

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19686003

研究課題名（和文）窒化アルミニウム pn 接合ダイオードの発光・受光特性評価

研究課題名（英文）Optical characterization of AlN p-n junction diode

研究代表者

谷保 芳孝（TANIYASU YOSHITAKA）

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 主任研究員

研究者番号：20393738

研究成果の概要（和文）：深紫外半導体発光デバイス材料として期待されている窒化アルミニウム（AlN）の基礎物性を解明するため、pn接合型 AlN 深紫外発光ダイオード（LED）などを作製して、それらの特性を評価した。まず、AlN の励起子物性、結晶欠陥の光電子物性、p型ドーピング機構などを解明した。また、AlN はバンド構造の特殊性から、従来の半導体にはなかった強い偏光性を有することを明らかにした。この AlN 特有の強い偏光性を活かした高効率 AlN 深紫外 LED 構造を提案して、動作確認を行った。

研究成果の概要（英文）：AlN is a key material for deep-ultraviolet light-emitting devices. To study the basic physical properties of AlN, the characterizations of AlN p-n junction light-emitting diodes (LEDs) were performed. The exciton characteristic, opto/electrical properties of crystal defects, p-type doping mechanism were clarified. Furthermore, it was found that AlN has a unique emission characteristic that the emission intensity largely changes depending on the crystal planes. Based on the unique emission characteristic, high-efficiency AlN-based LED structures were proposed and demonstrated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	19,700,000	5,910,000	25,610,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：結晶工学、結晶成長、先端機能デバイス、半導体物性、光物性

## 1. 研究開始当初の背景

窒化アルミニウム（AlN）は、直接遷移型半導体中で最大のバンドギャップ 6eV を有し、真空紫外（波長 200nm 以下）と深紫外域（波長 200-300nm）の境界に近い 210nm で発光す

る最短波長発光半導体として期待されている。さらには、AlN と GaN の混晶である AlGaIn は Al 組成を変えることで、その発光波長は 210nm から 365nm まで、深紫外から近紫外域をカバーする。

深紫外光は、光子エネルギーが大きく物質との反応性が高いこと、光の波長が短く微小領域に集光できることから、環境（有害物質の分解）、衛生（殺菌、浄水）、ナノ構造作製、高密度光記録、医療、バイオなど幅広い分野での応用が期待されている。現在、深紫外光源として、水銀ランプやエキシマレーザなどのガス光源が用いられている。これらガス光源は、効率が低い、寿命が短い、サイズが大きい、という実用上の課題を抱えている。さらに、水銀などの有害な物質を使用しているため、環境への問題もある。そこで、これらのガス光源を AlN 深紫外発光ダイオード (LED) や半導体レーザ (LD) により半導体固体素子化できれば、高効率、長寿命、小型、環境にやさしい深紫外光源を利用できるようになる。このように、AlN は半導体の新しい光応用を切り拓くキーマテリアルである。

これまでに研究代表者らは、世界に先駆け、AlN の p n ドーピングを実現した。そして、pn 接合型 AlN 発光ダイオード (LED) を試作し、半導体中で最も短い波長 210nm の電流注入発光に成功した。そして、AlN の光電子デバイス応用の可能性を示してきた。

深紫外 AlN-LED の実用化に向けての課題は発光効率の向上である。そのためには、結晶成長やデバイス作製技術の最適化などは言うまでもないが、まだまだ未開拓な材料である AlN においては、デバイス開発の指針となる基礎物性を解明することが極めて重要である。

## 2. 研究の目的

AlN の p n 接合ダイオード構造を用いて、AlN の光学特性を評価し、AlN の基礎物性（発光機構、電子物性、欠陥構造）を解明するとともに、AlN の光電子デバイス応用に向けた基盤技術に関する知見を得る。

## 3. 研究の方法

### (1) 結晶成長方法

AlN は有機金属気相成長 (MOVPE) 法を用いて成長した。原料にはトリメチルアルミニウム (TMA) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を用いた。キャリアガスには水素 ( $\text{H}_2$ ) を用いた。n 型ドーパント原料にはシラン ( $\text{SiH}_4$ )、p 型ドーパント原料にはビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) を用いた。成長用基板には、AlN と同様に六方晶構造を有する炭化ケイ素 (SiC) 基板を用いた。

