

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04147
研究課題名（和文）h-BNを用いたトップエミッション型深紫外LEDの実現

研究課題名（英文）Top emission UV-LEDs using h-BN

研究代表者

山田 永 (Yamada, Hisashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：60644432

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：発光層よりも大きなバンドギャップを有する六方晶窒化ホウ素（h-BN）を用いたトップエミッション型AlGa_N系LED構造をMOCVDで一貫成長にて行い、紫外光域の高輝度光源実現を目指した。AlN下地上に表面平坦性を維持したまま、完全に格子緩和かつ280nm帯で>80%の反射率を有するAlGa_N歪み緩和・光反射層の成膜に成功し、その上に成膜したAlGa_N-MQWsは室温で強いPL発光が観測され、その半値幅は5nmであった。またh-BN膜の残留不純物として原料、MOCVD部材からの混入起源を同定し、C濃度、O濃度、Si濃度を2桁減少させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状のAlGa_N系UV-LEDが直面している4つの課題（格子整合する基板が存在しない、正孔注入効率が低い、電子オーバーフロー、低Al組成AlGa_NやGa_Nに吸収される）に対して、本研究はボトルネック解消となる一つのアプローチを示した。AlN下地上に表面平坦性を維持したまま、完全に格子緩和するAlGa_N成膜技術はUV-LEDのみならずVCSEL、さらには電子デバイスへの応用が期待できるものであり、学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：Top-emission AlGa_N-based LED structures with hexagonal boron nitride (h-BN), which has a larger band gap than the emission layer, were grown by MOCVD to achieve a high-brightness light source in the UV region. Atomically smooth, fully strain-relaxed, and light-reflectivity in the 280 nm band >80% AlGa_N buffer layer was successfully grown on an AlN template. The AlGa_N-MQWs deposited on the AlGa_N buffer layers showed strong PL emission at room temperature, with a FWHM of 5nm. The origin of the C, O and Si residual impurities in the h-BN films was identified. Optimized growth conditions, such as B₂H₆ and NH₃ precursors and BN susceptors enabled reduction in residual impurities by two orders of magnitude.

研究分野：化合物半導体の結晶成長

キーワード：六方晶窒化ホウ素 AlGa_N UV-LED MOCVD 残留不純物 格子緩和 貫通転位 ジボラン

1. 研究開始当初の背景

AlGaN で構成される窒化物半導体による紫外光域 (**UV**) **LED** は殺菌・浄水・空気浄化、高密度記録媒体、樹脂加工・接着等の光源としての応用検討が進んでいる。特に **Al** 組成比の高い **UV-C (280-200nm)** 領域では、水銀フリーで省エネルギー固体光源として期待され、最近では新型コロナウイルスの殺菌用途として携帯性に優れた小型 **LED** で、数 **10** 秒で殺菌が可能になる等、市場が拡大している。さらなる高輝度 **LED** の実現により、殺菌能力向上が可能となり災害時等に利用する水の浄化をバッテリー駆動で行うことが期待できる。従来の **AlGaN** 系 **UV-LED** 構造 (図 1) は、サファイア基板の上に **AlN** バッファ層、**AlGaN** 傾斜バッファ層を介して **AlGaN** 電子注入層、**AlGaN** 量子井戸発光層、**AlGaN** 正孔注入層、**GaN** 正孔コンタクト層を順に成長したボトムエミッション型である。この **AlGaN** 系 **UV-LED** は以下の大きな 4 つの課題が明らかになっている。 **AlGaN** 発光層に格子整合する基板が存在しない。現状 **Al** 組成を階段状に変化させた傾斜バッファ層上の **AlGaN** 発光層は歪みが導入されており、**LED** 動作中に **AlGaN** 発光層の欠陥増殖を引き起こす。**Al** 組成を下げたバッファ層を導入することで緩和させることが期待できるが、**AlGaN** 発光層からの発光は吸収される問題がある。 **p** 型 **AlGaN** の正孔注入効率は極めて低く、特に **Al** 組成比の高い **AlGaN** は高抵抗 (10^4 cm) を示す。正孔注入効率を高めるには、**Al** 組成比の低い **AlGaN** や **GaN** を採用せざるを得ないため、**AlGaN** 電子注入層から電子が発光層を超えて正孔注入層に到達 (電子オーバーフロー) し発光効率が低下してしまう。さらに バンドギャップの小さい低 **Al** 組成 **AlGaN** や **GaN** に発光が吸収される。以上のことから従来の **AlGaN** 系 **UV-LED** 構造は電子・光注入効率、光取り出し効率を含めた外部量子効率 **10%** 以下という状況にある。**LED** の有する高い内部発光効率という特徴を活かし、高輝度 **LED** を実現するには、上記 ~ の課題を解決する必要があり、発光効率を低下させず垂直方向上面へ光を効率よく取出す **トップエミッション型 LED** 構造を実現することが本研究の狙いである。

