Development of 230-270 nm AlGaIn-Based Deep-UV LEDs

Hideki Hirayama Member (RIKEN, hirayama@riken.jp)

Tohru Yatabe Non-member (Saitama University, mjyatabe@riken.jp)

Norimichi Noguchi Non-member (Saitama University, nogichi-nori@riken.jp)

Norihiko Kamata Non-member (Saitama University, Kamata@fms.saitama-u.ac.jp)

Keywords : deep-UV LED, AlGaIn, AlN, quantum well

High-brightness deep-ultraviolet (UV) light-emitting diodes (LEDs) or laser diodes (LDs) with emission wavelengths in the range 230-350 nm have a wide range of potential applications, such as in water purification, sterilization, medicine and biochemistry, white light illumination, and light sources for high density optical recording. AlGaIn has a direct transition band gap between 3.4 and 6.2 eV and attractive for a material system to realize deep UV light emitters.

In this work, we demonstrated AlGaIn multi quantum well (MQW) deep-UV LEDs with wavelengths in the range of 227.5-273 nm, fabricated on low threading dislocation density (TDD) AlN buffers formed through an ammonia (NH₃) pulse-flow multilayer (ML) growth technique.

Figure 1 shows a schematic structure of a 230 nm- band AlGaIn QW UV LED and an emission image observing from the back side of sapphire substrate. Samples were grown on sapphire (0001) substrates by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). The UV LED structure consists of a multilayer AlN buffer fabricated on a sapphire substrate, Si-doped n-type AlGaIn buffer, an AlGaIn/AlGaIn 3-layer MQW emitting layer, a Mg-doped p-type AlGaIn electron blocking layer and a

Mg-doped GaN contact layer.

The edge- and screw-type dislocation densities of AlGaIn layer on ML-AlN were 3.2×10^9 and 3.5×10^8 cm⁻², respectively, as observed from the cross sectional transmission electron microscope (TEM) image. We confirmed the flat surface by observation in the step-flow growth mode using an atomic force microscope (AFM). The RMS value obtained from the AFM image was 0.16 nm.

We observed that the photoluminescence (PL) intensity of AlGaIn-QW was increased by approximately 30-50 times by reducing the full-width at half maximum (FWHM) of X-ray diffraction ω -scan rocking curve of AlGaIn buffer from 1214 to 488 arcsec.

Figure 2 shows the electroluminescence (EL) spectra of AlGaIn-MQW LEDs with wavelengths of 227.5, 234, 248, 255 and 261 nm measured at room temperature (RT) with injection current of around 50 mA. We obtained single-peaked operation of the AlGaIn-MQW LED with wavelength of 227.5 nm, which is the shortest wavelength of AlGaIn-based LED on sapphire. The maximum output power and external quantum efficiency (EQE) of the 261 and 227.5 nm LEDs were 1.65 mW and 0.23% under RT continuous-wave (CW) operation, and 0.15mW and 0.2% under RT pulsed operation, respectively.

In conclusion, we demonstrated AlGaIn-QW deep-UV LEDs with wavelengths in the range of 227.5-273 nm, fabricated on low TDD AlN buffers formed through an NH₃ pulse-flow multilayer (ML) growth technique.

Fig. 1. Schematic structure of a 230 nm- band AlGaIn QW UV LED and an emission image observing from the back side of sapphire substrate

Fig. 2. Electroluminescence (EL) spectra of AlGaIn-MQW LEDs with wavelengths of 227.5, 234, 248, 255 and 261 nm measured at room temperature (RT) with injection current of around 50 mA

230-270nm 深紫外 AlGaIn 系 LED の進展

正員 平山 秀樹^{*,***} 非会員 谷田部 透^{*,**}
 非会員 野口 憲道^{*,**} 非会員 鎌田 憲彦^{*,***}

Development of 230-270 nm AlGaIn-Based Deep UV LEDs

Hideki Hirayama^{*,***}, Member, Tohru Yatabe^{*,**}, Non-member, Norimichi Noguchi^{*,**}, Non-member,
 Norihiko Kamata^{*,***}, Non-member

We demonstrated AlGaIn multi-quantum well (MQW) deep ultraviolet (UV) light-emitting diodes (LEDs) with wavelength in the range of 227.5-273 nm fabricated on high-quality AlN buffers on sapphire substrates grown by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). We realized crack-free, thick AlN buffer on sapphire with low threading dislocation density (TDD) and atomically flat surface by using ammonia (NH₃) pulse-flow multi-layer (ML) growth technique. We obtained single-peaked operation of the AlGaIn-MQW LED with wavelength of 227.5 nm, which is the shortest wavelength of AlGaIn-based LED on sapphire. The maximum output power and external quantum efficiency (EQE) of the 261 and 227.5 nm LEDs were 1.65 mW and 0.23% under room-temperature (RT) continuous-wave (CW) operation, and 0.15mW and 0.2% under RT pulsed operation, respectively.

