

解 説

InGaN系III-V族LEDの進展と半導体レーザー

中 村 修 二

日亜化学工業(株)開発部 〒774 阿南市上中町岡 491

(1995年6月1日受理)

Development of InGaN-Based III-V Nitride LEDs and LDs

Shuji NAKAMURA

Department of Research and Development, Nichia Chemical Industries Ltd.,
491, Oka, Kaminaka, Anan 774

1. はじめに

従来青色発光材料の候補としてはSiC, ZnSe等のII-VI系材料, GaN等のIII-V族窒化物系材料があった。図1には主な可視光発光ダイオード(LED)材料のバンドギャップエネルギーと格子定数の関係を示す。窒化物系は結晶系が六方晶系なのでa軸方向の格子定数を示している。この図をみると窒化物系のみ格子整合する基板材料がなく、青、緑色LED, レーザーダイオード(LD)材料のZnSe系、黄色のAlInGaP系、赤色のGaAlAs系は混晶の組成をうまく制御することによりGaAs基板と格子整合する。このため青色材料としては格子整合する基板があるZnSe系が主に研究されてきた。

ZnSe系青色LEDの最近の発表ではZnCdSe多重量子井戸LEDで順方向電流10mAでピーク波長489nm、半値幅15nm、発光出力327μWを得ている¹⁾。しかし寿命に問題があり、室温連続動作で半減期が数百時間である。またピーク波長が少し長波長よりである。フルカラーディスプレイとしては450nmあたりの青色が望まれており、さらなる短波長化が必要である。短波長化を困難にしている原因是ZnSe系ではバンドギャップエネルギーが大きくなるほどp型化が困難になる傾向にあり、短波長になればなるほど発光出力が極端に落ちてくるためである。このためZnSe系での実用的な青色LED, LDの実現はまだ先であると考えられる。

次にSiCはp, n型の両伝導型が容易に制御でき、早くから青色LEDの製品化が可能であった²⁾。SiC青色

LEDの特性は順方向電流20mAでピーク波長470nm、半値幅70nm、発光出力10μW、光度10mcdである。この光度では屋外用途には使用できず用途は限られていた。材料の特性上、SiCはエネルギー-band構造が間接遷移型であり、これ以上の輝度向上は困難であると考えられる。

赤色から紫色、紫外発光素子材料の他の候補として、III-V族窒化物系化合物半導体材料、(In, Ga, Al)N系がある。窒化物系材料の特徴として高い硬度、高融点、高熱伝導度などがあげられ、かつエネルギー-band構造として直接遷移型バンド構造をしており、室温でのバンドギャップエネルギーは、これらの混晶を用いれば1.95eVから6.2eVまで変えることが可能である³⁾。エピタキシャル膜成長用の格子整合する適当な基板がなく大きな格子定数差にもかかわらず、サファイア基板が主にエピタキシャル膜成長用の基板として使用してきた。GaNの成長温度は約1000°Cと高く、その上GaNの蒸気圧もこの成長温度では高く、このためサファイア基板上に成長されたGaN膜の結晶性は悪く、p型結晶が得られず、この材料系を利用して過去に実用化された発光素子は、metal-insulator-semiconductor (MIS)型発光ダイオードのみであった⁴⁾。最近になって、分子線エピタキシー法(MBE法)、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)によって、サファイア基板上にまずAlNあるいはGaNバッファー層を成長させた後、その上にGaNエピタキシャル膜を成長させるとGaN膜の結晶性、表面モフォロジーが飛躍的に向上することが報告された⁵⁻⁷⁾。さらにMgドープGaN膜を成長させた後、

