紫外GaN系LEDとLDの開発

森田 大介, 柁井 真吾, 長濱 慎一, 向井 孝志

日亜化学(株) 窒化物半導体研究所 (〒774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地)

Advanced Development of GaN-Based UV-LED and UV-LD

Daisuke MORITA, Shingo MASUI, Shin-ichi NAGAHAMA and Takashi MUKAI

Nitride Semiconductor Research Laboratory, Nichia Corporation, 491, Oka, Kaminaka, Anan, Tokushima 774-8601

(Received December 10, 2003)

GaN-based ultraviolet (UV) light emitting diodes (LEDs) and UV laser diodes (LDs) were grown by a metalorganic chemical vapor deposition method. We reduced the self-absorption of emission light in UV-LED chips by removing the GaN templates and the sapphire substrates. In the case of UV-LDs, Al mole fraction in AlGaIn layers was optimized. As a result, we succeeded in fabricating 365 nm UV-LEDs and UV-LDs which are useful for various industrial uses because of the same wavelength as i-line of high-pressure mercury vapor lamps.

Key Words: Ultraviolet, LED, LD, AlInGaIn, 365 nm

1. 緒 言

GaN系半導体材料は、直接遷移のワイドバンドギャップ半導体^{1,2)}であるため、非常に魅力的な紫外発光デバイス材料³⁻¹²⁾として研究開発が盛んである。これまで紫外光源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に各種産業用途に利用されており、このなかでも水銀ランプのi線の波長は数多くの用途に広く使用されている。しかしながら現在、環境保護の観点から、水銀フリー化が強く望まれている。それゆえに、これらのGaN系半導体紫外発光デバイスとの置き換えは、産業的そして環境的にも非常に有用であると考えられる。さらに、LED³⁻¹¹⁾やLD¹²⁻¹⁶⁾は小型・高効率・長寿命であり、産業用途から一般用途まで様々な幅広い応用も期待できる。

そこで我々は水銀ランプのi線365 nmの波長に注目し、UV (ultra violet) LED (light emitting diode)、およびUV-LD (laser diode)の短波長化、および高出力化の研究開発を行っている。365 nmのLEDとLDを用途によって使い分けを行えば水銀ランプの置き換え、そして新たな幅広い応用分野への開拓が可能であると考えられる。GaN系半導体紫外発光デバイスの作製における最大の問題は、光吸収による効率の減少と考えられる。この問題に対して、UV-LEDにおいてはGaNフリー透明構造による光吸収の抑制、UV-LDにおいては各層のAlGaIn組成比およびエピ構造の最適化による導波路損失の低減によって解決し、水銀ランプのi線の365 nmの波長をもつ高効率な発光デバイスを実現した。

2. UV-LED

2.1 従来のUV-LED

Fig. 1に従来のUV-LEDの構造図を示す。一般的なGaN系LED^{17,18)}と同様に、サファイア基板上に成長したGaN層を下地層として用いている。その理由は、サファイア基板上に成長したAlNやAlGaInよりも高品質なエピタキシャル膜が得られるためである。Fig. 2に短波長領域におけるGaN系LEDの発光効率の発光波長依存性を示す¹⁷⁾。GaN系LEDでは発光波長が短くなるにつれ発光効率が低下し、特にGaNのバンドギャップエネルギー近くの370 nm付近からの低下が顕著である。その大きな理由として、短波長領域ではGaN層が光吸収層となることが挙げられる。この理由により従来構造のLEDでは370 nm以下では高効率なものが得られなかった。

Fig. 1 Schematic structure of the conventional UV-LEDs.

Fig. 2 Dependence of relative output power on peak wavelength of UV-LEDs.

2.2 LEDの透明化(GaNフリー化)

LEDの高効率化には、活性層から放射される光を自己吸収しないようにエピタキシャル膜全体を発光波長に対して透明化することが重要である。発光波長365 nmにおいて透明性を得るには、下地として用いたGaN層を除去し完全な透明構造にする必要がある。そこでわれわれは新しく貼り合わせ構造を用いたGaNフリーUV-LEDを提案し、高効率化及び高出力化を行った¹⁹⁾。

Fig. 3にGaNフリーUV-LEDの作製手順を示す。まずMOCVD法により、下地GaN層をサファイア基板上に形成し、その上にAlGaNで構成されたUV-LEDエピを成長した。次にP電極を形成した後熱伝導性及び導電性に優れたCuW基板にAu/Snの共晶を利用して貼り付け、レーザーリフトオフ²⁰⁾と研磨によりサファイア基板及び下地GaN層を除去した。その後、光取り出しにおいて全反射ロスを低減させるためにn-Contact層表面に凹凸加工を施した。最後にN電極を形成することによって貼り合わせ構造によるGaNフリーUV-LEDを作製した。

Fig. 4にGaNフリーUV-LEDのチップ構造図を示す。この構造の特徴はGaN層が含まれていないこと及び下面に形成したP電極に高反射率を有するRhを用い、電極面での吸収を低減したことである。また上面に形成したN電極をメッシュパターンとすることにより光取り出しを妨げないようにした。さらにn-Contact層表面にFig. 5で示したような凹凸加工を施し²¹⁾、チップ表面での全反射を低減し光取

Fig. 4 Schematic structure of the GaN-free UV-LEDs.