2. 研究の目的

AlGaN 系 **UV-LED** の課題である 格子整合する基板が存在しない、正孔注入効率が低い、電子オーバーフロー、低 **Al** 組成 **AlGaN** や **GaN** に吸収される、について、本研究では **AlGaN** 歪み緩和・光反射超格子層および六方晶窒化ホウ素 (**h-BN**) を取り入れた **トップエミッション型 LED** 構造 (図 2(a)) を **MOCVD** 一貫成長にて行う。**AlGaN** 歪み緩和・光反射超格子層により **AlN** バッファ層からの歪みが緩和され、低転位 **AlGaN** 発光層が期待でき、かつ発光層から下面に発光した光は光反射層で上面に反射される。**h-BN** はバンドギャップが大きく、かつ **AlGaN** に対して正孔障壁が低い (図 2(b))、低抵抗の正孔注入層として期待でき、発光層から上面に発光した光は **h-BN** を透過する。このため、~ の課題を同時に解決することが期待できる。本研究の目的は **トップエミッション型 AlGaN** 系 **UV-LED** となる **AlGaN** 歪み緩和・光反射超格子層 / **AlGaN** 電子注入層 / **AlGaN** 発光層 / **h-BN** 正孔注入層を同一 **MOCVD** 装置で一貫成長し、電流注入により生じる発光の高効率化を実現することである。



図 1. 従来の LED 構造

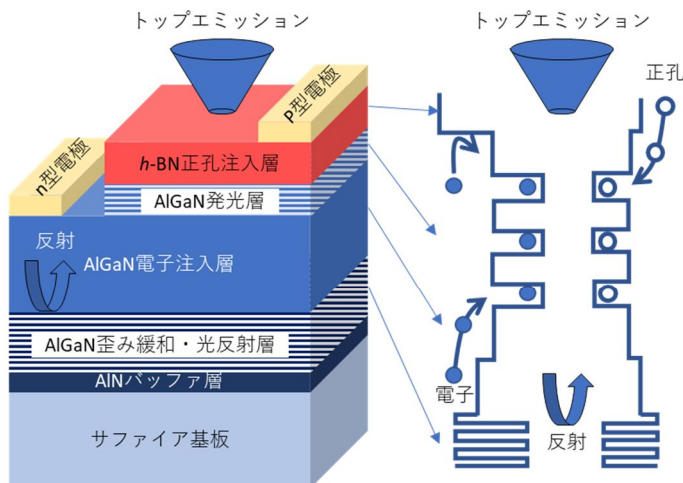


図 2. (a) 本研究の LED 構造 (b) h-BN/AlGaN バンド構造

3. 研究の方法

AIN 下地に AlGa_xN 電子注入層を完全に歪み緩和させるために、AlGa_xN / AlGa_xN 超格子構造を用い、かつ光反射層としての機能を付加した。MOCVD 法により AlGa_xN 歪み緩和・光反射層、AlGa_xN 電子注入層、および MQW 活性層を成長し、その条件最適化を行った。評価は AFM、XRD および逆格子マップ、PL、分光反射、分光エリプソメトリー、TEM により実施した。