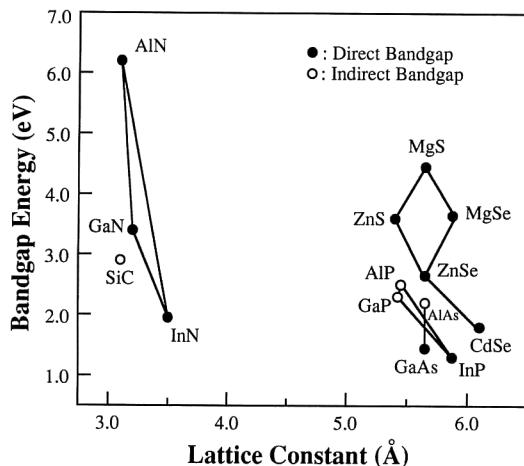


図1 III-V族とII-VI族半導体のバンドギャップエネルギーと格子定数の関係

電子線照射、あるいは熱的アーニング処理を行うと低抵抗p型GaN膜が得られ、p-n接合発光ダイオードが得られることが報告された^{8,9)}。長い間、窒化物半導体の実用化を阻んできた、低抵抗p型GaNができなかつた原因として水素原子によるパッシベーションというアクセプター不純物の不活性化の機構が一般的に認められるようになってきた¹⁰⁻¹⁴⁾。また従来成長が困難であった高品質InGaN膜の成長も可能となり^{15,16)}、上記p型化の技術と組み合わせてInGaN/AlGaNダブルヘテロ構造の1cd以上の光度を有する高光度青色LEDも発表製品化された^{17,18)}。またこれら窒化ガリウム系化合物半導体がレーザー発振することはInGaN/AlGaNあるいはGaN/AlGaNのダブルヘテロ構造の光励起の実験で確かめられている¹⁹⁾。しかし未だ電流注入でレーザー発振したという報告は皆無である。ここではこれらの現状を踏まえp型伝導制御、InGaN系青色LEDの現状とInGaN系青色半導体レーザーへの展望について述べる。

2. p型伝導の制御

1960年代からIII-V族窒化物半導体は精力的に研究されてきたが、主に実用化を阻んできたのはp型GaNの実現が不可能なためであった。アクセプター不純物をドープしたGaNを成長しても半絶縁性の高抵抗GaNとなりp型伝導を示さなかった。p型化に初めて成功したのは1989年になってからであった⁸⁾。このときの方法はMgをドープしたGaNを成長させ、成長後電子線照射を行うと低抵抗p型GaNが得られるというものであった。正孔濃度は $10^{16}/\text{cm}^3$ オーダーと低く、また、な

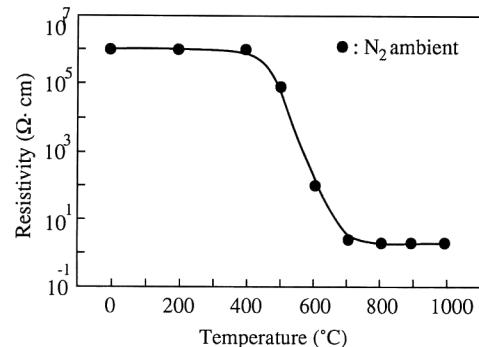


図2 成長直後のMgドープGaNを窒素中でアーニングした場合の抵抗率とアーニング温度の関係

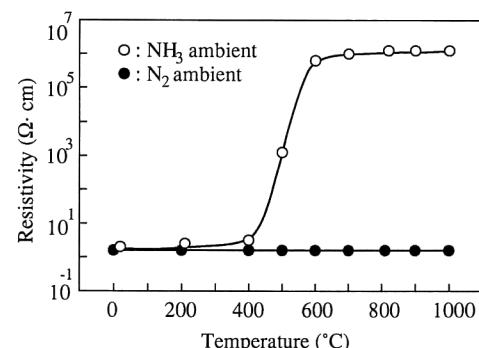


図3 低抵抗Mgドープp型GaNを窒素とアンモニア雰囲気中でアーニングした場合の抵抗率とアーニング温度の関係

ぜ低抵抗p型GaNが電子線照射によりできるか理由がはつきりしなかった。1992年になりp型GaNがMgドープGaN成長後、単に熱的アーニング処理をするのみでもできることが発見された^{9,10)}。しかも正孔濃度は $10^{17}/\text{cm}^3$ オーダー以上のものができるようになった。またMgアクセプターが熱処理により活性化する原因も解明されIII-V族窒化物半導体の実用化へ大きく前進した。