### (2) デバイス作製

AlN-LED の作製には、フォトリソグラフィ、電子ビーム蒸着、ドライエッチングを用いた。n 型電極には Ti/Al/Ti/Au、p 型電極には Pd/Au を用いた。

### (3) 評価方法

AlN のキャリア濃度、移動度などの電気的特性の評価には Hall 効果測定を用いた。交流磁場法により測定精度を向上させた。

AlN の発光特性の評価にはフォトルミネセンス (PL) を用いた。励起光源には ArF エキシマレーザ (波長 193nm) を用いた。

LED 特性は、室温、直流駆動、オンウエハで測定した。LED の発光特性の評価には、紫外分光器、紫外用 CCD を用いた。また、深紫外域でも高い透過率を有する偏光子を用いて、深紫外域の偏光測定が可能な測定系を構築した。

## 4. 研究成果

### (1) AlN の偏光性の解明

AlN からのバンド端発光の放射特性を評価し、バンド端発光の電場ベクトル  $E$  が AlN の c 軸 [0001] 方位と平行な方向 ( $E//c$ ) に強く偏光していることを明らかにした。発光強度の放射角度依存性を解析して偏光度を 0.995 と決定した (図 1)。

結晶場分裂エネルギー、スピン軌道相互作用エネルギーなどの物性値から光学遷移の振動子強度を計算して偏光度を解析し、観測された強い  $E//c$  偏光は AlN の大きな負の結晶場分裂エネルギーに由来することを明らかにした (図 2)。

従来、AlN や GaN などの窒化物半導体の結晶成長において、結晶学的に安定な (0001) C 面が成長表面となるように成長されてきた。しかし、AlN は GaN とは異なり、上述の強い  $E//c$  偏光性により、c 軸方向への発光は弱く、c 軸と垂直な方向 (m 軸 [10-10] や a 軸 [11-20] 方向) への発光が強くなる。このため AlN では C 面からの光取出しは本質的に低い。AlN の各結晶面から光取出し効率を計算した結果、従来の C 面よりも (10-10) M 面もしくは

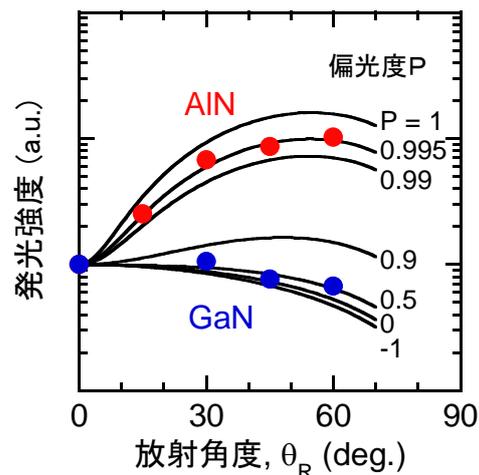


図1 AlNおよびGaNの発光強度の放射角度依存性。実線は偏光度  $P$  をパラメータとした計算値。 $P=1$  は完全な  $E//c$  偏光、 $P=0$  は無偏光、 $P=-1$  は完全な  $E \perp c$  偏光。