キーワード：深紫外 LED, AlGaIn, AlN, 量子井戸

Keywords : deep-UV LED, AlGaIn, AlN, quantum well

1. はじめに

波長 250-350nm 帯の紫外高輝度発光ダイオード (LED), 紫外レーザダイオード (LD) は, 今後幅広い分野への応用が考えられ, その実現への期待が高い^{(1)~(5)}。殺菌・浄水, 白色照明, 医療分野, 生化学産業への応用では, 今後の大きな市場規模が予測される。また, 高密度光記録光源, 紫外硬化樹脂等の化学工業への利用, 蛍光分析装置などの各種情報センシング, 家庭用空気清浄機や無公害車など, 応用可能範囲は大変広い。殺菌や汚染物質処理への応用では, 紫外光による直接殺菌の効果が最も強い 265nm 付近の波長や, 酸化チタン等の光触媒に紫外光を当て, ダイオキシン, PCB, 環境ホルモン等の難分解性汚染物質を効率よく分解する 270-320nm の波長が重要である。また, 紫外 LED の高演色照明への用途では, RGB 蛍光体の効率よい吸収波

長帯域と, 紫外 LED そのものが高効率動作する波長域の両方を考慮すると 340nm 付近の波長が重要である。半導体紫外光源の応用範囲は今後大きく広がってくるものと考えられ, 紫外 LED・LD の開発は今後の最重要課題のひとつといえる。

我々は, 殺菌・浄水用途・生化学応用等を目指した 230-270nm 紫外 LED, 将来の照明用途を目指した 330-350nm 高出力紫外 LED の 2 つにターゲットを絞って開発を進めている。本稿では, まず, AlGaIn 系紫外 LED の現状と課題について概説したあと, 我々が最近研究を行っている AlN 結晶の高品質化とそれを用いた 230-270nm 帯紫外 LED の実現について紹介する。

2. AlGaIn 系紫外 LED の現状と課題

図 1 にウルツ鉱結晶窒化物半導体の結晶格子定数とバンドギャップの関係, 及び各種紫外ガスレーザの波長を示す。AlGaIn は 3.4eV から 6.2eV に至る広い紫外の直接遷位発光波長域をもち, これまで用いられてきた各種紫外ガスレーザの波長域をカバーする。AlGaIn 系材料は, ①量子井戸からの紫外高効率発光が可能である, ②p, n 型半導体が可能である, ③材料が硬く素子寿命が長い, ④砒素, 水銀, 鉛を含まず環境に無害である等の特徴を有するため, 実用可能な紫外発光素子を実現する材料として最も有力であると

* 独立行政法人理化学研究所
 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1
 RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198

** 埼玉大学工学部
 〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255
 Saitama University,
 255 Simo-Ohkubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570

*** 独立行政法人科学技術振興機構, CREST
 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8
 JST CREST
 4-1-8 Hon-cho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012

図1 ウルツ鉱結晶窒化物半導体の結晶格子定数とバンドギャップの関係、及び、各種紫外ガスレーザの波長
Fig. 1. Relationship between the lattice constant and the bandgap energy of wurtzite (WZ) InAlGaIn and lasing wavelength of several gas lasers.

考えられる。波長 210-360nm 帯の AlN-AlGaIn 系 LED はすでに実現しているが、効率がまだ青色に比べ低い。図 1 には AlGaIn を用いた紫外領域を開発途上領域として示した。

近年、紫外 LED・LD の短波長化と高効率化に向けて激しい開発競争が行われている^{(6)~(11)}。図 2 に最近報告されている窒化物紫外 LED の室温動作における外部量子効率を示す。青色 LED では 75% を越える外部量子効率がすでに報告されている。365nm の近紫外でも、2004 年には、日亜化学によって、1W 程度の高出力が実現され、外部量子効率も室温 CW 動作で 26%、パルス動作では 44% が報告された⁽⁶⁾。しかし、360nm より短い波長域では、発光効率は急激に低くなり、最大でも数% 程度の外部量子効率しか得られないのが現状である。

