外 LED の発光は弱くシングルピークが得られなかった。2007 年になり「アンモニアパルス供給多段成長法」を用いることで貫通転位の低減を実現し、230-260nm 帯深紫外 LED のシングルピーク動作を実現した、その後、2008 年には、AlN 貫通転位の更なる低減と電子ブロック層導入により出力は飛躍的に高まり、世界最高出力・効率を樹立した。また殺菌用途波長で世界初 10mW 出力を達成し、実用レベルを満たす深紫外 LED を実現した。2010 年にはさらに、注入効率の大幅な改善により、シングルチップで 30mW 程度の LED を実現し、外部量子効率も最大で 3.8%を実現した。

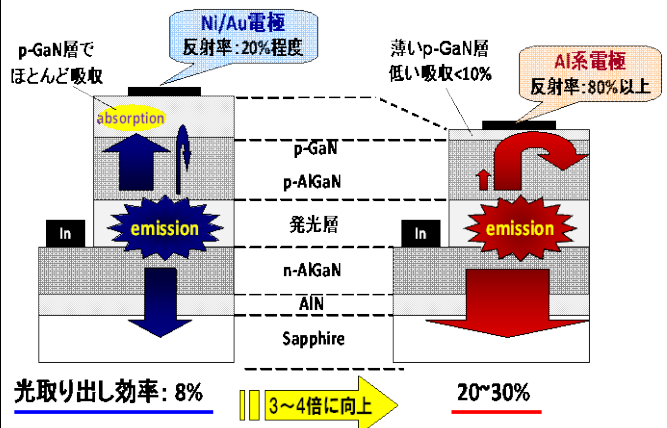


図 9 高反射 p 型電極を用いた光取り出し効率の向上 (3~4 倍の光取り出し効率向上が可能)

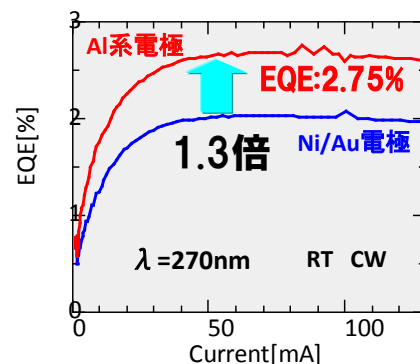


図 10 高反射 p 型電極導入による AlGaN 深紫外 LED の効率改善

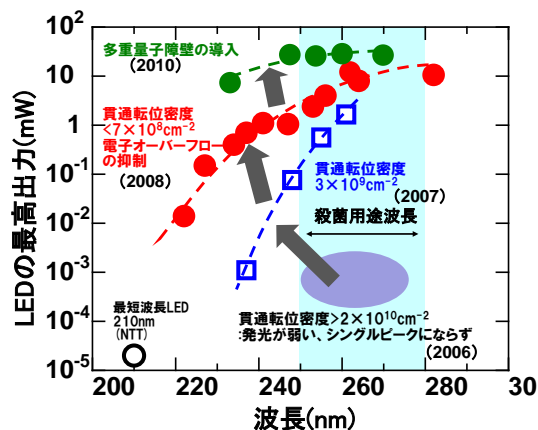


図 11 本研究で達成した AlGaIn 系深紫外 LED の出力の向上

(AlN の貫通転位密度の低減、電子注入効率の改善により飛躍的な高出力化を実現。245-270nm で 20-30mW の連続出力動作を実現。)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 36 件)

① 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).

② 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).

③ H. Hirayama, N. Noguchi, T. Yatabe and N. Kamata, "227 nm AlGaIn 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).

④ H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi and N. Kamata, "231-261nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire", Appl. Phys. Lett. **91**, 071901 (2007).

他 32 件

〔学会発表〕 (計 212 件)

- ・国際学会招待講演 17 件
- ・国内会議招待講演 38 件
- ・国際会議発表 75 件
- ・国内会議発表 82 件

〔解説・総説〕 (計 10 件)

〔図書〕 (計 8 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 36 件)

- ・国内出願 14 件
- ・海外出願 22 件

名称：窒化物半導体多重量子構造を有する発光素子及びその製造方法

発明者：平山秀樹

権利者：独立行政法人理化学研究所

番号：2010-038912

出願年月日：2010年2月24日

国内外の別：国内

他 35 件

○取得状況 (計 5 件)

- ・国内取得 2 件
- ・海外取得 3 件

名称：光半導体発光素子及びその製造方法

発明者：平山秀樹、大橋智昭、鎌田憲彦

権利者：独立行政法人理化学研究所

番号：4538476

取得年月日：2010年6月25日

国内外の別：国内

他 4 件

〔その他〕

○受賞 (計 3 件)

・第43回市村学術賞功績賞 平山秀樹 「AlGaIn系精密結晶成長技術の開拓と深紫外LEDの先駆的研究」、2011年4月

・第24回日本IBM科学賞エレクトロニクス部門 平山秀樹 「AlGaIn系半導体結晶の高品質化と深紫外LEDの先導的開発」、2010年11月

・IWN国際会議ベストポスター賞 M. Akiba, H. Hirayama, Y. Tsukada, N. Maeda and N. Kamata, "Efficiency Enhancement in AlGaIn Deep-UV LEDs using High-Reflectivity Al-based p-type Electrode", 2010年9月

○新聞その他報道など (計 37 件)

2007年9月21日、朝日新聞「紫外線発光ダイオード開発」

2008年7月7日、日刊工業新聞「殺菌用紫外線LED世界最高出力」

2010年2月26日、毎日新聞「殺菌力強いLED、紫外光実用化レベルへ」 他 34 件

6. 研究組織

(1)研究代表者

平山 秀樹 (HIRAYAMA HIDEKI)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツ量子素子研究チーム・チームリーダー

70270593