

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249053

研究課題名(和文) ダイナミックマイクロプラズマ励起 AlGaIn 10Wクラス高出力深紫外発光素子の開発

研究課題名(英文) Dynamic micro-plasma excited AlGaIn high power DUV light emitter operated at around 10W class power

研究代表者

青柳 克信 (Aoyagi, Yoshinobu)

立命館大学・総合科学技術研究機構・上席研究員

研究者番号：70087469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロプラズマ励起深紫外発光素子(MIPE)の面積化、高出力化、短波長化を目指した。本研究により、新たに着火レディ方式MIPEを開発し、安定なMIPE発光を得た。またAlGaInばかりでなく、MgO等の酸化物からのMIPE発光に成功し190nm～250nm発光領域での深紫外MIPE発光に成功した。その技術を用い20cm×10cmの無支柱大面積MIPEセルを開発した。これは世界最大級の大面積深紫外発光素子である。このセルより、MgO発光体をもちい242nmで約1Wの発光強度が得られた。このセルを8枚並べることにより本研究の目的とする10WクラスのMIPEが実現できることが実証できた。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this research is to realize a micro-plasma-excited deep ultraviolet light emitting device (MIPE) with large scale and high power operated at short DUV wavelengths. We have developed a new type MIPE with ignition-ready to realize stable operation of the MIPE emission. We have succeeded in developing the MIPE with MgO emitter operated at the wavelength region of 190～250nm. Using these technologies we have developed 20x10cm large size standing free MIPE which is the largest size DUV light emitter around the world. The power was about 1W at 242nm using MgO emitter. By arranging 8 panels we can realize 10W class MIPE which can be used for application toward laminar flow type water purification system and large size curing system

研究分野：半導体工学

キーワード：深紫外発光素子 MIPE 大面積発光素子 高出力発光素子 Si基板 LED マイクロプラズマ AlGaIn

1. 研究開始の当初の背景

深紫外波長領域では一般に、AlGaIn を用いた電流駆動型発光デバイス（以下 LED）の外部量子効率が大変低く 210nm 近傍では $10^{-4}\%$ となり実用にはほど遠い。これは、結晶の持つピエゾ効果、接触抵抗の少ないオーミック電極の作製の難しさ、ドナー、アクセプター準位が深く高いキャリア濃度がとれない等、たとえ結晶が良くてもその波長域での深紫外 LED の本質的問題から来ている。我々は p-n 接合に基づく従来の深紫外発光手法とは全く異なるマイクロプラズマ励起 AlGaIn 深紫外発光素子（DUV Micro-Plasma Excited Light Emitter（以下：DUV-MIPE-LE；通称 MIPE））を新たに提案してきた。本方法はマイクロプラズマによって AlGaIn を直接励起することによって効率よく発光を得ようとするもので、従来の p-n 接合を用いないため電極の問題、キャリア濃度の問題から解放される。加えてマイクロプラズマを用いた事による素子サイズの巨大化がスケール則に完全に乗り取った形で成立するため、高出力化、大面積化が容易であり、またデバイスプロセスも簡単で従来の LED プロセスに比べ 1/5 の時間で制作可能であり、しかも安価に作成できる。水処理、殺菌等、本来の深紫外光の実用的な観点から見たとき深紫外領域の発光素子は我々の手法によって大きな飛躍を遂げる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では我々が新たに提案してきたマイクロプラズマ励起 AlGaIn 深紫外発光素子（以下 DUV-MIPE-LE、通称 MIPE）において、

(1) その高効率発光の手法を開発する。

(2) ワイドギャップ酸化半導体を用いた 170nm から 240nm の波長域での極端深紫外 MIPE 発光素子の実現にチャレンジする。

(3) 大面積 MIPE 実現の要素技術を開発し MIPE の大面積発光を実現する。それにより 10W クラス MIPE 開発の見通しを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 高効率、低電圧発光の手法の開発

