

# AlGaN系深紫外LEDの開発

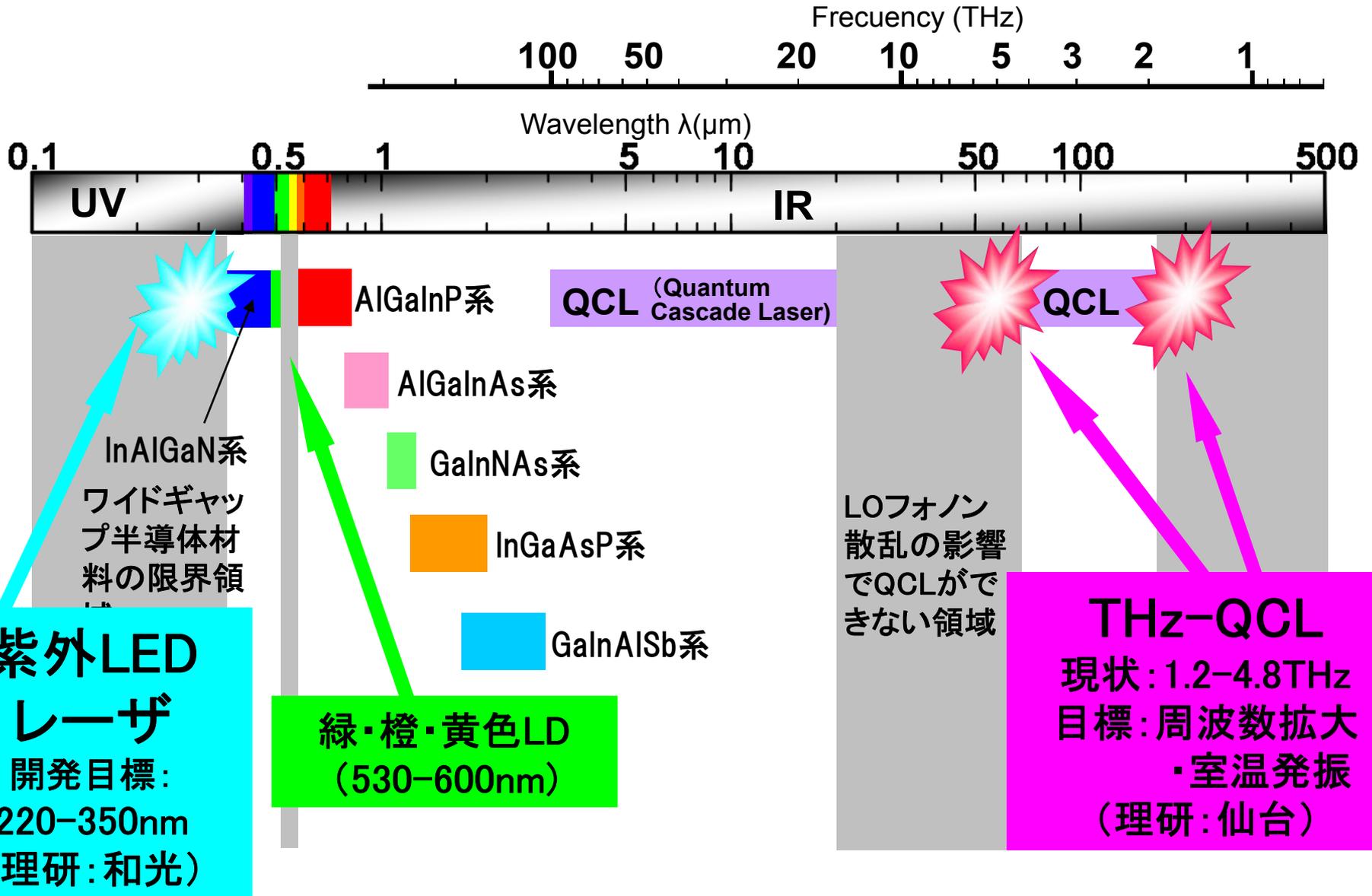
(独)理化学研究所

平山 秀樹

# 内 容

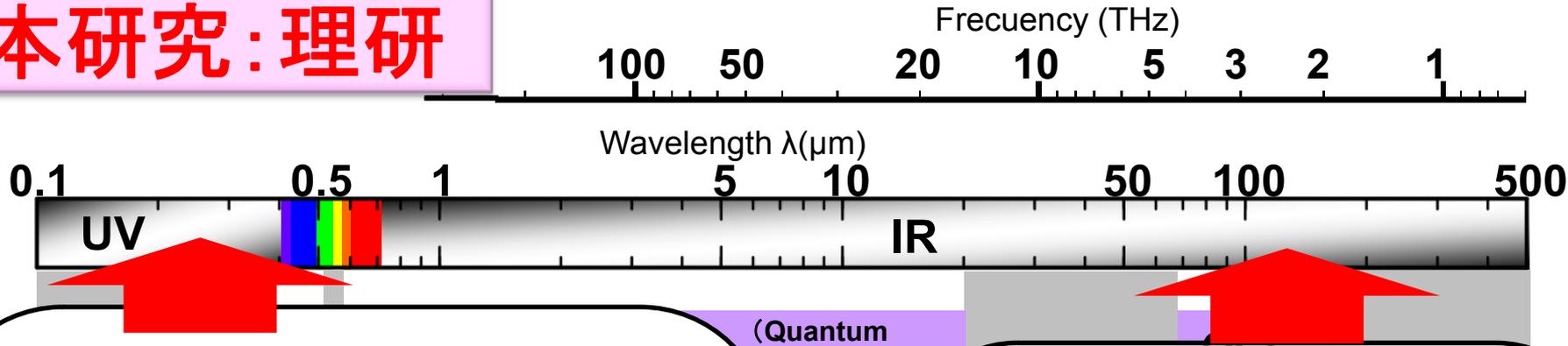
1. 背景
2. AlGaN系深紫外LEDの高効率化
  - 高品質AlNの結晶成長
  - 内部量子効率の向上
  - 電子注入効率の向上
  - 光取り出し効率の向上
  - 実用レベル高出力LED
3. まとめと今後の展望

# 半導体発光素子の未開拓領域と開発目標



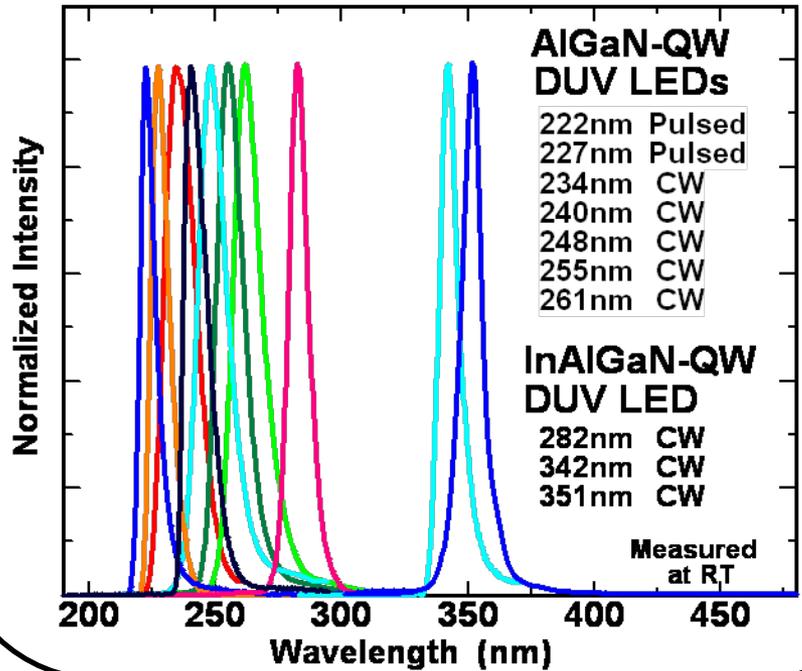
# 半導体発光素子の未開拓領域と開発目標

本研究: 理研



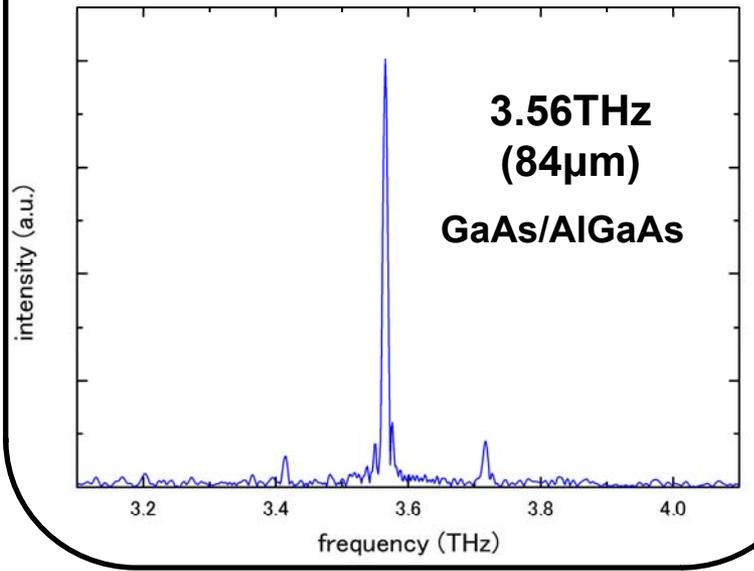
最短波長領域

● AlGaN深紫外LED



最長波長領域

● THz - QCL



# 深紫外光源の性能比較(ガス・固体 vs 半導体)

## 従来ガスレーザー



- × 大型: 1~3m
- 波長: 248, 325nm---(固定)
- Power: ~200mW (He-Cd)
- × 効率: ~0.01%
- × 寿命: ~1000Hour

## 紫外半導体光源



UV-LED



UV-LDs

小型、高効率、長寿命

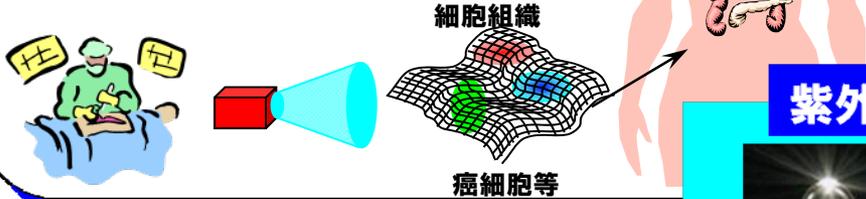
## (性能向上)

- 小型: 0.3 × 1 × 1mm (1チップ)
- 波長: 220-350nm (選択可能)
- Power: 100mW (1チップ),  
10W (アレイ), 1KW (スタック)
- 効率: 50~80%
- 寿命: 1~10年
- 低価格、メンテナンスフリー

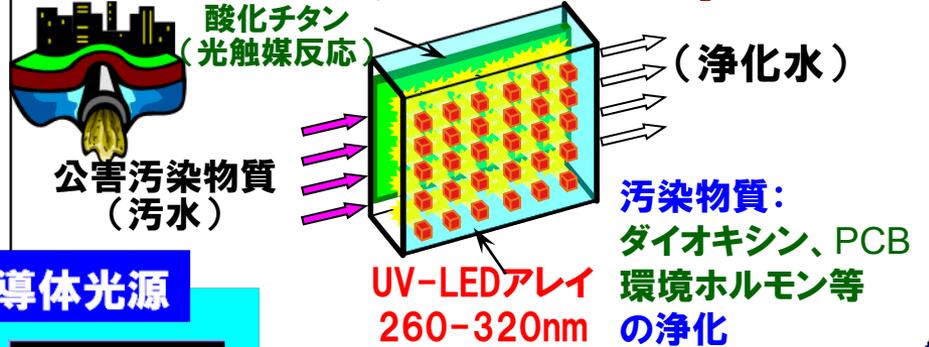
# 半導体深紫外光源の応用分野の広がり

## 殺菌・医療応用

- 殺菌：波長270nm
- 皮膚治療
- レーザメス、細胞選別



## 公害物質の高速分解処理



### 紫外半導体光源



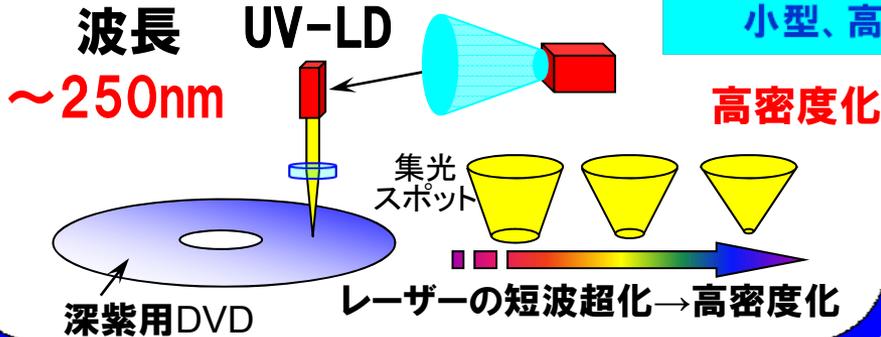
UV-LED

小型、高効率、長寿命

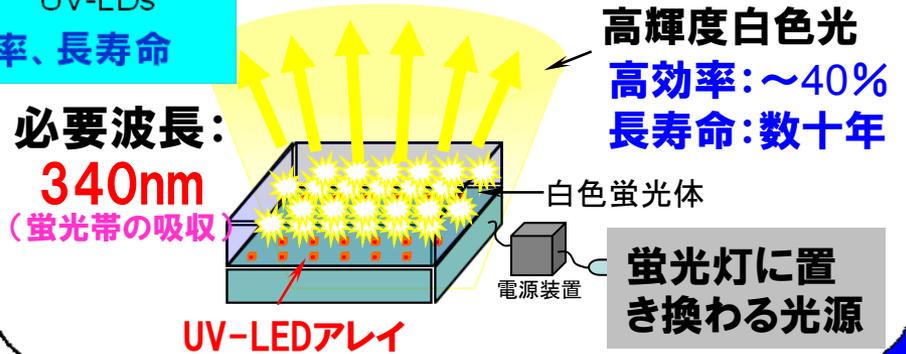


UV-LDs

## 高密度光記録レーザー



## 高演色・長寿命蛍光灯



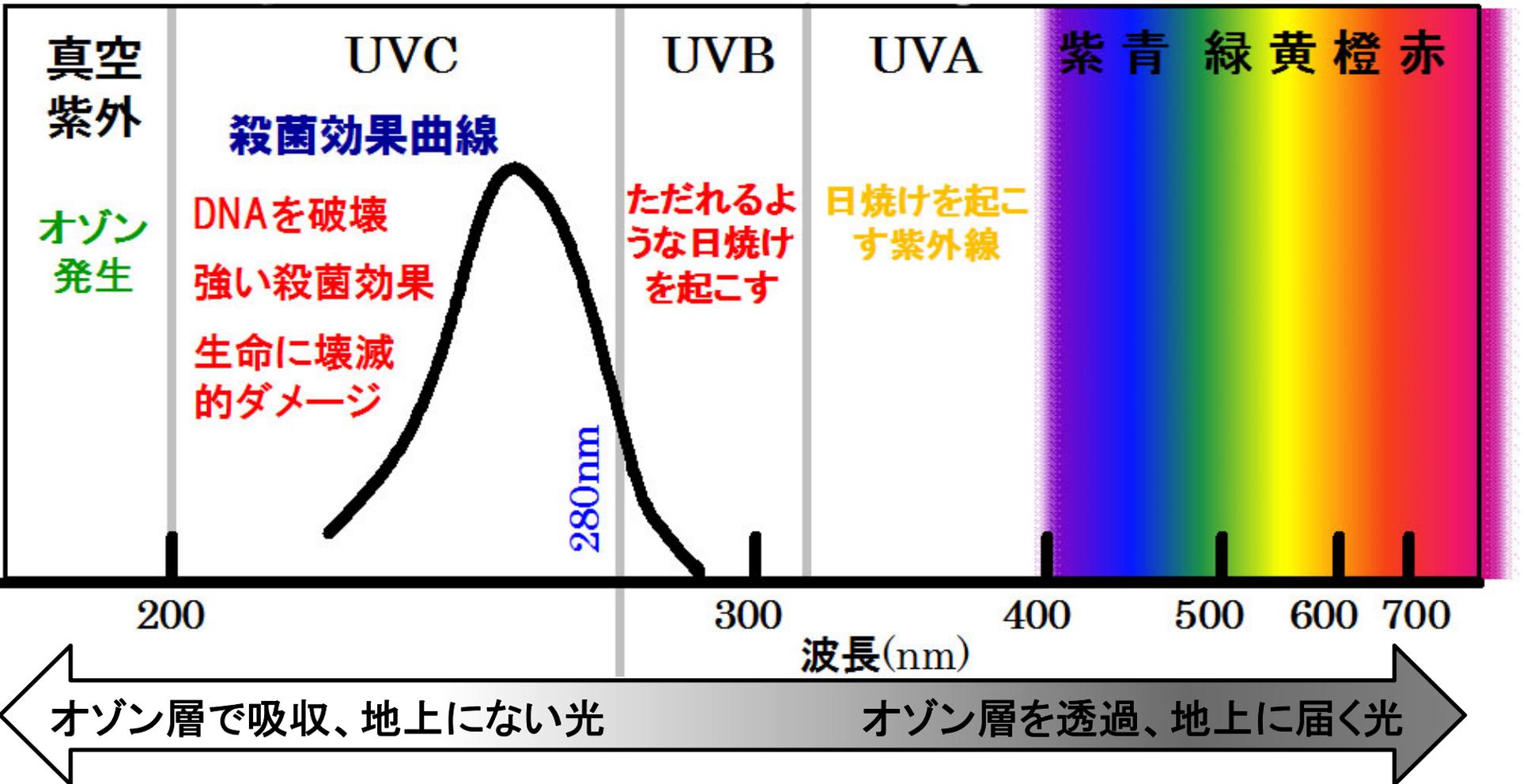
その他の  
応用分野:

- 家庭用、殺菌・浄水・空気清浄機
- 自動車排気ガスの高速浄化(無公害車)

