

令和 5 年 6 月 25 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04562

研究課題名(和文) Fe添加AlN薄膜における無極性発現機構の解明とシード層としての応用探索

研究課題名(英文) Study on electric structures around Fe in Fe doped AlN films

研究代表者

今田 早紀 (Imada, Saki)

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・准教授

研究者番号：30397690

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)：Fe添加AlNは基板やターゲットなどの種類を問わず一定濃度以上でa軸配向ウルツ鉱型結晶になることを結晶学的/電子状態的に明らかにした。高分解能共鳴X線非弾性散乱法によりFeが $2+/3+$ の価数混在状態をとっていることと、価数混在比率とa軸配向特性に相関があることが明らかになった。種々の3d遷移金属を含むAlN薄膜を同じ条件で作成したとき、Feのみがa軸優先配向膜になり、これがFeのみがとる特異な価数混成状態と関連があるという、成長メカニズムの解明に極めて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

Fe添加AlNというありふれた構成元素だけからなる薄膜が、基板やターゲットなどの種類を問わずa軸配向ウルツ鉱型結晶になることを明らかにした。これにより、無極性化によるAlN系深紫外LEDを高効率化し、かつ安価に実用化できる可能性が示された。学術的には、高分解能共鳴X線非弾性散乱法によりFeが $2+/3+$ の価数混在状態をとっていることと、その価数混在比率とa軸配向特性に相関があることが明らかになった。種々の3d遷移金属を含むAlN薄膜を同じ条件で作成したとき、Feのみがa軸優先配向膜になり、これがFeのみがとる特異な価数混成状態と関連があるという、成長メカニズムの解明に極めて重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：We found that Fe-doped AlN films had an a-axis oriented wurtzite structure at high Fe concentration irrespective of the kind of substrates or targets. Using high-resolution resonance inelastic X-ray emission spectroscopy, we found that Fe ions in AlN films had mixed oxidation states of Fe^{2+} and Fe^{3+} . In addition, it was found the relation between the ratio and the crystallinity. So far, the mixed oxidation state of a transition metal is found only in AlFeN films. The results imply that the special mixed oxidation state plays an important role to realize the a-axis orientation of the wurtzite structure.

研究分野： 族窒化物薄膜合成と物性評価

キーワード： 無極性 族窒化物薄膜 窒化アルミニウム 深紫外発光ダイオード シード層 スパッタ法

1. 研究開始当初の背景

200nm から 300nm の深紫外 (DUV) 波長域の光は、殺菌、水や空気の浄化に利用される。これらの目的で現在利用されている光源は、水銀 UV ランプ、メタル・ハライド・UV ランプなどで、石英管に封入されたガスの輝線 (波長 254nm など) を用いている。これらは消費電力が大きく、寿命が短く、さらに光源自体が大きという問題を抱えている。そこで、この深紫外発光を、消費電力が小さく、寿命が長く、さらに光源自体を非常に小さくできる LED で実現しようという研究が盛んになっている。この DUV-LED を実現するためには、深紫外領域にバンドギャップをもつ半導体が必要である。この候補としてⅢ族窒化物半導体である AlN と、AlN と GaN の混晶半導体 (AlGaN) が注目を集めている。

GaN と InN の混晶である InGaN は紫外から可視光域にバンドギャップエネルギーを持つ。この InGaN を発光層として用いた可視光 LED はすでに実用化され広く利用されている。以下に記述するⅢ族窒化物半導体の薄膜構造に起因する問題は、この可視光 LED で高効率化の阻害要因として認識されているが、DUV 域にバンドギャップエネルギーをもつ AlN および AlN モル濃度の高い AlGaN については、とくにはっきりとその影響があらわれ、AlN/AlGaN 系高効率 DUV-LED 実現の障害となっている。

Ⅲ族窒化物半導体は、最も安定な結晶構造として図 1 に示すウルツ鉱型構造をとる。c 軸に平行にⅢ族元素と窒素が結合を作り、これら元素間の電気陰性度差が大きいために、c 軸方向に分極が現れる。LED 構造を形成するために薄膜化あるいはナノコラム化したとき、この電気的極性軸である c 軸が優先配向軸 (薄膜成長方向に向いた結晶軸) になるため、本質的に低発光効率をもたらす次のような問題が生じる。まず、図 2(a) に示すように、積層方向に電場勾配が発生し、これが電子と正孔を空間的に分離してしまうこと (量子シュタルク効果) による低発光効率である。この現象は、Ⅲ族と窒素の電気陰性度差の最も大きな AlN で顕著に現れる。また、図 2(b) に示すように AlN の発光が c 面内方向に起こるといふ問題もある。これは価電子帯頂上を構成する N の p 軌道がウルツ鉱型構造において結晶場分裂を起こした結果、AlN では c 軸方向に発光する電子状態間遷移が、電気双極子禁制になってしまうことによる。