短波長領域では、AlN を発光層とする波長 210nm の LED が昨年報告され⁽⁷⁾、窒化物半導体を用いた短波長 LED はほぼ出揃った。350nm 帯では早い時期に外部量子効率 2.2% が報告されている⁽⁸⁾。2001~2006 年にかけ、アメリカの DURPA (国防高等研究計画局) による SUVOP (Semiconductor Ultraviolet Optical Sources) プログラムによって短波長 AlGaIn 系 LED の開発が大規模に進められ、244-280nm の高輝度 LED が実現した(たとえば文献 9, 10)。彼らは波長 280nm において 2.8% の外部量子効率を記録した。短波領域で我々は、最近、226-273nm の AlGaIn 系 LED の実現に成功した⁽¹¹⁾。我々は、サファイア上の最短波長 LED (227.5nm) におけるサブミリワット出力、殺菌の波長 (261nm) におけるミリワット出力を実現している。図 2 に示したように、今後実用を考えた場合、波長 230-350nm の短波領域における LED の

図2 最近報告されている窒化物紫外 LED の外部量子効率
Fig. 2. Recent reports of external quantum efficiency (EQE) of nitride UV LEDs.

高効率化は重要な課題である。

360nm より短波域で紫外 LED の高効率化が急に難しくなる理由は次のようにまとめられる。

① AlGaIn 発光層の発光が弱い。(強度は貫通転位密度に大きく依存する。)

② AlGaIn の p 型ドーピングが難しい。

③ 低貫通転位密度 AlN/AlGaIn バッファが開発途上である。

①-③の様に、紫外 LED のすべての難点は AlGaIn 材料系を用いていることに起因している。我々は①の課題を解決するため早くから InAlGaIn4 元混晶を用いた LED の開発を行ってきた^{(12)~(14)}。これは、InGaIn が In 混入効果によって貫通転位密度が多い基板上でも効率よく光ることにヒントを得たものである。低価格・量産型のサファイア基板上紫外 LED を実現するためには、InAlGaIn のように、貫通転位があってもよく光る紫外発光材料が有用である。我々は、これまで、高品質 InAlGaIn 混晶の成長条件を開拓し⁽¹²⁾⁽¹³⁾、270-380nm にわたって高輝度発光を実現⁽²⁾⁽³⁾し、また、340nm 波長帯において 10mW 程度の高出力 LED を実現している⁽¹⁴⁾。

しかし、波長が 270nm より短波では、結晶成長において In の混入が難しく In 混入効果が十分使えなくなってくる。この場合、高輝度発光を得るためには、課題③の AlN/AlGaIn バッファの貫通転位密度を下げる方法が重要となる。AlGaIn 量子井戸の発光は貫通転位の影響で著しく減少し。これまでのバッファを用いると内部量子効率 1% 以下しか得られなかった。我々は、新たな手法を用いて低貫通転位密度 AlN バッファを実現し、その上に AlGaIn 量子井戸を作成することで、発光強度が以前の 50 倍程度増強することを明らかにした。それを用いて最近 230-270nm 帯 LED の実現に成功している。

窒化物紫外 LED の短波長化におけるもうひとつの大きな問題は、課題②の p 型 AlGaIn の実現の難しさである。AlN のアクセプターエネルギーは 0.7eV 程度と深いため、高 Al 組成の AlGaIn では p 型化が得られにくい。ホール濃度が低

い場合、p 層への電子オーバーフローが増加するため、発光層への電子注入効率が著しく低下する。また、p 層が高抵抗となつて、サンプル過熱により発光効率が低下する。AlGaIn の p 型化に関しては現在のところ有効な解決策が無いのが現状である。

3. AlN 結晶の高品質化と 230-270nm 帯紫外 LED の実現

前節で述べたように、深紫外波長域で高効率発光を得るためには、AlN/AlGaIn バッファの貫通転位密度を低減させることが最も重要な手段である。我々は、高品質 AlN 層を成長するために、新たに「アンモニアパルス供給多段成長法」を提案し、サファイア上の高品質 AlN 作製に成功した。

減圧横型 MOCVD 装置を用い、サファイア (0001) 基板上に結晶成長を行った。材料は、アンモニア、トリメチルアルミニウム (TMAI)、トリメチルガリウム (TMGa) 等を用いた。図 3 に、アンモニアパルス供給多段成長法による AlN 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。紫外発光素子のための高品質 AlN バッファ作製の条件として、①貫通転位の低減、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方法が必要である。これらを満たす方法として考案したのが我々の用いているアンモニアパルス供給多段成長法である。まず、パルス供給により高品質 AlN 結晶の核を基板上に形成したあと、横方向に濡れ性のよいパルス供給成長法で埋め込むことにより貫通転位密度をできるだけ減少させる。パルス供給成長は成長レートが遅いため、この段階で表面はまだ平坦ではない。その後、低 V/Ⅲ 比高