- 各種光情報センシング(蛍光分析、表面分析、紫外線センサー等)
- 紫外硬化樹脂、生化学産業

# 深紫外線の分類と深紫外LEDの実現領域

本研究で実現した深紫外LED

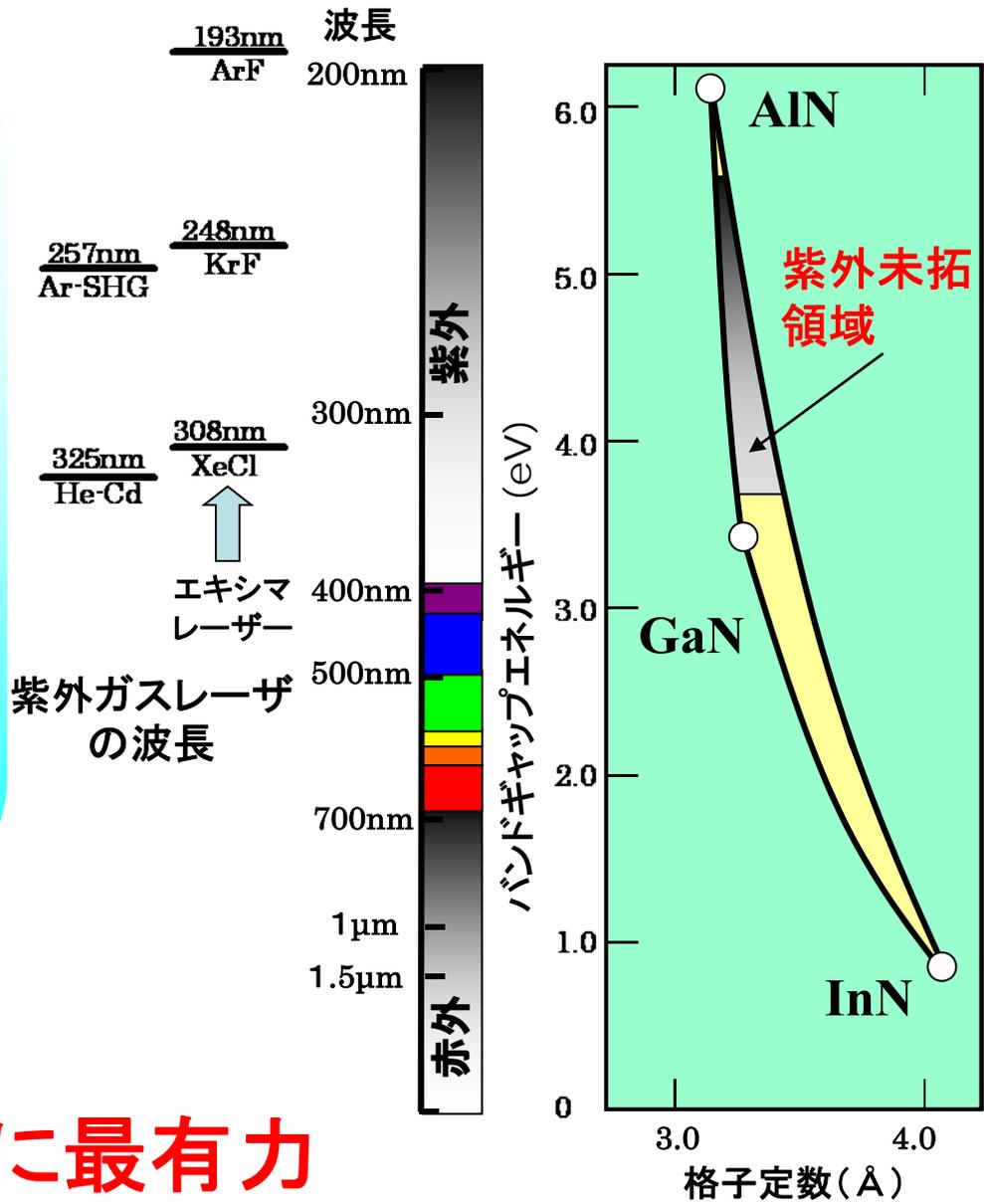


# AlGaN系半導体の有用性

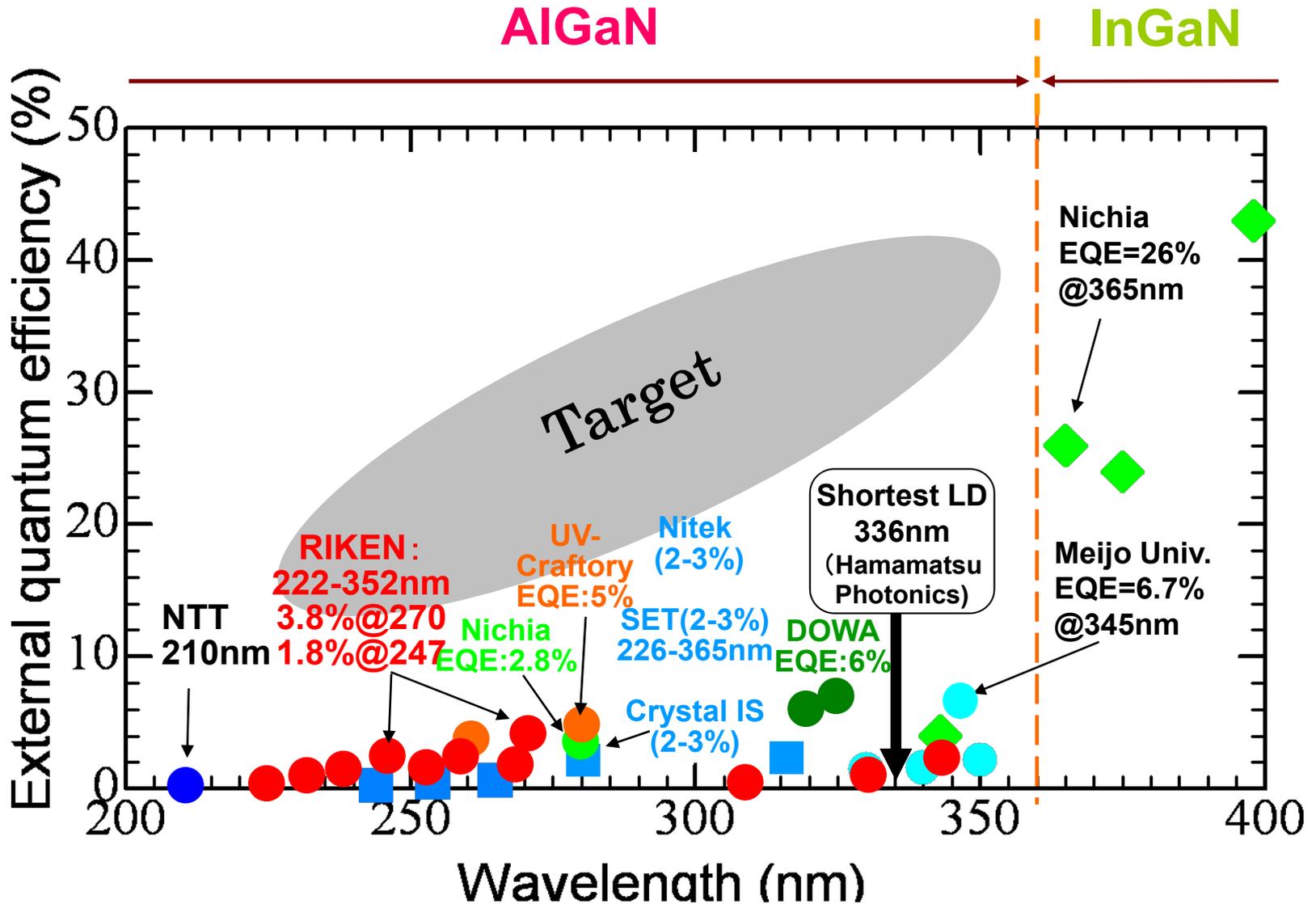
- 広い紫外波長範囲  
(波長: 200nm~360nm)
- 量子井戸を用いた高効率発光が可能。
- p型、n型伝導が可能
- ハード材料である。  
(長寿命素子の実現が可能)
- 砒素、鉛、水銀フリー材料である(環境に無害)



深紫外LED・LDの実現に最有力



# EQE of AlGaN DUV-LEDs

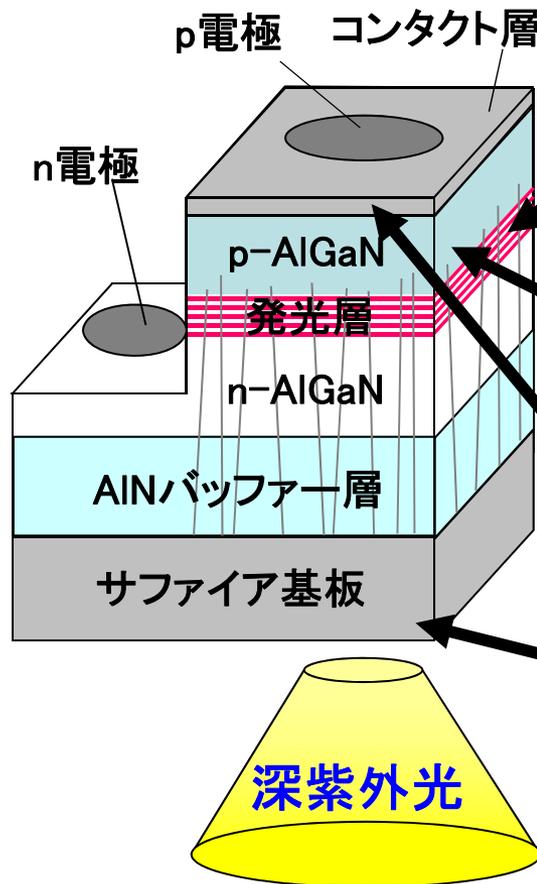


● Next Target: 220-350nm High-Efficiency LED, LD

# 【研究目標】 高効率(>30%)深紫外LED実現

## 高効率化への問題点

深紫外LED (220-350nm)



● AlGaNの発光効率が低い  
貫通転位により発光が著しく減少  
AlN低転位化が難しい  
→ 内部量子効率 < 1%

● AlGaNのp型化が難しい  
(ホール濃度が極めて低い)  
→ 電子注入効率 < 20%

● 光取り出し効率が低い  
~ 8%

# ●本研究におけるDUV-LEDの効率改善

$$\text{外部量子効率 } \eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{ext}}$$

$\lambda$	$\eta_{\text{ext}}$		$\eta_{\text{int}}$		$\eta_{\text{inj}}$		$\eta_{\text{ext}}$
270nm	3.8	=	60%	×	80%	×	8%

内部量子効率:  $\eta_{\text{int}}$

従来<1%程度  $\rightarrow$  低転位AINの開発により50~80%を実現

電子注入効率:  $\eta_{\text{inj}}$

従来20%程度  $\rightarrow$  多重量子障壁(MQB)により~80%を実現

光取り出し効率:  $\eta_{\text{ext}}$

現在8%程度  $\rightarrow$  高反射電極、PC導入で改善  
今後大幅な改善が必要

# 本研究において、過去5年間に達成した事項

- 340nm帯InAlGa<sub>N</sub>系深紫外LEDの高出力動作(>8mW) (2006)
- 「アンモニアパルス供給多段成長法」の考案と、AlN刃状転位密度の大幅低減  
 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \rightarrow 3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  (2007)
- AlGa<sub>N</sub>量子井戸のIQEの飛躍的向上 (0.5% → 30%) (2007)
- InAlGa<sub>N</sub>量子井戸の280nm帯における高いIQE実現(~80%) (2008)
- InAlGa<sub>N</sub>深紫外LEDで実用レベル(>10mW)高出力を世界初達成 (2008)
- 最短波長AlGa<sub>N</sub>深紫外LED(222nm)実現 (2008)
- Al組成83%のAlGa<sub>N</sub>量子井戸LEDで垂直放射確認 (2009)
- MQBによる240-270nm帯深紫外LEDの電子注入効率の大幅向上 (2010)
- 高反射Al電極と薄いコンタクト層を用いた光取り出し効率改善 (2010)
- EQE>3%, 30mW以上出力深紫外LEDを実現 (2011)

●低貫通転位AINの結晶成長

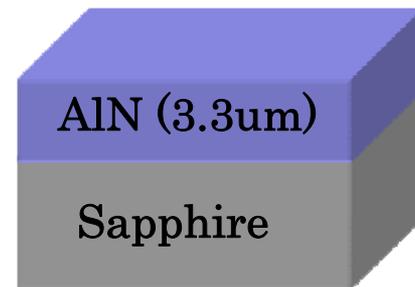
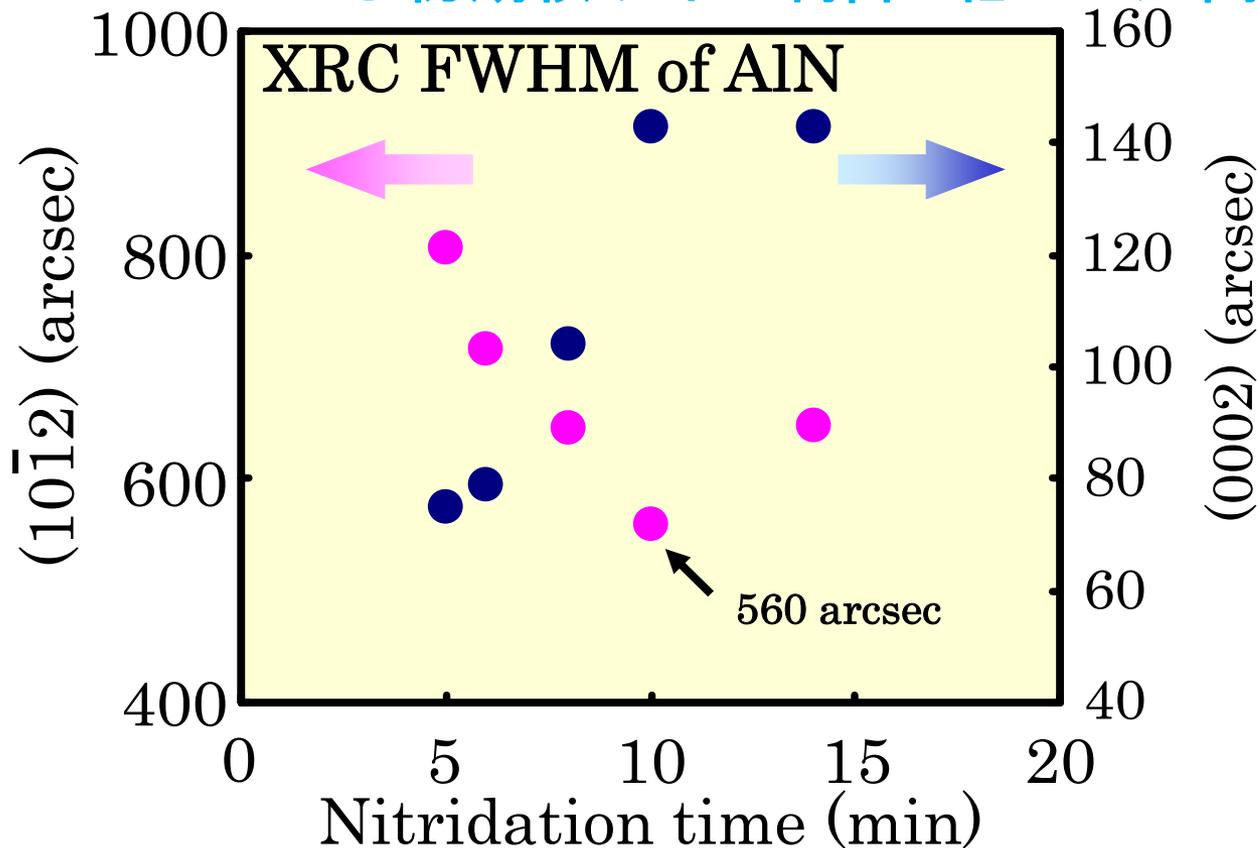
●高いIQEの実現

●220-280nm帯LEDの実現

# 【高品質AlN実現】— 従来方法 —

## 「サファイア窒化 + HT-AlN」

● 初期核サイズ制御と低V/III比高品質成長



試料構造

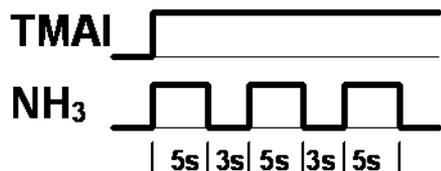
### 窒化条件:

- ・温度: 1270°C
- ・NH<sub>3</sub>流量: 50cc
- ・雰囲気: H<sub>2</sub>

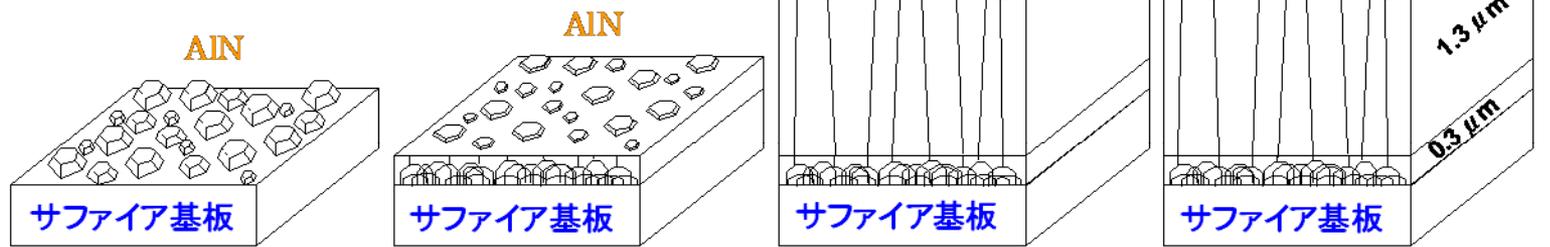
- ◆ 転位密度が十分に下がらない ( $\sim 3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ )
- ◆ クラックが発生
- ◆ 極性反転による異常核画多数発生

# 高品質AlNバッファーの実現(新手法)

## 「NH<sub>3</sub>パルス供給多段成長法」



アンモニアパルスフロー成長  
・マイグレーションエンハンス成長  
・安定したIII族極性



1. AlN核形成 (パルス供給)
2. 横エンハンス成長による核の埋め込み (パルス供給)
3. 縦高速成長による平坦化とクラック防止 (連続供給)
4. 繰り返しによる貫通転位低減、クラック防止、平坦化 (パルス供給/連続供給)

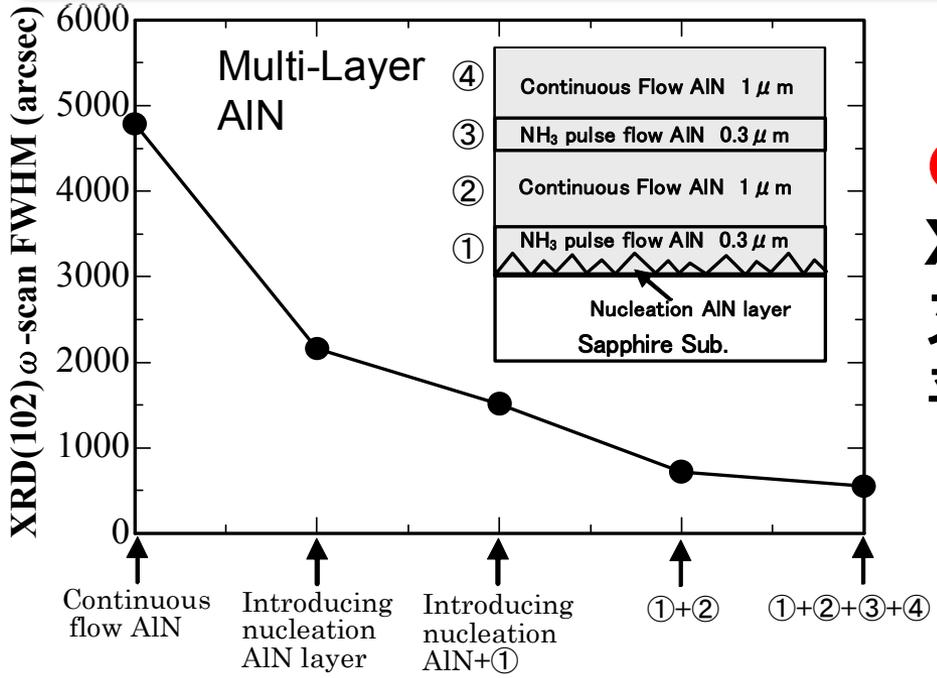
貫通転位低減

クラック発生阻止・表面原子層平坦化・転位低減

高効率・深紫外LEDの実現が可能に

# AlNの貫通転位低減・原子層平坦性を実現

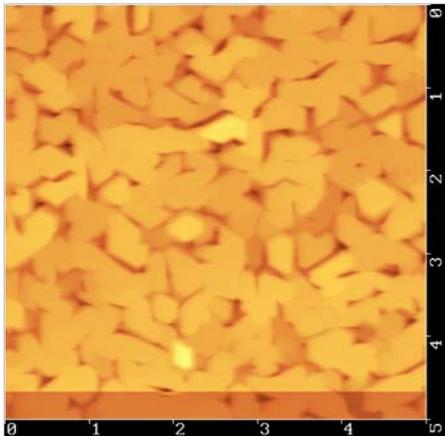
X線回折の半値幅



● **世界最高レベルAlNを実現**  
**XRC(10-12): ~250arcsec**  
**刃状転位密度 <math>3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}</math>**  
**平坦性: RMS=0.15nm**