このように、GaN/InGaN 系可視光 LED のさらなる高効率化や AlN/AlGaN 系 DUV-LED の実現が難しい主たる原因は、上述の効果をもたらす c 軸配向にある。よって、成長/積層方向に電気的極性の発生しない a 軸あるいは m 軸などの無極性軸配向した薄膜を用いることで解決される可能性が高いと考えられる。そのため、無極性Ⅲ族窒化物薄膜形成に関する研究が盛んになされているが、一般に用いられている有機金属気相成長法 (MOCVD 法) や分子線エピタキシー法 (MBE 法) では、そのメカニズムは未解明であるものの、c 軸配向が非常に起こりやすいということと、これらエピタキシャル成長法で必要な無極性薄膜を成長させるための単結晶基板が非常に特殊でコストが高いことなどのために、技術的に実現されたとしても LED そのものが高価になってしまい、前述の用途には適さない。

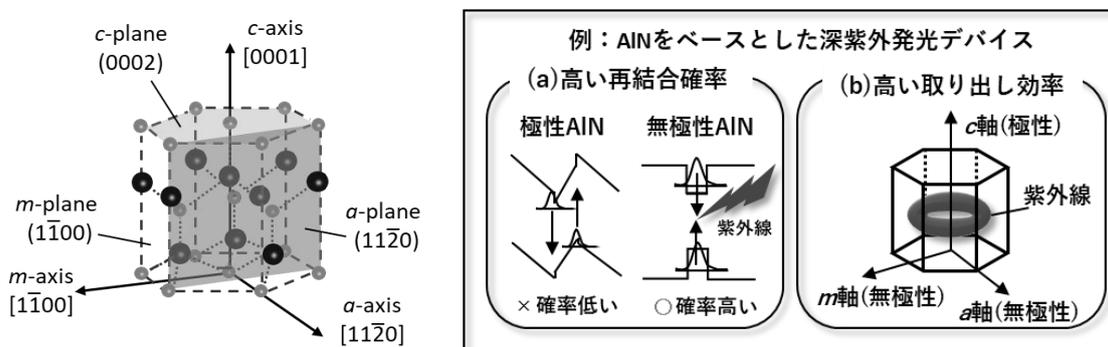


図 1 (左)ウルツ鉱型結晶構造、結晶軸と結晶面の名前。(右)極性があることによって生じるが、無極性化により解決できる課題。(a)は発光を担う井戸型部分のバンド構造を示す。図の横方向が積層方向。この積層方向に電気的極性があると、内部に電場勾配ができ、電子と正孔の波動関数が空間的に離れしまい発光効率が低くなる。(b)は結晶構造と紫外線の発光方向の相関図。この図で横方向に発光が起こるので、無極性軸 (a 軸あるいは m 軸) 方向を光り取り出し方向とした LED 構造が理想である。

本応募者はスパッタ法を用いて、AlN に鉄(Fe)を高濃度に添加することで、無極性である a 軸が優先配向軸のウルツ鉱型薄膜が得られることを発見した(論文[1]、産業財産権[2])。この a 軸配向膜は、図 3 に示すように、Fe 添加のみで得られ、他の 3d 遷移金属添加では得られない。この a 軸配向発現機構を解明できれば、a 軸配向性デバイスを実現するためのシード層の作製指針を得られ、上述の LED を中心としたデバイスの抱える課題を解決することができる。

2. 研究の目的

本応募研究課題は、ウルツ鉱型 AlN 薄膜が Fe 添加によって a 軸単軸配向するその機構を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに、図 3 に示した種々の 3d 遷移金属を添加した AlN 薄膜について、薄膜断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、SiO₂ ガラス基板との界面近傍では、添加遷移金属種に関わらず、種々の配向を持った多結晶になっていること、Ti から Mn まではその後 c 軸配向領域が急激に拡大して成長が進むのに対し、Fe では、成長が進むにつれ、a 軸配向領域が徐々に拡大していくことなどがわかった(図 4)。本応募研究期間には、成長初期の核発生およびその後の単結晶成長期それぞれの、ターゲットおよび基板依存性を電子状態の観点から詳細に調べた。Fe が膜中に取り込まれることが a 軸配向発現に重要なのか、あるいは Fe が成長表面に存在することが重要なのかの実験的解明を試みた。