図2に成長直後の高抵抗MgドープGaN膜を窒素雰囲気中でアーニングした場合の抵抗率の変化を示す。MgドープGaNを成長後、窒素中で熱的にアーニングするのみで低抵抗p型GaNが得られる。図3に、アーニングにより得られた低抵抗p型GaNをアンモニアガスと窒素ガス雰囲気中でアーニングした場合の抵抗率の変化を示す。アンモニア雰囲気中でアーニングした低抵抗p型GaN膜は400°Cあたりから急激に抵抗率が増大する。アンモニア中でアーニングして高抵抗になったp型GaN膜を再度窒素雰囲気中アーニング

処理を行うと、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ くらいの低抵抗 p 型 GaN 膜になる。このように 600°C 以上の温度でのアニーリングにおいては、雰囲気ガスをアンモニアまたは窒素に変えるだけで抵抗率は高抵抗と低抵抗の間を可逆的に変化する。

これらの結果はアンモニアガスが 400°C 以上の温度で原子状水素に分解し、これらの原子状水素により Mg アクセプターが不活性化されていることで説明できる。アンモニア雰囲気中 400°C 以上でアニーリングすると、アンモニアガスが分解してできた水素原子 (H) が GaN 中の Mg アクセプターに結合して Mg-H を形成し、アクセプターを不活性化させ、抵抗率が高抵抗となる。この高抵抗 GaN を窒素中 400°C 以上でアニーリングすると Mg-H から水素原子が解離され Mg アクセプターが活性化し、抵抗率は高抵抗から低抵抗へと変化する。成長直後の Mg ドープ GaN が高抵抗になっているのは、MOCVD 法では窒素源としてアンモニアを使用しているため、反応中に Mg-H ができ高抵抗になるものと思われる。なお最近ではキャリアー濃度としては $10^{18} / \text{cm}^3$ オーダーのものが熱処理により得られている。

3. InGaN 青、青緑色 LED

1994 年、筆者らは InGaN 層を活性層としたダブルヘテロ構造青、青緑色 LED を開発製品化した^{17,18)}。LED の構造を図 4 に示す。MOCVD 法により、まずサファイア基板上に GaN バッファー層 (300 \AA) を低温 (約 550°C) で成長させ、その後高温 (約 1000°C) で n-GaN ($4 \mu\text{m}$), n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N ($0.15 \mu\text{m}$), Zn と Si ドープ In_{0.06}Ga_{0.94}N ($0.1 \mu\text{m}$), p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N ($0.15 \mu\text{m}$), p-GaN ($0.5 \mu\text{m}$) と順次成長させる。なおドナー不純物としては Si、アクセプター不純物としては Mg を各層にドープする。成長後 Mg ドープ AlGaN, GaN を低抵抗 p 型にするた