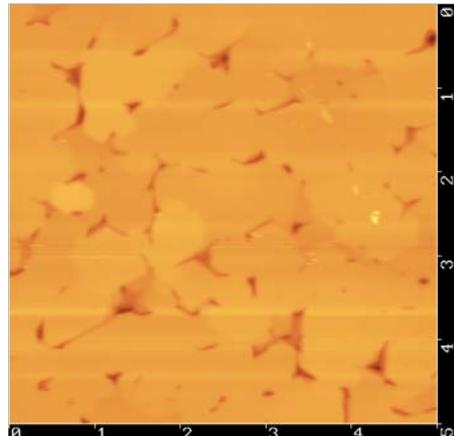
AFM(原子間力顕微鏡)像

Introducing nucleation AlN



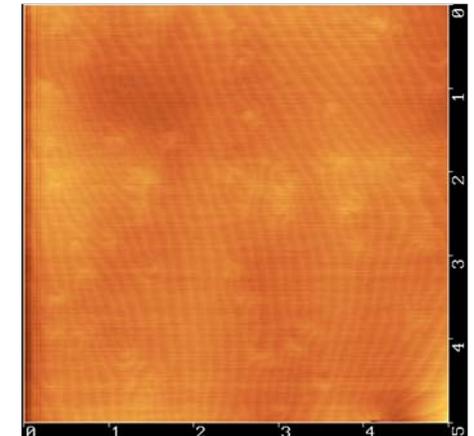
**RMS 21.4nm**

①+②



**8.2nm**

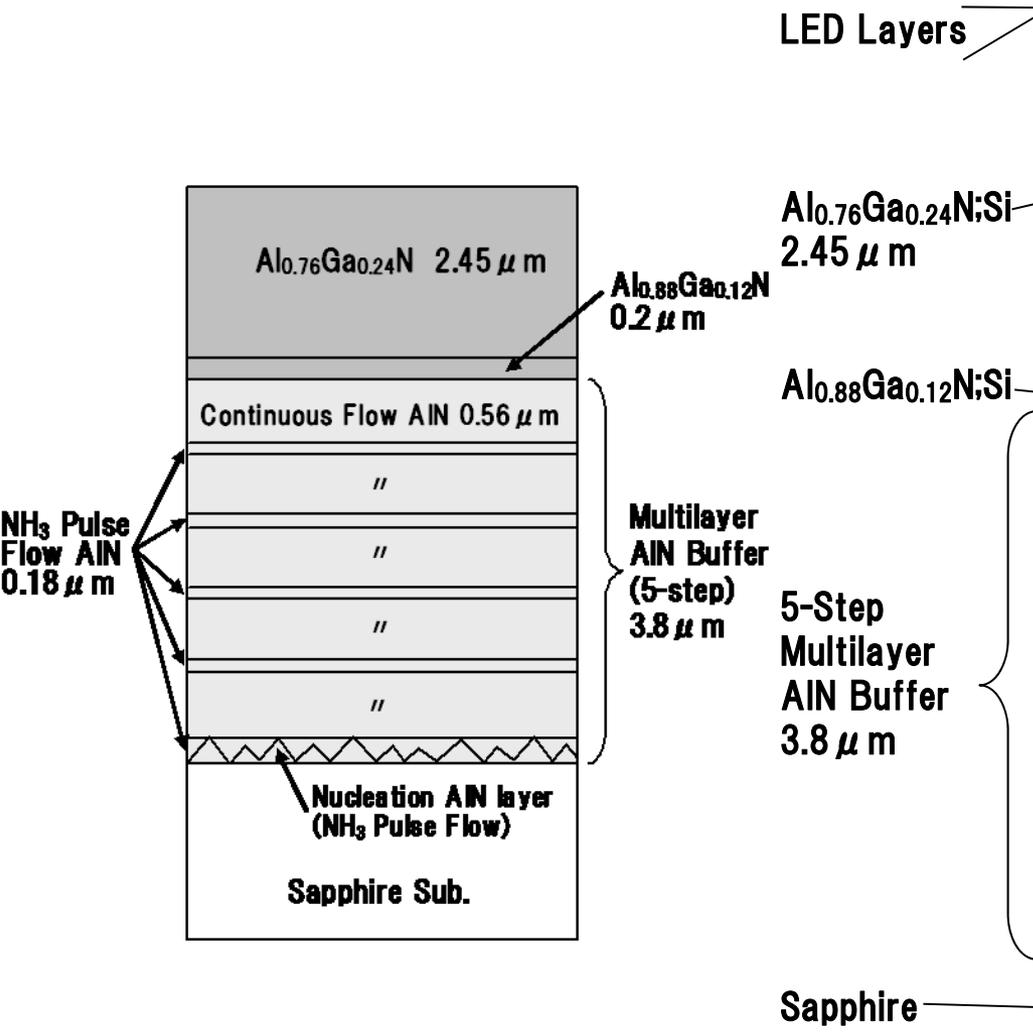
①+②+③+④



**1.63 Å**

原子ステップを確認

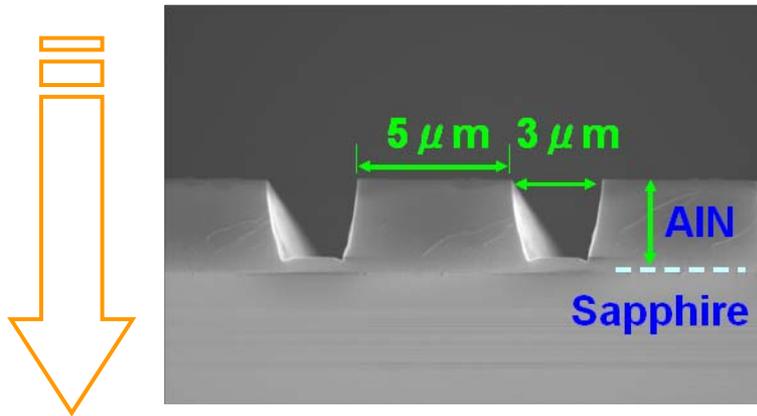
# アンモニアパルス供給多段成長法による高品質AIN



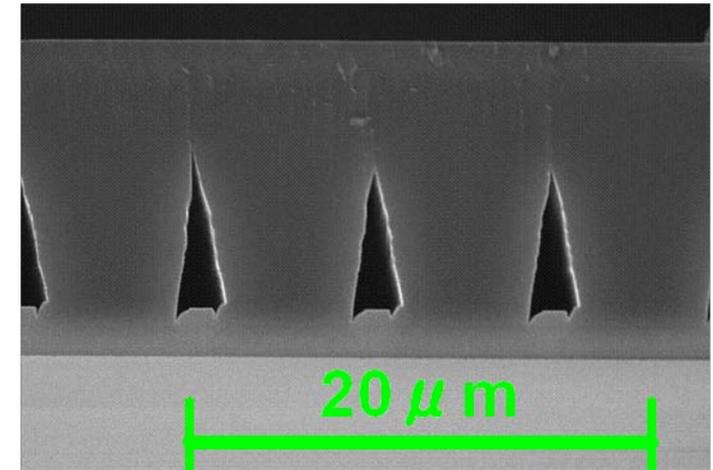
貫通転位密度：  
従来の1/80程度に低減

# ELO-AIN on wide trench (14 $\mu\text{m}$ ) stripes

Terrace/trench : 5  $\mu\text{m}$  / 3  $\mu\text{m}$

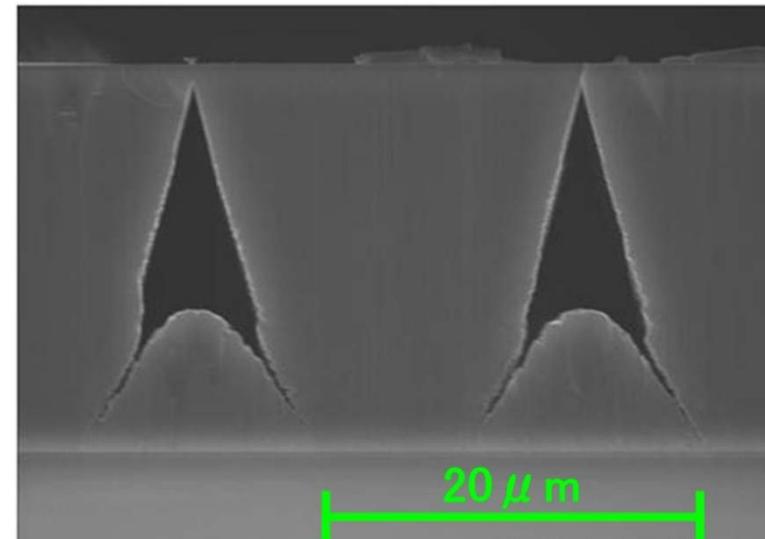
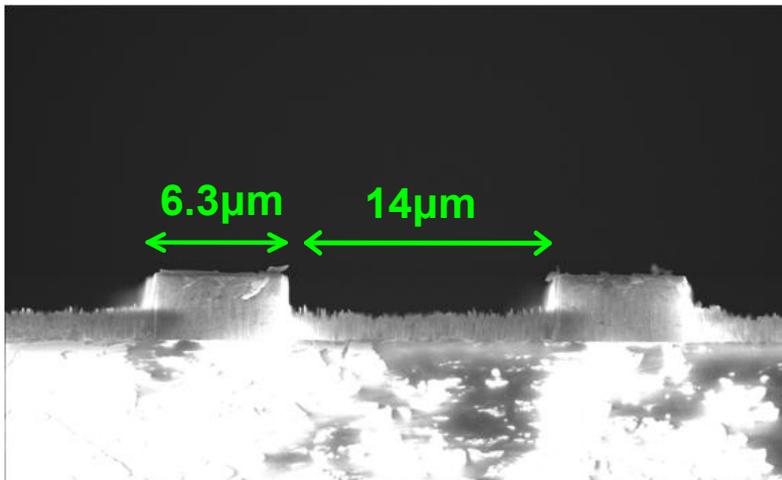


いずれもサファイア上



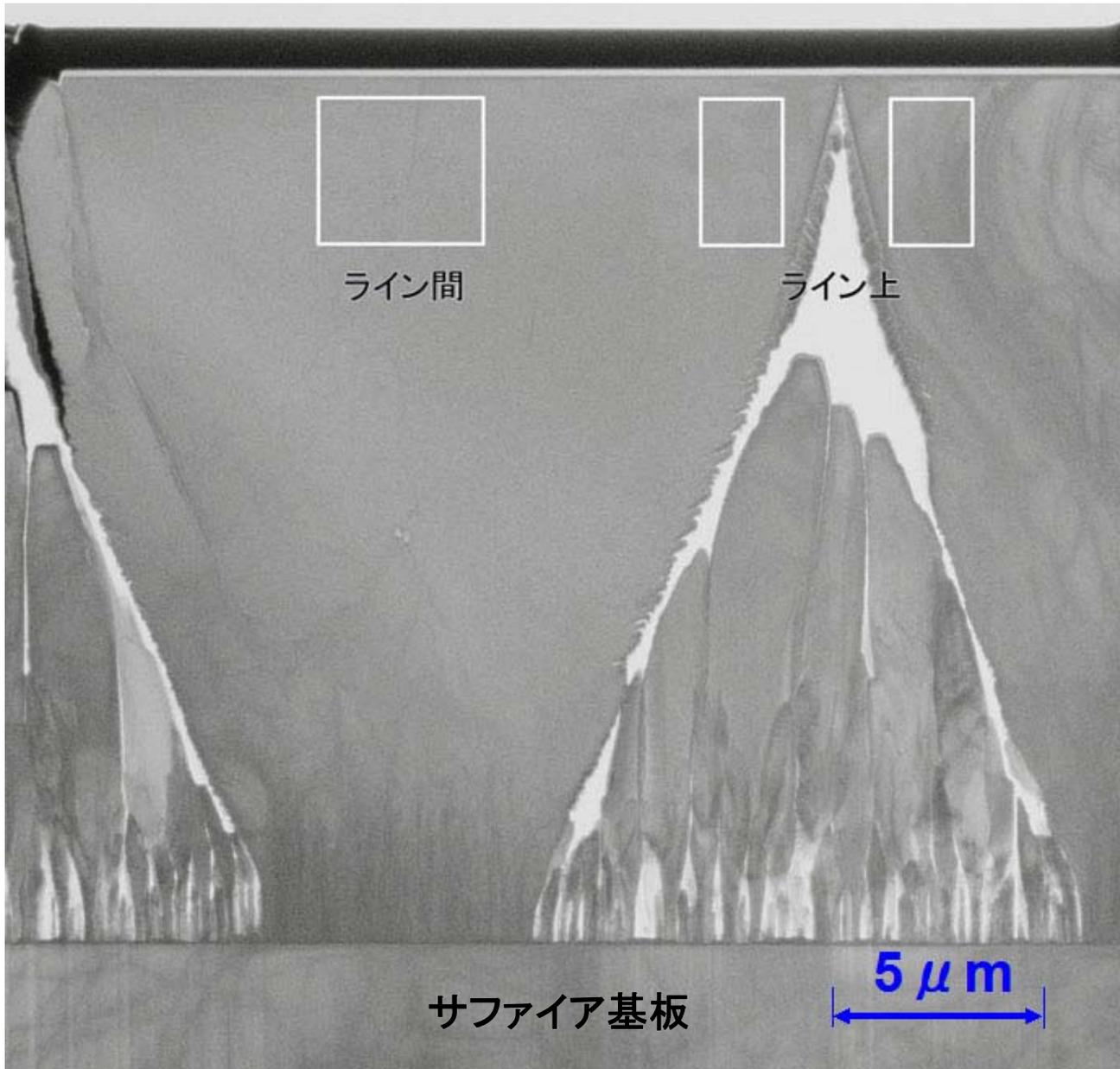
4.7 times wider trench

Terrace/trench : 6.4  $\mu\text{m}$  / 14  $\mu\text{m}$



SEM images of ELO-AIN layers

# ELO-AINの断面TEM増(ストライプ周期:20 $\mu\text{m}$ )



貫通転位密度  
(刃状転位)

上部:

$$7 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$$

下地AIN:

$$2 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$$

# AlGaIn量子井戸の断面TEM(透過電顕)像

p-Al<sub>0.97</sub>Ga<sub>0.03</sub>N 電子ブロック層

Al<sub>0.84</sub>Ga<sub>0.16</sub>N バリア層 (21nm)

Al<sub>0.74</sub>Ga<sub>0.26</sub>N (1.3nm) /  
Al<sub>0.84</sub>Ga<sub>0.16</sub>N (7nm)  
3層量子井戸

i-Al<sub>0.84</sub>Ga<sub>0.16</sub>N層

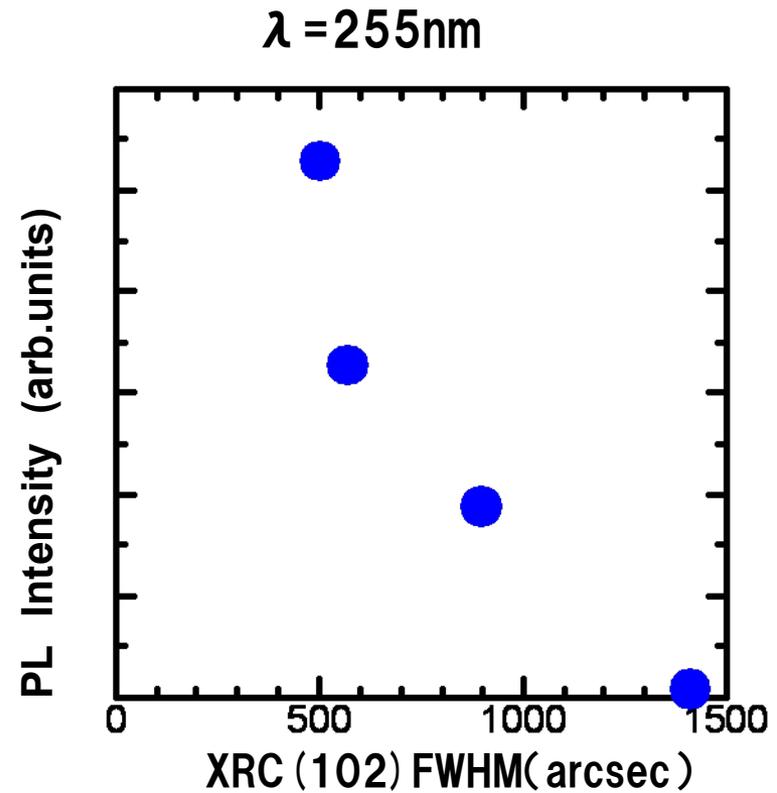
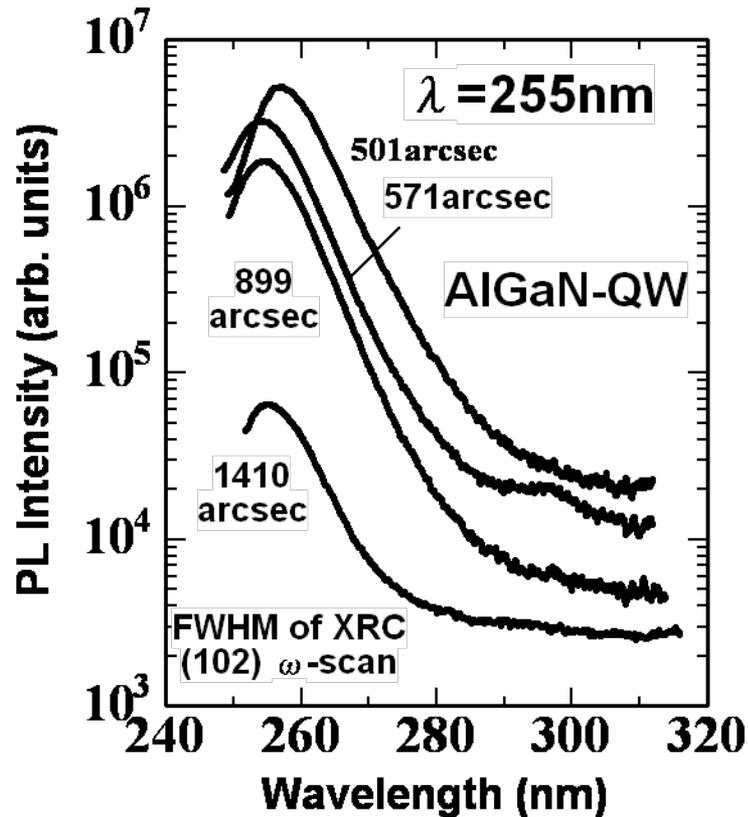
● 薄い量子井戸 (1.3 nm) を使用。  
(ピエゾ電界効果を低減するため)

● 原子1層オーダーの量子井戸ヘテロ界面の平坦性を実現。

波長227nmDUV-LEDの  
量子井戸部分の断面TEM

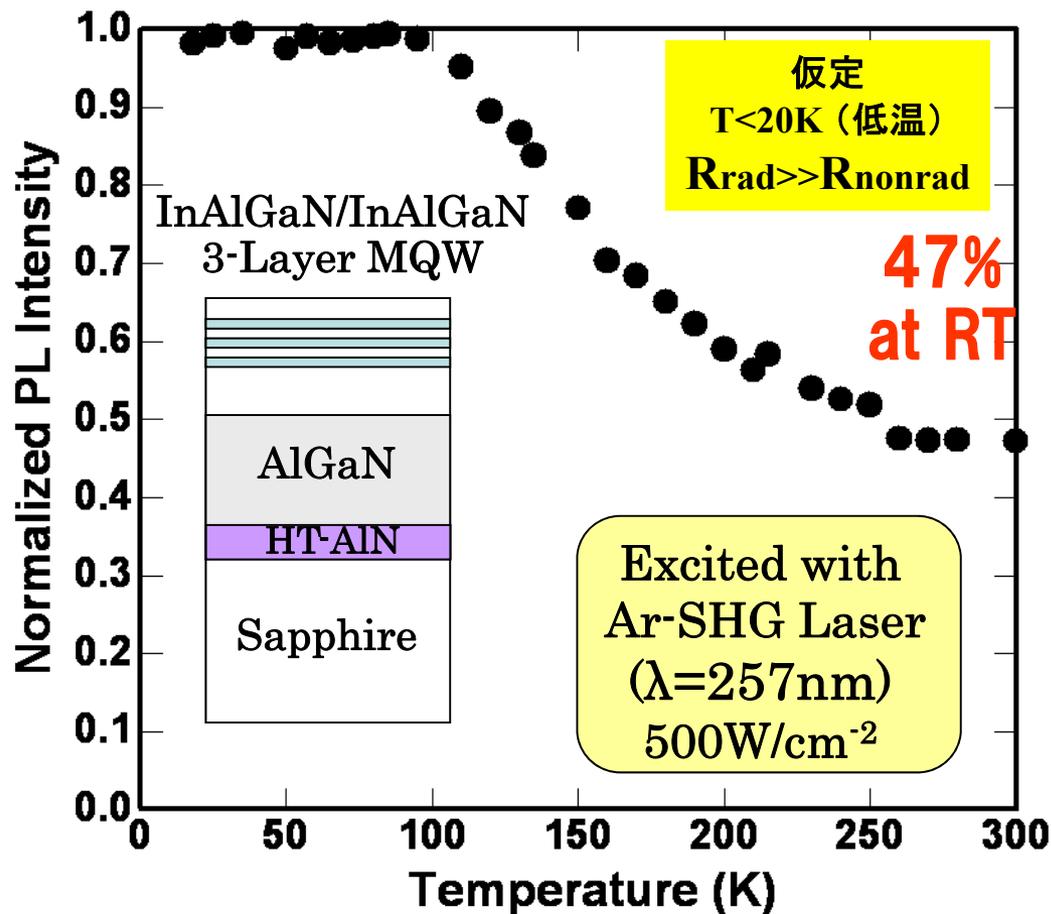
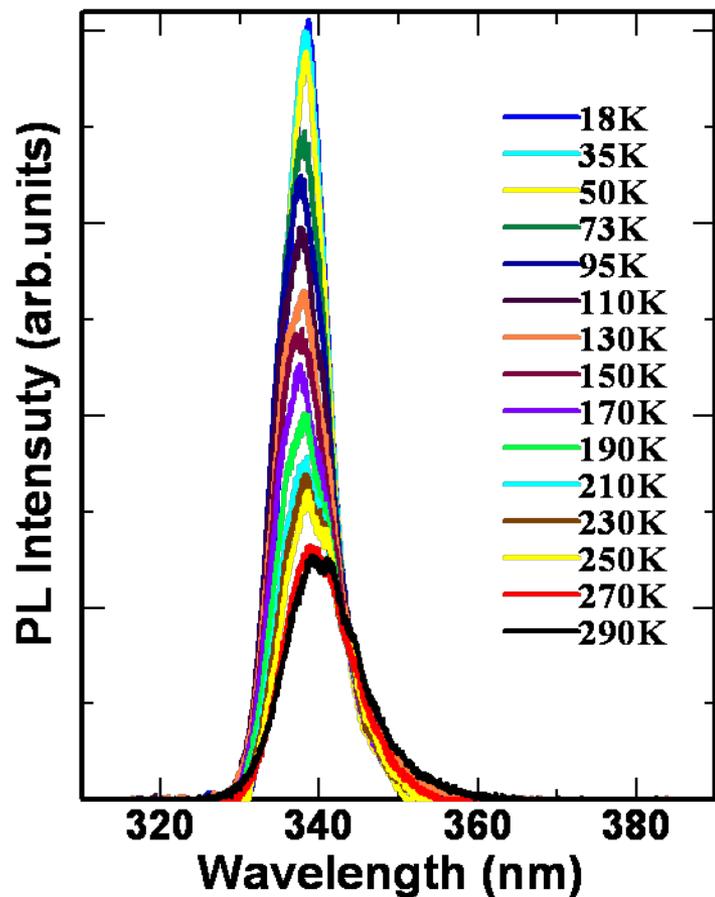
10 nm

