

## 平成17年度科学研究費補助金（学術創成研究費）研究進捗状況報告書

ふりがな		あおやぎ よしのぶ				
①研究代表者氏名		青柳 克信		②所属研究機関 ・部局・職 東京工業大学大学院・ 総合理工学研究科・教授		
③研究課題名	和文	ナノテクノロジーを用いた深紫外半導体発光デバイスの開発とその応用				
	英文	Development and Application of Deep UV Semiconductor Light Emitting Devices using Nano-technology				
④研究経費 (直接経費) 18年度以降は内約額 単位:千円	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	総合計
	73,100	70,500	73,800	74,300	73,600	365,300
⑤研究組織 (研究代表者及び研究分担者)						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)			
青柳克信	東工大院・総理工・教授	ナノデバイス	深紫外発光素子の開発と研究の総括			
鯉沼秀臣	東大院・新領域・リサーチフェロー	電子材料	深紫外発光材料のコンビナトリアル探索			
前田瑞夫	理研・バイオ工学研・主任研究員	バイオ工学	深紫外発光素子のバイオ応用			
平山秀樹	理研・ナノデバイス研・研究員	デバイス工学	高輝度深紫外材料の開拓、高濃度p型ドーピング技術の開発			
川崎宏治	東工大院・総理工・助手	半導体デバイス	結晶成長と深紫外発光素子の開発、評価			
松本裕司	東工大・フロンテア・講師	電子材料	非線形薄膜のエピタキシャル成長・素子への応用			
武内道一	理研・フロンテア・研究員	結晶成長	高品質AlGaIn結晶成長			
⑥当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)						
<p>200 nmから350 nmの深紫外領域で発光する半導体あるいは非線形デバイスができれば325 nmで発振するHe-Cdレーザーの半導体レーザー等の小型固体素子への置き換えを始めとし、殺菌やDNA修飾等のバイオへの応用、あるいは環境浄化のための光源あるいは蛍光灯に変わる照明素子としてその市場は5兆円規模になると試算されている。しかし、この領域では未だ実用に耐え得る高強度、高安定、長寿命な素子は世界的にも開発されておらず、きわめて低い出力のLEDがいくつかの波長で実現されているにすぎない。我々はかつてInAlGaIn 4元混晶を用い世界に先駆け当時最短波長の330 nmで発光するLEDを開発した。しかしこの4元系では短波長化には材料的に限界があるため、より短波長の発光素子の実現が可能であるAlGaIn系材料、あるいは非線形材料を用いることにより、より短波長で発光可能な素子を作るための技術を開発し、その高出力化、高安定化、高寿命化等の実用に必要な得性を実現するための諸技術を開発することを目的とした。具体的にはAlGaIn系材料、あるいは非線形材料、ZnO材料を用いることにより、He-Cdレーザーに変わる325 nmで発光する素子、あるいは殺菌にもっとも適した260～280 nmで発光する素子、あるいは水銀灯に変わる254 nmで発光する素子を実現しその高出力化、高安定化、長寿命化を実現するための諸技術、すなわち、そのための結晶成長技術、素子作製技術をコンビナトリアル手法を駆使し、開発、評価し、それを具体的にバイオ工学の分野へ応用することを目指した。</p>						

⑦これまでの研究経過

I 本研究は、学術創成研究費の趣旨の3つの観点のうち、どの観点到に主眼を置いて研究を行っているかについてお書きください。

本研究は深紫外発光素子の開発のための新しい要素技術の開発と実用に耐える高出力深紫外発光素子の実現を目的としており、AlGaIn系材料、ZnO材料、を用いて深紫外発光素子を作る技術を開発し、並びに高調波発生による方法も同時に試み本デバイスを実現しようとするもので、その趣旨は「②社会・経済の発展の基板を形成する先見性・創造性に富む研究」にもっとも合致する。

II 研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、研究組織内の連携状況を含め、具体的に記入してください。