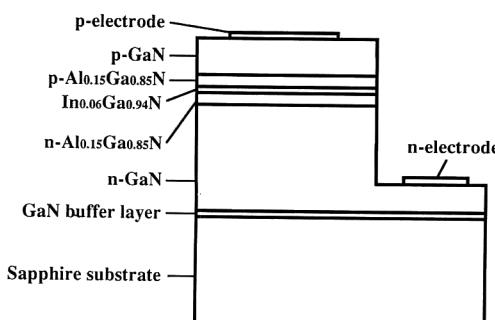


図 4 InGaN/AlGaN ダブルヘテロ構造青色 LED の構造

め前述の熱的アニーリングを 700°C 窒素雰囲気中で行う。次に p-GaN の一部を n-GaN が露出するまでエッチングし、p-GaN, n-GaN にそれぞれ Ni/Au, Ti/Al 電極を形成し、その後リードフレームにチップを載せエポキシでモールドして発光ダイオードが完成する。In_{0.06}Ga_{0.94}N 活性層には波長を長くする目的で Zn をドープしている。この Zn が発光中心となっているため発光スペクトルの半値幅は広く約 70 nm もある。代表的な青色 LED の発光スペクトルを図 5 に示す。発光波長は InGaN 活性層の In 組成比を変えると紫外から赤色まで変えることが理論的には可能である。しかし結晶性を考慮すると In 組成比約 0.25 の青緑色までである。In 組成比を増加して波長を長くしてゆくと発光出力が極端に落ちてくるためである。この原因は AlGaN クラッド層と InGaN 活性層との間で格子不整合、熱膨張係数差による歪みが大きくなり InGaN 活性層の結晶性が悪くなってしまうためと考えられる。

これら青、青緑色 LED は LED 交通信号機や LED フルカラーディスプレイとしてすでに実用化されている。図 6 と図 7 にそれぞれの写真を示す。この青、青緑色 LED の発光光度は両者とも 2 cd である。外部量子効率は約 5% である。寿命は数万時間であり信頼性に関しては問題がないと考えられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) で LED の断面写真を撮って結晶欠陥を調べると転位密度は約 $10^{12} / \text{cm}^2$ もある²⁰⁾。基板としてサファイアを使用しており基板と GaN との格子定数のミスマッチ (15.4%) からくるミスマッチ転位が InGaN 活性層を

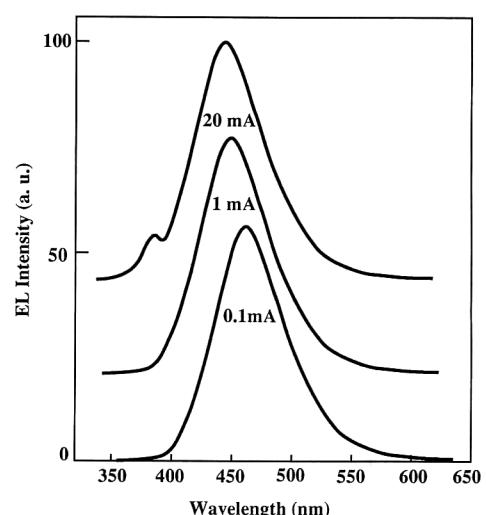


図 5 InGaN/AlGaN ダブルヘテロ構造青色 LED の順方向電流をパラメーターとした発光スペクトル

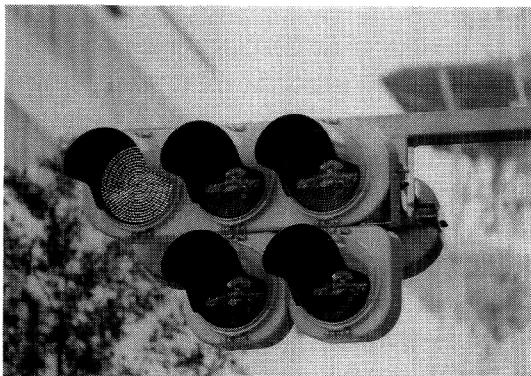


図6 GaAlAs 赤色LED, AlInGaN 黄色LED, InGaN/AlGaN 青緑色LED を用いたLED道路交信号機



図7 GaAlAs 赤色LED, InGaN/AlGaN 緑色LED, InGaN/AlGaN 青色LED からなるLEDフルカラーディスプレイ

貫通して表面層にまで達していることが観測された。これだけの結晶欠陥がありながら青色LEDとして高い発光出力(3mW)をだし、しかも寿命に問題がない。窒化物半導体は従来のGaAs系III-V族半導体、あるいはZnSe系II-VI族半導体と比較して結晶欠陥のふるまいが違っていると考えられる。

4. 半導体レーザーへの展開

さて半導体レーザーを窒化物系半導体で実現しようと思えば、まずLEDの発光を半値幅の狭いシャープなバンド間発光としないと不可能である。上述のLEDは不純物準位(Zn)を介した発光である。青色LED構造においてInGaN活性層にZnをドープしないSiドープ