# 結晶転位密度の低減による AlGaN発光効率の飛躍的増加



- 刃状転位密度 :  $\sim 2 \times 10^{10}\text{cm}^{-2} \rightarrow \sim 3 \times 10^8\text{cm}^{-2}$
- 発光強度 : **100倍程度に増加**
- 内部量子効率 : **従来 < 0.5%  $\rightarrow \sim 50\%$**

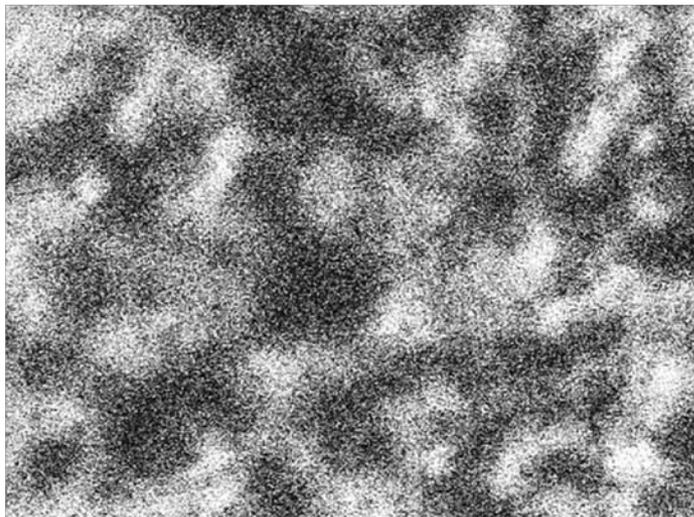
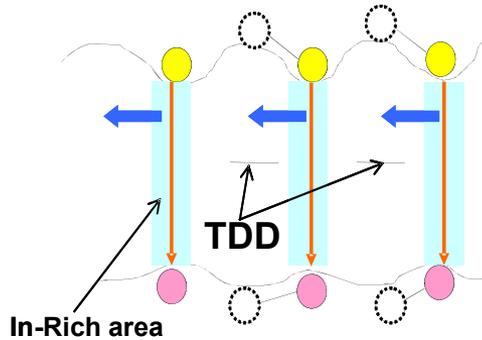
# AlGaN系量子井戸で高い内部量子効率



●内部量子効率  $\eta_{\text{int}}$ : **47%** ( $\lambda=338\text{nm}$ )

# In混入効果による高い発光効率を実現

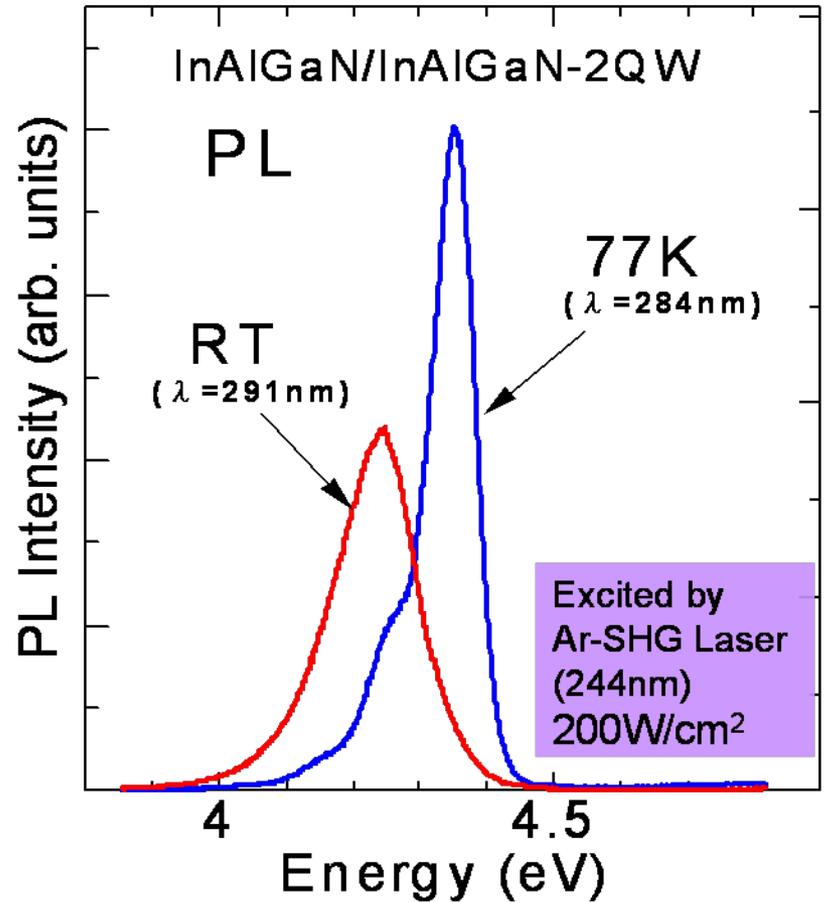
- In組成変調領域へのキャリア局在により高効率発光



CL Image of InAlGaN

1 μm

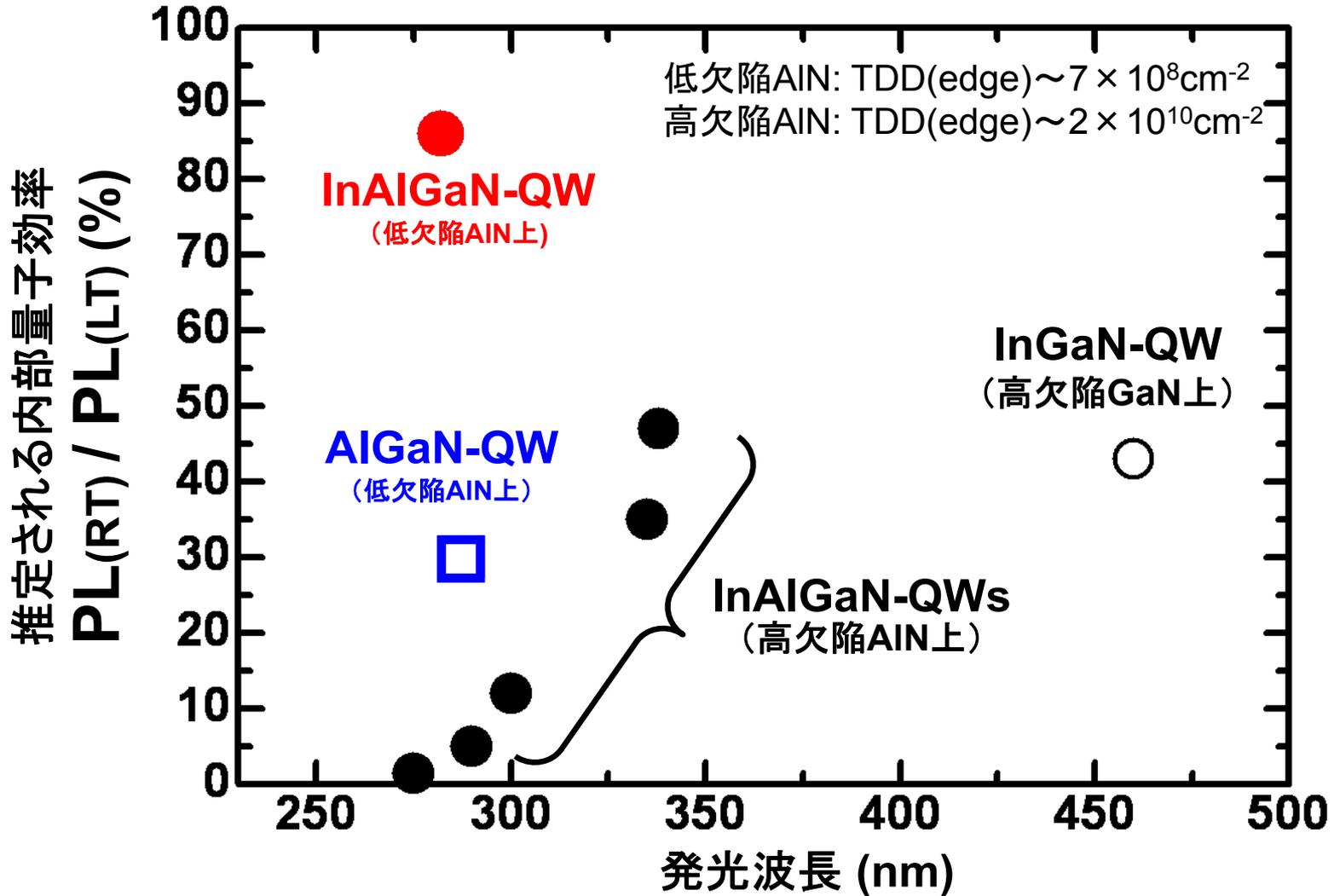
## 深紫外で高い内部量子効率



$$I_{(RT)} / I_{(77k)} = 86\%$$

# 内部量子効率の向上

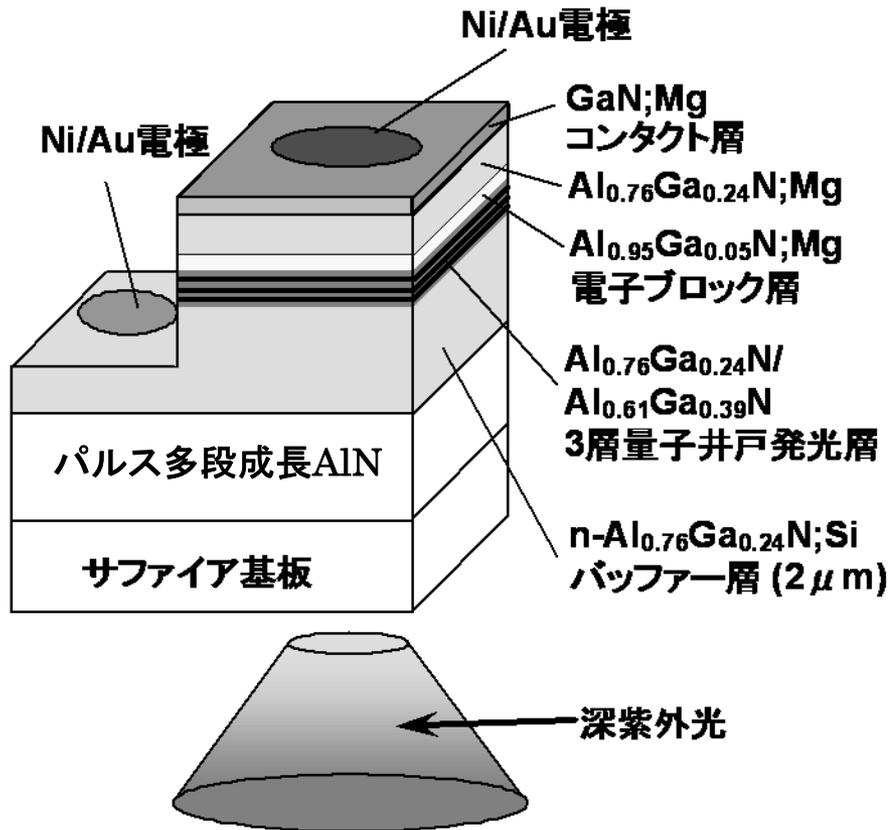
2008年4月



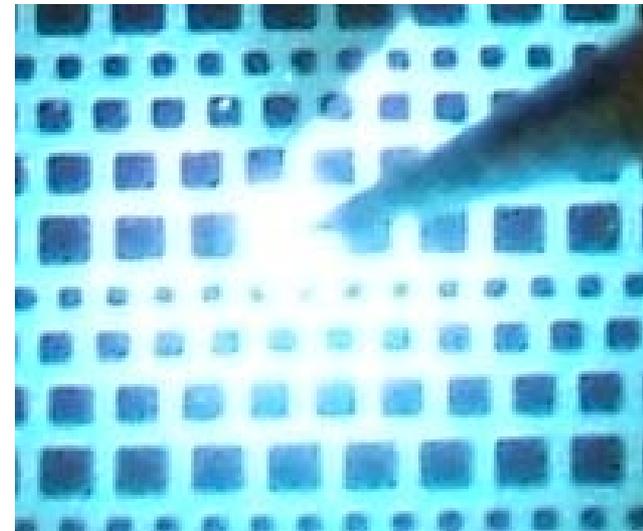
発光波長280nm 30% (AlGaIn)  $\rightarrow$  86% (InAlGaIn)

# 短波長・高輝度LEDの実現 (222-228nm)

## AlGaN-LED InAlGaN-LED



電極側から見た様子



サファイア基板側から見た様子

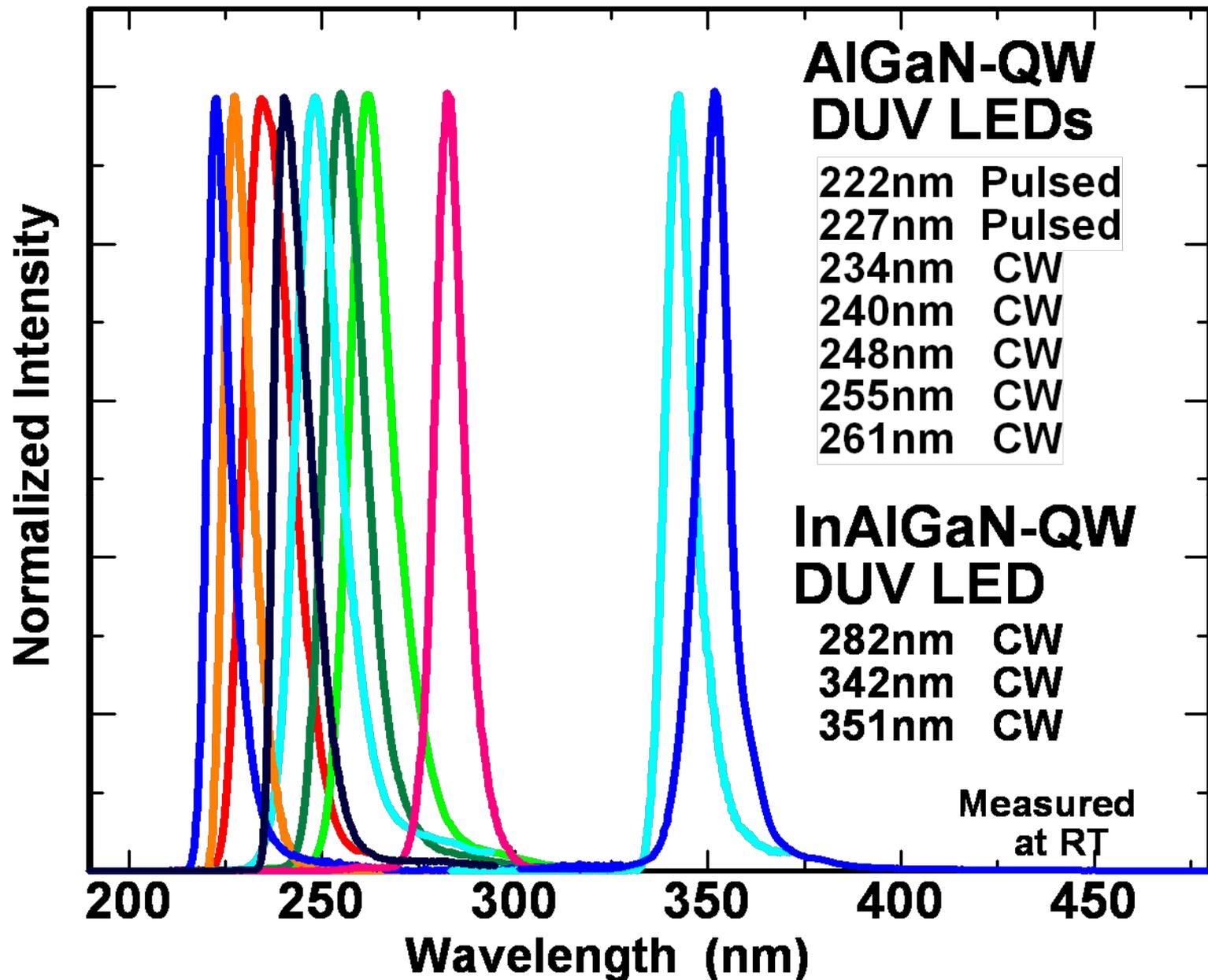


殺菌波長で実用輝度を実現

(2007年9月21日 朝日新聞掲載)

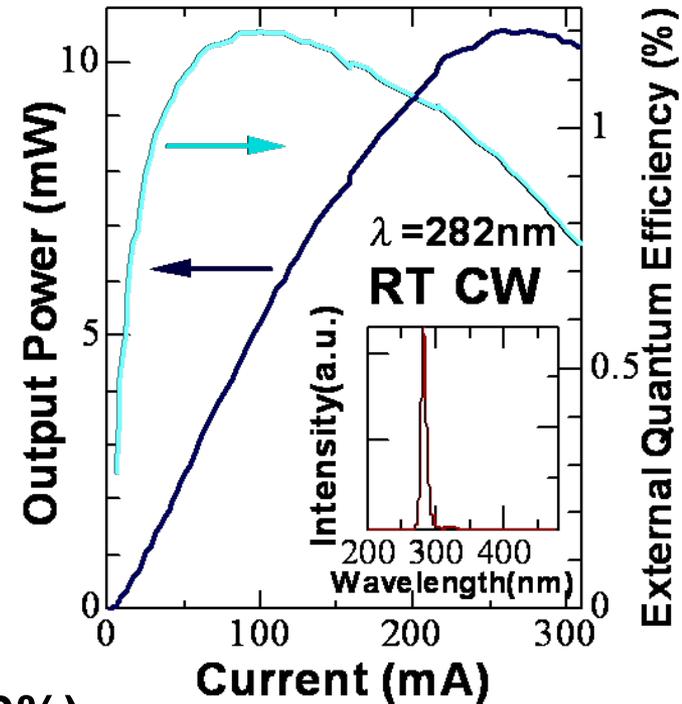
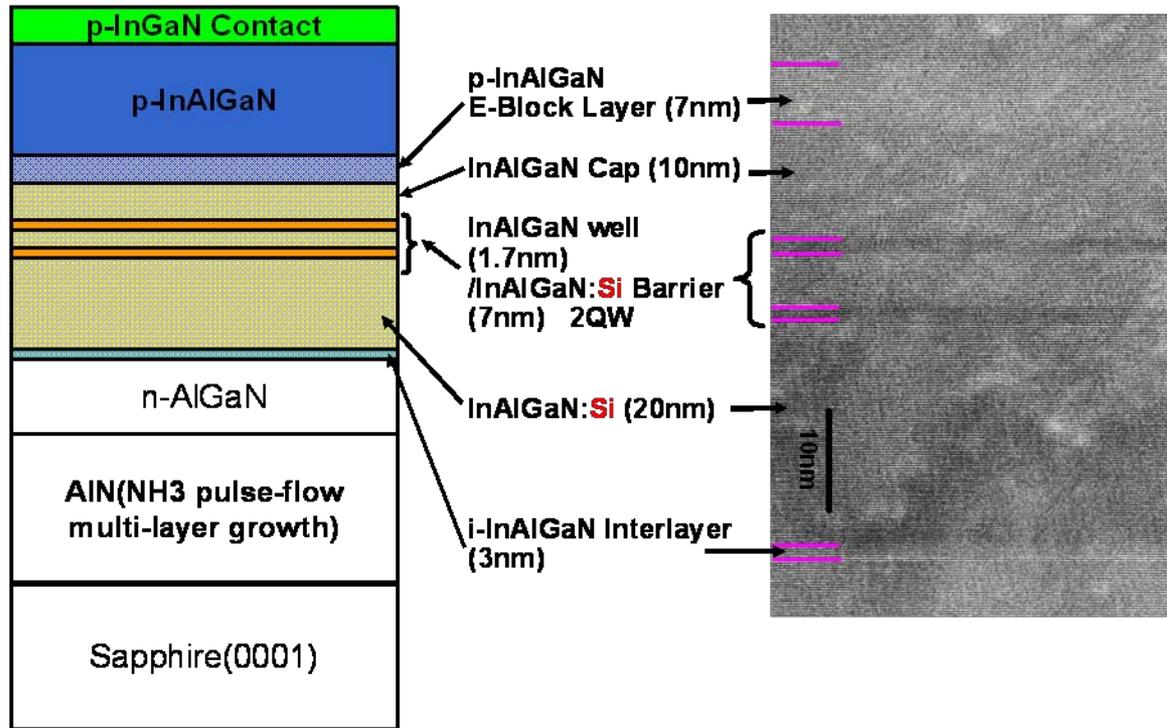
(デジカメで撮影。実際の深紫外光は観測されないが、数百倍の強度で光っている。)