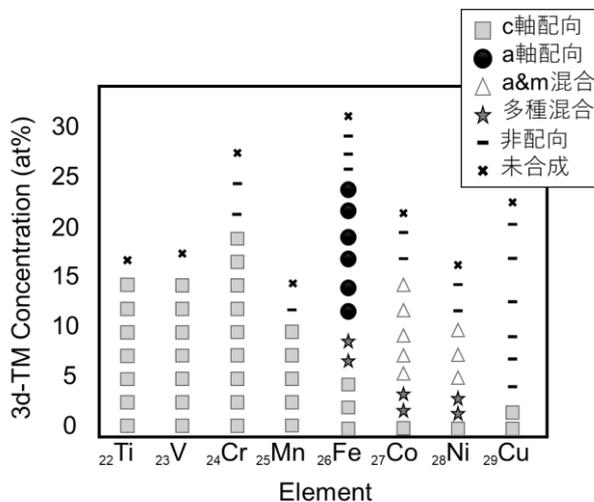


図3) 配向性マップ:配向性の3d 遷移金属種/濃度依存性。SiO₂ ガラス基板上に同じ条件で成膜した薄膜の XRD 測定結果。3d 遷移金属前半の Ti から Mn までを添加した AlN 薄膜が c 軸配向する濃度領域(論文[4]-[8])で、Fe 添加の場合のみ c 軸配向から a 軸配向に優先配向軸が変化する(論文[1])。後半の Co, Ni, Cu では、このような単軸配向にはならない。濃度が高くなると、多配向になったのち、微結晶化する(XRD 検出限界以下となる)。

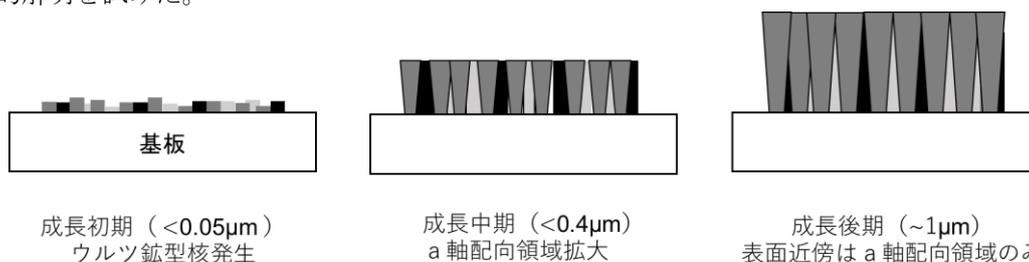


図4) a 軸配向 Fe 添加 AlN の成長過程(例:Fe 濃度 20%程度。基板温度 300 度、成膜圧力 0.65Pa) : (左) 初期核発生段階では、核の配向軸として a, c, m, r などが混在する。(中) 成長が進むと、徐々に a 軸配向領域(濃灰色)が拡大していく。(右) 膜厚が 1μm 程度になると、表面近傍はほぼ a 軸配向領域になる。

4. 研究成果

(1) 基板種依存性を詳細に調べ、これまで用いていた SiO₂ ガラス基板、Al₂O₃ 単結晶基板だけでなく、導電性 Si 単結晶基板上でもウルツ鉱型無極性(a 軸配向)AlFeN 薄膜が形成できることを明らかにした。スパッタターゲットとして AlN の焼結体の上に Fe メタルチップを配置したものを用いた場合、a 軸配向膜を得るための必要な Fe メタルチップ数および Fe の取り込み量(Al_{1-x}Fe_xN の x)は、SiO₂ ガラス基板を用いたときと同じであった。

(2) 一般的なスパッタ成膜法でより広く利用されているメタルターゲットを用いた場合の結晶構造を調べた。ターゲット自身に窒素が含まれないことから、完全反応性スパッタ法である。Al と Fe の混合比率を 80 : 20、90:10 などとし、Ar と N₂ の混合比率やガス流量などの条件依存性を調べた。これまでに、