BN を UV-LED の正孔注入層に適用するためには、残留不純物低減が必須である。残留不純物の起源を明らかにするために B 原料としてジボラン (B₂H₆) とトリメチルボロン (TMB)、ウエハを搭載するサセプター部材を SiC コートグラファイトと BN の検討を行った。評価は AFM、XRD、CL、分光エリプソメトリー、SIMS により実施した。

4. 研究成果

図 3 に AIN 上に膜厚 29.0nm、Al 組成 0.75 と膜厚 26.5nm、Al 組成 0.50 の AlGa_xN で設計した AlGa_xN-DBR(a) 10 周期、(b) 30 周期の (11-24) 面における X 線逆格子マップを示している。10 周期の場合、AIN にコヒーレント成長した AlGa_xN 形成から、一部格子緩和が始まっており、30 周期にすると格子緩和が大きく進んでいることが分かる。図 3(c) 30 周期の HAADF-STEM 像からコントラストが明瞭に観測され、AlGa_xN 界面が急峻であること、膜厚がほぼ設計に近い値であることが確認できた。図 3(d) の 1/2θ スキャンから周期構造からの多重ピークのピーク重なりが見られる。AIN にコヒーレント成長している部分と格子緩和している部分が混在しているためである。

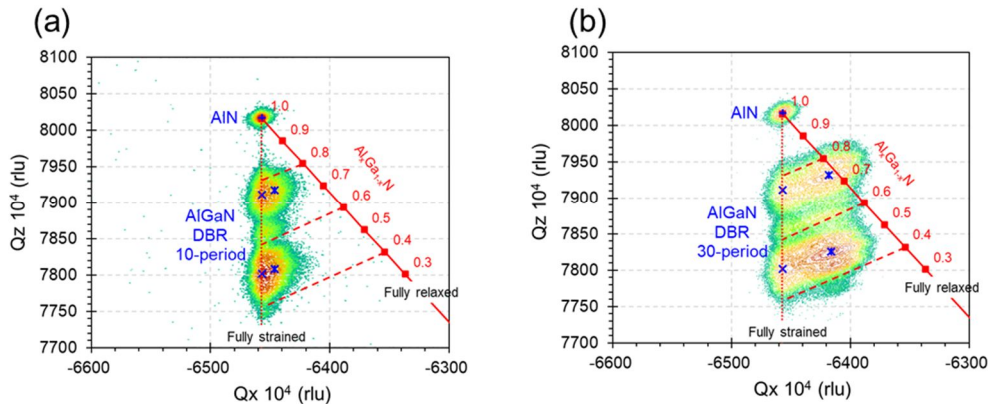


図 3. AlGa_xN-DBR の逆格子マップ(a) 10 周期 (b) 30 周期

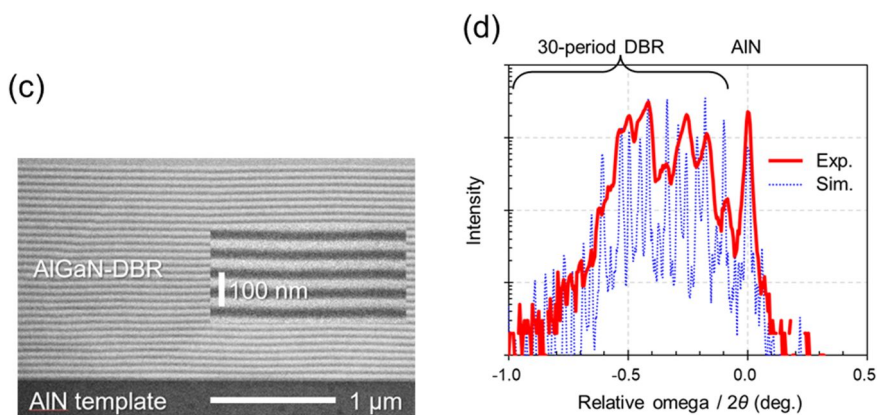


図 3. AlGa_xN-DBR 30 周期の(d) 断面 TEM 像 (e) X 線回折パターン

図 4(a)に AlGa_xN-DBR 30 周期の 2 μm × 2 μm の AFM 像から高さ~5nm、直径~1.2 μm の多数のヒロックが観測され、その密度は~10⁸ cm⁻² 程度であり、螺旋転位に対応することを X 線ロッキングカーブおよび断面 TEM 観察から確認した。図 4(b)の反射スペクトルからピーク波長 279nm、反射率 84%が得られ、シミュレーションで期待される設計値 99%よりも低い値であるものの、格子緩和・光反射を有する AlGa_xN 層の成膜が可能であることを見出した。