# AlGaN系深紫外LED (222-351nm)



# オールInAlGa<sub>N</sub>組成高出力・深紫外LED

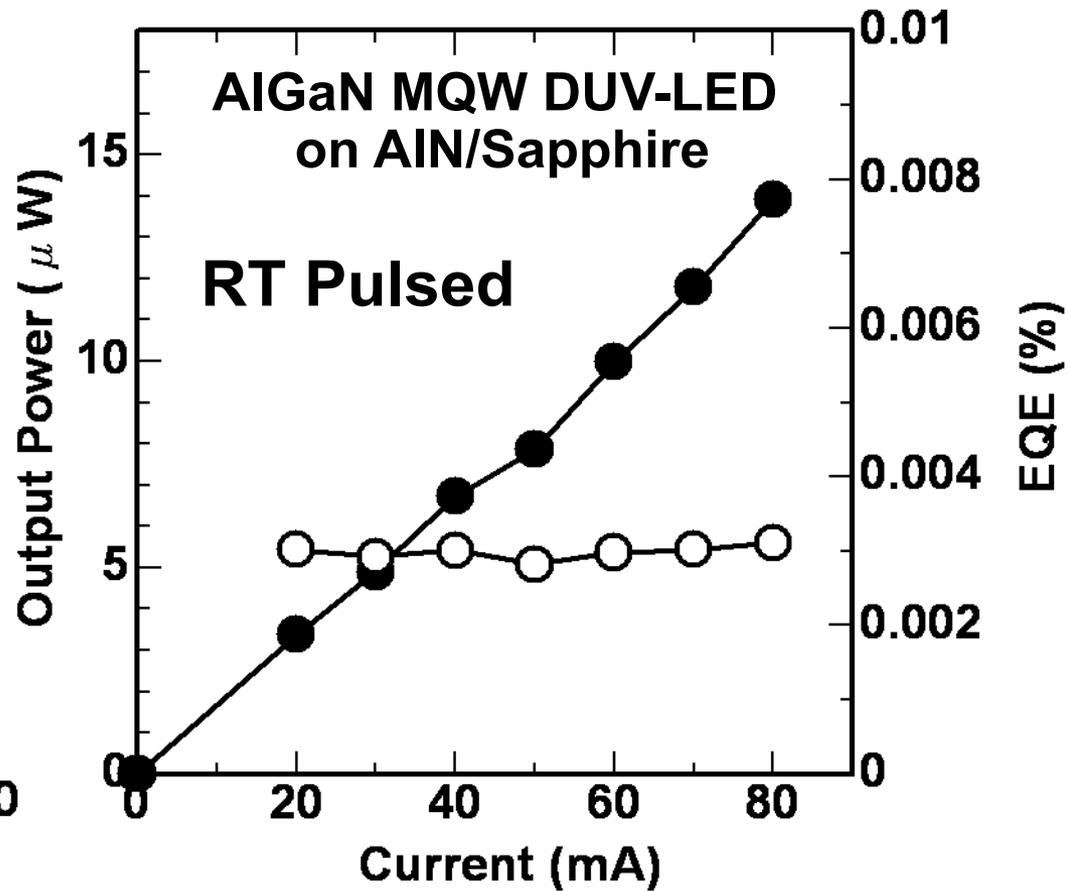
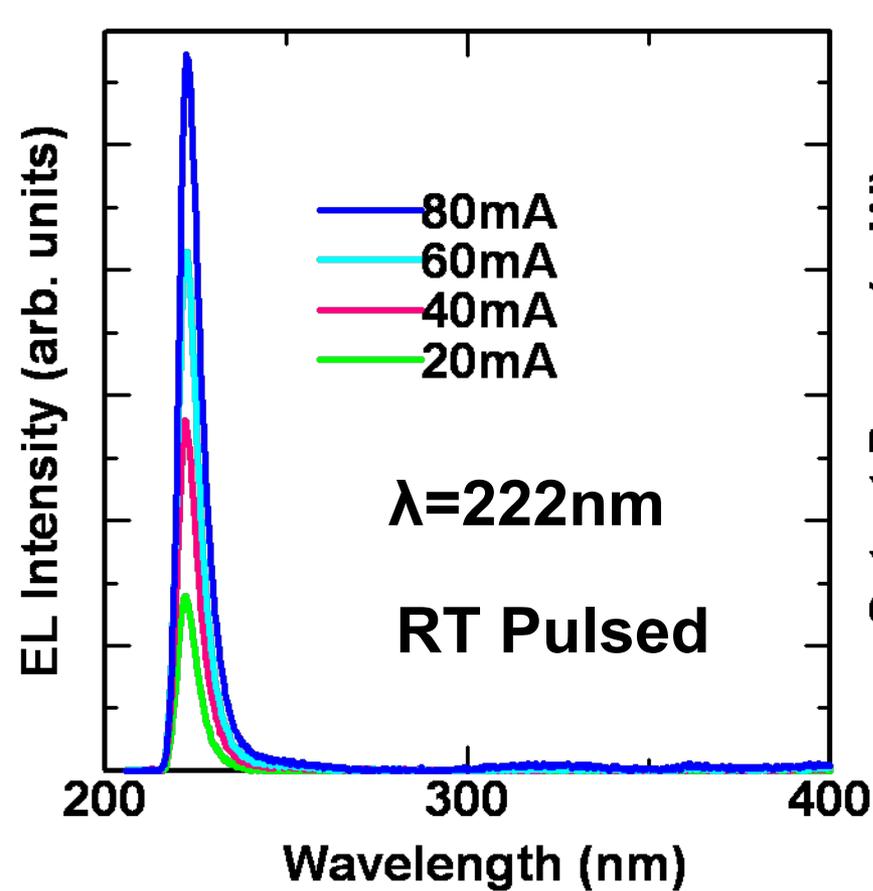
2008年7月世界初実用レベル10mW以上達成



- InAlGa<sub>N</sub>量子井戸 → 超高効率発光 (IQE>80%)
- p型InAlGa<sub>N</sub> → 高いホール濃度
- n型InAlGa<sub>N</sub> → 原子層平坦へテロ界面  
酸素不純物濃度低減

**最高出力:10.6mW(室温連続)EQE:1.2%**

# AlGaN最短波長LED (222nm)



**222nm Pmax=14 $\mu\text{W}$  EQE: 0.003%**

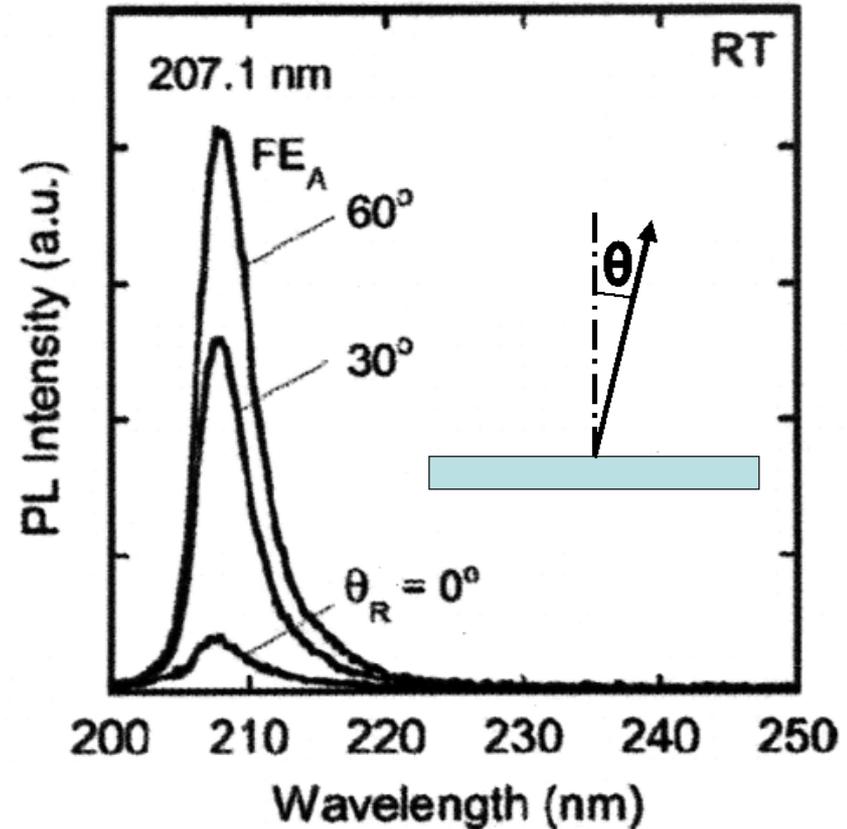
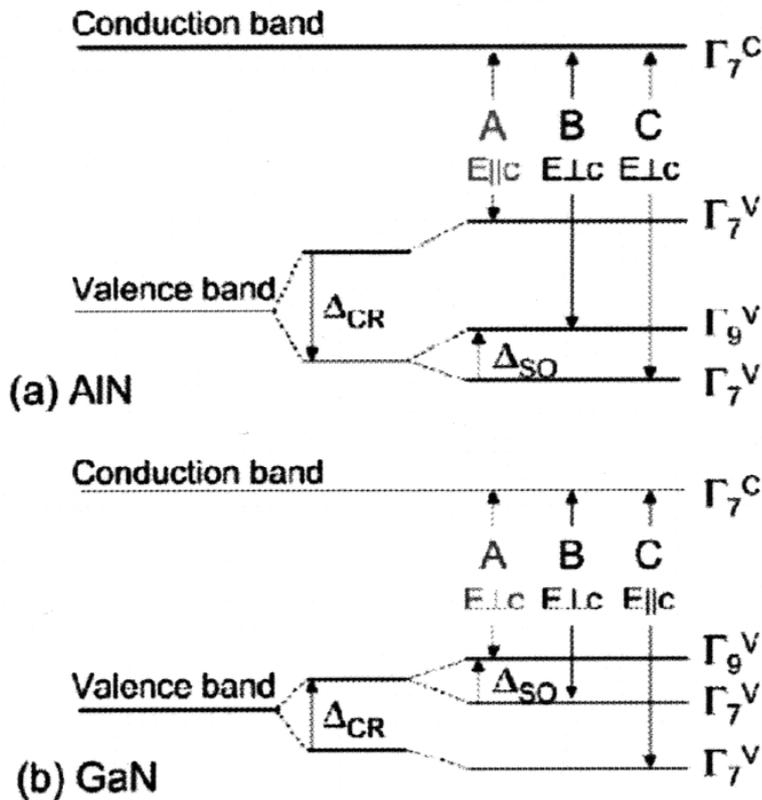
# 【問題点】

## ● AINで横方向放射

→ AIN-LEDでは光取り出し効率が著しく低下

- ・ AINでは発光が垂直に出ない。  
(NTT、谷保ら、APL、2007)

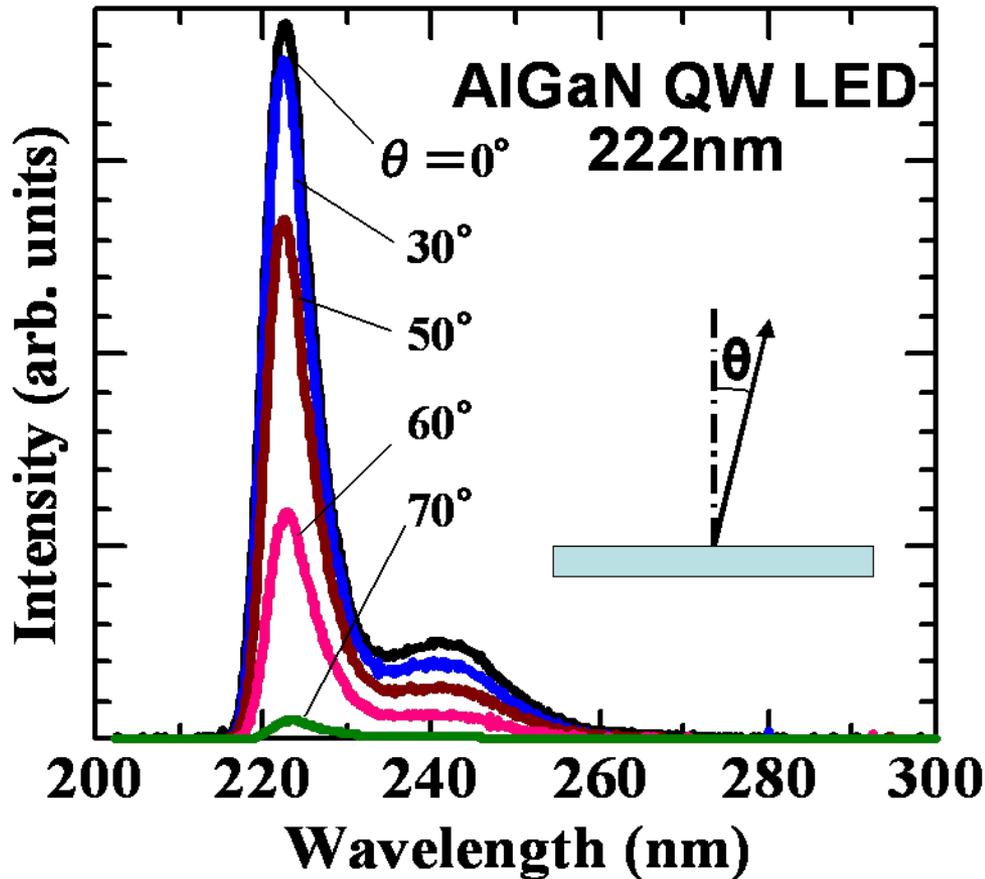
C面上AINのPL特性  
(横方向放射)



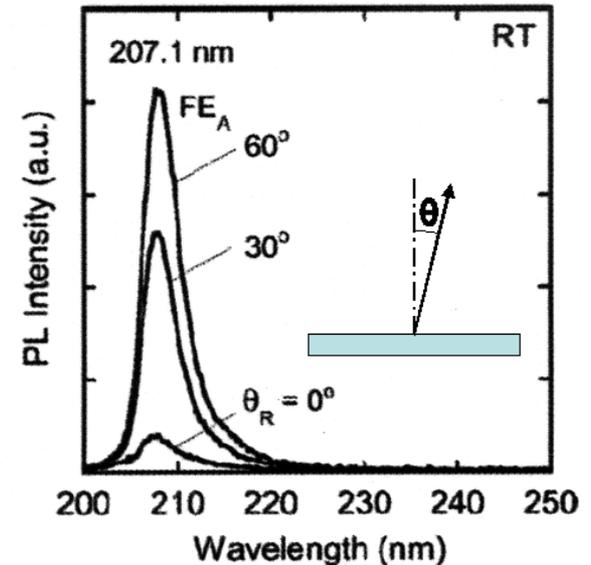
# 220nm帯AlGaIn – LEDの放射特性

(AlGaIn: 垂直放射)

(AlN: 横放射)



参考: AlN発光の放射角度依存性  
(APL, NTT, Taniyasu et al.2007)



- 222nm AlGaIn量子井戸LEDで通常の垂直放射
- AlGaInバンドの入替わりポイントはAl:83%以上

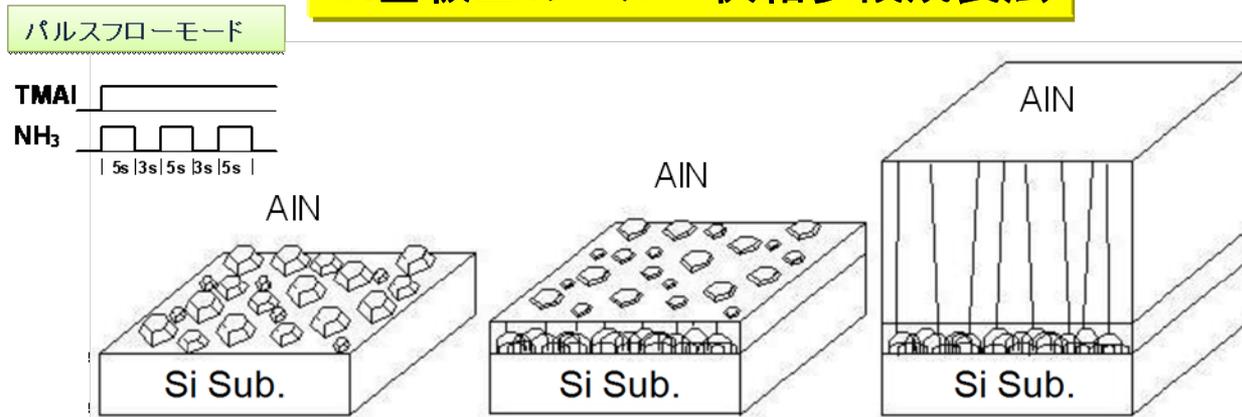
# ローコストSi基板上DUV-LEDの試み

問題点 ・AIN/Si基板でクラック発生(熱膨張による)  
そのため、貫通転位の低減が十分行えない

(XRD(10-12)半値幅:AIN/サファイアで250-300arcsec vs AIN/Siで800-2000arcsec)

解決策: パルス供給多段成長法、ELO法の利用

## Si基板上的パルス供給多段成長法



1. パルス供給成長で、  
高品質AIN核形成

2. パルス供給横エン  
ハンス成長で、核の  
埋め込み

3. 連続供給縦高速成長

効果

● III族リッチ供給成長  
→ III族(AI)極性維持

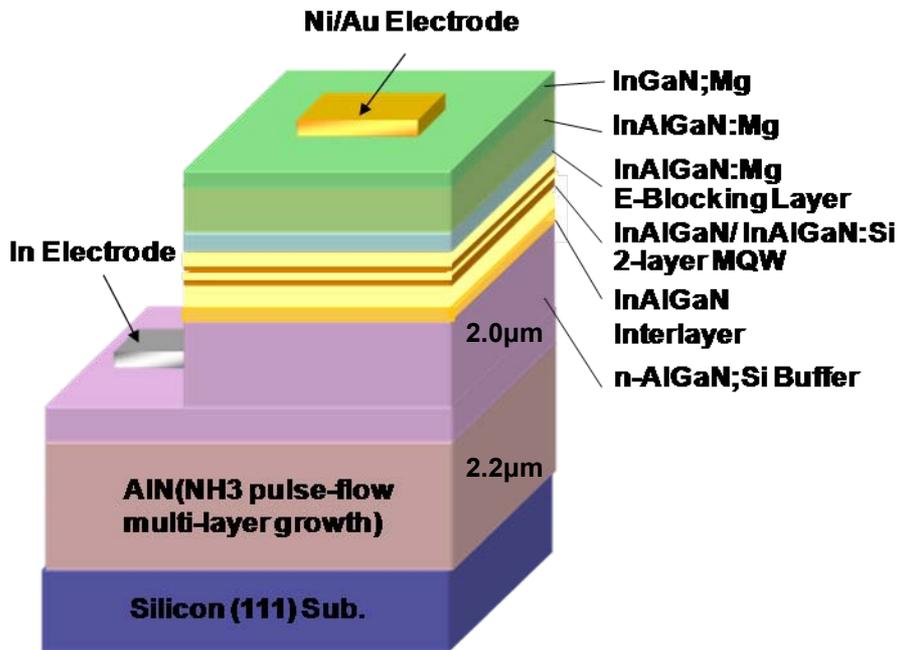
● 貫通転位密度低減

● 貫通転位密度低減

● 原子層平坦化  
● クラック防止

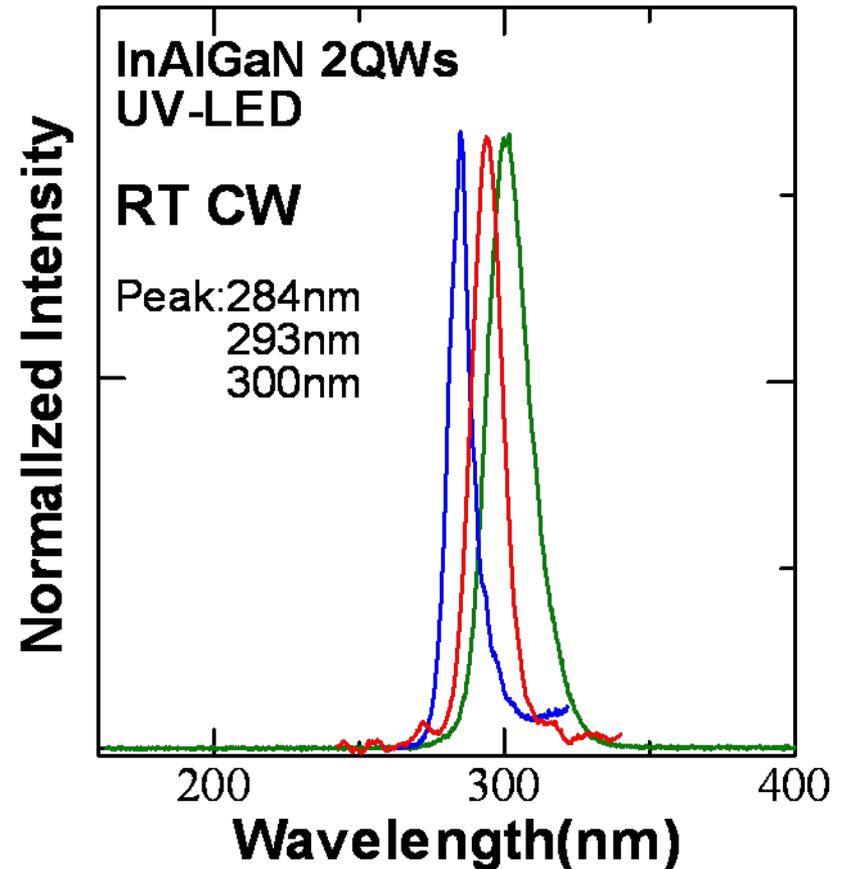
# Si基板上深紫外LEDの実現

Si基板上のLED構造図



- ・パルス多段成長AINを使用(転位低減)
- ・InAlGa<sub>0.3</sub>N発光層を利用(高IQE)