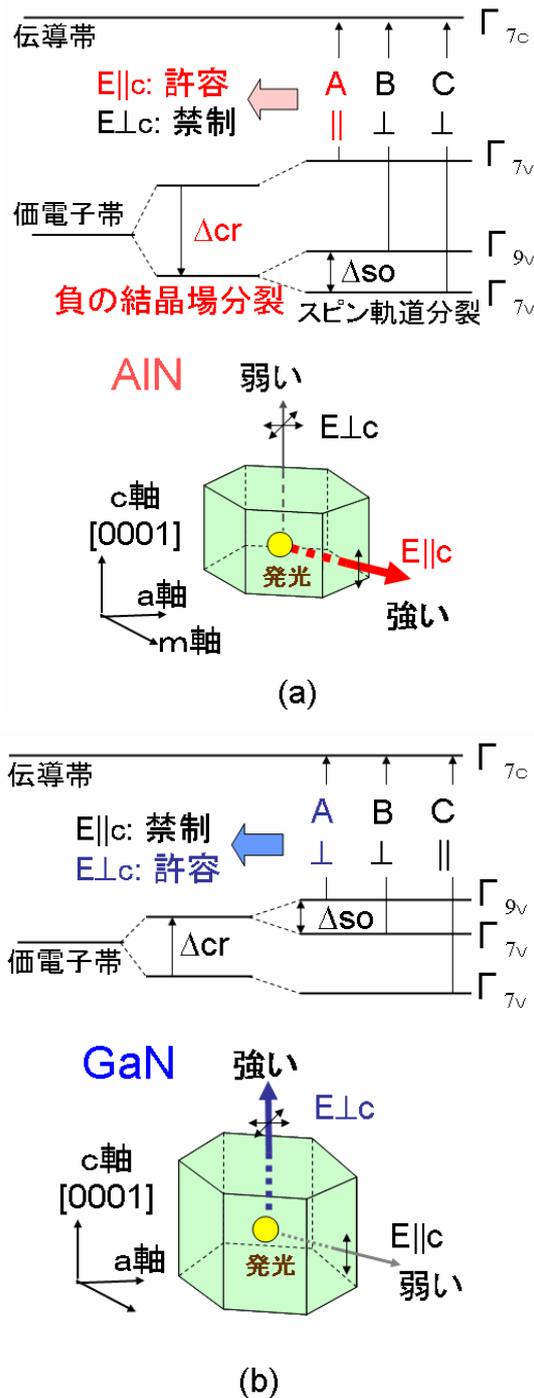


図 2 (a)AlN および (b)GaN のバンド間遷移の選択則と発光強度の結晶方位依存性。

(11-20)A 面からの光取出し効率は 25 倍高いことを理論的につきとめた。

実際に、M 面 6H-SiC 基板上に M 面 AlN を成長して PL 測定を行ったところ、従来の C 面 AlN と比べて 20 倍強い発光強度が得られた。この値は上記の理論的な予測値に近く、AlN では、負の結晶場分裂エネルギーに由来して、本質的に C 面からの発光は弱く、M 面や A 面からの発光が強いことが明らかとなり、高効率 LED 構造の設計指針が得られた。

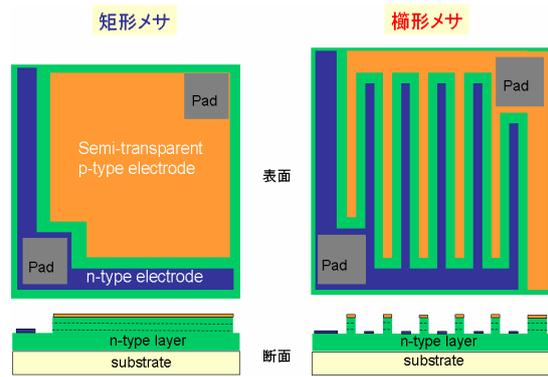


図 3 矩形メサと楕形メサ LED 構造。

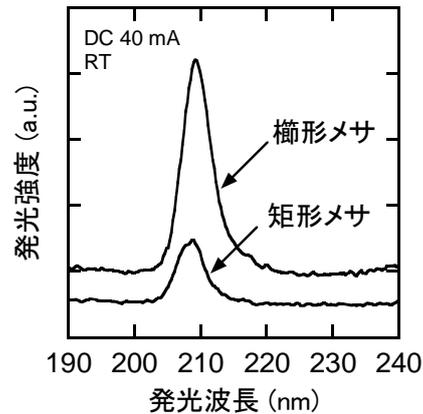


図 4 楕形メサ型と矩形メサ型 AlN 発光ダイオードの発光スペクトル。

## (2) 楕形メサ LED

これまで AlN-LED を含め窒化物半導体の紫外 LED は、C 面方位に成長されてきた。この場合、LED 表面は C 面になる。AlN-LED では、上述の強い  $E // c$  偏光性により、C 面からの光取り出し効率は低い。

そこで、この AlN 特有の偏光性を活かした C 面 AlN-LED 構造の設計を行った。従来の矩形メサ構造の AlN-LED においては、C 面であるメサ上面からの光取り出し効率は低い。そこで、光取り出し効率の高い M 面や A 面からなるメサ端面からの光取り出しを高めるため、楕形メサ構造の LED を提案した (図 3)。そして、楕形メサ AlN-LED を作製したところ、従来の矩形メサと比べて、3 倍強い発光強度が得られた (図 4)。

