

令和 4 年 8 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15045

研究課題名（和文）積層方向の極性反転を利用したAIN波長変換デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of AIN Wavelength Conversion Devices Using Vertical Polarity Inversion

研究代表者

林 侑介（Hayashi, Yusuke）

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00800484

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）：本研究では、申請者らが開発した積層方向にAINを極性反転させる技術を利用して、極性反転の物理解明と横モード位相整合波長変換デバイスへの応用を目指した。対面アニールしたスパッタ成膜AIN(FFA Sp-AIN)における極性反転構造について、HAADF-STEMおよびEELSによる解析を初めて行い、酸素濃度分布が極性反転と強く相関していることを確認した。さらに、酸素プラズマ照射や表面クリーニングによりAIN表面の酸素濃度を変調することで極性反転構造を制御する手法を新たに発見した。本研究結果により、垂直極性反転デバイスのコアとなる極性制御を精密に行う上で重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた極性反転構造の観察方法、発生メカニズム、制御方法は、垂直極性反転デバイスの極性・膜厚を精密に制御するうえで重要な知見となる。特に、酸素プラズマ照射や表面クリーニングによりAIN表面の酸素濃度を変調することで極性反転構造を制御する手法は本研究を通じて新たに発見された。さらに、多層弾性膜における熱歪解析手法を開発したことで、導波路デバイスの作製ウィンドウの見積もりと光弾性効果の解析を容易に実現できるようになった。以上の結果により、小型かつ高効率な深紫外コヒーレント光源に向けた要素技術の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：This project aims to elucidate the physics of polarity inversion in AIN and its application to wavelength conversion devices utilizing vertically polarity-inverted AIN structure. Polarity inversion structures in face-to-face annealed sputter-deposited AIN (FFA Sp-AIN) were analyzed by HAADF-STEM and EELS for the first time, clarifying that the oxygen concentration distribution is strongly correlated with the polarity inversion. Furthermore, we discovered novel methods to control the polarity inversion structure by modulating the oxygen concentration utilizing oxygen plasma irradiation and surface cleaning. This study provides essential insights into the precise control of polarity, which is the core of vertical polarity inversion devices.

研究分野：結晶成長

キーワード：AIN 極性反転

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

GaN、AlN、InN の混晶をベースとする窒化物半導体光源は、可視光から深紫外領域を連続的にカバーするため、照明用光源やブルーレイ記録用光源、車載ヘッドライトへの応用が進んでいる。深紫外領域では AlGaIn を発光層とする発光ダイオード(LED)が UV 硬化や殺菌・浄水用途で商用化されており、近年では殺菌に有効な UV-C 波長(200~280 nm)の研究開発が急速に進んでいる。しかしながら、UV-C 波長におけるレーザダイオード(LD)は近年発振動作が報告されたばかりで、コヒーレント深紫外光源を利用するにはエキシマレーザや YAG レーザの第 4 次高調波発生に頼らざるを得ない状況にある。高解像リソグラフィでは高出力なエキシマレーザが必須となっているが、電力変換効率は数%に留まっており、さらに放電機構を内包しているため筐体は大型にならざるを得ない。一方で、レーザアブレーション用途においてはビームスポットを絞る観点から Nd:YAG レーザの第 4 次高調波が利用されることが多いものの、多段の励起・波長変換過程を経由するため電力変換効率は数%に留まる。そのため、既存のアプリケーションにおいて小型かつ高効率なコヒーレント深紫外光源は実用化されていないのが現状である。したがって、InGaIn 系 LD と高い非線形光学効果を発現する AlN 導波路¹⁻³⁾を組み合わせることで小型コヒーレント深紫外光源を実現できれば有望なアプリケーションとなるうる。