ELスペクトルのシングル発光



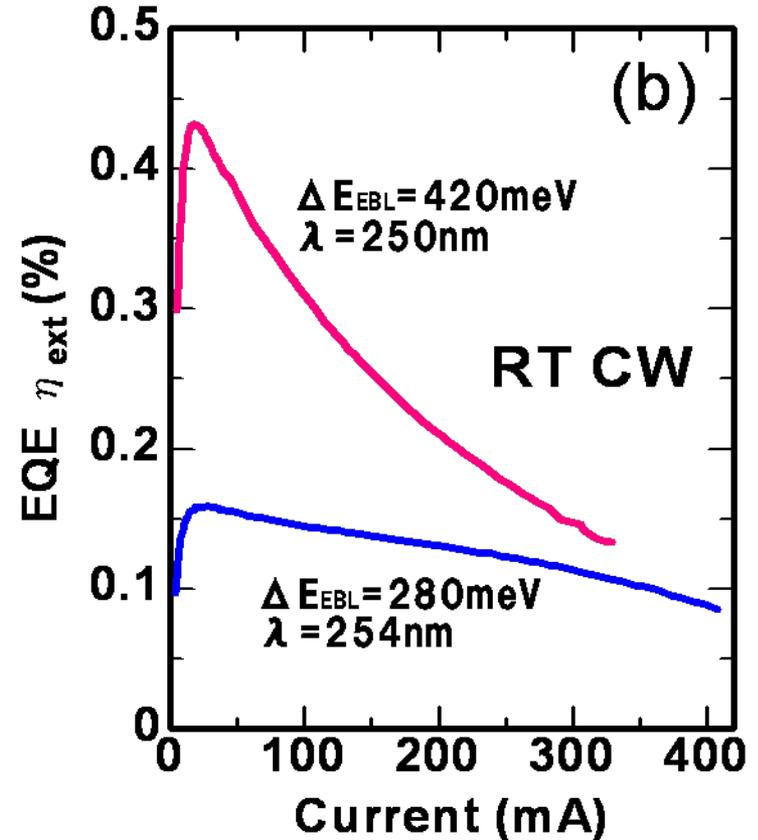
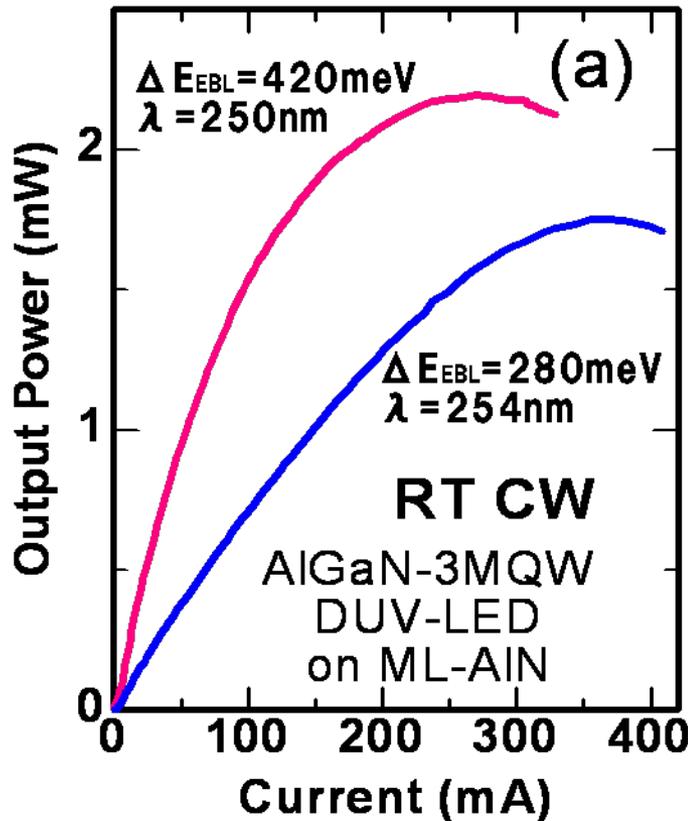
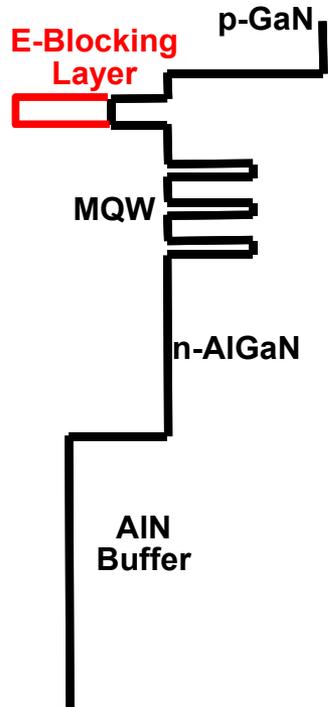
- 世界初のSi基板上280nm帯深紫外LEDの実現
- 低コストの深紫外LEDの実現可能性を示唆

●注入効率の向上(MQB)

●光取り出しの向上(AI系電極)

# 電子ブロック層による注入効率の改善

● AlN ~ Al<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub>N を電子ブロック層に使用



● 短波長 222-264 nm で世界最高効率を実現  
(2008年6月)

★ 注入効率の改善はまだ不十分

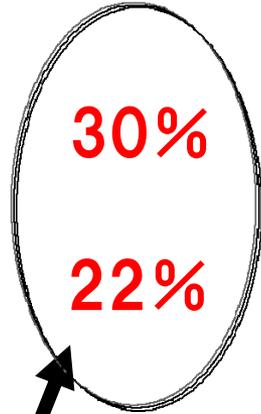
# 電子注入効率改善の必要性

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{ext}} \times \eta_{\text{inj}}$$

	外部量子効率 (EQE) $\eta_{\text{ext}}$	内部量子効率 (IQE) $\eta_{\text{int}}$	光取り出し効率 (LEE) $\eta_{\text{ext}}$	電子注入効率 (EIE) $\eta_{\text{inj}}$
UV-LED (理研) (波長280nm)	1.2%	50%	8%	30%
(波長250nm)	0.43%	25%	8%	22%

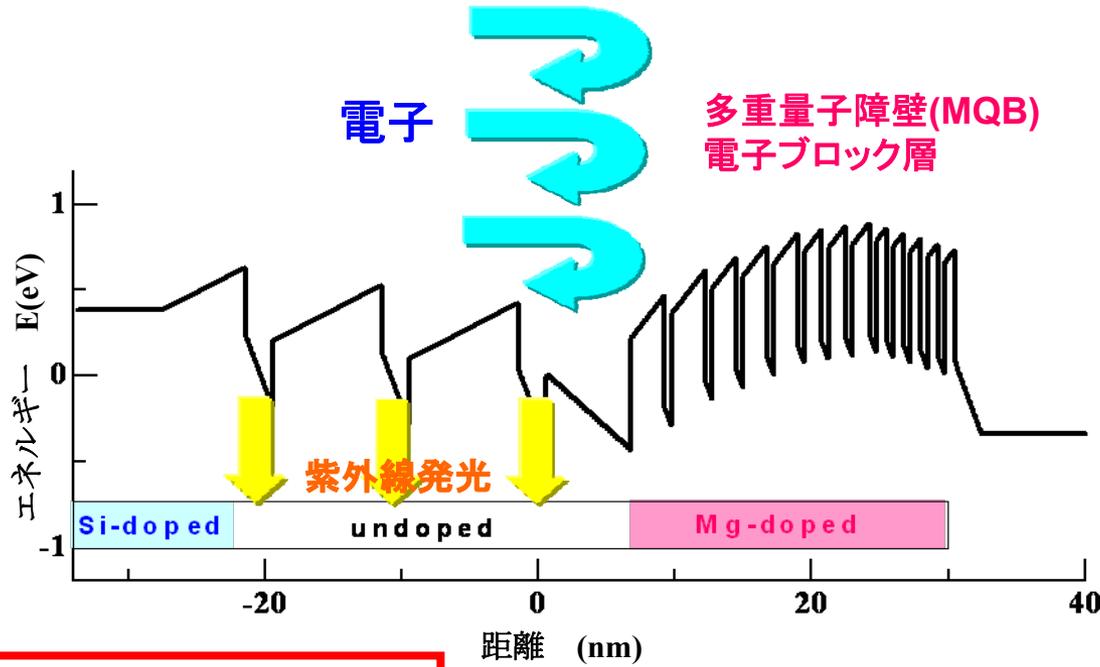
↑  
 高効率が  
 すでに実現  
**50-80%**

↑  
 改善が必要  
 今後の課題

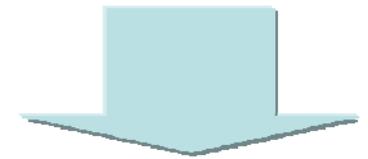


●P型AlGaNのホール濃度が低いいため改善が困難

# 多重量子障壁(MQB)の効果

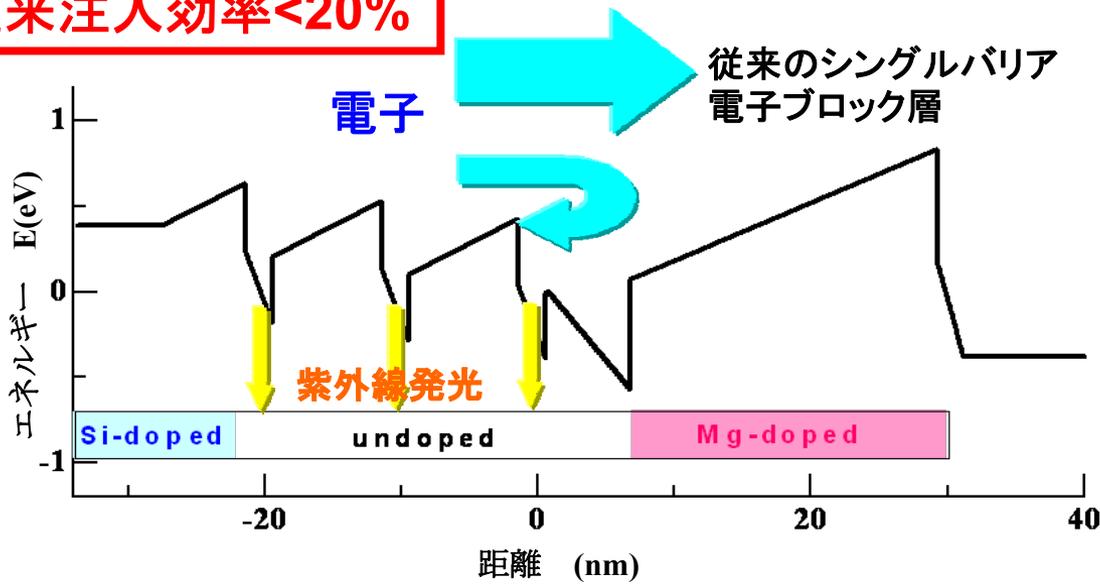


● 電子の多重反射効果により、実効的な電子ブロック高さが2~3倍に



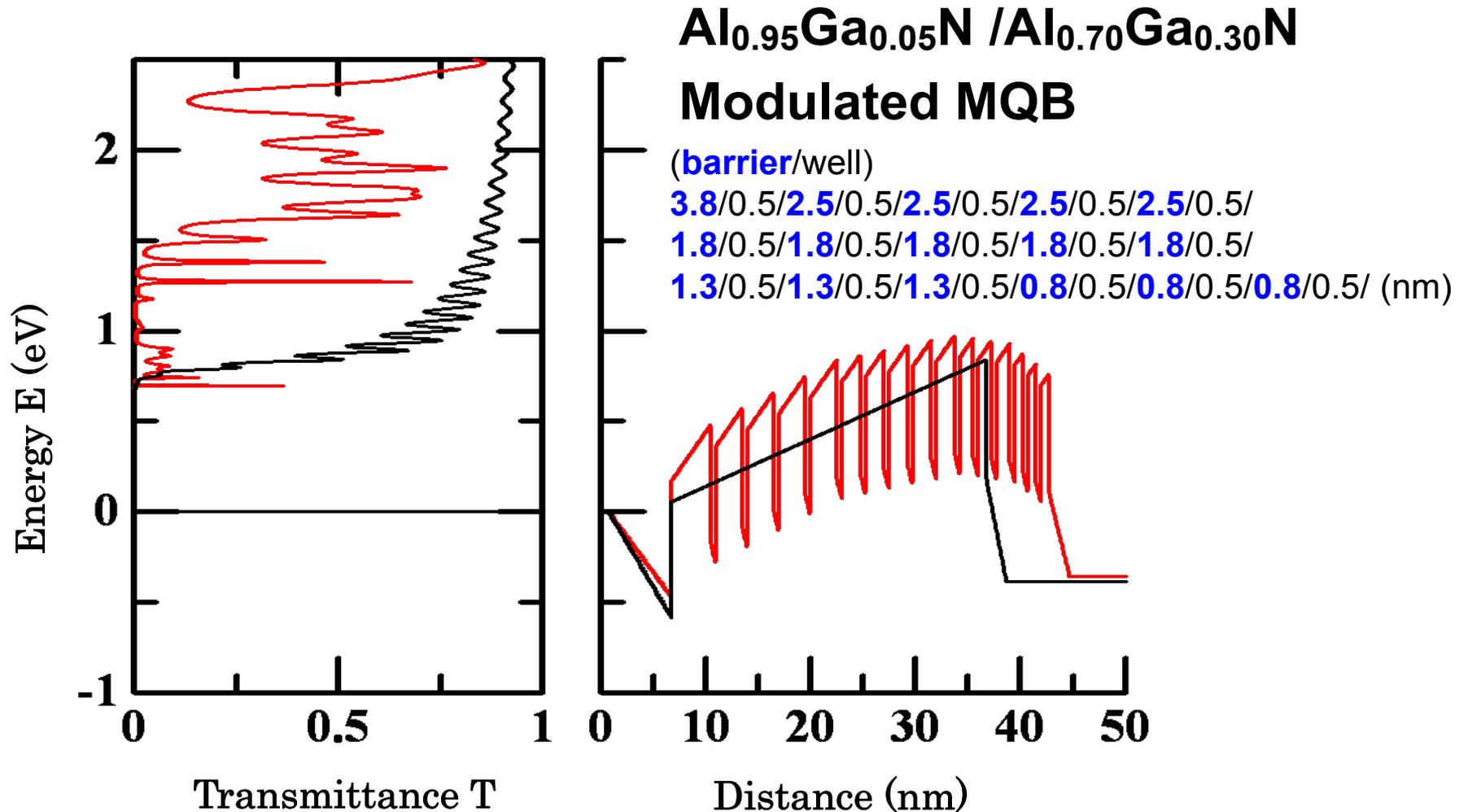
● 発光層への電子注入効率が飛躍的に改善(4倍以上)

従来注入効率<20%



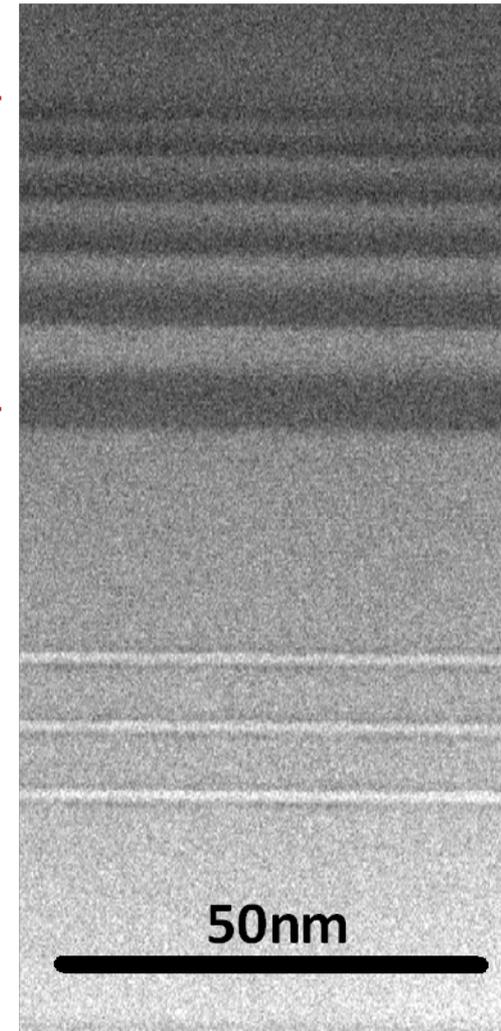
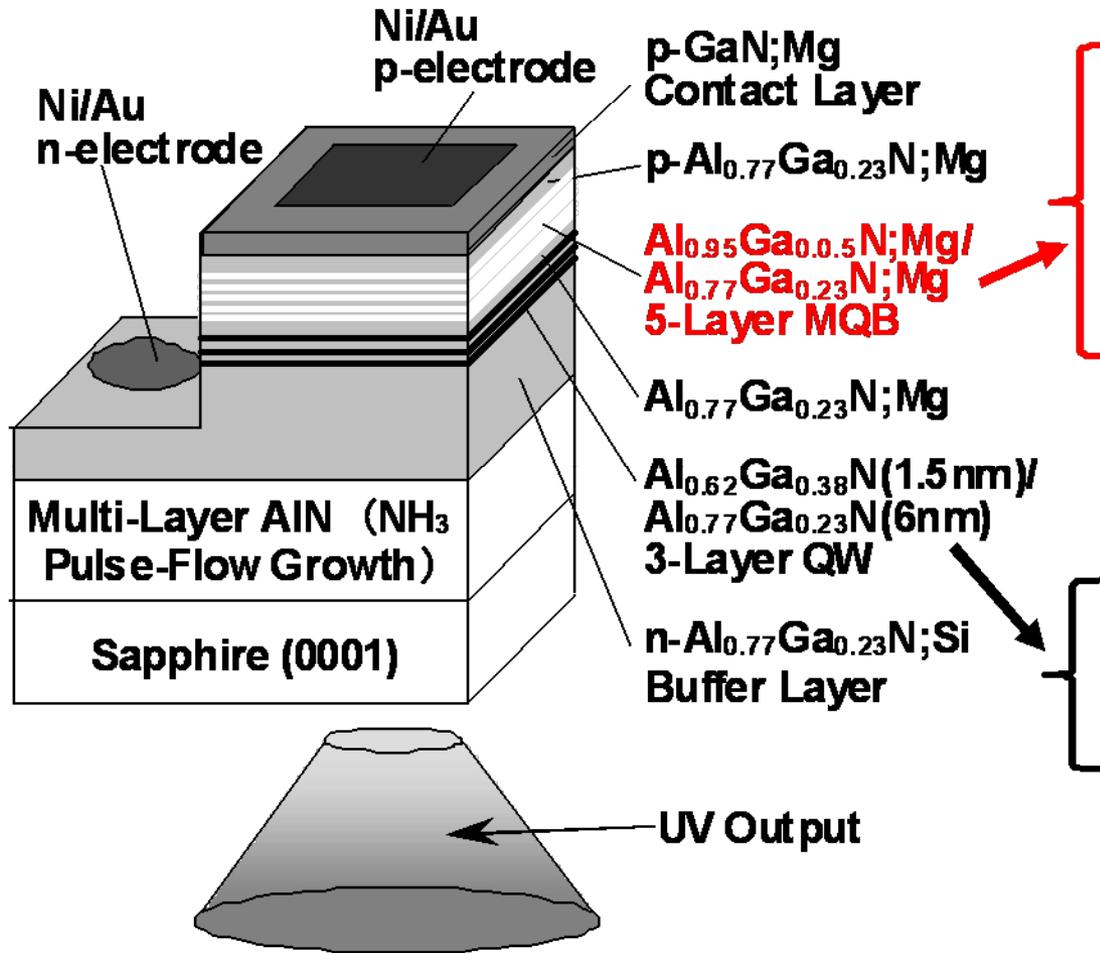
(本研究)窒化物半導体素子において初めてMQBを導入