AlN の偏光性を考慮して、今回作製した両メサ形状における光取り出し量を計算したところ、楕形メサの方が矩形メサよりも 3.6 倍発光強度が強くなることを見積り、実験値との良い一致を確認した。この結果、C 面 AlN-LED においては、楕形メサ構造が有用であることを示した。

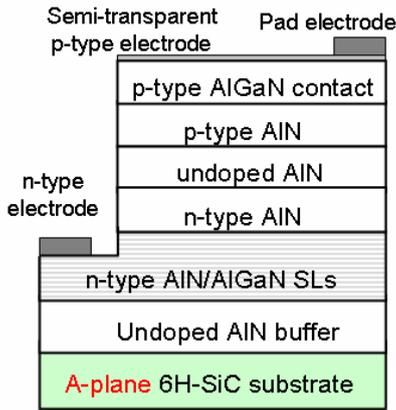


図5 A面AlN-LED構造。

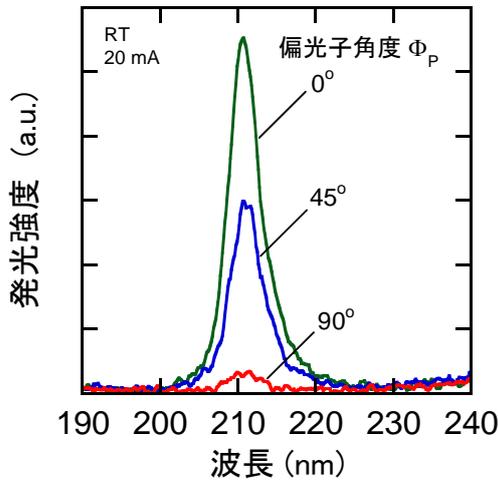


図6 A面AlN-LEDの発光スペクトルの偏光子角度依存性。

### (3) 非C面AlN LED

AlNからの発光は負の結晶場分裂エネルギーに由来してE//cに強く偏光していることから、LED表面を従来のC面から非C面であるA面やM面にすることで、光取り出し効率が增加することが期待できる。

そこで、実際に、成長用基板にA面SiCを用いることにより、非C面(A面)AlN-LEDを作製した(図5)。図6にA面AlN-LEDの順方向電流20 mAにおける発光スペクトルを示す。従来のC面AlN-LEDと同様に、波長210 nm付近にAlNのバンド端遷移に由来する電流注入発光を観測することができた。

紫外用偏光子を用いて発光スペクトルの偏光依存性を評価したところ、E//c(偏光子角度 $\Phi_p = 0^\circ$ )の時に発光強度は最大、E $\perp$ c(偏光子角度 $\Phi_p = 90^\circ$ )の時に発光強度は最小となり、LEDからの発光が強くE//cに偏光していることがわかった。発光強度の偏光子角度依存性から、A面AlN-LEDのバンド端発

光の偏光度を0.9と同定した。

また、LED表面からの発光の放射特性を測定したところ、A面AlN LEDは表面方向で発光強度が最大になり、C面AlN LEDは表面から傾いた方向で発光強度が最大になった。これより、A面LED構造を用いることにより、LED表面からの発光が増加することを示し、非C面LED構造の有望性を実証した。

### (4) AlNの強励起発光機構の解明

AlNの励起子物性を理解するため、高品質化したAlNの強励起発光特性を調べた。自由励起子に加えて励起子分子および励起子-励起子散乱に由来する発光を観測することに成功した。それぞれの発光エネルギーから、励起子結合エネルギーを48 meV、励起子分子結合エネルギーを27 meVと同定し、AlNでは室温においても励起子が安定であることを明らかにした。これより、AlNは室温励起子デバイスとしても有望であることを示した。

### (5) 転位の影響

AlNでは転位が支配的な欠陥のひとつである。そこで、AlN中の転位が発光特性に与える影響を調べた。AlNの転位密度を低減することにより、自由励起子発光強度が増加することを確認し、転位は非発光再結合センターとして働くことを明らかにした(図7)。さらに、転位による非発光再結合レートを計算したところ、LEDの内部量子効率の増加には、転位密度の低減に加えて、正孔注入量の増加が重要であることを示した。