1. AlGaIn系材料での深紫外発光素子の開発

深紫外領域（350nmから200nm）で発光する素子を実現するためにはAlGaIn系材料がもっとも有力な候補である。我々はInAlGaIn4元混晶を用いすでに330nm領域の発光に成功しているがより短い波長での発光を目指すためにはAlGaIn3元材料を用いる必要がある。しかしAlGaIn系の場合、青色発光素子で成功したInGaIn系とその性質が全く異なっており、高濃度p型層ができにくい、量子ドットができにくく発光効率が悪い。AlGaInの横方向成長が難しい等、GaIn系あるいはInGaIn系のアナロジーが全く成り立たないところにその難しさがある。しかし我々はそれらの問題点を克服する種々の技術を開発し問題点を克服しつつある。そのためまずこの3元材料でHe-Cdレーザーの発光波長である325nmでの高輝度発光を目指しそのための要素技術の開発を試みた。この波長での高輝度発光を実現するためには、1. AlGaInでの高濃度p型AlGaInの実現、2. ピエゾ効果を考慮した高効率発光量子井戸発光層の実現、3. 低抵抗n型層の実現、4. 素子の最適設計、等種々の要素技術を開発する必要がある。今年までに我々は【1】. その場観測反射分光法を駆使し、GaInバッファ層の2段アニール法でナノ固相マストランスポート現象を見つけそれを用いることによりサファイア基板に適合するAlGaInに対する新たなバッファ層の実現に成功した。【2】. また、Al濃度が32%において $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ の高濃度p型層の実現に成功した。またその高濃度化のメカニズムについて検討した。【3】. AlGaInでは自発分極が強いため量子井戸はそのままでは電子とホール空間的な存在位置が量子井戸内で異なってくるため発光効率を上げることが難しい。我々はそれを克服する新たな方法を見だし量子井戸内に1から2原子層の薄いバリアー層を挿入することにより電子とホールの波動関数の重なり積分を大きくしてピエゾ効果があってもより強い発光を得ることに成功した。【4】. AlGaIn系での裏面剥離法を開発し縦型発光素子の開発に成功した。【5】. 325nmでのLEDに成功した。等の成果を上げることができた。

2. 高調波発生法による深紫外レーザーの開発

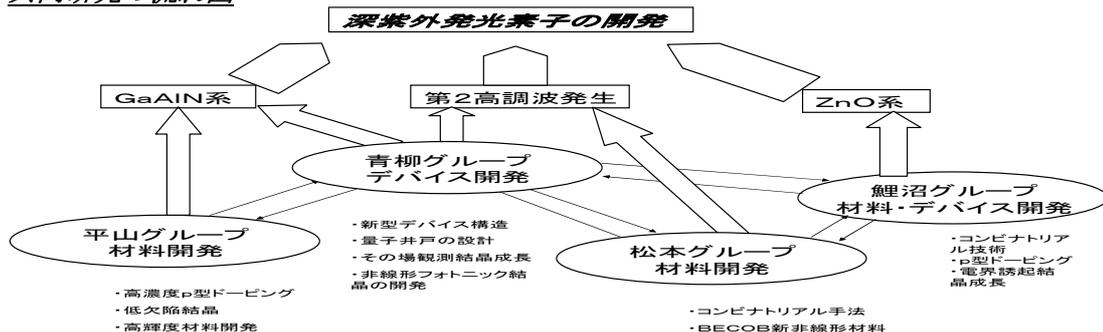
我々は非線形フォトニック結晶の概念を提案し、フォトニック結晶の低い群速度を利用した高効率2次高調波発生技術を開発した。入手している光源のために現在得られている2次高調波は368nmであるが、非線形フォトニックヘテロ構造をあたりに導入し、通常の300倍以上の高効率で2次高調波が発生できることがわかった。325nmは十分ねらえる波長であり現在その試みを継続している。またRECOBの新材料をも開発し導波路型でその新材料での深紫外発光レーザーの実現を試みている。

3. ZnOによる青色発光素子の開発

ZnOはp型の実現が難しかったがコンビナトリアルの方法を駆使し、Nのドーピングに成功しp型のZnOを作ることに成功した。これを用い青色に発光するZnOLEDの実現に成功した。また電界印加による結晶成長を初めて試み、電界のかける方向でX線の回折強度から結晶がC軸に配向し、結晶性が向上したことがわかった。

共同研究は下図の様に高濃度p型AlGaInの開発は平山グループが中心に、そのデーターを基にデバイス開発を青柳グループが行っている。また第2高調波発生は新材料開発は松本グループが行いその材料の知見を用いて青柳チームが非線形フォトニック結晶を用いた高効率深紫外レーザーの実現を試みている。また、ZnOでのp型材料開発、デバイス開発は鯉沼グループがやり、AlGaIn系材料の知識の交流を行いよりよい材料、デバイス設計を試みている。

III その他：共同研究の流れ図



## ⑧特記事項

〔 これまでの研究において得られた、獨創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入するとともに、推薦者の期待がどの程度達成されつつあるかについて記入してください。 〕