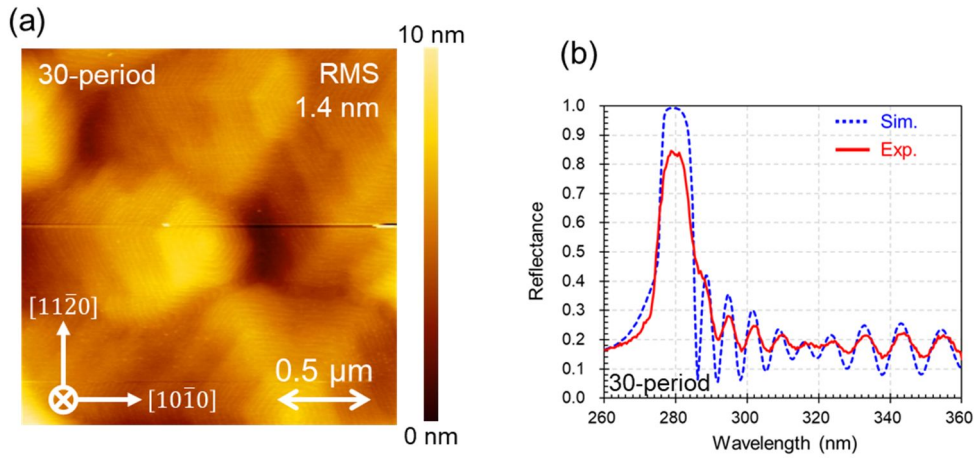


図 4. AlGaN-DBR 30 周期の (a) AFM 像 (b) 反射スペクトル

AlGaN-DBR 30 周期上に n-AlGaN を Al 組成 0.62、膜厚 1.7 μm 成膜した。図 5(a) に示す逆格子マップから n-AlGaN は AlN から完全緩和しており、AFM からステップ・テラス構造が確認でき、螺旋転位が減少したことを示唆している。

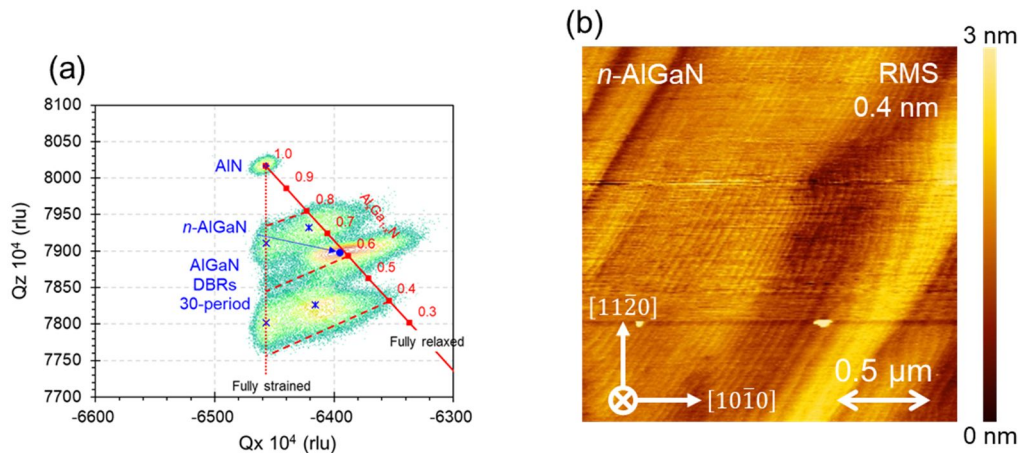


図 5. AlGaN-DBR 30 周期上の n-AlGaN の (a) 逆格子マップ (b) AFM 像

n-AlGaN 上に形成した AlGaN-MQWs は急峻な界面が得られ、AlGaN 歪み緩和・光反射層 30 周期で強い室温 PL スペクトルが得られ、半値幅は 5 nm であり、AlGaN 歪み緩和・光反射層 10 周期、バッファ層無と比較して特性が大きく改善することが分かった。