高効率 AlGaIn MIPE を実現するため

に n-Si 基板上に MOCVD 結晶成長法を用いて AlGaIn 多重量子井戸を形成した。良質の多重量子井戸を形成するためには Si 基板上に AlN バッファ層を形成する必要があるが、このバッファ層は絶縁性であるためにマイクロプラズマで励起する場合帯電現象が起こり効率よい発光を得ることが難しかった。これを解決するために AlN バッファ層を導電化する新たな手法を開発する。

プラズマを低電圧で安定に放電させるために新たなセル構造を開発する。

(2) 170nm から 240nm の波長域での極短深紫外 MIPE 発光素子材料の探索とその波長域での MIPE 発光の実現

250nm 以下の発光波長を持つ AlGaIn からの発光は結晶の発光特性の関係で発光体の正面に向かって強く光が出ないと言われており現在議論がなされている。本研究では AlGaIn の高 Al 組成での超格子の作成とそこからの MIPE 発光を試みるが、さらに新たにワイドギャップ酸化半導体を用いた 170nm から 250nm の発光を試みる。もしこの材料が本 MIPE に使用できれば、セル作成が極めて単純化され、本デバイスの実用化により近づくと考えられる。

(3) 大面積 MIPE 実現の要素技術を開発し MIPE の大面積発光を実現

MIPE の大面積化はその高出力発光に必要な不可欠である。しかし大面積化のためにはセル構造の強度設計等種々の解決しなければいけない要素がある。本研究では 10cm × 20cm の無支柱型大面積 MIPE の実現のための要素技術を開発し大面積 MIPE を実現する。

4. 研究の成果

(1) 高効率、低電圧発光の手法の開発

Si 基板上の AlN バッファ層を導電化するために自然形成ピアホールを形成しそのピアに導電性 AlGaIn を埋め込むことによって、新たに絶縁材料である AlN を導電化することに成功した。これは図 1 に示すようにまず、基板上に Al の微少ドットを形成する。AlN バッファ層を形成するときこの Al ドットは AlN バッファ層に対しマスクとして働き自然形成ピアホールが形成される。その後 n-AlGaIn を横方向成長モードで結晶成長させ、ピアホールを導電性 n-AlGaIn で埋める。この上に通常モードで AlGaIn、AlGaIn 多重量子

井戸を形成する。ドットのサイズ、量等によって AlN の導電性は制御できる。

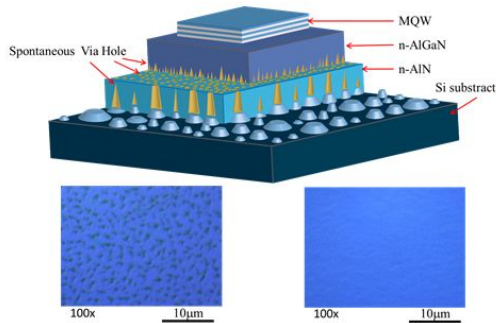


図1. 自然形成ピアホールによる導電性 AlN バッファ層の形成概念図。下左図は自然形成ピアホールを形成した後の表面顕微鏡写真、下右図はその上に n-AlGaN を堆積した後の表面写真で鏡面が得られている。

本方法により、AlN は良好な導電体になり、縦方向に電流が流れプラズマによる帯電効果がほとんどなくなる。本方法は特許として現在申請準備中である。この方法は M I P E ばかりでなく、縦型の AlGaIn 深紫外光センサー等、種々の応用が可能であることを実証した。

図2で示すようにマイクロプラズマを低電圧で放電させるために新たな予備放電を行う着火レディ方式を考案し低電圧で動作する M I P E セルを作る方法確立した。典型的な動作電圧は 500V であった。

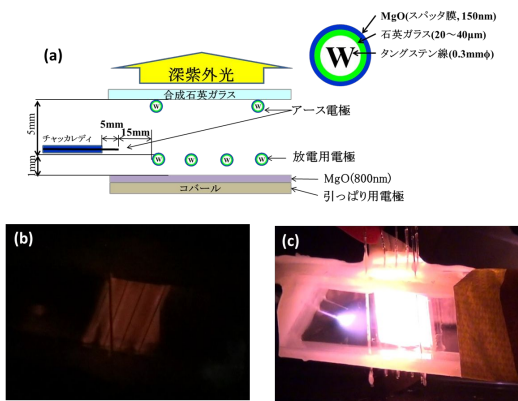


図2. (a)着火レディ方式を用いた MIPE 構造の概念図。(b)着火レディによる予備放電を行わない場合の MIPE 発光。(c)着火レディによる予備放電を行った場合の MIPE 発光。