Fig. 5 SEM image of the patterned n-contact layer.

り出し効率を向上させた。そして1 mm角サイズのチップを低熱抵抗パッケージに実装した。

Fig. 6にGaNフリーUV-LEDの発光スペクトルを示す。ピーク波長365 nmの単峰性のスペクトルが得られた。Fig. 7に室温におけるパルス電流及び直流電流(DC)駆動時の(a)I-L, (b)I-V特性を示す。チップを大面積化したことにより、高電流注入においてもI-L特性が飽和せずに良好な

Fig. 3 Fabrication process of the GaN-free UV-LEDs.

Fig. 6 EL spectrum of the GaN-free UV-LEDs at a forward-biased pulsed current of 500 mA at RT.

Fig. 7 (a) I-L and (b) I-V characteristics of the GaN-free UV-LEDs under pulsed current and DC operation at RT.

直線性が得られ、また電圧の上昇も低く抑えられた。順方向電流500 mAにおける発光出力は、パルス電流及びDC駆動時にそれぞれ240 mW, 210 mWであった。その時の外部量子効率はそれぞれ14 %, 12 %となり、高出力化及び高効率化を達成した²¹⁾。DC駆動時とパルス電流駆動時のI-L特性に大きな差が見られないことから、チップ及びパッケージの低熱抵抗化が有効であることがわかる。このように貼り合わせ構造によるGaNフリーUV-LEDは、可視領域のGaN系LEDと比較しても遜色のない高出力及び高効率化を達成し、GaNフリーの有効性を明らかにした。

3. UV-LD

3.1 背景

紫外半導体レーザーは、固体レーザーや気体レーザーに比べてはるかに小型、高効率、高信頼性、長寿命である上に直接変調も可能である。また、次世代光ディスク用光源や高精細レーザープリンター、紫外計測分野をはじめ、紫外光による反応性を利用し医療、化学工業への応用も考えられる。また紫外光により発生した反応性ラジカルを用いた産業廃水処理に利用できるなど、幅広い応用が期待されている。

UV-LDの高性能化においても、LEDと同様に基板の転位密度の低減、透明構造の作製が重要である。特に透明

構造においては、エピタキシャル膜全体の透明性が問題となるLEDと異なり、共振器内部の透明性つまり導波路損失が諸特性に大きな影響を与えられとされる。

そこでGaN系材料の低転位処理として有用であるELOG基板^{22,23)}を用いて、エピタキシャル膜を成長し、AlInGaN SQW (single quantum well) UV-LDの作製を行った。そしてしきい値電流の発振波長依存性を調べ、水銀ランプのi線と同波長365 nmのDC駆動発振LDの特性評価を行った。

3.2 実験

低転位ELOG基板上に、AlGaN層のAl組成比を最適化して成長したUV-LDの構造をFig. 8に示す。発振波長はInモル比(y)を数パーセント(1-2 %)に固定し、 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{(1-x-y)}$ N活性層のAlモル比を主に変化させることにより制御した。デバイス構造は以前の報告と同様である²³⁾。リッジ形状は $2.3 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ 、両端面に $(\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2)^3$ のミラーを形成した。このようにして作製したUV-LDの光電気特性の詳細を調べた。

3.3 しきい値電流の発振波長依存性

作製したAlInGaN-SQWLDのしきい値電流の発振波長依存性をFig. 9に示す。367 nm付近より短波側で急激にしきい値電流密度が上昇し始め、364.0 nm以下においてDC駆動発振しなかった。この短波長側での急激なしきい値電流の上昇は、ガイド層の光吸収による導波路損失が大きな影響を与えていると考えられる²⁴⁾。つまりしきい値電流を下げるため、あるいはより短波長レーザーを作製するためには、ガイド層およびクラッド層のAl組成比をさらに増加させ、発振波長に対して十分透明な構造にする必要がある。しかしGaNベースの低転位基板を使用する場合、これ以上のAl組成比を増加させることは、GaNとAlGaNの熱膨張係数差に起因するクラックが多量に発生するため困難である。しかしながら、我々は水銀ランプのi線と同波長の365 nmでDC駆動発振するUV-LDを作製することに成功した。

365 nm LDの室温、DC、2 mWの典型的な発振スペクト

Fig. 8 Schematic structure of UV-LDs.

Fig. 9 Threshold current density of two types of LDs as a function of lasing wavelength under DC operation at RT.

ルをFig. 10に示す．ピーク波長が365.0 nmでモード間隔が0.022 nmのマルチモード発振スペクトルが得られた．

Fig. 11に室温，DC駆動における365 nm LDのI-V特性とI-L特性を示す．しきい値電流は50 mA，しきい値電圧は4.8 Vであった．

Fig. 12に室温，DC，2 mWにおけるFFPを示す． $\theta_{//}=9^\circ$ ， $\theta_{\perp}=23^\circ$ でアスペクト比は2.6であった．

Fig. 13に発振波長365 nm LDの室温，DC，3 mW，APC駆動における寿命試験結果を示す．推定寿命は初期動作

Fig. 10 Emission spectrum of the UV-LDs measured at an output power of 2 mW under DC operation at RT.