速縦方向成長による AlN 成長層と低速パルス供給成長による AlN 層を交互に繰り返すことで、原子層オーダーの平坦性を得る。連続供給、および、アンモニアパルス供給を用いた AlN の成長レートはそれぞれ、約 $6 \mu\text{m/hour}$ 、 $0.6 \mu\text{m/hour}$ であった。連続供給成長層とパルス供給成長層の積層は結晶のクラックを防止するために大変効果がある。Ⅲ族極性を安定して得るため、アンモニアのみをパルスフローにしており、Ⅲ族リッチな成長条件で成長を行っている。

高品質 AlN バッファの作製では、すでに、名城大学、工学院大学、サウスカロライナ大学、日本ガイシなどで先駆的な研究が行われており（たとえば文献 9,10,15,16）、それらを用いることにより紫外発光デバイス実現へのアプローチが行われている。我々の方法はそれらと比べ、①AlGaIn を用いず、すべて AlN 層を用いているため紫外吸収が無いこと、②エッチングパターン形成・再成長や超格子形成等の複雑なプロセスを含まないこと、③クラックフリーで厚膜 AlN が形成できること、などの点でメリットがある。

図 4 に、連続成長のみを用いた通常 AlN バッファに各下地層を導入していったときの、X 線回折 (102) 面 ω スキャンロックアップカーブ (XRC) の半値幅の変化の様子を示す。(102) 面 ω スキャン XRC の半値幅を観測することで、結晶中の刃状転位密度をおおよそ見積もることができる。

図 4 に見られるように、AlN 核形成層の導入、アンモニアパルスフロー埋込み層の導入、さらに多段 AlN 層を導入することで X 線半値幅は飛躍的に低減することが分かる。(102) 面 ω スキャン XRC の半値幅は最小で 371arcsec が得られて、現在報告されている最高品質レベルの AlN バッファの実現に成功した。

図 5 に、原子間力顕微鏡 (AFM) により観測した、多層

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

Fig. 3. AlN growth process by using an ammonia (NH₃) pulse-flow multilayer (ML) growth technique and used gas flow sequence.

AlN バッファ表面を示す。AlN 核形成層のみの導入では、表面粗さは大きいのにに対し、アンモニアパルス供給と連続供給層の多層とすることで原子層オーダーの平坦性が実現した。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、表面粗さは RMS 値 = 0.16nm と良好な値が得られた。最近この方法を用いさらなる高品質化を進めている。

図 6 にアンモニアパルス供給多段成長法により作製した、紫外 LED 用 AlGaN/AlN テンプレートの構造を示す。図 7 にそのテンプレートの断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。

図 4 アンモニアパルス供給多段成長法導入による AlN バッファの X 線回折ロッキングカーブ半値幅の低減

Fig. 4. Reduction of the full-width at half maximum (FWHM) of the X-ray (102) ω -scan rocking curve (XRC) of AlN buffer by introducing an NH_3 pulse-flow multilayer (ML) growth method.

図 5 多段成長 AlN バッファ表面の AFM 像

Fig. 5. Atomic force microscope (AFM) image of the surface of the multi-layer AlN buffer on sapphire.

す。断面 TEM 像を見ると、5 段 AlN 層の各層の界面は判別できない。しかし、はじめの核形成層・一段目埋込み成長層付近で貫通転位の減少が顕著に起こっており、その後の多段成長行程において貫通転位密度は緩やかに減少していることが分かる。AlN 層の段数を 1 段、2 段、5 段と変化させ最適層厚を用いて貫通転位の比較を行った結果、5 層のとき最も低い貫通転位密度が得られ、刃状転位密度： $7.5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 、螺旋転位密度： $3.8 \times 10^7 \text{m}^{-2}$ が得られた。従来までの方法を用いた場合、刃状転位密度は 10^{10}cm^{-2} 以上と高かったため、本方法が貫通転位低減に優れていることが分かる。

図 8 に AlGaN/AlN テンプレート上に作製した AlGaN 量子井戸 LED の断面 TEM 像を示す。断面 TEM 像から、AlGaN/AlGaN-3 層量子井戸構造が鮮明に見えており、原子 1 層オーダーで急峻なヘテロ界面が形成されていることが観測される。TEM 像から観測された量子井戸の厚さは 1.3nm であった。このように薄い量子井戸を用いることで、量子井戸内のピエゾ電界による電子・ホール波関数の分離を避け、それによって我々は高効率発光を実現している。