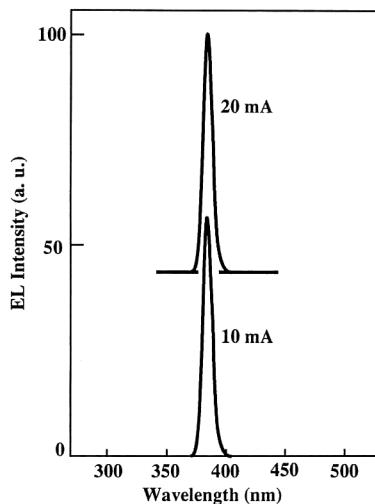


図8 InGaN/AlGaN ダブルヘテロ構造紫色LEDの順方向電流をパラメーターとした発光スペクトル

$\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 層($0.1\ \mu\text{m}$)を活性層とするLEDを作製した。このLEDの発光スペクトルを図8に示す。発光スペクトルは非常にシャープであり20mA通電で半値幅10nm, ピーク波長385nm, 発光出力は1mWであった。

この構造のLEDにおいては $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 活性層と $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層との間で1.1%の格子不整合によるかなり大きな歪みが存在する。 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 活性層の厚さは $0.1\ \mu\text{m}$ もあり、この厚さはInGaN活性層が歪みに対して弾性的に変形する臨界膜厚を越えていると推察される。そこで臨界膜厚以下に活性層厚を薄くしてInGaN活性層の結晶性を良くすることが考えられる。活性層を非常に薄くすると量子効果が現れてくるので量子井戸LEDまたはLDが考えられる。すでに $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}/\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 多重量子井戸構造(MQW)が作製され室温でのフォトoluminescence(PL)測定において量子準位間の強い紫色の発光スペクトルが観測されている²¹⁾。すなわち結晶作製技術の進歩により窒化物系半導体を利用した量子井戸構造が今では作製可能である。

そこで図4の青色LED構造において活性層をアンドープ $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ とし、かつ厚さを $0.1\ \mu\text{m}$ から $30\ \text{\AA}$ まで薄くした單一量子井戸(SQW)LEDを作製した。このLEDの発光スペクトルのピークは400nmであり図8のスペクトルに比べて長波長によっていた。またスペクトルの半値幅は約10nmであった。これは $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 活性層と $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層との間の

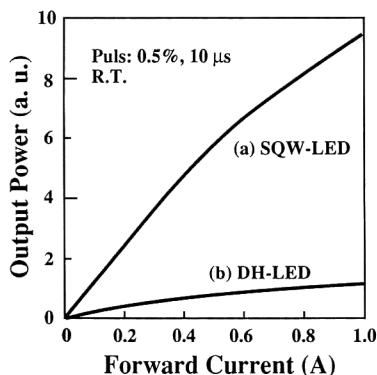


図9 (a) SQW-LED と (b) DH-LED の発光出力と順方向電流の関係
電流はパルス幅 10 μ s、デューティー比 0.5% のパルス。

格子不整合差、熱膨張係数差により $In_{0.06}Ga_{0.94}N$ 活性層が弾塑的に変形しバンドギャップエネルギーが小さくなつたためと思われる。活性層に引っ張り応力が働くと一般的に活性層のバンドギャップは小さくなると考えられ、熱膨張係数差の影響が格子定数差の影響よりも大きいと考えられる。図9に図8の従来のダブルヘテロ構造 LED (DH-LED) と SQW-LED の発光出力と順方向電流との関係の比較を示す。このときの LED のチップ形状と電極形状はストライプ形状としている。DH-LED では電流を増加していくと発光出力は約 100 mA から 200 mA のところで飽和するが SQW-LED では 1 A (電流密度で 2 kA/cm²) まで増加しても飽和していない。従来の DH-LED では $In_{0.06}Ga_{0.94}N$ 活性層が弾塑的に変形可能な臨界膜厚を越えており、このため多数の結晶欠陥が活性層中に発生して発光出力の低下と熱の発生を伴い、電流を増加すると発光出力が飽和するものと思われる。一方 SQW-LED では活性層厚さが薄く $In_{0.06}Ga_{0.94}N$ 活性層が弾塑的に変形し結晶欠陥の低減、発光出力の増加をもたらしているものと思われる。このように電流密度がかなり高くなつても発光出力が飽和しないので量子井戸構造を採用することにより InGaN 系材料によるレーザー発振が近くなるものと思われる。