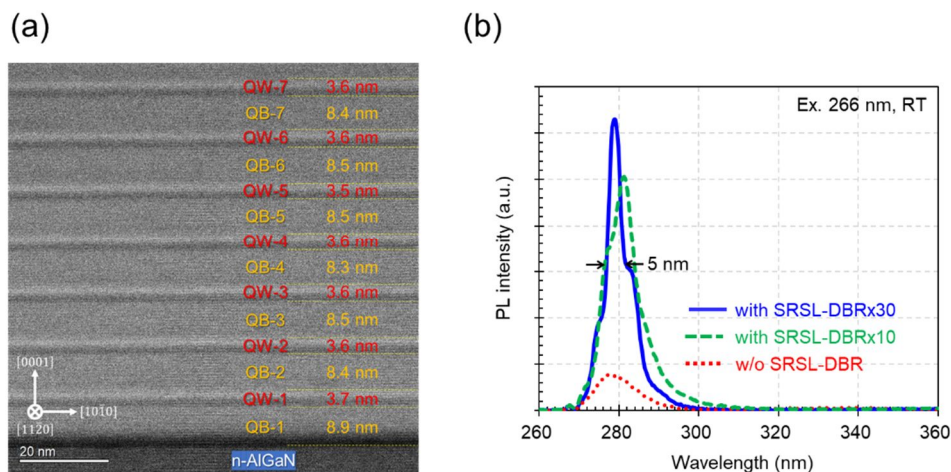


図 6. AlGaN-MQWs の (a) 断面 TEM (b) PL スペクトル

AlGaN-MQWs 上に成膜する h-BN の条件検討として、B 原料をジボラン (B_2H_6) およびトリメチルボロン (TMB)、SiC コートグラファイトをサセプター材料に用いてサファイア基板上に h-BN 膜を成膜した所、 B_2H_6 原料は TMB 原料と比較して残留 C 濃度は 2 桁、O 濃度は

1桁程度低減された(図7)。さらにサセプター材料をSiCコートグラファイトからBNに変更することで、Si濃度が2桁低減され、吸収スペクトルからも改善効果が見られた(図8)。このことは、MOCVDによるh-BNの残留不純物の起源としてCは有機金属原料、Siはサセプター材料であることを見出した。