図 9 に発光波長 255nm の AlGaN 量子井戸 PL スペクトルの AlN バッファ品質依存性を示す。バッファ層としてはアンモニアパルス供給多段成長法 AlN 層を用いている。また、AlN バッファの品質は (102) 面 ω スキャン XRC を用いて評価した。図 9 に見られるように、発光強度は (102) 面 ω スキャン XRC の半値幅に大きく依存し、半値幅が 1410arcsec から 501arcsec になるに従い発光ピーク強度は 50 倍以上に増強されることが分かった。この結果から重要なことは、(102) 面 ω スキャン XRC の半値幅が 1000arcsec 付近にいわば X 線半値幅の閾値のようなものがあり、それより半値幅が狭くなると急激に発光強度が増加することである。

図 6 多段成長 AlN 層を用いた AlGaN/AlN テンプレートの構造

Fig. 6. Schematic structure of an AlGaN/AlN template including a multi-layer (ML) AlN buffer.

図 7 多段成長 AlN 層を用いた AlGaIn/AlN テンプレートの断面 TEM 像 (図 6 に対応)

Fig. 7. Cross sectional transmission electron microscope (TEM) image of an AlGaIn/AlN template including a multi-layer (ML) AlN buffer.

図 8 AlGaIn/AlN テンプレート上に作製した AlGaIn 量子井戸 LED の断面 TEM 像

Fig. 8. Cross sectional transmission electron microscope (TEM) image of an AlGaIn quantum well (QW) LED fabricated on an AlGaIn/AlN template on sapphire.

る。これは AlGaIn 量子井戸内のキャリアの拡散長と貫通転位密度の関係に対応しているものと考えられる。つまり、キャリアの拡散長よりも貫通転位密度の方が疎になれば、貫通転位に起因する非発光センターにトラップされる確立は著しく減少し、高効率発光が可能になると考えられる。この効果は、波長 255nm, 260nm, 270nm, 280nm 帯の AlGaIn

図 9 多段 AlN パッファー上に作製した深紫外発光 AlGaIn 量子井戸の室温 PL スペクトル

Fig. 9. Photoluminescence spectra measured at room temperature of AlGaIn QWs fabricated on ML-AlN buffers.

図 10 AlGaIn 量子井戸の PL 積分強度の測定温度依存性

Fig. 10. Temperature dependence of integrated photoluminescence (PL) intensity of AlGaIn QWs fabricated on ML-AlN buffers.

量子井戸で同様に観測された。

我々は、PL スペクトルの積分強度の温度依存性から、AlGaIn 量子井戸の内部量子効率の推定を行った。内部量子効率の測定は直接的な手段が無いので難しいが、低温において非発光再結合の割合が発光再結合に比べて十分小さいと仮定すると、PL 積分強度の温度依存性から室温における内部量子効率のおおよその値が推定できる。図 10 に波長 288nm で発光する AlGaIn 量子井戸の PL 積分強度の測定温度依存性を示す。図 10 から PL の積分強度は温度 100K 以下においてほぼフラットであるのに対し、室温ではその 30%

図 11 230nm 帯 AlGaIn 量子井戸 LED の構造とサファイアの裏面から観測した発光の様子

Fig. 11. Schematic structure of a 230 nm-band AlGaIn QW UV LED and an emission image observing from the back side of sapphire substrate.

程度の値まで強度が減衰している。低温において発光効率が低いと仮定すると、室温における内部量子効率はおおむね 30%程度であることが推測できる。内部量子効率は、励起波長や励起キャリア密度によって大きく左右される。今回、励起レーザとして、波長 257nm の Ar-SHG レーザ (CW) を用いており井戸を直接励起している。また、励起強度については、LED 動作時のキャリア密度をほぼ再現するために、 $200\text{W}/\text{cm}^2$ と高い値を用いている。この測定法を用い、LED 動作時の内部量子効率がほぼ推定できると我々は考えている。AlGaIn 量子井戸の内部量子効率は、通常の高い貫通転位密度のバッファ層上に作製した場合 1%以下である。それに比べ、今回得られた内部量子効率は飛躍的に高い値であり、アンモニアパルス供給多段成長による低貫通転移密度 AlN の導入は大変有用であると考えられる。

図 11 に作製した 230nm 帯 AlGaIn 量子井戸 LED の構造とサファイアの裏面から観測した発光の様子を示す。LED 構造はアンモニアパルス供給多段成長法による AlN バッファ層、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 コンタクト層からなる。表 1 に AlGaIn 量子井戸 LED において用いた、量子井戸、バリア、電子ブロックの各層の Al 組成を示す。波長 230-270nm 帯を得るために高い Al 組成を用いている。

表 1 AlGaIn 量子井戸 LED において用いた、量子井戸、バリア、電子ブロックの各層の Al 組成

Table 1. Designed values of Al composition x of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wells, buffer and barrier layers, and electron blocking layers (EBLs) used for 227.5-261 nm AlGaIn-MQW LEDs.