(2) 170nm から 240nm の波長域での極端深紫外 MIPE 発光素子材料の探索とその波長域での M I P E 発光の実現

MgO 酸化物半導体並びに MgO/ZnO 多重量子井戸をスパッタ蒸着法、原子層堆積法、

並びにミスト C V D 法を用い S i 基板上並びにサファイア基板上に形成し、その発光特性を調べた。酸化物半導体の性質上バンド端からの発光の観測は難しかったが、不純物準位からの発光が 180nm ~ 250nm の波長領域で観測された。試料の作成法によりその波長はことなるが、図3に MgO 酸化物半導体を発光体とした場合の M I P E 発光特性の一例を示す。このように AlGaIn では発光しにくい波長でも十分強く発光しており、M I P E の短波長深紫外波長領域での発光に成功した。

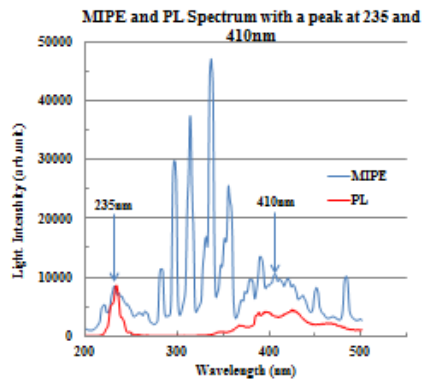


図3. MgO MIPE の PL 並びに MIPE 発光スペクトル。235nm に深紫外発光が見える。

(3) 大面積 MIPE 実現の要素技術を開発し MIPE の大面積発光を実現

大出力 M I P E を実現するために実験室で実証可能な最大サイズの 10cm x 20cm の無支柱型大面積 M I P E の実現を試みた。強度設計並びに電極設計を行い図4に示すように大面積 M I P E の実現に成功した。まだ全面積に対して均一発光は得られていないが、この素子は世界で最大の面積深紫外発光素子である。この大面積発光素子の実現により、242nm で 1.3W の発光強度を得ることが可能となった。このパネルを 8 枚引きつめることにより、10W クラスの深紫外 M I P E 発光素子を実現できることとなった。このことにより層流タイプの水処理装置の実現、大面積樹脂キュアリング装置が現実のものとなった。