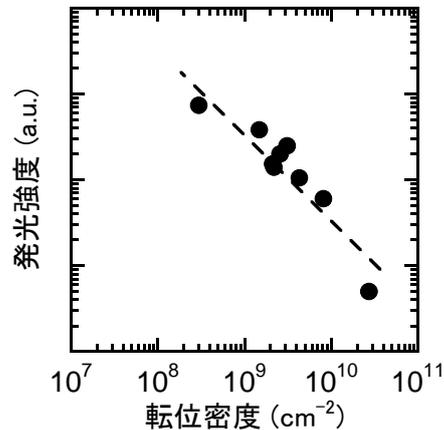


図7 AlNの発光強度と転位密度の関係。

### (6) p型ドーピング効率の向上

AlN-LEDの高効率化に向けて、p型ドーピングの向上が課題である。p型MgドープAlNでは、補償比を低減することにより、正孔濃度および移動度が増加し、p型伝導度を従来よりも50倍向上することができた。また、p型AlNでは、室温近傍においてイオン化不純

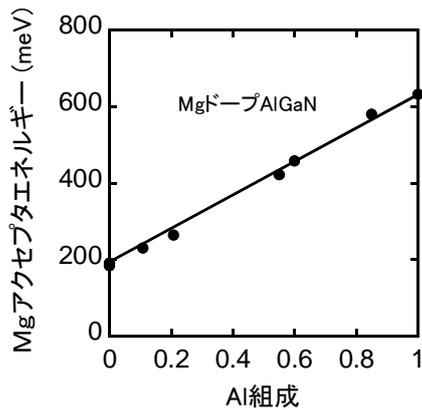


図 8 Mg アクセプタエネルギーの Al 組成依存性。

物、光学フォノンが支配的な正孔の散乱機構であることを明らかにした。さらに、AlGaN の全 Al 組成域で p 型ドーピング制御に成功し、Mg アクセプタエネルギーの Al 組成依存性を同定した (図 8)。

そして、高効率化した p 型ドーピングを用いて、AlN-LED を作製することにより、発光効率を増加することに成功し、深紫外 AlN-LED の高効率化に向けた指針が得られた。

#### 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 8 件)

- ① Y. Taniyasu and M. Kasu, Improved Emission Efficiency of 210-nm Deep-ultraviolet Aluminum Nitride Light-emitting Diode, NTT Technical Review, 査読無, 2010, 掲載予定
- ② Y. Taniyasu and M. Kasu, Surface 210-nm light emission from an AlN p-n junction light-emitting diode enhanced by A-plane growth orientation, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 96, 2010, 221110
- ③ 谷保芳孝、嘉数誠、波長 210nm 遠紫外発光ダイオードの高効率化、NTT 技術ジャーナル、査読無、6 巻、2010、pp. 10-13
- ④ 谷保芳孝、嘉数誠、AlN の光電子物性と波長 210nm 発光ダイオード、応用電子物性分科会誌、査読無、16 巻、第 2 号、2010、pp. 57-62
- ⑤ R. A. R. Leute, M. Feneberg, R. Sauer, K. Thonke, S. B. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu, M. Kasu, Photoluminescence of highly excited AlN: Biexcitons and exciton-exciton scattering, 査読有, Applied Physics Letters, Vol. 95, 2009, 031903
- ⑥ Y. Taniyasu, M. Kasu, Aluminum nitride deep-ultraviolet light-emitting p-n junction diodes, Diamond & Related Materials, 査読有, Vol. 17, 2008, pp. 1273-1277
- ⑦ Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Radiation and polarization properties of free-exciton emission from AlN (0001) surface, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 90, 2007, 261911
- ⑧ 谷保芳孝、窒化アルミニウム (AlN) 発光ダイオード、化学と工業、査読無、8 巻、2007、pp. 783-785

[学会発表] (計 17 件)