### 1. その場観測反射分光法を用いた2段階アニール法の開発 (特願2005-090952)

A l G a N結晶成長においてサファイア基板を用いた場合どのようなバッファ層を用いるのがよいか明確ではない。我々はG a Nバッファ層をもちい、2段階アニール法を開発し、通常なら発生するクラックを回避しながら結晶性の良い比較的平坦なA l G a Nのエピ層が得られることを見いだした。これはG a Nのナノ固相トランスポートが起こっているためとわかった。このバッファ層を用いたL E Dは良好な発光特性を示したが光取り出しのところにG a Nがあることになり深紫外光がそこで吸収されてしまう。我々は基板剥離法を深紫外L E Dに新たに適応しG a N層も剥離することにより効率よい光の取り出しを試みている。

### 2. 結合量子井戸設計による高効率発光の実現

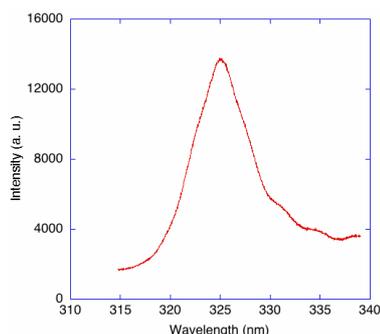
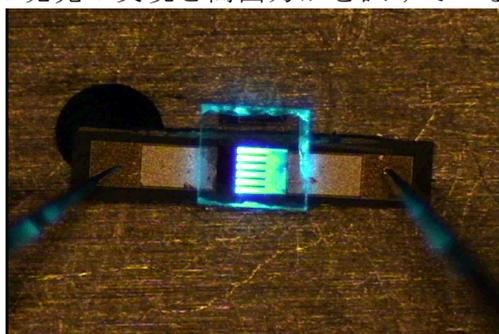
A l G a N系においてはI n G a N系の様にI nの組成変調による量子ドットの形成が難しい。また、量子井戸はピエゾ効果のため電子とホールが空間的に分離するため空間的な間接遷移の様相を示す。我々はこれを克服するために1から2原子層のバリア層を量子井戸内に導入し、電子とホールの空間的重なりをできるだけ多くしかつキャリアがオーバーフローしない方法を考案した。予備的な実験では発光強度の3倍の増強が得られた。

### 3. 縦型深紫外L E D構造の開発 (特願2005-092801)

波長が短くなればなるほどA l G a Nのキャリア数は現象するため高抵抗デバイスになっていく。従来G a N系で行われてきた横型L E D構造では横抵抗が高くなりすぎ、動作電圧が高くなり量子効率が悪くなる。しかし縦型をとったとしても深紫外領域での透明電極は難しい。我々は透明電極に過剰ドーピングすることにより透明電極のバンド幅を広げる方法を用い通常不透明な325nm領域でも透明な透明電極の作製に成功し325nmでの縦型深紫外L E Dの発光に成功した。

### 4. 325nm L E DのC W常温発光

当面我々は325nmを1つのマイルストーンとしてそこでの高効率発光L E Dの実現を試みた。図にも示すようにその波長でのC W常温L E Dに成功しており、現在その高出力化、さらに短波長での発光の実現と高出力化を試みている。



325nm L E D発光ニアフィールドパターンと発光スペクトル

### 非線形フォトニック結晶の開発並びに非線形新材料の開発と高効率2次高調波の発生

非線形フォトニック結晶の概念を新たに導入しフォトニック結晶の群速度の異常減少効果を用い高効率2次高調波発生を試みた。予備的な実験では波長はまだ360nm台であるが従来の高調波発生効率の300倍もの増強を観測し、325nm—半導体励起2次高調波レーザーの実現を目指している。また高効率非線形材料R E C O Bの作製、制御に成功した。