# Simulation of Reflection Effects of MQB



● **“Effective” barrier height increases by 2 times**

# Deep-UV LED with MQB



Cross-sectional TEM image of AlGaN MQW & modulated MQB

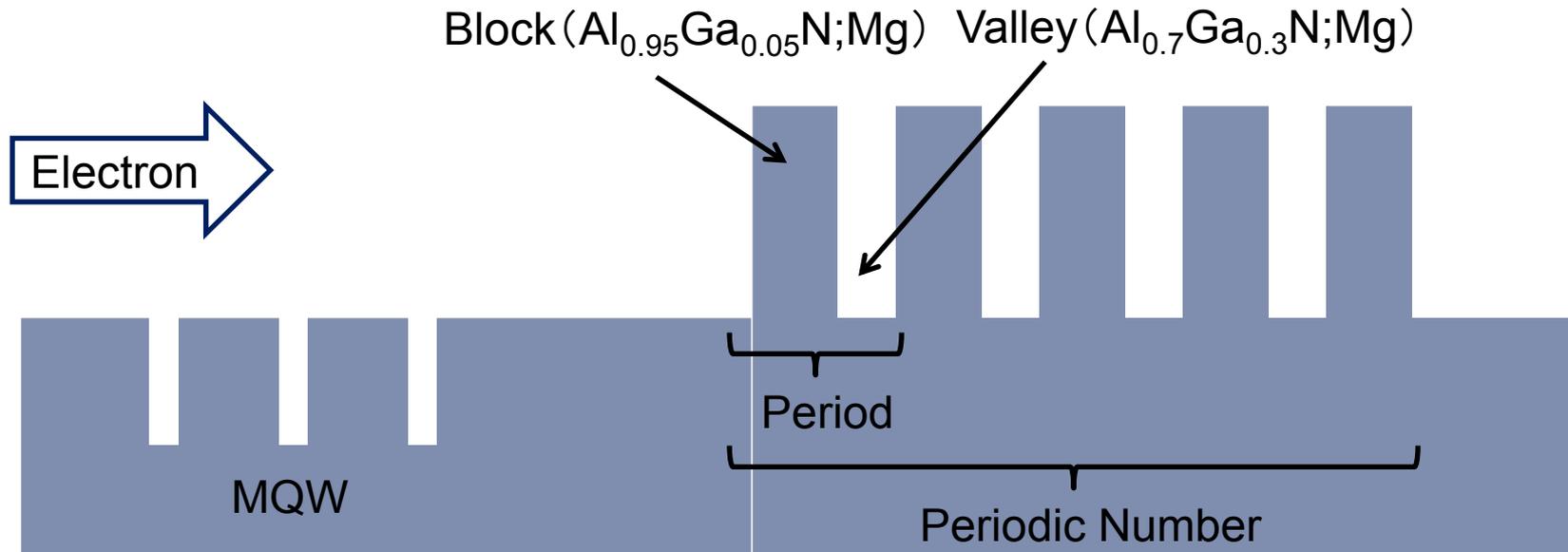
# MQB structure dependences

Grown by LP-MOCVD

GaN;Mg
AlGa <sub>N</sub> ;Mg
<b>MQB-EBL</b>
AlGa <sub>N</sub> /AlGa <sub>N</sub> MQW
AlGa <sub>N</sub> ;Si
AlN
Sapphire(0001)

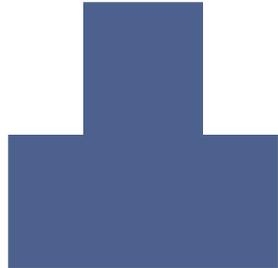
## ■ Experimental contents ■

- ① Periodic number dependence1
- ② Comparison with Single-EBL
- ③ Periodic number dependence2
- ④ Period dependence
- ⑤ Block/Valley ratio dependence



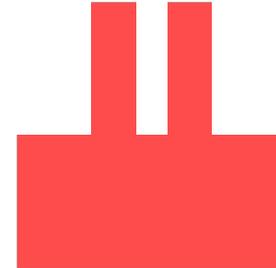
# Investigation of 2QBs effect

20nm

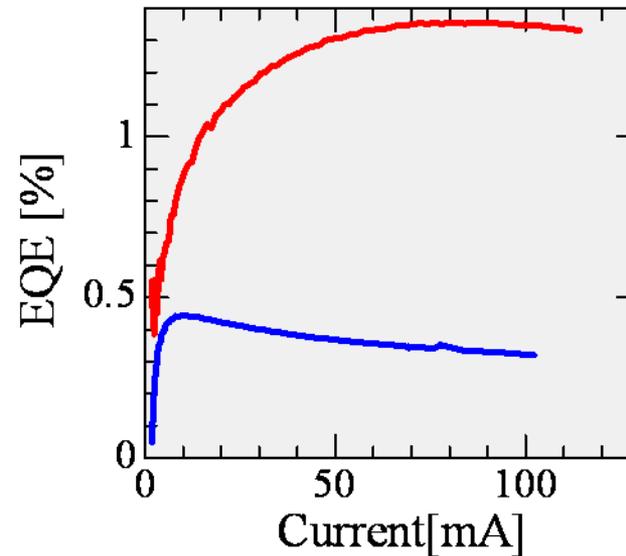
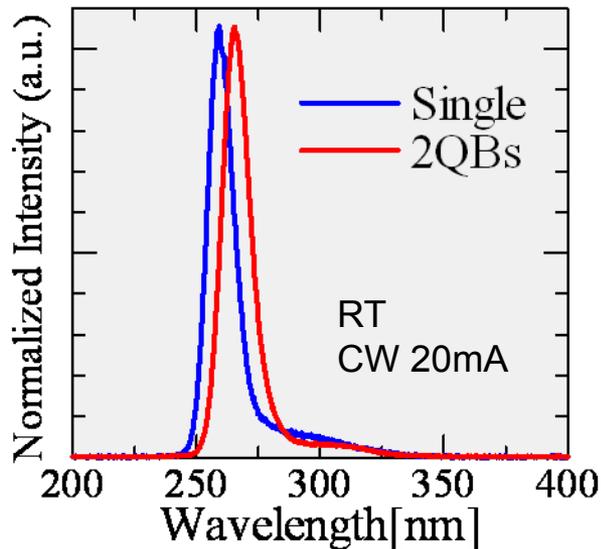


Single

Block / Valley = 7nm / 4nm



2QBs ; total=18nm



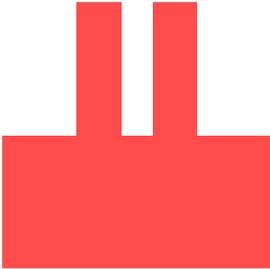
MQB effects (multi-reflection) can be observed even for 2QBs

# Periodic number Dependence

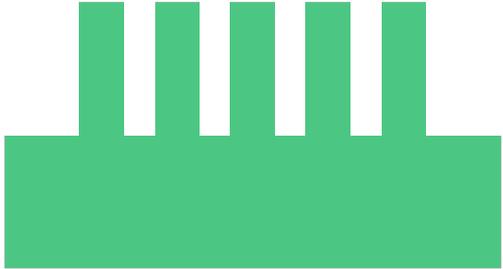
Block / Valley = 7nm / 4nm



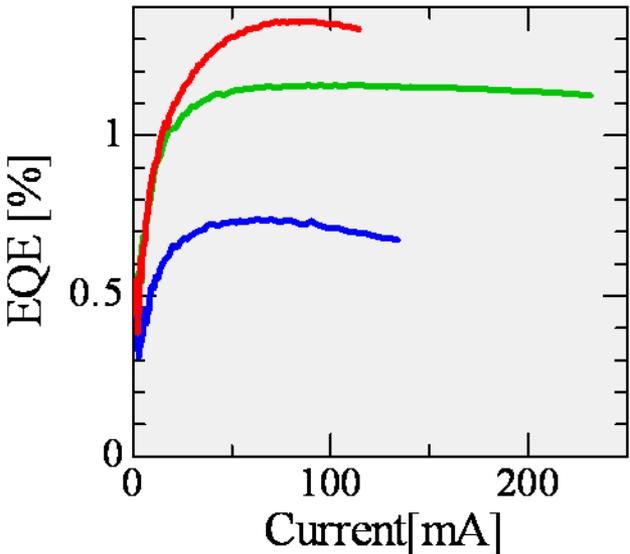
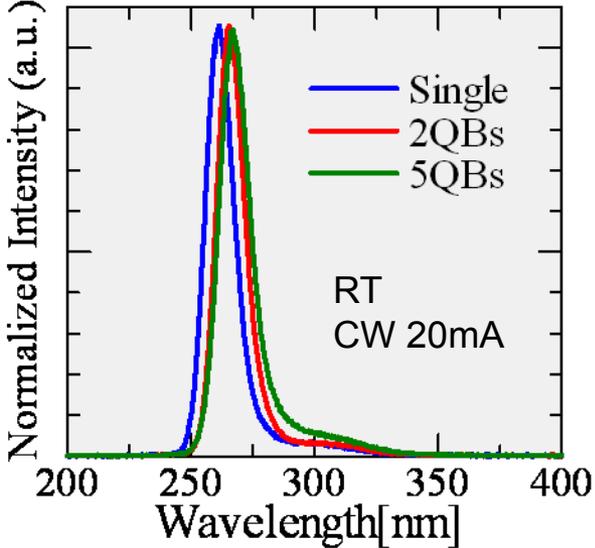
Single ; 7nm



2QBs ; total=18nm

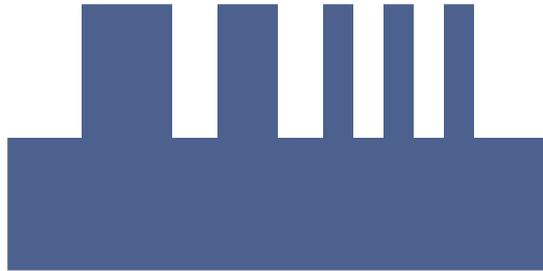


5QBs ; total=51nm

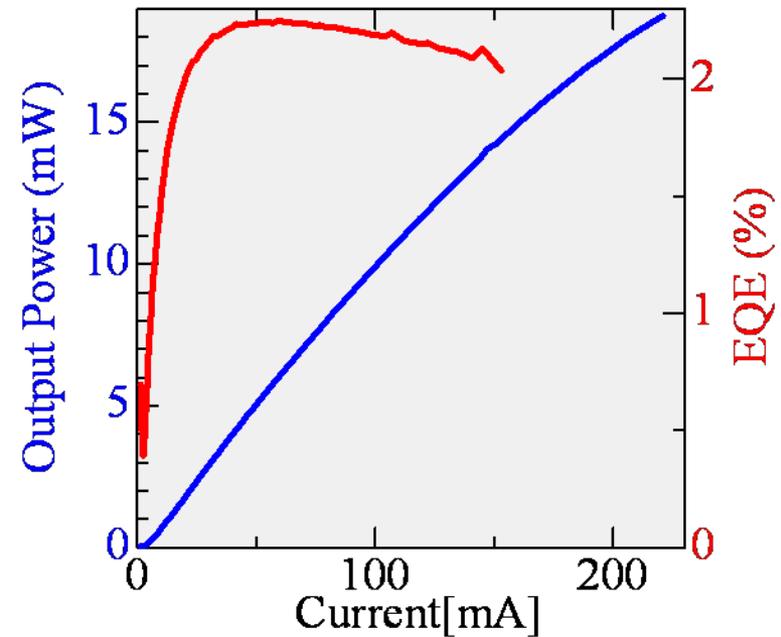
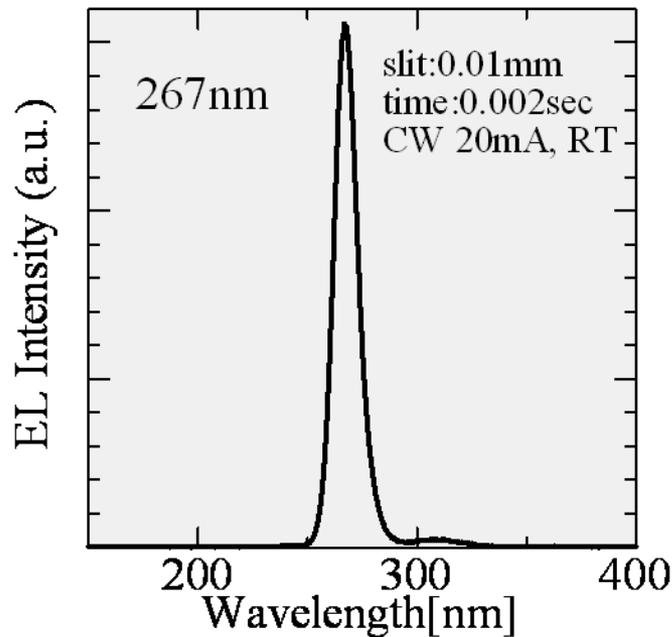


2QBs > 5QBs ⇒ Coherent length for multi-reflection ; ~40nm

# Modulated-MQB

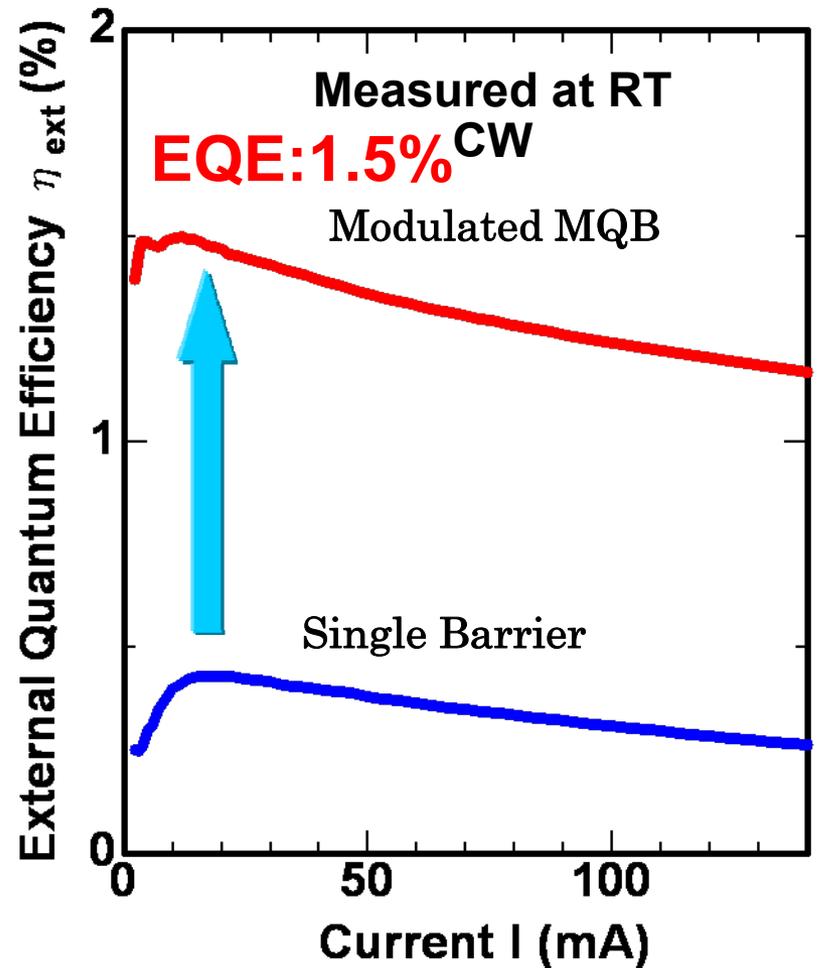
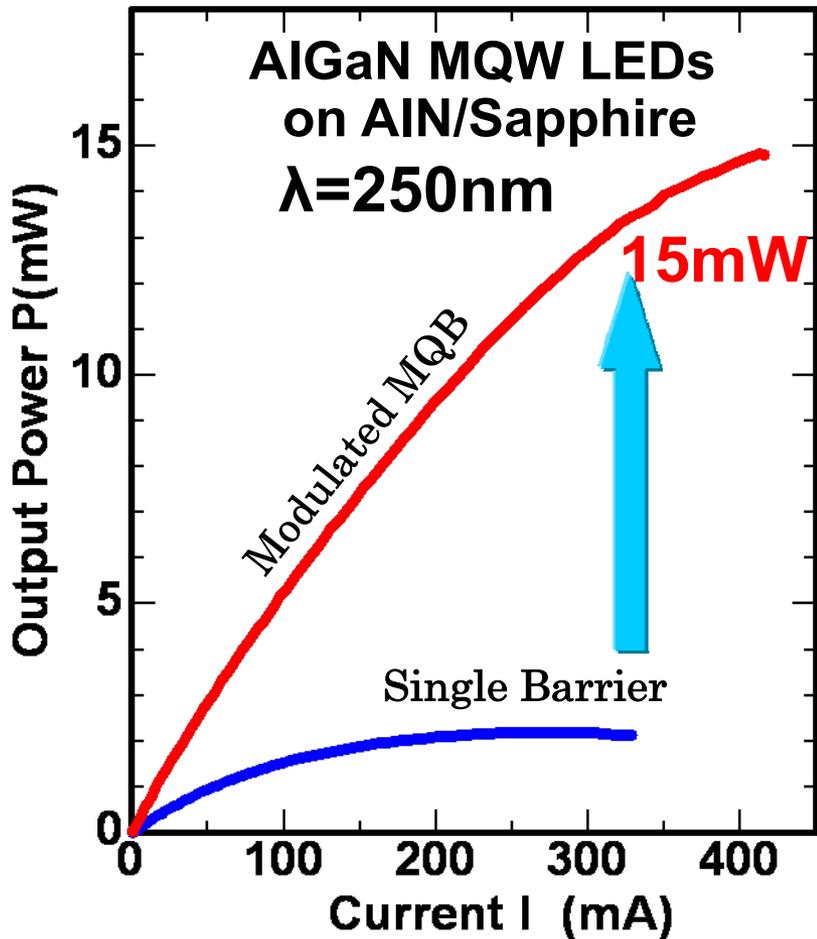


- Block ; 7 / 5.5 / 4 / 4 / 4 (nm)
- Valley ; 4 / 4 / 2.5 / 2.5 (nm)
- Total ; 37.5 nm



Modulated-MQB realized high efficiency DUV-LED (EQE=2.25%,@267nm) without improvement of LEE.