- ① 【招待講演】谷保芳孝、嘉数誠、AlN の光電子物性と波長 210nm 発光ダイオード、応用電子物性分科会研究例会、2010 年 5 月 21 日、大阪大学
- ② 谷保芳孝、嘉数誠、p 型 Mg ドープ AlN および高 Al 組成 AlGaN の伝導制御、2010 年春季 第 57 回 応用物理学会、2010 年 3 月 18 日、東海大学
- ③ Y. Taniyasu and M. Kasu, Non-c-plane 210-nm AlN light-emitting diode, The 8th International Conference on Nitride semiconductors (ICNS-8), 2009 年 10 月 22, Jeju, Korea
- ④ 谷保芳孝、嘉数誠、a 面 AlN 発光ダイオードからの波長 210nm 遠紫外発光、2009 年秋季第 70 回応用物理学会、2009 年 9 月 10 日、富山大学
- ⑤ R. Leute, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, S. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu, and M. Kasu, High excitation photoluminescence bands in AlN, e-MRS 2009 Spring Meeting, 2009 年 6 月 8 日, Strasbourg, France
- ⑥ R. Leute, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, S. Thapa, F. Scholz, Y. Taniyasu, and M. Kasu, High excitation photoluminescence studies on epitaxially grown AlN layers, Deutsche Physikalische Gesellschaft conference (DPG2009), 2009 年 3 月 24 日, Dresden, Germany
- ⑦ 【招待講演】Y. Taniyasu and M. Kasu, Recent progress in AlN deep-UV light-emitting diodes: physics and device structure, SPIE Photonic West 2009, "Gallium Nitride Materials and Devices IV", 2009 年 1 月 29 日, San Jose, USA
- ⑧ Y. Taniyasu and M. Kasu, Increase in free-exciton emission intensity from AlN by using m-plane, International Workshop on Nitride semiconductors

- (IWN 2008)、2008年10月9日、Montreux, Switzerland
- ⑨ 谷保芳孝、嘉数誠、楡形メサ構造による AlN 遠紫外発光ダイオードの発光強度の増大、第 69 回応用物理学会学術講演会、2008 年 9 月 5 日、中部大学、春日井
- ⑩ 【招待講演】 Y. Taniyasu and M. Kasu, , Influence of dislocations on AlN deep-UV light-emitting diodes, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4), 2008 年 5 月 24 日, Sendai, Japan
- ⑪ 谷保芳孝、嘉数誠、m 面 AlN によるバンド端発光強度の増大、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 29 日、日本大学、船橋
- ⑫ 【招待講演】 Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, AlN deep-UV light-emitting diodes, 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2007), 2007 年 9 月 13 日, Maritim hotel, Berlin, Germany
- ⑬ 谷保芳孝、嘉数誠、牧本俊樹、負の結晶場分裂エネルギーに起因した AlN 発光ダイオードの偏光特性、第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 8 日、北海道工業大学、札幌
- ⑭ 【招待講演】 谷保芳孝、嘉数誠、牧本俊樹、AlN : p n ドーピングと遠紫外 LED、第 26 回電子材料シンポジウム、2007 年 7 月 6 日、ラフォーレ琵琶湖、大津
- ⑮ 【招待講演】 谷保芳孝、嘉数誠、牧本俊樹、AlN 深紫外 LED の現状と展望、応用物理学会関西支部主催セミナー「窒化物半導体のフロンティア」、2007 年 6 月 18 日、グランキューブ大阪／大阪国際会議場、大阪
- ⑯ 【招待講演】 Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, Deep-UV light emitting diodes by MOVPE, European Workshop on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (EW-MOVPE), 2007 年 6 月 5 日, SUZU hotel, Bratislava, Slovakia
- ⑰ 【招待講演】 Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, AlN deep-ultraviolet light-emitting diodes, 14th Semiconducting and Insulating Materials Conferences (SIMC XIV), 2007 年 5 月 18 日, University of Arkansas, Arkansas, USA

〔図書〕(計 1 件)

- ① 谷保芳孝、平成 21 年度光技術動向調査報告書 第 1.5.1 節 紫外 LED、財団法人光産業技術振興協会、2010、pp. 44-47

〔その他〕

- (1) 報道発表  
2008 年 1 月 25 日掲載、日経産業新聞 (8 面)、「紫外線 LED 発光強度 6 倍」

(2) 表彰

受賞者：Yoshitaka Taniyasu  
表彰名称：Young Scientist Award  
表彰業績名：For outstanding contributions in developing and implementing Aluminum Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes  
表彰主催団体名：Semiconducting and Insulating Materials Conferences (SIMC XIV)  
表彰年月日：平成 19 年 5 月 17 日

(3) ホームページ

<http://www.brl.ntt.co.jp/people/taniyasu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷保 芳孝 (TANIYASU YOSHITAKA)  
日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所  
研究者番号：20393738

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし