

# AlGa<sub>N</sub>系深紫外LED

平山秀樹\*,\*\*

## AlGa<sub>N</sub>-Based Deep-UV LEDs

Hideki HIRAYAMA\*,\*\*

High-efficiency deep-ultraviolet (DUV) light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs) have a wide range of potential applications such as sterilization, water purification, medicine and biochemistry, white light illumination, and so on. We demonstrated 220-350 nm-band DUV LEDs using wide-bandgap AlGa<sub>N</sub> semiconductors. Low threading dislocation density (TDD) AlN buffer layers on sapphire substrates were realized by using an “ammonia (NH<sub>3</sub>) pulse-flow multilayer (ML) growth” technique. We achieved significant increase of internal quantum efficiency (IQE) of AlGa<sub>N</sub> quantum well (QW) DUV emission from about 0.5% to more than 50% by reducing the TDD. We demonstrated further increase of IQE (>80%) using carrier-localization effects in In-segregation area. We also obtained significant increase of electron injection efficiency (EIE) (from 20% to more than 80%) by introducing multi-quantum barrier (MQB). We then obtained about 4% external quantum efficiency (EQE) and over 30 mW CW output power for “sterilization-use” DUV LEDs.

**Key words:** AlGa<sub>N</sub>, deep-UV LED, AlN, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), internal quantum efficiency

波長 220~350 nm の半導体深紫外光源 (LED・LD) は、殺菌・浄水、医療分野・生化学産業、高密度光記録用光源や白色照明、紫外硬化樹脂等への産業応用、蛍光分析などの各種センシング、酸化チタンとの組み合わせによる環境破壊物質 (ダイオキシン、環境ホルモン、PCB 等) の高速分解処理などの幅広い応用が考えられ、その実現が期待されている (図 1)。殺菌効果では、DNA の光吸収波長と重なる 260~280 nm 付近の波長で最も効果が高いことが知られている。深紫外 LED、LD は、高効率化が進むにつれ市場規模が飛躍的に拡大すると考えられ、その開発は今後の重要課題のひとつである<sup>1-3)</sup>。

AlGa<sub>N</sub> 系材料のバンドギャップエネルギーは、Ga<sub>N</sub> の 3.4 eV から AlN の 6.2 eV の広い深紫外発光領域をカバーしている。それに加え、①全組成領域において直接遷移型半導体である、②量子井戸からの高効率深紫外発光が可能である<sup>2,3)</sup>、③p・n 型半導体の形成が可能である、④材料が堅く素子寿命が長い、⑤砒素、水銀、鉛などの有害な

材料を含まず環境に安全である、等の特徴をもつ。これらの理由により、実用可能な深紫外発光素子を実現するための材料として、AlGa<sub>N</sub> 系材料はもっとも有力である。

図 2 に、最近報告されている窒化物深紫外 LED の外部量子効率 (EQE) をまとめる。近年、深紫外 LED・LD の短波長化と高効率化に向けた激しい開発競争が行われている<sup>4-17)</sup>。2002 年以降アメリカ、サウスカロライナ大学は世界の先頭を切って波長 250~280 nm の AlGa<sub>N</sub> 量子井戸 LED を実現した<sup>4)</sup>。その後、2006 年に最短波長 (210 nm) の AlN-LED が実現されている<sup>5)</sup>。理化学研究所 (理研) では 222~351 nm 波長の AlGa<sub>N</sub> および InAlGa<sub>N</sub> 四元量子井戸 LED を実現し<sup>6-13)</sup>、短波長領域での高効率動作を実現している。また、殺菌波長 260~280 nm において 10 mW 以上の室温 CW 出力を 2008 年に実現するなど、実用レベルの高出力化に成功した。2010 年になり、いくつかの企業が開発を始め<sup>14-16)</sup>、開発競争はいよいよ激しくなってきた。現在、最高 5% の EQE<sup>14)</sup>、シングルチップで 100 mW

\*理化学研究所 (〒351-0198 和光市広沢 2-1) E-mail: hirayama@riken.jp

\*\*科学技術振興機構 CREST (〒332-0012 川越市本町 4-1-8)

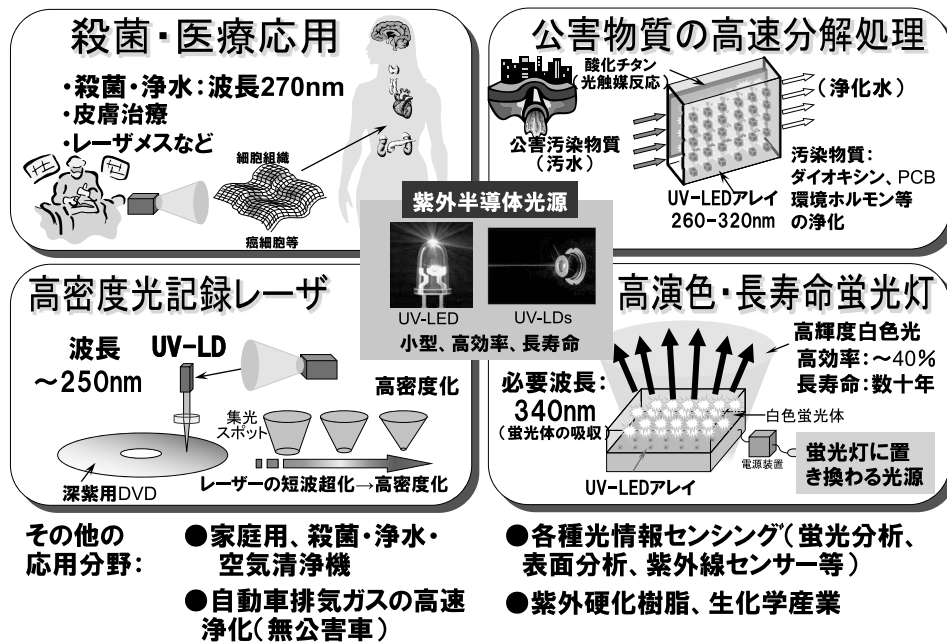


図1 深紫外LED・LDの応用分野.

を超える深紫外LEDがすでに報告されている。

しかし、図2に示すように、波長が360nmよりも短波のAlGaIn系深紫外LEDでは、EQEがInGaIn系の青色LEDに比べてまだ低い。今後、図2に示したように数十%の効率を実現することが深紫外LEDの課題である。

### 1. AlGaIn系深紫外LED高効率化への問題点とアプローチ

AlGaIn系深紫外LED高効率化への課題は以下のようにまとめられる。

- ① 低貫通転位密度AINの実現が難しい。AlGaInの発光内部量子効率貫通転位により著しく低下する。
- ② AlGaInの高濃度p型化が難しいため、電子リークが大きく、量子井戸への十分な電子注入効率が得られない。また、素子過熱が問題となる。
- ③ p型層と電極での光吸収のため、光取り出し効率が10%以下と低い。

①に関しては、AINバッファの貫通転位密度の低減に成功し高い内部量子効率(IQE)を実現したいくつかのグループ(図2参照)が、深紫外LEDの実現を成し遂げている。理研では「アンモニアパルス供給多段成長法」を導入してAINの貫通転位密度を低減し、高出力深紫外LEDを実現している。AlGaIn量子井戸から高いIQEを得るためには、刃状転位密度を $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 以下にすることが重要であることが本研究でわかってきた。

②について、Mgアクセプターの活性化エネルギーは物

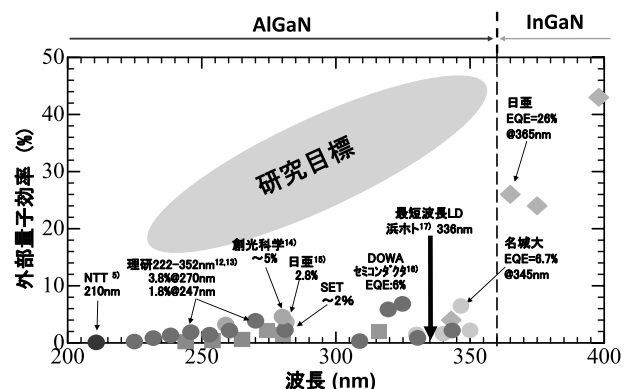


図2 報告されているAlGaIn系深紫外LEDの外部量子効率.

性値で変えがたいため、AlGaInやAINのp型高濃度化の有力な方法はまだ見つかっていない。一方われわれは、多重量子障壁(MQB)電子ブロック層を用いることにより、量子井戸への電子注入効率の大幅な改善を行っている。

③については、p側高反射電極の導入や、サファイア裏面への二次元フォトニック結晶加工による光取り出し効率の向上などが検討されはじめており、今後の大幅な向上が期待されている。

### 2. AIN結晶の高品質化とAlGaIn系深紫外LEDの実現

図3に、「アンモニアパルス供給多段成長法」<sup>6,8,9)</sup>によるAINバッファ成長の概念と、用いたガスフローシーケンスを示す。これは、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

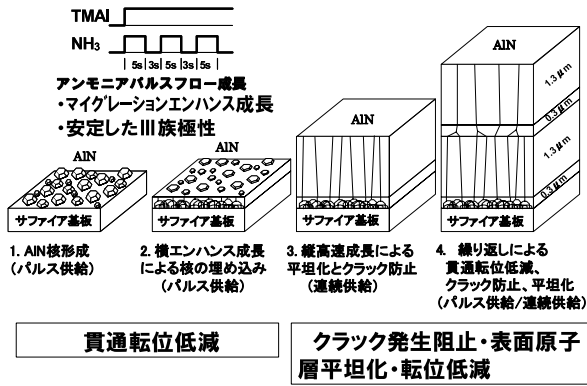


図3 アンモニアパルス供給多段成長法によるAIN成長の概念と用いたガスフローシーケンス。

性を一度に満たすものとして考案された方法である。高効率深紫外LED用途として実用レベルのテンプレートを供給でき、また、大面積(4インチ)均一成長にも成功している。まず、パルス供給により高品質AIN結晶の核を基板上に形成したあと、横方向によく成長するパルス供給成長法を用いて埋め込み、貫通転位密度をできるだけ減少させる。その後、連続供給による高速縦方向成長と低速パルス供給成長によるAIN層を交互に繰り返すことで、クラックを防止しながら原子層オーダーの平坦性と貫通転位の低減を実現するのがその原理である。アンモニアパルス法を用いることにより、マイグレーションエンハンス成長が可能であるばかりでなく、安定したIII族極性を維持しながら成長が可能で、極性反転による異常核成長を大幅に抑制することができる。実際には、パルスおよび連続供給AIN層を5段程度成長する。

図4に、AIN各層を導入したときの(a) X線回折(10-12)方向 $\omega$ スキャンロックアップカーブ半値幅(XRC(10-12)FWHM)(刃状転位密度に対応)の減少と、(b)AFMによる表面平坦性の観測を示す。この方法を用いて、XRC(10-12)FWHMは250 arcsec程度が得られ、 $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 程度の刃状転位密度が得られた<sup>9)</sup>。また、AFM像からは原子層平坦性(RMS値:0.16 nm)が確認された。

低貫通転位AIN上にAlGaIn量子井戸の作製を行い、高効率深紫外発光を実現した。図5に(a)AlGaIn量子井戸の断面透過電子顕微鏡(TEM)像と、(b)X線半値幅減少に伴う量子井戸のフォトルミネセンス(PL)発光の増加の様子を示す。量子井戸内部のピエゾ電界による発光効率低下を防ぐため、薄い量子井戸(1.3~1.6 nm)を用いている。したがって、図5に示すように、原子1層程度の平坦性を得ることが高効率発光を得る上で重要な条件である。貫通転位密度を低減することにより、AlGaIn量子井戸発光の飛躍的な増強が観測された。従来、AINの貫通転位密度が

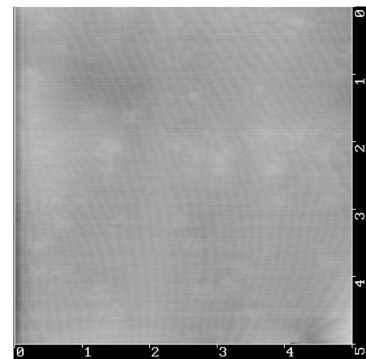
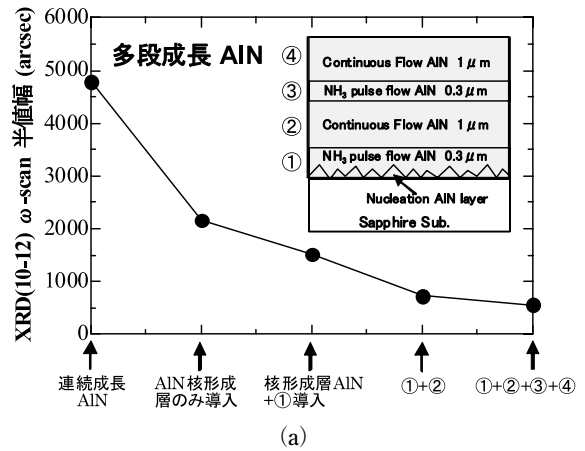


図4 AIN成長における(a)XRC(10-12)FWHM(刃状転位密度に対応)の減少と、(b)AFMによる原子層平坦性の観測(5×5μm領域)。

$1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度の場合、AlGaIn量子井戸のIQEは0.5%以下であったのに対し、低貫通転位密度( $< 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ )のAINを用いることにより、IQEは100倍程度増強された。PL積分強度の温度依存性から、AlGaIn量子井戸の室温におけるIQEは30%以上と見積もられた<sup>9)</sup>。

さらに、紫外LED高効率化の方法として、Inの混入が有効である。Inをサブ%~数%程度含むInAlGaIn四元混晶は、Inの組成変調効果によってAlGaInよりも高い効率で発光することが実験的に明らかになり<sup>3,9,18,19)</sup>、高効率紫外LED・LDの発光材料として大変期待されている。図6に、AlGaInおよびInAlGaIn量子井戸の低温と室温におけるPL発光の積分強度比(IQEに対応)を示す。低温(<15 K)において発光再結合が非発光再結合に比べ支配的であることから、低温と室温におけるPL発光強度比を測定すると、室温におけるIQEをおおよそ見積もることができる。従来、貫通転位密度が高かったときは、In混入効果で高効率化を図った。しかし、図6に示すように、300 nmよりも短波では高効率発光が得られなかった。その後、低貫通転位密度が実現してからは短波において高効率発光が実

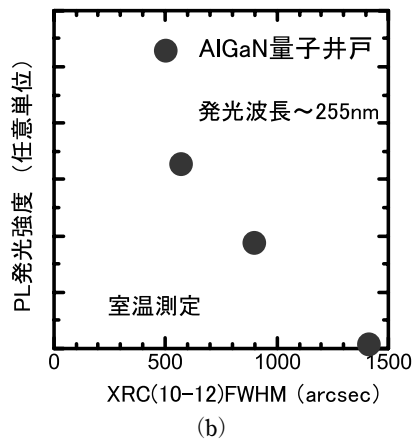
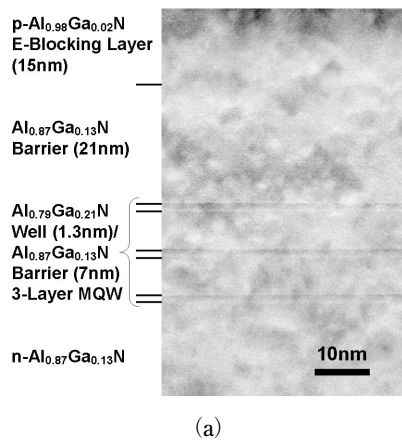


図5 (a) AlGaIn 量子井戸の断面 TEM 像, (b) X線半値幅減少に伴う量子井戸発光の飛躍的増加.

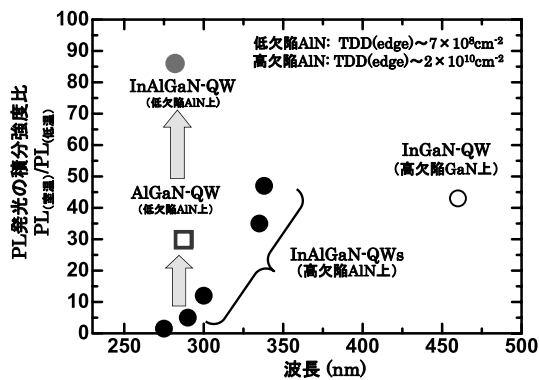


図6 AlGaIn および InAlGaIn 量子井戸の低温と室温における PL 発光の積分強度比 (内部量子効率に対応).

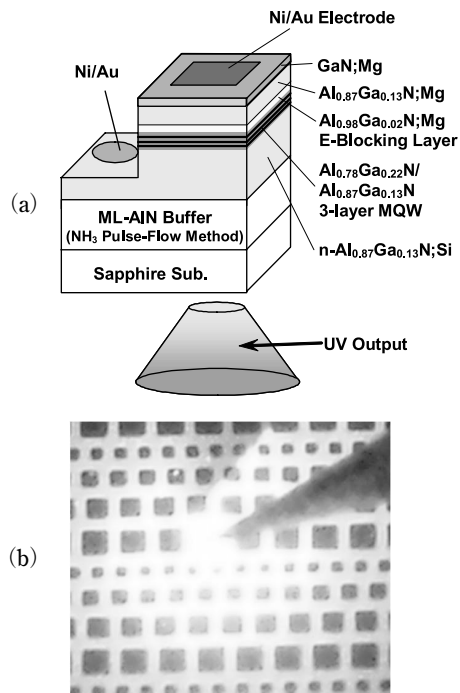


図7 (a) AlGaIn 量子井戸 LED の構造, (b) 発光の様子.

現し, AlGaIn および InAlGaIn 量子井戸でそれぞれ 30%, 80% 以上の積分強度比が得られた. この結果から, In 混入により, AlGaIn よりも高い IQE が実現できることが明らかになった<sup>9)</sup>.

図7に, 作製した AlGaIn 量子井戸深紫外 LED の構造と発光の様子を示す. サファイア基板に, 「アンモニアパルス供給多段成長法」による AlN バッファー層, n-AlGaIn 層, i-AlGaIn/AlGaIn 3 層量子井戸発光層, p-AlGaIn 電子ブロック層, p-AlGaIn 層, p-GaN コンタクト層を成長した. 波長 220~280 nm を得るために, 40~90% の高い Al 組成比の AlGaIn を各層に用いている. 図8に, AlGaIn ならびに InAlGaIn 量子井戸 LED から得られた電流注入発光 (EL) スペクトルを示す. 波長 222~351 nm のすべての LED でシングルピーク動作が得られた. 222 nm は AlGaIn 量子井戸 LED の最短波長である. 不純物などからのディープレベル発光はいずれのスペクトルにおいても 2 桁以上弱く, 良好な動作が得られている.

本研究では 2008 年夏に, 量子井戸層, n 型層, p 型層す

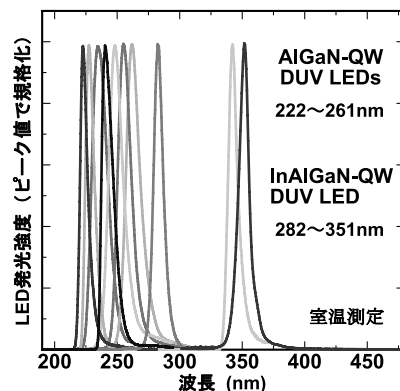


図8 AlGaIn, InAlGaIn 量子井戸 LED の動作スペクトル.

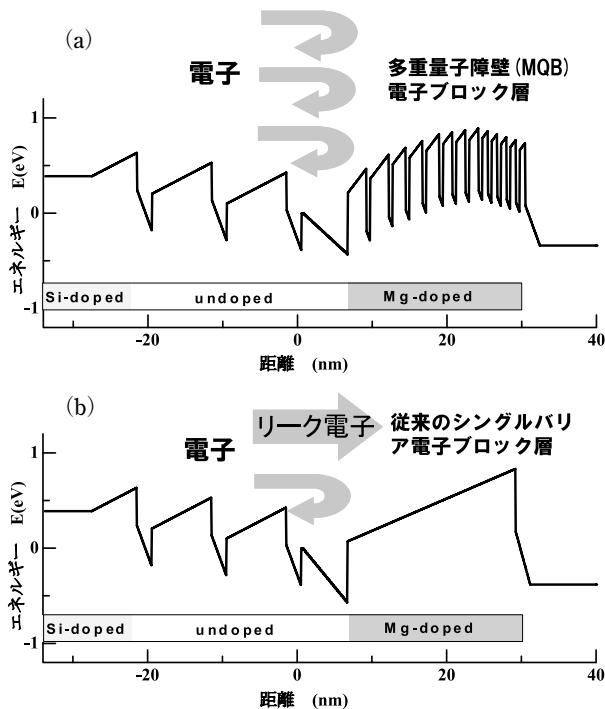


図9 深紫外LEDの電子ブロック層として、MQBを用いた場合(a)と、従来のシングルバリアを用いた場合(b)の電子の反射効果の概念。

べてに InAlGaIn 四元混晶を用いた深紫外 LED を作製し、波長 280 nm 帯において、世界初の 10 mW を超える深紫外 LED を実現した。この結果により、深紫外 LED が殺菌用途として実用化可能であることが示された<sup>9)</sup>。

### 3. 多重量子障壁 (MQB) を用いた電子注入効率の改善

AlGaIn 深紫外 LED では、p 型 AlGaIn のホール濃度が  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  以下ときわめて小さいため、注入された電子は、p 層側にリークし、発光領域への電子注入効率 (EIE) が著しく低下する。そのため通常、電子ブロック層を量子井戸の p 層側に挿入し、電子のリークを阻止する。しかし、電子ブロック層に AlN を用いた場合においても、電子の反射効果は十分ではなく、250 nm 帯 LED では EIE は依然として 20% 以下と低いことがわかってきた<sup>10)</sup>。

EIE をさらに大幅に改善するためには、MQB を用いることが効果的である<sup>10)</sup>。図9に、深紫外 LED の電子ブロック層として (a) MQB を用いた場合と、(b) 従来のシングルバリアを用いた場合の電子の反射効果について示す。従来のシングルバリアを用いた場合には、電子ブロック高さ以上のエネルギーの電子は反射されずに p 側にリークし、発光層への EIE を低下させた。一方、MQB を用いた場合、電子の多重反射効果により、材料限界で決まる障壁高さよりもさらに高い「実効的」障壁高さを実現すること

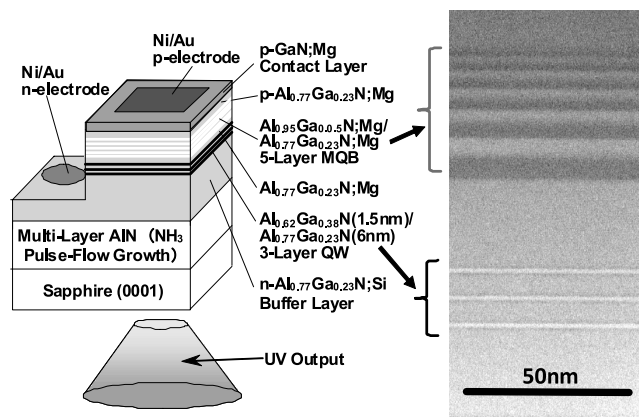


図10 MQBを導入した深紫外LEDの構造と断面TEM像。

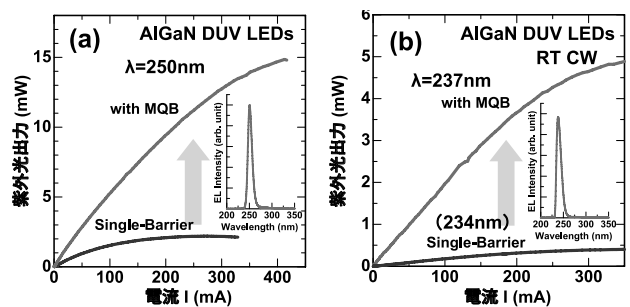


図11 MQB導入による (a) 250 nm 帯と、(b) 235 nm 帯 AlGaIn 深紫外 LED の出力の向上。

ができる。シミュレーション計算から、AlGaIn 系 MQB では、シングルバリアの場合に比べ 2 倍以上の実効的障壁高さが得られることがわかった。

図10に、MQBを導入した深紫外LEDの構造と断面TEM像、図11に、MQB導入による (a) 250 nm 帯と (b) 235 nm 帯 AlGaIn 深紫外 LED の出力の向上について示す。実際に用いた変調周期 MQB 構造では、周期数、バリア・バレイの各膜厚、MQB 領域のトータル層厚などを、反射効果が最も高まるように実験的に最適化した。図11に示すように、波長 250 nm の AlGaIn 深紫外 LED において、光出力は 2.2 mW から 15 mW まで (7 倍) 向上した。同様に、短波の 235 nm では 12 倍の出力向上が観測された。また、270 nm 帯 LED では最高 CW 出力 33 mW が得られ、MQB の効果の有効性が示された。図12に、AlGaIn 深紫外 LED における MQB 効果の波長依存性を示す。MQB の効果はこれまでに 230~270 nm 帯の LED で観測され、270 nm で約 3 倍、250 nm で約 4 倍、235 nm では約 8 倍の EQE 向上が確認された。このように MQB 導入で高い EQE が実現され、現在、270 nm で 3.8%、247 nm で 1.8%、237 nm で 0.4% が得られている。また、MQB 効果は、バリア高さが小さい短波長深紫外 LED で、より顕著である

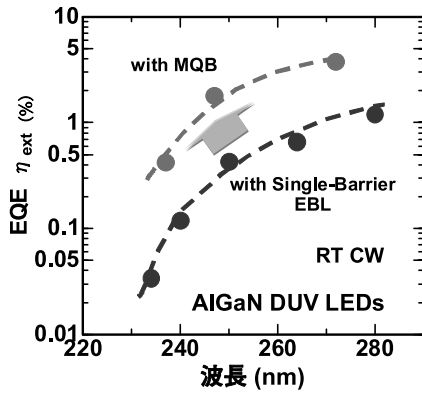


図12 MQB効果の波長依存性.

ことがわかった.

深紫外LEDの効率の内訳について議論する. IQEはPLの温度依存性から, また, 光取り出し効率(LEE)はLED層構造の屈折率分布から計算でおおむね求めることができる. したがって, EIEについては,  $EQE = IQE \times EIE \times LEE$ の関係から逆算で求めることができる. 270 nm帯LED (EQE: 3.8%)の内訳は, おおよそ, IQE: 60%, EIE: 80%, LEE: 8%と見積もられた. 同様の方法で250 nm帯LEDのEIEを見積もると, MQBの効果でEIEが約20%から80%以上に向上することが見積もられた. このように, MQB導入で高いEIEが得られ, p型AlGaInの低濃度に起因する電子リークの問題は, MQBによりおおむね解決できることがわかってきた<sup>10)</sup>. さらに, MQBは電流密度が大きいときに効果を発揮するため, LED高出力動作時の効率向上(効率ドゥループ現象の抑制)やLDの低閾値・高効率動作において大きな効果が期待できる.

#### 4. 光取り出し効率の改善

深紫外LEDのLEEは, Ni/Au p型電極とコンタクト層における紫外光吸収によって低減し, 8%と低い値となる. したがって, 今後, LEE向上は深紫外LEDのもっとも重要な課題である. LEEを向上させるためには, p-GaNコンタクト層の薄膜化と高反射電極の導入が有効である. また青色LEDのときと同様に, サファイア裏面への二次元フォトリソ加工, パターンサファイア基板(PSS)の導入も効果がある.

われわれは, p-GaNコンタクト層を極薄膜化して光吸収を低減し, また, Al系電極を用いることでp型高反射を実現し, トータルで4倍程度の効率向上を狙っている(図13参照). p-GaNコンタクト層を3 nm程度にすることで, 光吸収を10%程度に抑えられることを実験的に明らかにしている. 良好なオーミック抵抗を実現するためには厚いコ

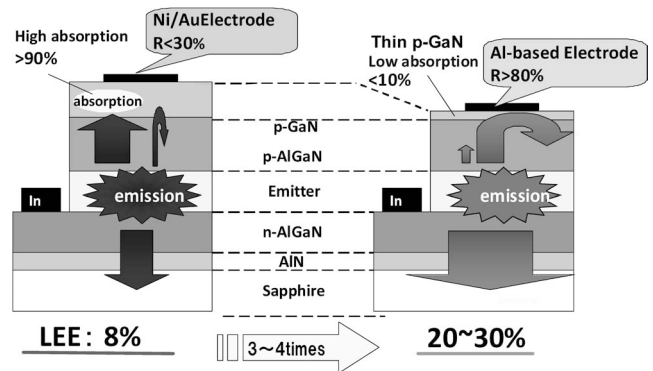


図13 p-GaNコンタクト層薄膜化とAl系高反射電極を用いた光取り出し効率の改善の概念.

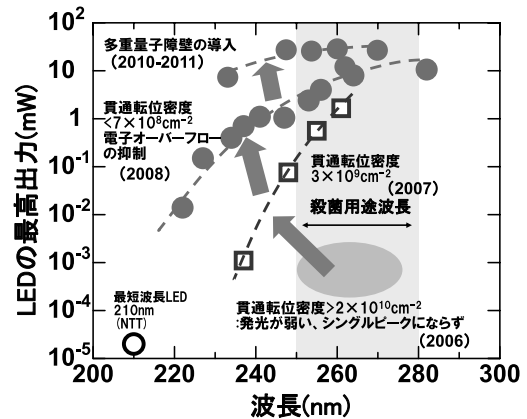


図14 2007~2011年における理研AlGaIn系深紫外LEDの出力向上の経緯.

ンタクト層が望ましく, 条件はトレードオフの関係にある. 今回は10 nmの薄いp-GaNコンタクト層で良好なLED動作の実現に成功しており, さらに薄い膜厚も検討中である. Alは深紫外光に対して反射率92%程度であるが, オーミックコンタクトが得られない. 極薄(1 nm)のNiを導入することで, コンタクトを取りながら高反射を実現できる. 従来のNi/Au電極では約30%の反射率であったのに対し, Ni(1 nm)/Al(100 nm)では65%程度の反射率が得られている. 最適化によりさらに反射率の向上が可能であると考えられる.

電極をNi/AuからAl系に変更することによって, 最高EQEは約1.3倍向上した. まだ最適化されていないため効果が不十分であるが, 今後さらなる効率向上が期待される.

図14に, 2007~2011年における理研のAlGaIn系深紫外LEDの出力向上についてまとめた. AlN結晶の貫通転位の低減, In混入, MQBの導入, 高反射p型電極の利用などで深紫外LEDの大幅な高出力化を実現した. 現在, 250~275 nmで15~33 mWの室温CW出力が得られている. また, 237 nmで4.8 mWのCW出力(従来は0.4 mW程度)が

得られ、MQB の効果で短波長 LED は飛躍的に高出力化した。

AlGaIn をベースとした深紫外 LED の現状について概説した。「アンモニアパルス供給多段成長法」を考案し AlN バッファの貫通転位密度を従来に比べ 2 桁程度低減した。転位の低減により AlGaIn 量子井戸の IQE の飛躍的向上 (0.5%→50%程度) を実現し、それを用いて 222~351 nm の幅広い波長の LED を実現した。さらに In 混入効果を用い、より高い IQE を実現した。また、MQB を導入し、EIE を大幅に改善した。これらの効果で、波長 230~270 nm における高出力 LED を実現し、特に殺菌用途波長において連続出力 30 mW 以上の高出力深紫外 LED を実現した。今後は、光取り出し効率を向上することにより高効率化が進むと考えられる。今後、深紫外 LED の発光効率は、青色 LED と同様の歴史をたどり、近い将来、数十%に向上することが期待される。

## 文 献

- 1) 平山秀樹：“AlGaIn 系殺菌用途紫外 LED の進展と今後の展望”，表面技術，**61** (2010) 637-640.
- 2) 平山秀樹，藤川紗千恵，塚田悠介，鎌田憲彦：“AlGaIn 系深紫外 LED の進展と展望”，応用物理，**80** (2011) 319-324.
- 3) H. Hirayama：“Quaternary InAlGaIn-based high-efficiency ultraviolet light-emitting diodes,” J. Appl. Phys., **97** (2005) 091101.
- 4) V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska and M. Asif Khan：“250 nm AlGaIn light-emitting diodes,” Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2175-2177.
- 5) Y. Taniyasu, M. Kasu and T. Makimoto：“An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres,” Nature, **441** (2006) 325-328.
- 6) H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi and N. Kamata：“231-261 nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire,” Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 071901.
- 7) H. Hirayama, K. Akita, T. Kyono, T. Nakamura and K. Ishibashi：“High-efficiency 352 nm quaternary InAlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes grown on GaN substrates,” Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) L1241-L1243.
- 8) 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** (2008) 051101.
- 9) 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,” Phys. Status Solidi A, **206** (2009) 1176-1182.
- 10) H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda and N. Kamata：“Marked enhancement in the efficiency of deep-ultraviolet AlGaIn light-emitting diodes by using a multi-quantum-barrier electron blocking layer,” Appl. Phys. Express, **3** (2010) 031002.
- 11) H. Hirayama, N. Noguchi and N. Kamata：“222 nm deep-ultraviolet AlGaIn quantum well light-emitting diode with vertical emission properties,” Appl. Phys. Express, **3** (2010) 032102.
- 12) H. Hirayama：“Short-wavelength high-efficiency deep-UV LEDs realized by improving injection efficiency,” *International Workshop on Nitride Semiconductors 2010 (IWM2010)*, A1.1 (Tampa, Florida, 2010) pp. 16-20.
- 13) 藤川紗千恵，平山秀樹，前田哲利：“a 軸方向傾斜 c 面サファイア上に作製した高効率深紫外 LED”，第 58 回応用物理学関係連合講演会，24a-BY-5 (2011).
- 14) C. Pernot, M. Kim, S. Fukahori, T. Inazu, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, S. Kamiyama, I. Akasaki and H. Amano：“Improved efficiency of 255-280 nm AlGaIn-based light-emitting diodes,” Appl. Phys. Express, **3** (2010) 061004.
- 15) A. Fujioka, T. Misaki, T. Maruyama, Y. Narukawa and T. Mukai：“Improvement in output power of 280-nm deep ultraviolet light-emitting diode by using AlGaIn multi quantum wells,” Appl. Phys. Express, **3** (2010) 041001.
- 16) 大鹿嘉和，柴田智彦：“AlN テンプレートをを用いた 300 nm 帯高効率深紫外 LED の諸特性”，第 57 回応用物理学学会学術講演会，19p-TB-14 (2010).
- 17) H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara and H. Kan：“Demonstration of an ultraviolet 336 nm AlGaIn multiple-quantum-well laser diode,” Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 241106.
- 18) H. Hirayama, T. Yamabi, A. Kinoshita, Y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi and Y. Aoyagi：“Marked enhancement of 320-360 nm UV emission in quaternary  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  with In-segregation effect,” Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 207-209.
- 19) H. Hirayama, Y. Enomoto, A. Kinoshita, A. Hirata and Y. Aoyagi：“Room-temperature intense 320 nm-band UV emission from quaternary InAlGaIn-based multi-quantum wells,” Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1589-1591.

(2011 年 5 月 6 日受理)