2. 研究の目的

本研究の提案は、デバイスに適した極性反転方法を開発することで SHG 動作を実現することである。その基礎技術としてスパッタ AlN と 1700 °C の face to face アニールを組み合わせた高品質 AlN テンプレート(FFA Sp-AlN)を用いた。元来、深紫外 LED の下地基板として 2016 年に三重大学で開発されたが⁴⁾、膜厚の制御性と高い結晶性は SHG デバイスにおいても有効活用できる⁷⁾。申請者のこれまでの取り組みにより、スパッタターゲットに AlN 焼結体を利用すると Al 極性 AlN が成膜され、Al 金属を利用すると N 極性 AlN が成膜されることが明らかにされていた。この現象は、不純物酸素の介在により N 極性から Al 極性に反転するモデルで定性的に説明できることを示し、2 種類のターゲットの積層で極性反転 AlN 膜を作製できることが見出されていた。TEM 観察からは急峻な極性反転(~5 nm)が確認されていたが、通常膜とは異なる結晶の乱れやターゲット切り替えタイミングと極性反転タイミングのずれが確認されていることから、極性反転の過程を十分に把握し制御することが求められていた。また、FFA Sp-AlN には大きな圧縮歪が存在しており、光弾性効果によって AlN 膜の屈折率変調に繋がるだけでなく、導波路構造形成に伴う歪緩和によっても不均一な屈折率変調を発生させることが考えられる。さらに膜厚増加時には熱歪によってクラックが生じることが実験的にわかっており、導波路デバイスには致命的な影響を与えることから、その発生条件の解明は必須となっていた。

3. 研究の方法

AlN 試料は次の手順で作製した。まず 2 インチサファイア基板上にヒーター温度 600 °C、スパッタ電力 700 W で AlN をスパッタした。その後、1700 °C、3 時間の Face to face アニールを施すことで結晶性を向上させた。スパッタ堆積時のターゲットに Al 金属および AlN 焼結体を使用することで N 極性および Al 極性 AlN を成膜することを目指した。以後、試料を FFA Sp-AlN と呼ぶ。これらの試料について、集束イオンビーム(FIB)装置で薄片試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)、高角環状暗視野走査型透過電子顕微鏡(HAADF-STEM)、電子エネルギー損失分光

(EELS)、2次イオン質量分析(SIMS)による解析を行った。

熱歪計算は多層弾性体構造における釣り合い方程式を解析することで行った。クラック条件はグリフィス理論に基づいて膜中の応力、臨界弾性エネルギーを計算することで行った。最終的に、面内の異方性を考慮することで c 面および a 面サファイア基板の上に成長した AlN の歪解析を行うことのできる計算プラットフォームを実装した。

4. 研究成果

2019 度は研究のコアとなる極性反転方法の改良および観察で重要な進展が得られた。成膜条件を調整することにより、膜厚 850 nm でクラックフリーな AlN 薄膜の形成に成功した。これまではクラックの発生により膜厚が制限されており動作波長が深紫外に制限されていたが、本成果により近赤外帯での動作可能性が示された。続いて、この成膜条件が極性反転に与える影響が十分に解明されていないため、TEM 観察による構造解析を行った。これまで、HAADF-STEM や KOH エッチングを利用して極性反転の確認を行ってきたが、より簡便な断面観察手法として、動力学的回折理論に基づくフリーデル則の破れを利用した極性反転の観察に取り組んだ。回折ベクトル $g=0002$ および $000-2$ における明視野像(BF)、暗視野像(DF)、 $g/3g$ ウィークビーム暗視野像(WBDF)観察を通じてコントラストの反転を確認し、膜厚減少に伴うコントラスト強度の振動も見られたことから、極性反転構造の観察に成功した[Fig. 1]。

2020 年度は、本試料に対して HAADF-STEM 観察を初めて行い、表層から 50 nm 下部の領域において極性反転構造を確認した。この領域は SIMS 測定から酸素濃度にピークが見られており、 Al_xO_y や $Al_xO_yN_z$ が極性反転のトリガーとして機能していることが示唆された^{8,9)}。さらに HAADF-STEM 観察領域において EELS を実施し、極性反転領域で酸素ピークが見られることを確認した。これらの結果から、酸素濃度分布が極性反転と深く相関していることを本試料において初めて確認した。これまで FIB を使用して観察試料の作製していたが、イオンビームによるダメージ層が形成されてしまうため HAADF-STEM による原子像観察の妨げとなっていた。そこ