### 5. Z n O L E Dの実現

Z n Oでp型ドーピングに成功し波長はまだ430nmと長いがL E Dの実現に成功した。

### ⑨研究成果の発表状況

〔 この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。 〕

#### 原著論文

- (1) S. Inoue, and Y. Aoyagi: "Design and fabrication of two-dimensional photonic crystals with predetermined nonlinear optical properties" Phys. Rev. Lett. **94**, 103904 1-4 (2005).
- (2) S. Inoue, and Y. Aoyagi: "Photonic band structure and related properties of photonic crystal waveguides in nonlinear optical polymers with metallic cladding", Phys. Rev. B **69**, 205109 1-6 (2004).
- (3) S. Inoue, K. Kajikawa, and Y. Aoyagi, "Dry-etching method fabricating photonic-crystal waveguides in nonlinear optical polymers", Appl. Phys. Lett. **82**, 2966-2968 (2003).
- (4) 平山秀樹、秋田勝史、京野孝史、中村孝夫、青柳克信: 「InAlGaN 4 元混晶を用いた紫外 LED の短波長化と高出力化」、レーザー研究、Vol. 32, No. 6, pp. 402-409, 2004 年 6 月
- (5) T. Obata, H. Hirayama, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, "Growth and Annealing Condition of high Al Content p-type AlGa<sub>N</sub> for deep UV-LEDs", Phys. Stat. Sol. (a), **201**, 12, 2803-2807 (2004).
- (6) S. Anceau, P. Lefebvre, T. Suski, S.P.Lepkowski, H. Teisseyre, L. H. Dmowski, L. Konczewicz, A. Kaminska, A. Suchocki, H. Hirayama, and Y. Aoyagi, "Surprisingly low built-in electric fields in quaternary AlInGa<sub>N</sub> heterostructures", Phys. Stat. Sol. (a), vol. **201**, no. 2, pp.190-194, 2004.
- (7) H. Teisseyre, T. Suski, S.P.Lepkowski, S. Anceau, P. Perlin, P. Lefebvre, L. Konczewicz, H. Hirayama, and Y. Aoyagi, "Determination of Built-in Electric Fields in Quaternary InAlGa<sub>N</sub> Heterostructures", Appl. Phys. Letters, vol. **82**, no. 10, pp.1541-1543, 2003.
- (8) Kubota, R. Takahashi, T.-W. Kim, T. Kawazoe, M. Ohtsu, N. Arai, M. Yoshimura, H. Nakao, H. Furuya, Y. Mori, Y. Matsumoto and H. Koinuma: "Combinatorial synthesis and luminescent characteristics of RECa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> epitaxial thin films", Appl. Surf. Sci. 223 241-244 (2004)
- (9) R. Takahashi, H. Kubota, T. Tanigawa, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma: "Development of a new combinatorial mask for addressable ternary phase diagramming", Appl. Surf. Sci. 223 249-252 (2004)
- (10) Takahashi, H. Kubota, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto, H. Koinuma: "Design of Combinatorial Shadow Masks for Complete Ternary Phase Diagramming of Solid State Materials", J. of Combi. Chem. 6 50-53 (2004)

他： 30 件

#### 国際会議

- (1) Y. Aoyagi, S. Inoue, K. Kawasaki, M. Takeuchi: "Quantum dots and Nonlinear Photonic Crystal", CLEO (2005) Baltimore, USA (*Invited*)
- (2) Y. Aoyagi, S. Inoue, K. Aoki: "Fabrication of Nonlinear Photonic Crystals and their Applications", Photonic West (2005), San Jose (USA) (*Invited*)
- (3) H. Hirayama, and Y. Aoyagi, "Quaternary InAlGa<sub>N</sub> based Deep UV LED with High-Al-content p-type AlGa<sub>N</sub>", SPIE-Photonic West, Optoelectronics 2004, Wide bandgap UV Semiconductor Devices and Related Topics, 5359-64, San Jose, USA, Jan. 2004. (*Invited*)
- (4) H. Sano, T. Matsumoto, Y. Matsumoto, H. Koinuma: "Y<sub>1-x</sub>EuxCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> thin films as new Luminescent materials screened by the combinatorial method", Combinatorial & High Throughput Materials Science, Jan 25-30 (2004), Santa Barbara, USA
- (5) Hiroyuki Sano, Takahiro Matsumoto, Yuji Matsumoto and Hideomi Koinuma: "A combinatorial approach to the discovery and optimization of YCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-based luminescent materials", The Third Japan - U.S. Workshop on Combinatorial Materials Science, Loisir Hotel, Okinawa, Japan, December 8 - 10, 2004

他：国際会議講演 24 件（その内：招待講演 15 件）

#### 国内会議・講演

- (1) 青柳克信: "深紫外発光素子の開発" 科学ゼミナール 2005, 東京、東京電力主催 (招待講演)
- (2) 川崎宏治、河口範明、小池暢志郎、木下亨、武内道一、野村研二、細野秀雄、青柳克信: 「新構造 AlGa<sub>N</sub> 系深紫外発光ダイオードの作製」、第 52 回応用物理学会関係連合講演会、2005 年 3-4 月、29p-N-6、埼玉大学

他：国内会議発表 49 件（その内：招待講演 11 件）

#### 特許

- (1) 特願 2004-374976 「半導体成長用基板および半導体膜の製造方法」青柳、武内、川崎、木下
- (2) 特願 2005-092801 「AlGa<sub>N</sub>系深紫外発光素子およびその製造法」川崎、青柳、細野

他： 4 件

#### 解説等

- (1) 青柳克信、武内道一、田中悟、川崎宏治: "ナノテクノロジーを用いた深紫外発光素子の開発"、固体物理 39 (2004) 265-276

他： 4 件