Wavelength	Well	Barrier & Buffer	Electron Blocking Layer
227.5nm	0.79	0.87	0.98
234 nm	0.74	0.84	0.97
248 nm	0.64	0.78	0.96
255 nm	0.60	0.75	0.95
261 nm	0.55	0.72	0.94

図 12 深紫外 AlGaIn 量子井戸 LED の電流注入スペクトル

Fig. 12. Electroluminescence (EL) spectra of AlGaIn-MQW LEDs with wavelengths of 227.5, 234, 248, 255 and 261 nm measured at room temperature (RT) with injection current of around 50 mA.

$300 \times 300 \mu\text{m}$ の Ni/Au 電極を形成し室温電流注入を行った。光出力は図に示すようにサファイア基板の裏面から観測した。

図 12 に、得られた電流注入発光スペクトルを示す。波長 227.5nm–261nm のすべての LED でシングルピーク動作が得られた。227.5nm は現在サファイア基板上で得られている LED の最短波長である。スペクトルを見ると、波長 300nm 以上のディープレベル発光はほとんど観測されていないことが分かる。波長 234nm までは室温 CW 動作においてシングルピーク発光が得られている。234nm は室温 CW シングルピーク発光動作の最短波長である。

図 13 に波長 261nm AlGaIn 量子井戸 LED の出力と外部量子効率の電流依存性を示す。波長 261nm では室温連続動作において最高出力 1.65mW, 最高外部量子効率 0.23%を実現した。

図 14 に波長 227.5nm AlGaIn 量子井戸 LED の各注入電流に

図 13 波長 261nm AlGaIn 量子井戸 LED の出力と外部量子効率の電流依存性

Fig. 13. Output power and EQE as functions of current for 261 nm AlGaIn-MQW LEDs measured under RT CW operation.

おける発光スペクトルを示す。30mA 注入時、最高出力 0.15mW を室温パルス動作において検出した。また、得られた最大の外部量子効率は 0.2% であった。これまで AlN 発光層を用いた波長 210nm の LED が報告されているが、外部量子効率はまだ低い。今回観測された外部量子効率は、それに比べると飛躍的に高い値であるため、実効的な効率が得られる最短波長 LED の実現と考えられる。AlN-LED で効率が低い理由は、最もバンドギャップの大きい AlN を発光層として用いているため有効なキャリア閉込めができず、発光内部量子効率が低いためだと考えられる。また電子ブロック層を形成できないためオーバーフローにより電子の注入効率が著しく低下するのも大きな要因である。今後、実用可能な高効率 LED 作製において、ヘテロ構造の作製が可能な AlGaIn 系 LED が有用であると考えられる。AlGaIn 系ヘテロ構造を用いて高効率発光が可能な最短波長は、量子井戸形成と電子ブロックの導入を考えると、225-230nm 付近になると考えられる。

今回、短波 LED において得られた外部量子効率は、いずれも 0.2% 程度であり、青・近紫外 LED などと比べて低い。紫外 LED の外部量子効率は、一般に、内部量子効率、電子注入効率、光取り出し効率の積で決まる。0.2% の外部量子効率の内訳はおおむね以下のように予測される。内部量子効率については、上述のように室温で 30% 程度であると考えられるが、本研究ではヒートシンクを用いずベアウェハで測定を行っているため素子加熱（ $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）のため 10% 程度まで低減していると考えられる。また、230-260nm 帯 LED で用いられるワイドバンドギャップ p 型 AlGaIn では、通常のホール濃度の実現が難しいため（推定で 10^{15}cm^{-3} 以下）、我々は p-AlGaIn 層を 10nm 程度まで薄くして、p-GaN コンタクト層からバリアを介してホールを注入している。このような構造では電子のオーバーフローが起こりやすく、量子井戸への電子注入効率は 20% 以下であると考えられる。

図 14 波長 227.5nm AlGaIn 量子井戸 LED の電流注入スペクトル

Fig. 14. EL spectra of AlGaIn-MQW LEDs with wavelengths of 227.5 nm measured at room temperature (RT).

図 15 AlN-AlGaIn 系深紫外 LED の出力

Fig. 15. Output power of AlN-and AlGaIn-based LEDs.