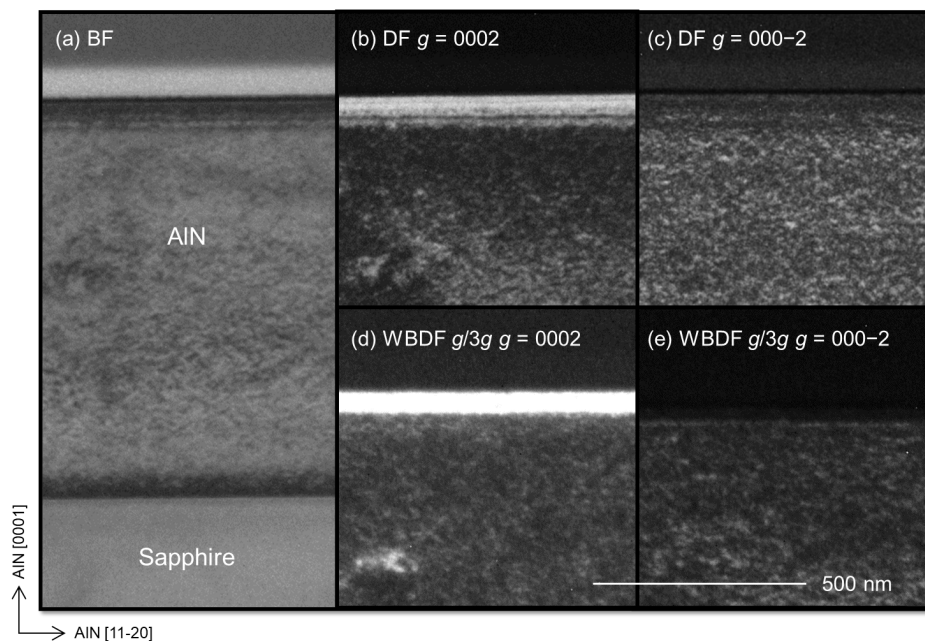


Fig. 1 極性反転 AlN の TEM 観察結果 (a)BF、(b) DF $g = 0002$ 、(c) DF $g = 000-2$ 、(d)WBDF $g/3g = 0002$ 、(e) (d)WBDF $g/3g = 000-2$

で、本年は砥粒研磨と Ar イオンミリングを併用した低ダメージ試料作製に取り組み、結果として明瞭な原子像観察に成功した。HAADF-STEM 観察には大阪大学 超高压電子顕微鏡センター JEM-ARM200 を使用することができたことも像観察に成功した要因であると考えている。

さらに 2020 年度には AlN 膜の熱歪解析にも注力した。FFA Sp-AlN の作製過程では 1700 °C の高温アニールによって AlN とサファイア間の熱膨張係数差に由来した熱歪が発生し、AlN には大きな圧縮歪が生じる。この圧縮歪は光弾性効果によって AlN 膜の屈折率変調に繋がるだけでなく、導波路構造形成に伴う歪緩和によっても不均一な屈折率変調を発生させることが考えられる。また、膜厚増加時にはクラックが発生することが実験的にわかっており、導波路デバイスには致命的な影響を与えることから、その発生条件の解明は必須となっていた。そこで、今回の計算ではアニール過程における歪および歪エネルギーの挙動とそれともなうクラック発生条件の解析を行った。結果として、昇温過程の最終段階で歪エネルギーが最大となりクラックが発生することが理論的に明らかとなった。さらに、フィッティング結果からクラック発生条件から臨界ひずみエネルギー 3.3 J/m^2 を導くことに成功した ¹⁰⁾ [Fig. 2]。

2021 年度は 2 つの極性反転構造の作製・解析を通じて、根源にある物理現象の解明を目指した。1 つ目の実験では、Al 極性 AlN 上に酸素プラズマを照射することで極性反転構造の変化を解析した。酸素プラズマ照射無しの試料では島状の極性反転が形成されていた一方で、照射有りの試料では層状の極性反転が形成されていることが明らかになった。さらに、照射有り試料では SIMS および EELS 測定により高濃度の酸素不純物濃度が検出された。以上の結果から、酸素濃度を変調して極性反転を制御する方法として酸素プラズマ照射が有用であることが示された。2 つ目の実験では、N 極性 AlN 上に分子線エピタキシー (MBE) でホモエピタキシャル成長した AlN について、Al 援用表面クリーニング ¹¹⁾ の有無が極性反転に与える影響を解析した。クリーニング有りの場合は極性反転は形成されず N 極性 AlN がそのまま成長する結果となった。一方、クリーニング無しの場合には極性反転が形成され Al 極性 AlN が成長する結果となった。したがって、下地表面の自然酸化膜が極性反転に大きな影響を与えることがわかった。以上の結果から、酸素プラズマ照射や表面クリーニングにより極性反転構造を制御する手法を新たに発見した。