① AlN の焼結体の上に Fe メタルチップを配置したターゲットを用いたときよりも低い Fe 取り込み量で a 軸配向膜が得られる、

② SiO₂ ガラス基板上よりも Si 基板上の方が成長早期に結晶性のよい a 軸配向膜が得られるなどを明らかにした。無極性高効率紫外発光ダイオードを形成するシード層として用いる場合、Fe 脱離のためのアニール工程が必要になるが、①はこのアニール工程で起こる負荷を低減あるいはアニール工程自体を行わなくてよくなる可能性があることを示す。また②は、初期核形成とその後の a 軸配向核選択のメカニズムを解明するための極めて重要な情報を与えるものである。メタル混合ターゲットによって a 軸配向膜が得られることを示しただけでなく、AlN ターゲットを用いていたときには現れなかった基板依存性があり、Si 基板上でより結晶性が高いという結果は応用の観点から極めて重要である。

また、この依存性が成長の初期から顕在化することを、高強度 X 線回折測定、硬 X 線 X 線吸収端微細構造 (XANES)、広域 X 線吸収構造 (EXAFS) 測定、軟 X 線 X 線吸収 (XAS) 測定、軟 X 線共鳴非弾性散乱 (RIXS) によっても確認した。さらに、スウェーデン・ウプサラ大学との共同実験として、スウェーデン・ルンドの放射光実験施設 MAX IV において高分解能 Fe-L 端 RIXS 測定を行ったところ、他の遷移金属と異なり、

③ ごく低濃度から価数混在 (Fe²⁺/Fe³⁺) が起こっていること

④ SiO₂ ガラス基板よりも Si 基板上の方が Fe²⁺ の比率が高いことが明らかになった。現在論文投稿準備中のためデータは掲載しないが、②と合わせて Fe²⁺ の存在が a 軸配向する機構の鍵を握っている可能性が示された。現在、Fe³⁺ と Fe²⁺ に対して第一原理電子状態計算コード FDMNES を用いた共有結合電荷計算を進めている。これにより、a 軸配向性メカニズムの解明を目指す。

<引用文献>

[1] Wurtzite[11-20]-oriented AlFeN films prepared by RF sputtering, AIP Advances 8, 115117 (2018). N. Tatemizo, S. Imada, K. Nishio, and T. Isshiki,

[2] 特願 2019-121164、薄膜の製造方法および半導体装置の製造方法、発明者：今田早紀、立溝信之、概要：特定の 3d 遷移金属添加により無極性ウルツ鉱型 III 族窒化物薄膜を得る。

[3] 特願 2019-072442、薄膜、薄膜付き基板および半導体装置、発明者：今田早紀、立溝信之、概要：特定の 3d 遷移金属添加無極性ウルツ鉱型 III 族窒化物薄膜の加熱処理による特性変化、向上。

[4] Crystallographic properties and electronic structure of V-doped AlN films that absorb near ultraviolet-visible-infrared light, N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki, J. App. Phys., 123, 161546 (2018).

[5] Chemical trend in band structure of 3d-transition-metal-doped AlN films, N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki Materials Science Forum, 924 MSF, 322 (2018).

[6] Band structure and photoconductivity of blue-green light absorbing AlTiN films, N. Tatemizo, Y. Miura, K. Nishio, S. Hirata, F. Sawa, K. Fukui, T. Isshiki, and S. Imada, J. Mater. Chem. A 5, 20824 (2017).

[7] Crystallographic and electronic properties of AlCrN films that absorb visible light, N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki, AIP advances, 7, 055306 (2017).

[8] Electronic structure of AlCrN films investigated using various photoelectron spectroscopies and ab initio calculations, N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, H. Yamane and K. Tanaka, Journal of Physics: Condensed Matter, 29, 085502 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Imada Saki, Isshiki Toshiyuki, Tatemizo Nobuyuki, Nishio Koji, Mamishin Shuichi, Suzuki Yuya, Ito Katsuji, Nitta Kiyofumi, Sekizawa Oki, Suga Hiroki, Tamenori Yusuke	4. 巻 2
2. 論文標題 Formation of various-axes-oriented wurtzite nuclei and enlargement of the a-axis-oriented region in AlFeN films deposited on Si(100) substrates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 4075-4080
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0MA01026J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今田早紀
2. 発表標題 XANES実験/理論スペクトル(FDMNES)の比較による 族窒化物のバンド構造研究
3. 学会等名 X線スペクトロスコーピー研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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

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		
スウェーデン	Uppsala University		