これらに加え、p-GaN コンタクト層での紫外光吸収と Ni/Au 電極の低い紫外光反射率（ $< 20\%$ ）から、光取り出し効率も 15% 程度であると推測される。今後、これらの原因を一つ一つ解決し高効率化を実現することが、深紫外 AlGaIn 系 LED の課題である。

図 15 にこれまで報告されている AlN-AlGaIn 系深紫外 LED の出力についてまとめる。サウスカロライナ大のグループによってこれまで 244-280nm の LED が報告されてきた。我々のグループではそれより短波の 227.5-273nm の LED を実現した。図中、サウスカロライナ大のデータは報告されている 20mA 時の出力をプロットしたが、高注入時の最大出力は我々のデータを上回っている。一方、AlN を用いた 210nm の LED は現在の最短波長 LED であるが、出

力は $0.02\mu\text{W}$ と小さく、我々の LED と比べると 4 桁低い出力である。図に示すように、今回我々は DNA の分解に最も有効な 250-270nm 波長帯において室温連続動作ミリワット出力を実現し、殺菌・浄水、医療など重要な応用に向けて第一歩を踏み出した。

現在我々は、基板に電極をつけただけのベアチップで LED 動作させているので、素子過熱により高出力動作が難しい。今後、フリップチップ構造を用いることで、出力・効率化は著しく向上するものと考えられる。さらに今後、素子構造の最適化により高効率化をめざす予定である。また、新たな p 型ドーピング方法の開拓、高品質 AlN テンプレートの開拓により、短波長領域における高出力動作を目指す予定である。

4. まとめと今後の展望

半導体紫外発光素子の応用について概説した。また、AlGaIn をベースとした紫外 LED の最近の動向について簡単に述べ、高効率化と短波長化の問題点について議論した。サファイア基板上に高品質 AlN テンプレートを作製する方法、ならびに、それを用いて作製した波長 227.5-273nm AlGaIn LED について紹介した。サファイア上 LED の最短波長 227.5nm において、 0.15mW の出力を観測した。また、殺菌に最も有効な 250-270nm 帯において室温 CW ミリワット出力動作を達成した。今後、AlN/AlGaIn 系結晶成長技術の進歩とともに、波長 230-350nm 紫外 LED の高効率化が期待され、殺菌・浄水、医療、LED 照明等への応用が花開くと考えられる。

(平成 19 年 10 月 1 日受付, 平成 19 年 12 月 5 日再受付)