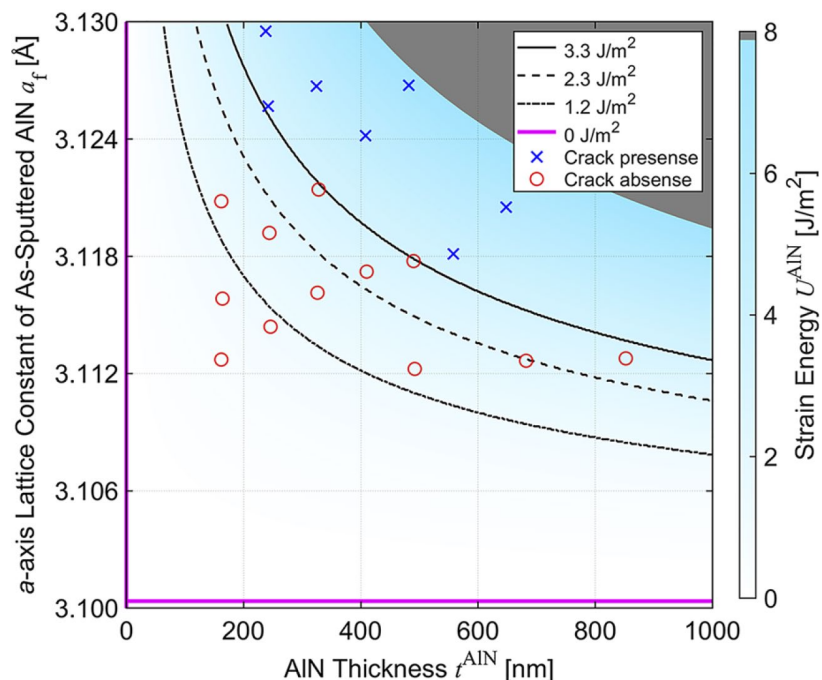


Fig. 2 熱歪解析により導いたクラック発生条件と実験結果の対応

- 1) A. Majkić, A. Franke, R. Kirste, R. Schlessler, R. Collazo, Z. Sitar, and M. Zgonik, *Phys. Status Solidi B* **254**, 1700077 (2017).
- 2) A. W. Bruch, X. Liu, X. Guo, J. B. Surya, Z. Gong, L. Zhang, J. Wang, J. Yan, and H. X. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 131102 (2018).
- 3) X. Liu, A. W. Bruch, Z. Gong, J. Lu, J. B. Surya, L. Zhang, J. Wang, J. Yan, and H. X. Tang, *Optica* **5**, 1279 (2018).
- 4) H. Miyake, C.-H. Lin, K. Tokoro, and K. Hiramatsu, *J. Cryst. Growth* **456**, 155 (2016).
- 5) S. Xiao, R. Suzuki, H. Miyake, S. Harada, and T. Ujihara, *J. Cryst. Growth* **502**, 41 (2018).
- 6) K. Uesugi, Y. Hayashi, K. Shojiki, and H. Miyake, *Appl. Phys. Express* **12**, 065501 (2019).
- 7) Y. Hayashi, R. Katayama, T. Akiyama, T. Ito, and H. Miyake, *Appl. Phys. Express* **11**, 031003 (2018).
- 8) S. Mohn, N. Stolyarchuk, T. Markurt, R. Kirste, M. P. Hoffmann, R. Collazo, A. Courville, R. Di Felice, Z. Sitar, and P. Vennéguès, *Phys. Rev. Appl.* **5**, 054004 (2016).
- 9) T. Akiyama, M. Uchino, K. Nakamura, T. Ito, S. Xiao, and H. Miyake, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SCCB30 (2019).
- 10) Y. Hayashi, K. Uesugi, K. Shojiki, T. Tohei, A. Sakai, and H. Miyake, *AIP Adv.* **11**, 095012 (2021).
- 11) Y. Cho, C. S. Chang, K. Lee, M. Gong, K. Nomoto, M. Toita, L. J. Schowalter, D. A. Muller, D. Jena, and H. G. Xing, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 172106 (2020).