Fig. 11 Typical L-I and V-I characteristics of 365 nm UV-LDs under DC operation at RT.

Fig. 12 Typical far field pattern of 365 nm UV-LDs at an output power of 2 mW under DC operation at RT.

Fig. 13 Result of lifetime test of 365 nm UV-LDs under a constant output power of 3 mW at RT.

電流の1.5倍の動作電流になるまでの時間と定義した．100時間エージング試験後の推定寿命は約2000時間であった．

3.4 短波長化

上述したようにAlGaIn層の高Al組成化による透明化が，360 nm以下の短波長LDの実現に大きく影響を及ぼすことが明らかである．そこでクラックの発生懸念はあるが，Al組成比を増加してAl_{0.09}Ga_{0.91}Nガイド層とAl_{0.14}Ga_{0.86}N/Al_{0.09}Ga_{0.91}N超格子クラッド層を成長し，より短波長のUV-LDの作製を試みた．作製したエピタキシャル膜には多数のクラックが発生したが，クラックフリーのチップを選んで実装した．このLDの室温，パルス電流における発振スペクトルをFig. 14に示す．(a) 13.8 kA/cm²の注入電流で，自然発光スペクトルが得られた．電流を(c) 14.3 kA/cm²に増加させると，強いシャープなピークが現れた．さらに(c) 14.8 kA/cm²に電流を増やすことによりレーザー発振スペクトル354.7 nmが得られた．

4. 結 論

365 nm UV-LEDでは，発光波長 365 nmにおいて順方向電流500 mA時の発光出力が200 mWを越える高出力化が達成された．

365 nm UV-LDでは，室温，DC駆動条件においてしきい値電流は 3.5 kA/cm²，電圧4.8 Vの電気特性を示した．推定寿命は室温，3 mWで2000時間であった．また室温，パ

Fig. 14 Emission spectra of UV-LDs, composed of $\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ guiding layers and $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}/\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ cladding layers, at current densities of (a) 13.8 kA/cm^2 , (b) 14.3 kA/cm^2 , and (c) 14.8 kA/cm^2 . The intensity scales for each spectra are in arbitrary units, and each one is different.

ルス電流駆動において最短波長の波長354.7 nmの発振波長を達成した。

今回、水銀ランプのi線(365 nm)の波長がGaN系LEDおよびLDで実現したことにより、i線(365 nm)、h線(405 nm)、g線(436 nm)の輝線スペクトルの置き換えが可能になった^{17,18,21,24,25)}。今後、これらのLEDおよびLDの更なる高出力化、高信頼性化を図ることにより、水銀ランプとの置き換えが加速すると考えられる。また一方で、更なる短波長化においては、GaNベースの基板上ではクラックの発生により困難であるため、AlNあるいはAlGaN低転位基板が必要不可欠となる。

参考文献

- 1) T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 1246.
- 2) J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 3967.
- 3) T. Mukai, D. Morita, and S. Nakamura: J. Cryst. Growth **189/190** (1998) 778.
- 4) T. Mukai and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 5735.
- 5) D. Morita, M. Sano, M. Yanamoto, T. Murayama, S. Nagahama, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1434.
- 6) M. Iwaya, S. Terao, T. Sano, T. Ukai, R. Nakamura, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki: J. Cryst. Growth **237/239** (2002) 951.
- 7) Y. B. Lee, T. Wang, Y. H. Liu, J. P. Ao, Y. Izumi, Y. Lacroix, H. D. Li, J. Bai, Y. Naoi, and S. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4450.
- 8) T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 711.
- 9) A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S. R. Darvish, H. Zhang, P. Kung, M. Razeghi, S. K. Lee, and J. Y. Han: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2151.
- 10) T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 399.
- 11) T. Nishida, H. Saito, and N. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3927.
- 12) I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, and H. Amano: Electron. Lett. **32** (1996) 1105.
- 13) S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L788.
- 14) S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L785.
- 15) M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, and N. M. Johnson: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2386.
- 16) M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, and N. M. Johnson: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4441.
- 17) T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 3976.
- 18) M. Yamada, T. Mitani, Y. Narukawa, S. Shioji, I. Niki, S. Sonobe, K. Deguchi, M. Sano, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1431.
- 19) D. Morita, M. Sano, M. Yamamoto, T. Murayama, S. Nagahama, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1434.
- 20) M. K. Kelly, O. Ambacher, R. Dimitrov, H. Angerer, R. Handschuh, and M. Stutzmann: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 973.
- 21) D. Morita, M. Sano, M. Yamamoto, M. Nonaka, K. Yasutomo, K. Akaish, S. Nagahama, and T. Mukai: Phys. Stat. Sol. (a) **200** (2003) 114.
- 22) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L899.
- 23) S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **39** (2000) L647.
- 24) S. Masui, Y. Matsuyama, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, and T. Mukai: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1318.
- 25) S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai: Phys. Stat. Sol. (a) **190** (2002) 235.