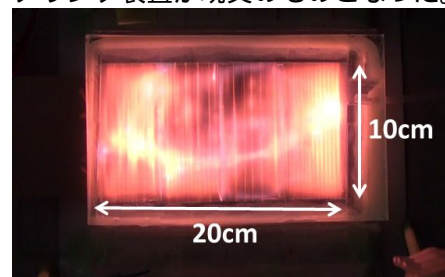


図4. 20cm x 10cm 大面積 MIPE の発光写真

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

1. 黒瀬範子、青柳克信、マイクロプラズマ励起深紫外発光素子の開発と深紫外線の医療応用、レーザー学会誌、査読有、**43**, (2015) 677-682 .
2. N. Kurose, Y. Aoyagi, A new technique to make an insulating AlN thin film to be conductive by spontaneous via holes formed by MOCVD and its application to realize vertical UVLED on n⁺Si substrate, Proceeding of AVS international conference 査読有, p. 256, (2015).
3. N. Kurose, N. Iwata, I. Kamiya, Y. Aoyagi, Formation of conductive spontaneous via holes in AlN buffer layer on n⁺Si substrate by filling the vias with n-AlGa_N by metal organic chemical vapor deposition and application to vertical deep ultraviolet photo-sensor, AIP ADVANCES 査読有, **4** (2014) 123007/1-7, DOI[10.1063/1.4905135].
4. N. Kurose, K. Shibano, T. Araki, Y. Aoyagi, Development of substrate removal free vertical ultraviolet light-emitting diode (RefV-LED), AIP ADVANCES, 査読有, **4** (2014) 027122/1-6, DOI[10.1063/1.4867090].
5. 黒瀬範子、青柳克信、ダイナミックマイクロプラズマ励起 AlGa_N 高出力大面積深紫外発光素子(MIPE)の開発, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌) 査読有、**134** (2014) 307-314, DOI[10.1541/ieejfms.134.307].
6. K. Ozeki, N. Kurose, N. Iwata, K. Shibano, T. Araki, I. Kamiya, and Y. Aoyagi, Novel vertical AlGa_N deep ultra violet photo detector on n⁺Si substrate using spontaneous via hole growth technique, Extended Abstracts of the 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials, 査読有, (2014) 548-549 .
7. T. Araki, S. Uchimura, J. Sakaguchi, Y. Nanishi, T. Fujishima, A. Hsu, K. Kim, T. Palacios, A. Pesquera, A. Centeno and A. Zurutuza, Radio-frequency plasma-excited molecular beam epitaxy growth of GaN on graphene/Si(100) substrates, Applied Physics Express, 査読有, **7** (2014), 071001/1-3 , DOI[org/10.7567/APEX.7.071001].
8. K. Wang, T. Araki, M. Takeuchi, E. Yoon, and Y. Nanishi, Selective growth of N-polar InN through an In situ AlN mask on a sapphire substrate, Appl. Phys. Lett. 査読有, **104**, (2014) 032108/1-5, DOI[org/10.1063.1.4859615].
9. M.-Y. Xie, N. Ben Sedrine, S. Schöche, T. Hofmann, M. Schubert, L. Hong, B. Monemar, X. Wang, A. Yoshikawa, K. Wang, T. Araki, Y. Nanishi, and V. Darakchieva, Effect of Mg doping on the structural and free-charge carrier properties of InN thin films, J. Appl. Phys. 査読有, **115**, (2014)163504/1-10, DOI[org/10.1063/1.4871975].
10. N. Kurose and Y. Aoyagi, Development of removal free vertical deep ultraviolet light emitting diode (Ref-V-DUVLED) using AlGa_N semiconductors on n⁺Si (111) substrate, Extended Abstract of MRS, 査読有, Boston, USA (2013).
11. Y. Aoyagi and N. Kurose, A 2-inch, large-size deep ultraviolet light-emitting device using dynamically controlled micro-plasma-excited AlGa_N, Applied Physics Letters, 査読有, **102**, (2013) 041114, DOI[org/10.1063/1.4789977].
12. M. Imura, S. Tsuda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Koide, K. Kobayashi, T. Yamaguchi, T. Araki, Impact of Mg concentration on energy-band-depth profile of Mg-doped InN epilayers analyzed by hard X-ray photoelectron spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 査読有, **103**, (2013) 162110/1-3, DOI[org/10.1063/1.4826094].
13. K. Wang, T. Araki, K. M. Yu, T. Katsuki, M. A. Mayer, E. Alarcon-Llado, J. W. Ager, III, W. Walukiewicz, P-type InGa_N across the entire alloy composition range, Appl. Phys. Lett., 査読有, **102**, (2013) 102111/1-4, DOI[org/10.1063/1.4795718].
14. T. Yamaguchi, T. Araki, Growth of thick InGa_N films with entire alloy composition using droplet elimination by radical-beam irradiation, Journal of Crystal Growth, 査読有, **377**, (2013) 123-126, DOI[10.1016/j.jcrysgro.2013.05.009].
15. J. Sakaguchi, T. Araki, T. Fujishima, Y. Nanishi, Thickness Dependence of structural and electrical properties of thin InN grown by radio frequency plasma assisted molecular beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **52**, (2013) 08JD06/1-3, DOI[org/10.7567/JJAP.52.08JD06].
16. Y. Chen, T. Araki, J. Palisaitis, P. O. A. Persson, and Y. Nanishi, Nucleation of single GaN nanorods with diameters smaller than 35 nm by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett., 査読有, **103**, (2013) 203108/1-5, DOI[org/10.1063/1.4830044].