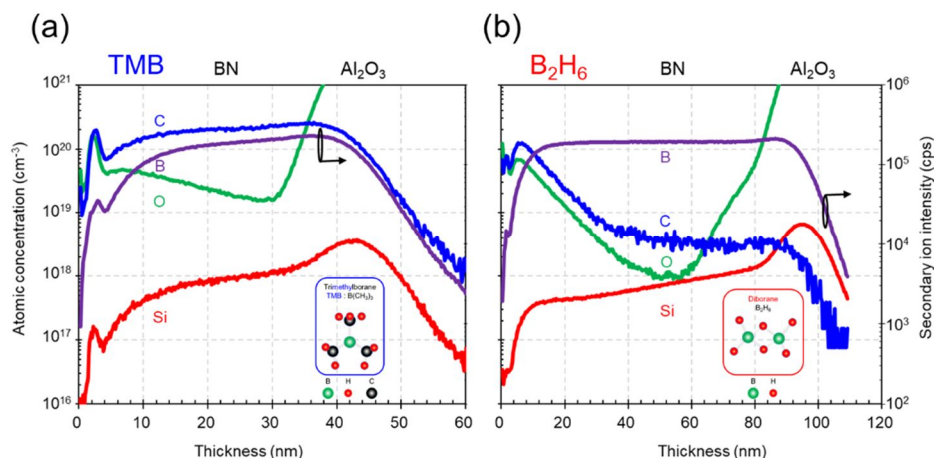


図7. (a) TMB原料(b) B₂H₆原料を用いた h-BN/Al₂O₃の不純物濃度プロファイル

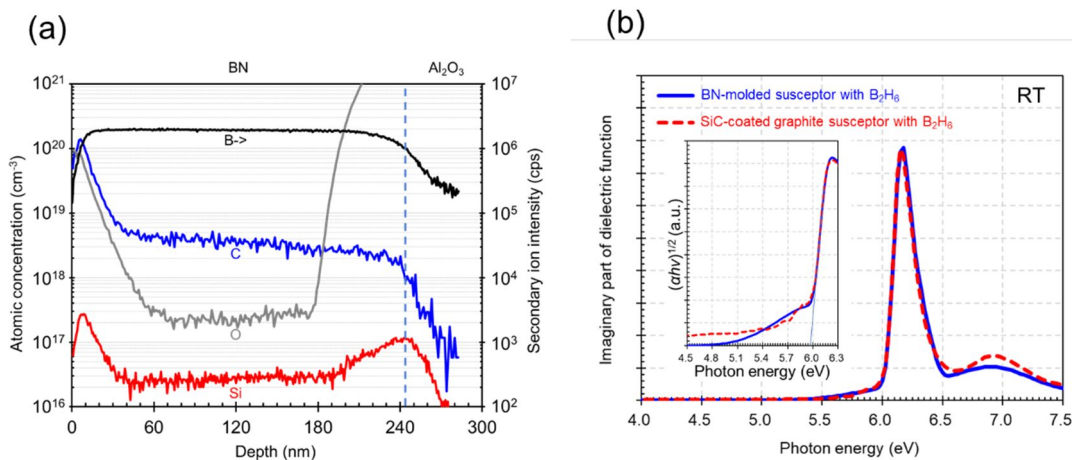


図8. (a) BNサセプター材料を用いた h-BN/Al₂O₃の不純物濃度プロファイル (b) h-BN/Al₂O₃の誘電関数と吸収スペクトル

h-BNへのMgドーピングを試みたが、SIMS分析から設計する濃度が得られず、h-BNを用いたトップエミッション型AlGa_n系LED構造の電流注入による発光は実現できなかった。しかしh-BN膜をMQWs上に1300以上の高温で同一MOCVD装置にて連続成膜を行い、MQWsの発光が消失しないことは確認できた。今後h-BNのp型化によりトップエミッション型AlGa_n系LEDの条件検討を進めていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamada Hisashi	4. 巻 291
2. 論文標題 Fully-relaxed n-AlGaN on AlN / Al ₂ O ₃ templates using strain-relaxed super-lattice buffer layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 126738 ~ 126738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2022.126738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hisashi	4. 巻 2023
2. 論文標題 Reduction in Residual Impurities in Chemical Vapor Deposition-Grown Hexagonal Boron Nitride Thin Films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2200352 ~ 2200352
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202200352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hisashi, Kumagai Naoto, Yamada Toshikazu	4. 巻 2024
2. 論文標題 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of n-AlGaIn Grown on Strain Relaxed Distributed Bragg Reflector Buffer Layers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2300558 ~ 2300558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202300558	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hisashi Yamada
2. 発表標題 Growth of high purity CVD-grown h-BN using B ₂ H ₆ and NH ₃
3. 学会等名 International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-20) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yamada Hisashi, Kumagai Naoto, Yamada Toshikazu
2. 発表標題 MOCVD of AlGaIn-MQWs Grown on Strain Relaxed Superlattice DBR Buffer Layers toward UV top-emission LEDs
3. 学会等名 14th International Conference on Nitride Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 化合物半導体基板	発明者 山田 永	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-212419	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 化合物半導体基板	発明者 山田 永	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/046582 (WIPO)	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	熊谷 直人 (KUMAGAI NAOTO) (40732152)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	山田 寿一 (YAMADA TOSHIKAZU) (20358261)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・ラボ研究主幹 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------