5. まとめ

量子井戸構造を採用することにより LED の発光出力の増加が達成できた。また大電流密度 (電流密度で 2 kA/cm²) までほぼ線形的に発光出力が増大した。半導体レーザーにするにはさらに光の閉込めが必要であり、光ガイド層を付けた分離閉込めヘテロ構造付き單一量子

井戸 (SQW-SCH) やあるいは多重量子井戸構造の採用が必要となる。もうひとつの課題はキャビティ構造の作製である。サファイアに劈開性がなく光共振器の作製に GaAlAs レーザー等に使用されている劈開が使用できないことである。このため GaN をエッチングして共振器を作製するか、あるいはサファイア以外の劈開性のある基板を使用するなどの工夫が必要である。しかし量子井戸構造の採用により発光出力が増大し量子準位間発光により 2 kA/cm² の電流密度まで発光出力が飽和しないことが達成されたことを考えると、InGaN 系による紫外-青色レーザー発振はもう一步であると考えられる。

文 献

- D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, C. Boney, J. W. Cook, Jr. and J. F. Schetzina : "High-brightness blue and green light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett., **9** (1995) 115-117.
- J. Edmond, H. Kong, V. Dmitriev, C. Bulman and C. Carter : "Blue/uv emitters from SiC and its alloys," Inst. Phys. Conf. Ser., **137** (1993) 515-518.
- S. Strite and H. Morkoç : "GaN, AlN, and InN: A review," J. Vac. Sci. Technol. B, **10** (1992) 1237-1266.
- J. I. Pankove, E. A. Miller and J. E. Berkeyheiser : "GaN electroluminescent diodes," RCA Rev., **32** (1971) 383-392.
- S. Yoshida, S. Misawa and S. Gonda : "Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates," Appl. Phys. Lett., **42** (1983) 427-429.
- H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda : "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer," Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 353-355.
- S. Nakamura : "GaN growth using GaN buffer layer," Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L1705-L1707.
- H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki : "p-Type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)," Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L2112-L2114.
- S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh and N. Iwasa : "Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films," Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L139-L142.
- S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai : "Hole compensation mechanism of p-type GaN films," Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 1258-1266.
- J. A. Van Vechten, J. D. Zook, R. D. Horning and B. Goldenberg : "Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation," Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 3662-3663.
- C. Wang and R. F. Davis : "Deposition of highly resistive, undoped, and p-type, magnesium-doped gallium nitride films by modified gas source molecular beam epitaxy," Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 990-992.
- M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh and T. D. Moustakas : "Hydrogenation of p-type gallium nitride," Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 2264-2266.

- 14) J. M. Zavada, R. G. Wilson, C. R. Abernathy and S. J. Pearton : "Hydrogenation of GaN, AlN and InN," *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 2724-2726.
- 15) N. Yoshimoto, T. Matsuoka, T. Sasaki and A. Katsui : "Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2251-2253.
- 16) S. Nakamura and T. Mukai : "High-quality InGaN films grown on GaN films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L1457-L1459.
- 17) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh : "Candera-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 1687-1689.
- 18) 中村修二 : "InGaN/AlGaN 発光ダイオードの現状と性能向上", *光学*, **23** (1994) 701-708.
- 19) H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim and I. Akasaki : "Room-temperature violet stimulated emission from optically pumped AlGaN/GaInN double heterostructure," *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 1377-1379.
- 20) S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Crawford and D. A. Steigerwald : "High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 1249-1251.
- 21) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama and N. Iwasa : " $In_xGa_{(1-x)}N/In_yGa_{(1-y)}N$ superlattices grown on GaN films," *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 3911-3915.