〔学会発表〕(計 10 件)

国際学会発表

1. Y. Aoyagi, N. Kurose and S. Inoue, Fabrication of nonlinear photonic crystal and its application to UV laser, International Display Workshop 2015, Shiga, Japan (Dec. 2015, 10). [Invited Talk]
2. N. Kurose, Y. Aoyagi, A New Technique to Make an Insulating AlN Thin Film to be Conductive by Spontaneous Via Holes formed by MOCVD and its Application to realize Vertical UV LED on n⁺Si Substrate, AVS 62th Inter. Symp. & Exhibi., San Jose, USA, (Oct, 2015, 22).
3. N. Kurose and Y. Aoyagi, Development of new type vertical deep ultra violet light emitting device (RefV-LED), The 21st International Display Workshop (IDW '14), Niigata, Japan (Dec., 2014, 4). [Invited Talk].
4. K. Ozeki, N. Kurose, N. Iwata, K. Shibano, T. Araki, I Kamiya. and Y. Aoyagi, Novel vertical AlGaIn deep ultra violet photo-detector on n⁺Si substrate using spontaneous via holes growth technique, Solid State Device and Materials 2014, Tsukuba, Japan, (Sept., 2014, 10).
5. N. Kurose, Y. Aoyagi, Formation of high conductive n-AlN using spontaneous via holes and development of substrate-removal-free vertical DUV LED (RefV-LED), 5th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Atlanta, U.S.A, (May, 2014, 20).
6. N. Kurose, K. Shibano, T. Araki, Y. Aoyagi, Development of removal free vertical deep ultraviolet light emitting diode (Ref-V-DUVLED) using AlGaIn nitride semiconductors on Si⁺(111) substrate, the 2013 MRS Spring Meeting, Boston, USA, (Dec., 2013, 5).
7. N. Kurose, Micro-plasma excited DUV light emitter (MIPE) using AlGaIn quantum wells: development and application, Laserion 2013, Munich, Germany (July, 2013, 5). [Invited Talk].

国内学会発表

1. 柴野謙太郎、黒瀬範子、荒木努、青柳克信、Si 上縦型深紫外 LED(Ref-V DUV LED)の開発(2)
第 61 回応用物理学会春期学術講演会、青山学院大学、神奈川県、2014/3/19、
2. 柴野謙太郎、黒瀬範子、荒木努、青柳克信、Si 上縦型深紫外 LED の開発と応用、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、京都、2013/9/18
3. 黒瀬範子、青柳克信、マイクロプラ

ズマ励起深紫外発光素子(MIPE)の開発と応用、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、京都、2013/9/19

【産業財産権】(計 3 件)

出願状況

1. 名称 縦型発光ダイオードおよび結晶成長方法
発明者 青柳克信、黒瀬範子、柴野謙太郎、荒木努
権利者 学校法人立命館
種類 特許
番号 特願 2013-128015
出願年月日 平成 25 年 6 月 18 日
国内外の別 国内
2. 名称：深紫外発光素子、
発明者：青柳克信、黒瀬範子、
種類 特許
権利者：学校法人立命館
番号：特願 2013-241850
出願年月日：平成 25 年 11 月 22 日
国内外の別 国内
3. 名称：導電性を有する絶縁体層およびその製造方法ならびに窒化物半導体素子およびその製造方法、
発明者：青柳克信、黒瀬範子、
種類 特許
権利者：学校法人立命館
番号：特願 2014-51186
出願年月日：平成 26 年 3 月 14 日
国内外の別 国内

【その他】

新聞発表

黒瀬範子、青柳克信、新縦型深紫外 LED 「Ref-V DUV LED」の開発に成功、京都大学記者クラブ内、2014/03/17

6. 研究組織

(1)研究代表者

青柳克信 (AOYAGI Yoshinobu)
立命館大学・総合科学技術研究機構・上席研究員
研究者番号：70087469

(2)研究分担者

黒瀬範子 (KUROSE Noriko)
立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員
研究者番号：50520540

神谷格 (KAMIYA Itaru)

豊田工業大学・工学（系）研究科・教授
研究者番号：10374018

神子直之（KAMIKO Noyuki）
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号：70251345

荒木努（ARAKI Tsutomu）
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号 20312126