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 林 侑介	4. 巻 47
2. 論文標題 窒化物半導体の極性反転と深紫外光デバイスへの応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.19009/jjacg.47-3-06	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 Shirato Tatsuya, Hayashi Yusuke, Uesugi Kenjiro, Shojiki Kanako, Miyake Hideto	4. 巻 257
2. 論文標題 High Temperature Annealing of Sputter Deposited AlN on (001) Diamond Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900447 ~ 1900447
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.201900447	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 Uesugi Kenjiro, Shojiki Kanako, Tezen Yuta, Hayashi Yusuke, Miyake Hideto	4. 巻 116
2. 論文標題 Suppression of dislocation-induced spiral hillocks in MOVPE-grown AlGaN on face-to-face annealed sputter-deposited AlN template	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 062101 ~ 062101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5141825	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13件（うち招待講演 1件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Y. Hayashi, Y. Imai, N. Yamamoto, T. Tohei, K. Sumitani, S. Kimura, K. Shojiki, H. Miyake, and A. Sakai
2. 発表標題 X-ray Tomographic Analysis Using Differential Aperture Technique for AlN Grown on Nano-Patterned Sapphire Substrates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hayashi, N. Yamamoto, Y. Nakanishi, T. Hamachi, T. Tohei, K. Sumitani, Y. Imai, S. Kimura, K. Shojiki, H. Miyake, and A. Sakai,
2. 発表標題 High-Resolution Tomographic Analysis on AlN films Grown on NPSSs Using Nanobeam X-Ray Diffraction
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Z. Zhang, Y. Hayashi, V. Protasenko, J. Singhal, H. Miyake, H. G. Xing, D. Jena, and Y. Cho
2. 発表標題 Molecular Beam Homoepitaxy of N-polar AlN: an Enabling Role of Aluminum-Assisted Surface Cleaning
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 海音、中西 悠太、林 侑介、藤平 哲也、Chaudhuri Reet、Cho Yongjin、Xing Huili (Grace)、Debdeep Jena、上杉 謙次郎、三宅 秀人、酒井 朗
2. 発表標題 スパッタアニールAlN上GaN/AlN 2次元正孔ガス構造の電気特性評価と微細構造解析
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西 悠太、濱地 威明、中島 義賢、林 侑介、藤平 哲也、肖 世玉、正直 花奈子、三宅 秀人、酒井 朗
2. 発表標題 平面TEMによるNPSS上AlN厚膜の微細構造解析
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西 悠太、林 侑介、藤平 哲也、隅谷 和嗣、今井 康彦、木村 滋、肖 世玉、三宅 秀人、酒井 朗
2. 発表標題 深さ分解ナノビームX線回折法によるコーン型NPSS上AIN厚膜の高空間分解能3次元トモグラフィック解析
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 侑介、中西 悠太、藤平 哲也、上杉 謙次郎、正直 花奈子、三宅 秀人、酒井 朗
2. 発表標題 多層極性反転AINの傾斜面KOHエッチングによる極性判定
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 侑介、Li Jiaying、中西 悠太、藤平 哲也、上杉 謙次郎、正直 花奈子、三宅 秀人、五十嵐 信行、酒井 朗
2. 発表標題 スパッタニール法で作製したAIN極性反転構造における酸素プラズマ照射効果
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 侑介、上杉 謙次郎、正直 花奈子、三宅 秀人、藤平 哲也、酒井 朗
2. 発表標題 高温熱処理したスパッタAIN膜のクラック発生条件
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 16.中西 悠太、山本 望、濱地 威明、林 侑介、藤平 哲也、隅谷 和嗣、今井 康彦、木村 滋、肖 世玉、三宅 秀人、酒井 朗
2. 発表標題 コーン型NPSS 上 AlN テンプレートに成長させた AlN 厚膜の微細構造解析
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 侑介、野本 健斗、濱地 威明、藤平 哲也、三宅 秀人、五十嵐 信行、酒井 朗
2. 発表標題 スパッタ法と高温アニールで作製した - c/+c AlN薄膜の電子線回折による極性判定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Hayashi, R. Chaudhuri, Y. Cho, H. G. Xing, D. Jena, H. Miyake, T. Tohei, A. Sakai
2. 発表標題 Sputtered and annealed AlN templates for photonic and electronic device
3. 学会等名 Virtual Workshop on Materials Science and Advanced Electronics Created by Singularity (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hayashi, K. Uesugi, K. Shojiki, R. Katayama, and A. Sakai
2. 発表標題 Fabrication of +c/-c AlN Structure toward IR Wavelength Conversion
3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VIII) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学 酒井研究室
<http://www.nano.ee.es.osaka-u.ac.jp/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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			
米国	コーネル大学			