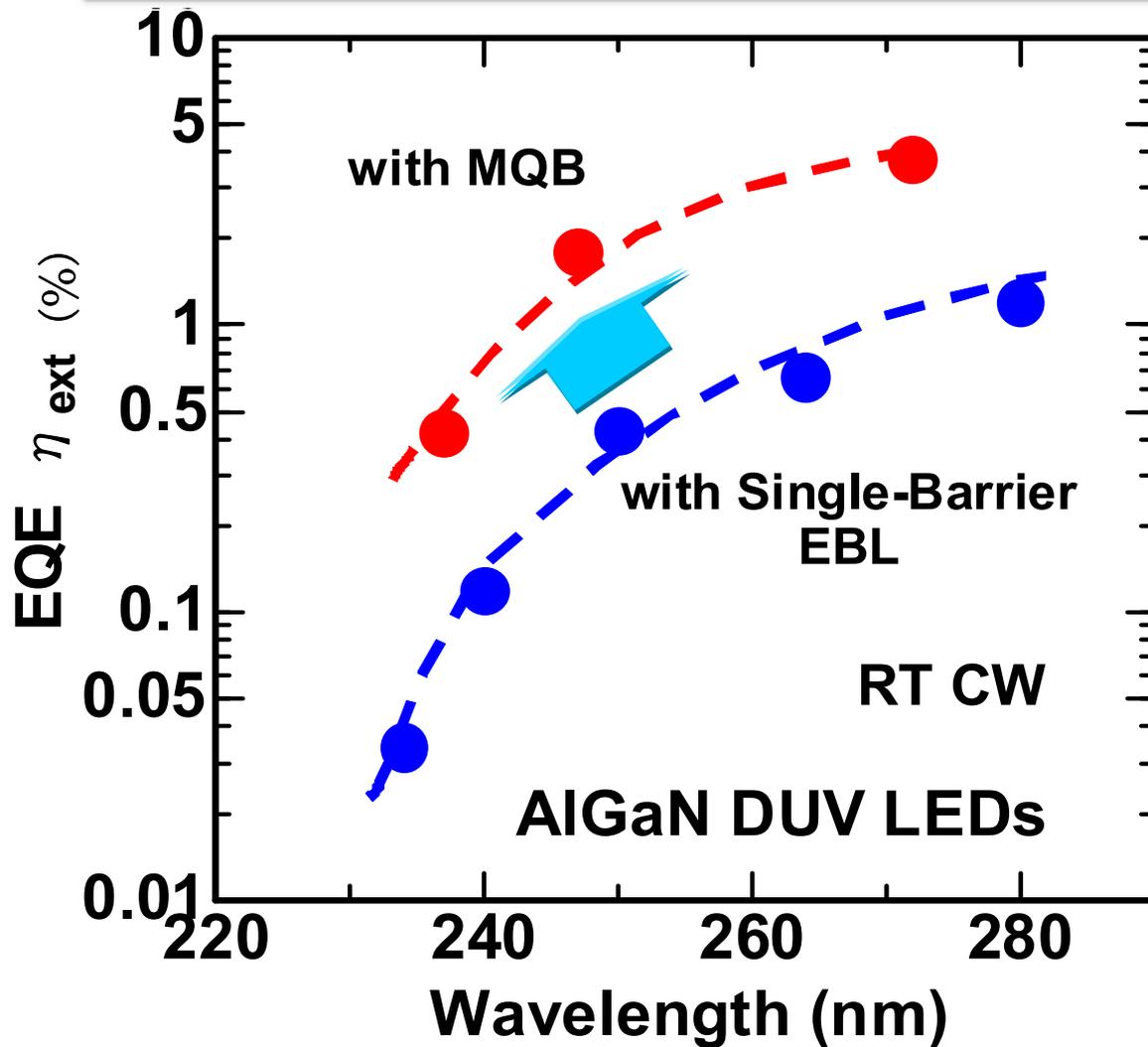
# Efficiency Enhancement by MQB



● Output Power  $\rightarrow$   $\times 7$  times, EQE  $\rightarrow$   $\times 4$  times by MQB

**EIE 20%  $\Rightarrow$  80% by using MQB**

# Increase of EQE using MQB

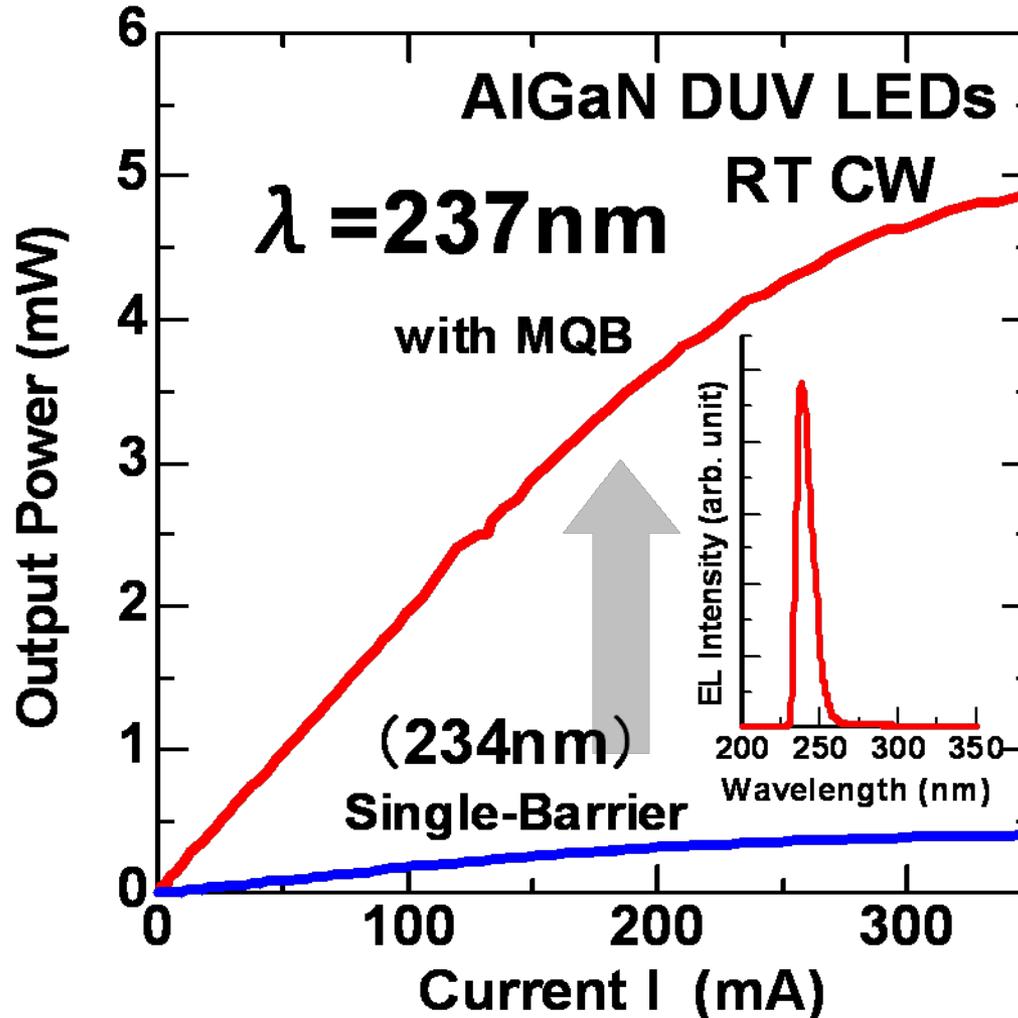


EQE: 3.8% @270nm, 1.8% @247nm, 0.48% @237nm

●235nmで6倍、250nmで4倍、270nmで3倍程度向上

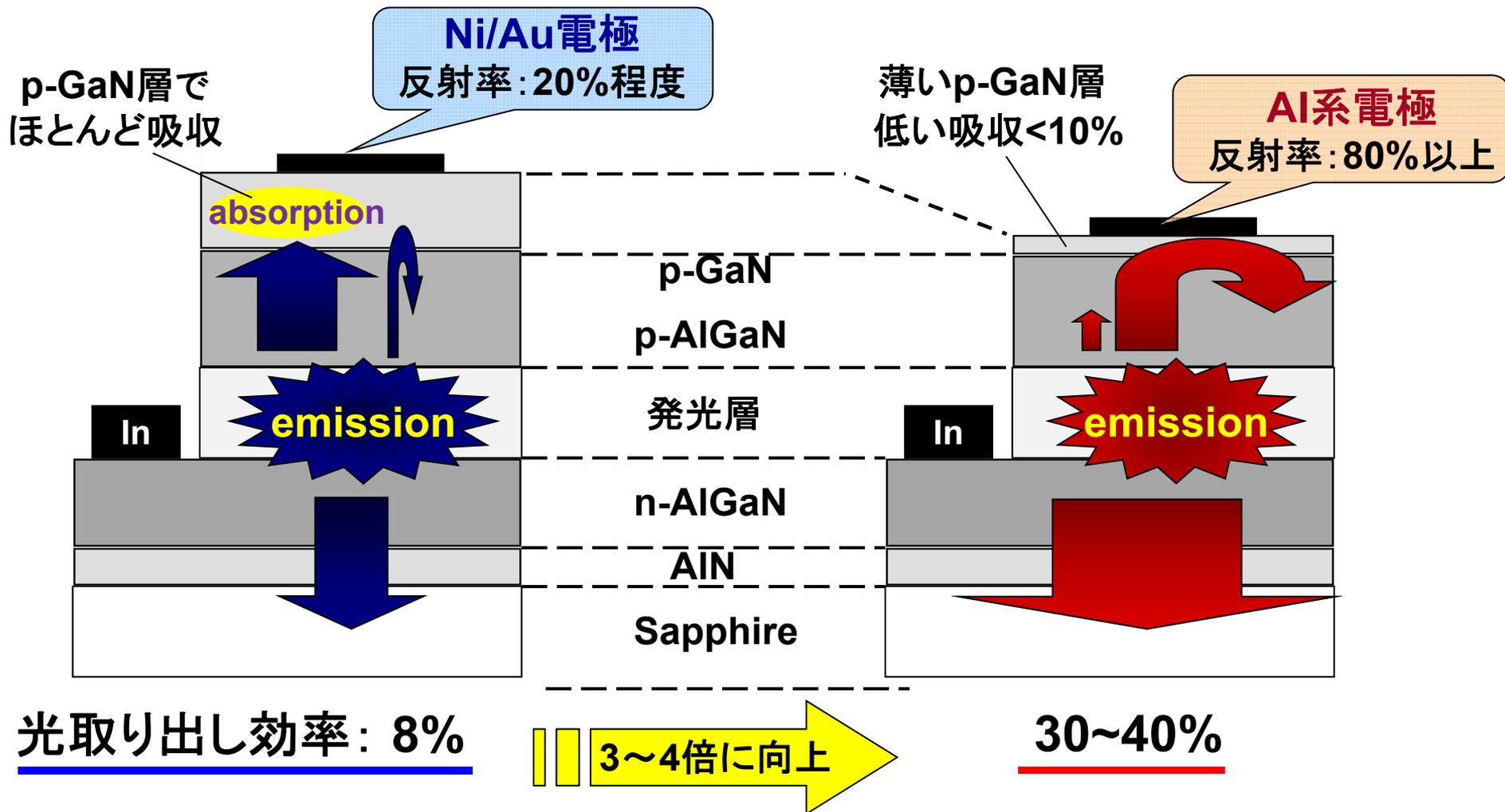
# 短波長LED(237nm)で連続5mW出力動作

世界を大きくリード



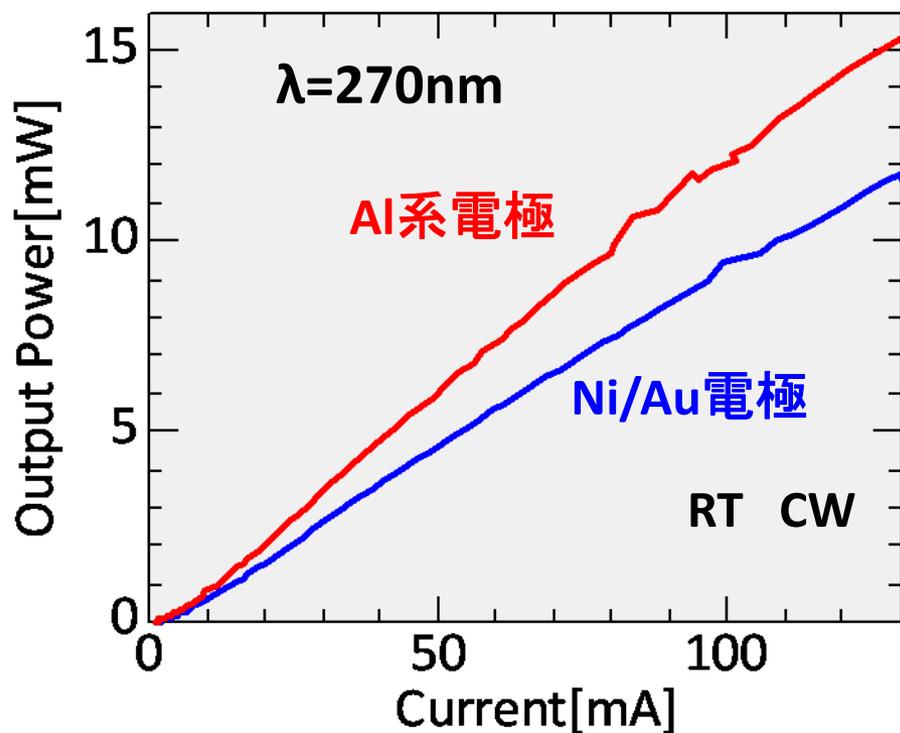
# 光取り出し効果の改善

## Al系高反射p電極 + 薄いp-GaNコンタクト層の導入

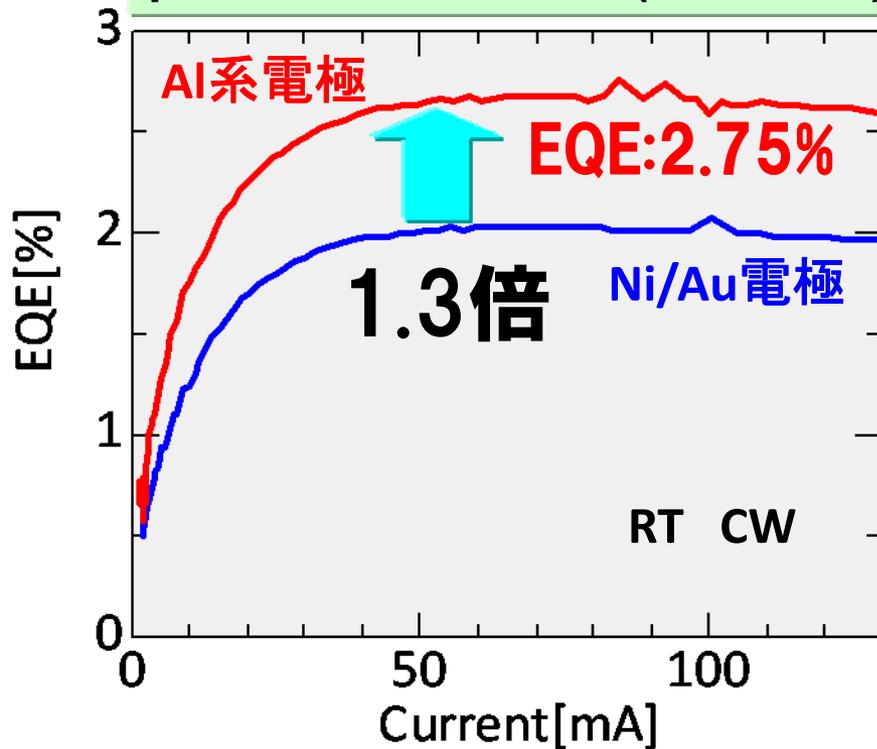


# Al系高反射電極によるLEDの高效率化

●Ni(1nm)/Al(100nm)電極によるEQE向上



Al系電極反射率: 64% (従来: 30%)  
p-GaN吸収率: 35% (従来>80%)

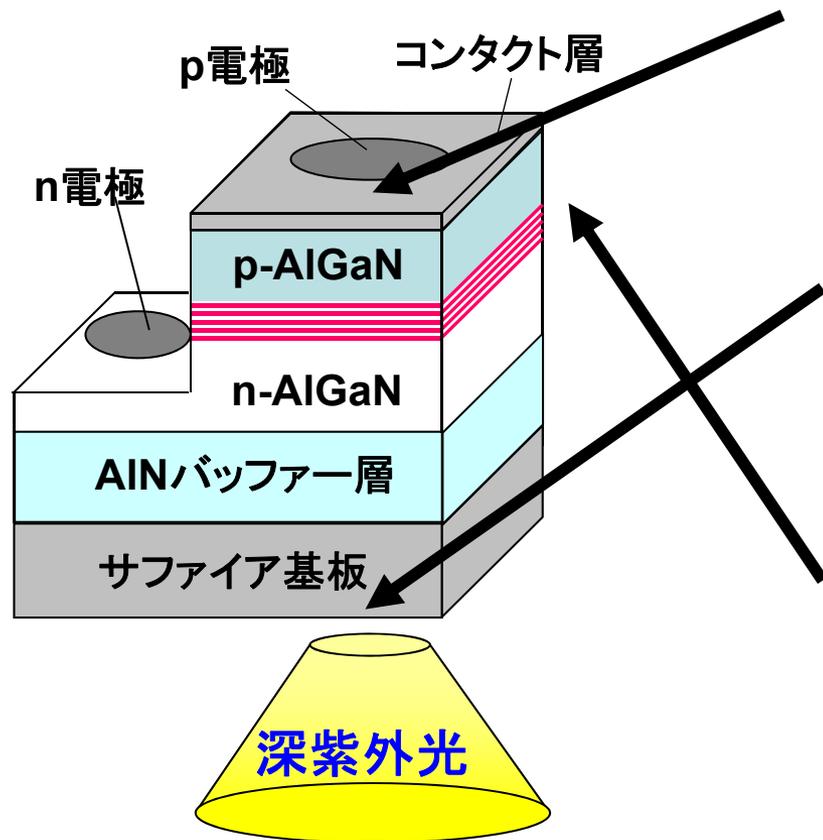


反射効果により光取り出し効率が**1.3倍**に増加

最高EQE: **2.75%**、出力**12mW@100mA**を実現

# 光取り出し効率改善への取り組み

## 深紫外LED (220-350nm)

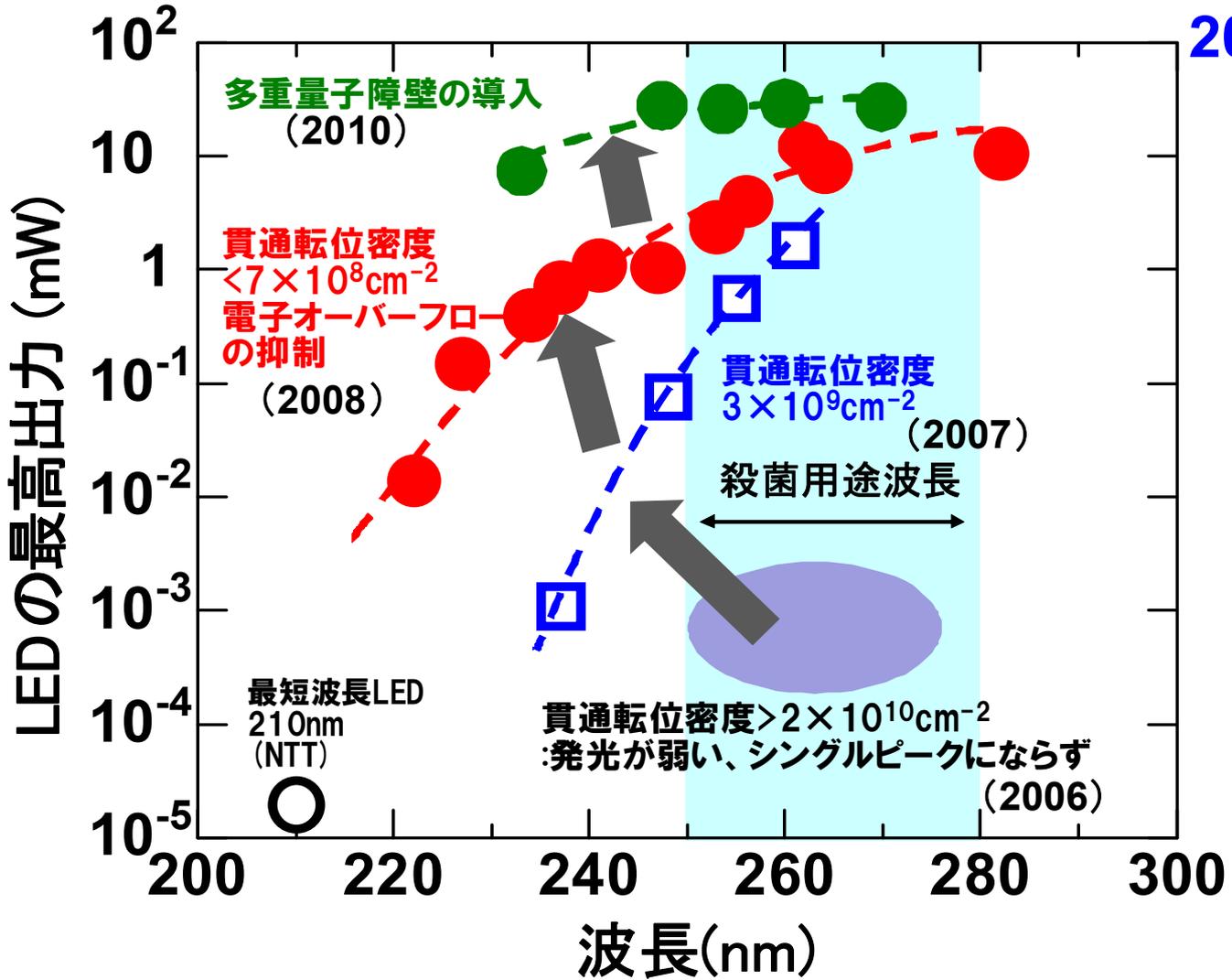


- 高反射p型電極と低吸収p-GaN  
コンタクト層の導入  
(LEE: **4倍へ**)
- サファイア基板裏面への2Dフォト  
ニック結晶形成  
(LEE: **2倍へ**)
- p側新規光り取り出し構造の導入  
(今後構造を提案)  
(LEE: **最大で70%以上へ**)

➡ 現在**8%**の光り取り出し効率を**50-70%**に向上

# 深紫外LEDの出力向上(理研)

2007-2011年



● CW Power: 25-33mW @250-270nm

● EQE: 3.8% @270nm

# AlGaN深紫外LEDの高効率化

## (まとめ)

- 低転位AlN成長法を開拓  
「アンモニアパルス供給多段成長法」
- 高い内部量子効率を実現  
IQE : 50-80%
- MQB効果で注入効率を向上  
EIE : 80%
- 高反射電極を用いて光取り出し向上
- 高出力・高効率深紫外LEDを実現  
EQE: 3.8% @270nm, 1.8% @247nm,  
Power: 25-30mW @250-270 nm

# 今後の目標

外部量子効率  $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{ext}}$

$\lambda$	$\eta_{\text{ext}}$		$\eta_{\text{int}}$		$\eta_{\text{inj}}$		$\eta_{\text{ext}}$
270nm	30%	=	80%	×	80%	×	50%

## 内部量子効率: $\eta_{\text{int}}$

AINの更なる低転位化  $\rightarrow$  80%以上を維持

## 電子注入効率: $\eta_{\text{inj}}$

多重量子障壁(MQB)  $\rightarrow$  80%以上を維持

## 光取り出し効率: $\eta_{\text{ext}}$

2Dフォトリック結晶、高反射電極などで改善、50%以上を目指す

$\rightarrow$  EQE: 30%以上の深紫外LED、深紫外LDを目指す