文 献

- (1) H. Hirayama : "High-Efficiency Ultraviolet Light-Emitting Diodes using quaternary InAlGaIn", *J. Appl. Phys.*, Vol.97, pp.091101 1-19 (2005)
- (2) H. Hirayama, A. Kinoshita, and Y. Aoyagi : "Development of 300 nm Band High-Intensity Ultraviolet (UV) LEDs using Quaternary InAlGaIn", *Oyobuturi*, Vol.71, No.2, pp.204-208 (2002) (in Japanese)
平山秀樹・木下敦寛・青柳克信 : 「InAlGaIn 四元混晶を用いた 300nm 帯紫外発光素子の開発」, *応用物理*, **71**, 2, pp.204-208 (2002)
- (3) H. Hirayama : "UV Intense Emission from Nitride Semiconductors and its Application to 300-nm-band Emitting Devices", *Optronics*, Vol.19, No.10, pp.145-151 (2000) (in Japanese)
平山秀樹 : 「特集「注目の光材料と素子への応用」, 窒化物半導体からの紫外高輝度発光と 300nm 帯発光素子への応用」, *オプトロニクス*, **19**, 10, 通巻 226 号, pp.145-151 (2000)
- (4) H. Hirayama and Y. Aoyagi : "Growth of (In) AlGaIn Compound Semiconductors and their Application to 300-nm-Band High-Intensity UV-LEDs", *The Review of Laser Engineering*, Vol.30, No.6, pp.308-314, (2002) (in Japanese)
平山秀樹・青柳克信 : レーザー用先端光学材料「レーザー材料として見た半導体——(In) AlGaIn 窒化物混晶の結晶成長と 300nm 帯紫外高輝度 LED への応用——」, *レーザー研究*, **30**, 6, pp.308-314 (2002)
- (5) H. Hirayama, K. Akita, T. Kyono, T. Nakamura, and Y. Aoyagi : "Short Wavelength and High-Efficiency Operation of Deep UV LED Using Quaternary InAlGaIn", *The Review of Laser Engineering, Special Issue on Present Status and Future Prospect of Ultraviolet LEDs and LDs Based on Nitride Semiconductors*, Vol.32, No.6, pp.402-409 (2004) (in Japanese)
平山秀樹・秋田勝史・京野孝史・中村孝夫・青柳克信 : 「InAlGaIn 四元混晶を用いた紫外 LED の短波長化と高効率化」, *レーザー研究*, 「窒化物半導体紫外 LED, LD の現状と展開」特集号, **32**, 6, pp.402-409 (2004)
- (6) D. Morita, M. Sano, M. Yamamoto, T. Murayama, S. Nagahama, and T. Mukai : "High output power 365 nm ultraviolet light emitting diode of GaN-free structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, Vol.41, No.12B, pp.L1434-L1436 (2002)
- (7) Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto : "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometers", *Nature*, Vol.444, pp.325-328 (2006)
- (8) T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi : "Efficient and high-power AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.79, No.6, pp.711-712 (2001)
- (9) 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.*, Vol.85, No.12, pp.2175-2177 (2004)
- (10) W. H. Sun, V. Adivarahan, M. Shatalov, Y. Lee, S. Wu, J. Yang, J. Zhang, and M. Asif Khan : "Continuous wave milliwatt power AlGaIn light emitting diodes at 280 nm", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.11A, pp.L1419-L1421 (2004)
- (11) 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 pulsed-flow method on sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.91, No.7, pp.071901-1-071901-3 (2007)
- (12) H. Hirayama, A. Kinoshita, T. Yamabi, Y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi, and Y. Aoyagi : "Marked enhancement of 320-360 nm UV emission in quaternary $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ with In-segregation effect", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, No.2, pp.207-209 (2002)
- (13) H. Hirayama, Y. Enomoto, A. Kinoshita, A. Hirata, and Y. Aoyagi : "Room-Temperature Intense 320nm-Band UV Emission from Quaternary InAlGaIn-Based Multi-Quantum Wells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, No.9, pp.1589-1591 (2002)
- (14) 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", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.10A, pp.L1241-L1243 (2004)
- (15) K. Iida, T. Kawashima, A. Miyazaki, H. Kasugai, S. Mishima, A. Honshio, Y. Miyake, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki : "350.9 nm UV laser diode grown on low-dislocation-density AlGaIn", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.4A, pp.L499-L500 (2004)
- (16) T. Takano, Y. Narita, A. Horiuchi, and H. Kawanishi : "Room-temperature deep-ultraviolet lasing at 241.5 nm of AlGaIn multi-quantum-well laser", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.84, No.18, pp.3567-3569 (2004)

平 山 秀 樹

(正員) 1966 年 3 月 1 日生。1994 年 3 月東京工業大学電子物理学専攻卒業, 工学博士。同年理化学研究所に入所, 半導体工学研究室・研究員, 2003 年極微デバイス工学研究室・先任研究員, 高効率 LED デバイス研究チーム・副リーダー, 2005 年テラヘルツ量子素子研究チーム・チームリーダー。2004 年埼玉大学客員准教授。理研入所以来, 窒化物半導体紫外発光素子, 量子ドット, フォトニック結晶, テラヘルツ量子カスケードレーザなどの研究に従事。第一回応用物理学会講演奨励賞受賞('96), Material Research Society (MRS) Outstanding Poster Award 受賞('99), 第 6 回丸文研究奨励賞受賞('03), 文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞('05), 応用物理学会, レーザー学会, 情報通信学会各会員。

谷田部 透

(非会員) 1983年10月6日生。2006年埼玉大学工学部機能材料工学科卒業，同大学大学院理工学研究科物理機能系専攻機能材料工学コース在学。理化学研究所との共同研究にて，窒化物材料を用いた深紫外発光デバイスの研究に従事。応用物理学会会員。

野口 憲道

(非会員) 1985年2月3日生。2007年埼玉大学工学部機能材料工学科卒，同年同大学大学院理工学研究科物理機能系専攻博士前期課程1年在学中。学部4年より理化学研究所にて，III-V族化合物半導体材料に関する研究に従事。応用物理学会会員。

鎌田 憲彦

(非会員) 1955年5月25日生。1983年3月東京大学大学院電子工学専攻修了，工学博士。同年NHK放送科学基礎研究所，物性研究部研究員。1986年よりATR光電波通信研究所出向(通信デバイス研究室主任研究員)。1988年埼玉大学電子工学科，1992年より機能材料工学科。現在理工学研究科物質科学部門および連携先端研究部門(兼務)教授。NHK研究所以来，化合物半導体発光素子用結晶成長とフォトルミネッセンス評価，蛍光ガラス，有機光機能材料の物性と素子応用の研究に従事。応用物理学会，電子情報通信学会，照明学会，蛍光体同学会各会員。