

遷移金属酸化物 MoO_x を用いた AlGaIn 系深紫外 LED 用コンタクト構造

久志本 真 希*

Contact Structure for AlGaIn-based Deep-ultraviolet LEDs
Using Transition Metal Oxide MoO_x

Maki KUSHIMOTO*

本研究では、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて MoO_x 薄膜を成膜し、 O_2 ガス比率の変化が膜の成膜特性や物性に与える影響を評価した。X線光電子分光 (XPS) 測定の結果、 O_2 導入により Mo^{6+} の割合が増加し、 MoO_x の酸化状態が制御可能であることが示された。本研究の結果は、 MoO_x を用いた高反射かつ良好な電気特性を持つコンタクト層の形成に向けた知見を提供するものであり、深紫外 LED の電極材料としての応用が期待される。

1. 背景

波長 400 nm 以下の紫外線のうち、特に UV-C (深紫外線) と呼ばれる波長領域 100 ~ 280 nm の光は、ウイルスの殺菌、有機物の分解、光重合、センシングなど幅広い応用が期待されている。現在、深紫外光源としては水銀ランプが主流であるが、小型・長寿命・環境負荷の低減・高速応答といった利点を持つ深紫外 LED が注目されている。

しかし、波長 270 nm 近傍で発光する AlGaIn 系深紫外 LED の外部量子効率約 10% と、InGaIn 系可視光 LED に比べて著しく低い。その要因の一つとして、p 型 GaIn コンタクト層は、良好な電気特性を示すが紫外光をほぼ吸収するため、深紫外 LED に適用すると光取り出し効率が低下することが挙げられる (図 1 正極側)。紫外光を透過可能な p 型 AlGaIn も存在するが、金属に比べて仕事関数が非常に高いため、金属電極との接合時に大きな電氣的障壁が形成され、良好な電気特性が得られない。このため、紫外光を透過または反射しつつ、p 型 AlGaIn と良好なコンタクト特性を示すコンタクト構造の開発が求められている。

そこで、遷移金属酸化物である酸化モリブデン (MoO_x) に着目した。遷移金属酸化物は複数の酸化状態を取り得ることが知られており、 MoO_x は Mo^{4+} から Mo^{6+} までの価数状態に応じて異なる物性を示す。特に、その仕事関数は Mo で 4.2 eV、 MoO_2 で 5.5 eV、 MoO_3 では 6.6 eV 以上¹⁾と変化する。この特性を活かし、p 型 (Al)GaIn と金属 Al 電極の間に適用することで、高反射率かつ良好な電気特性を有するコンタクト層を形成できる可能性がある。本研究では、深紫外 LED への応用を目的として、従来の LED のコンタクト電極作製に広く用いられるスパッタリング法で成膜した MoO_x の酸化状態が、成膜条件によってどのように変化するかを検討した。

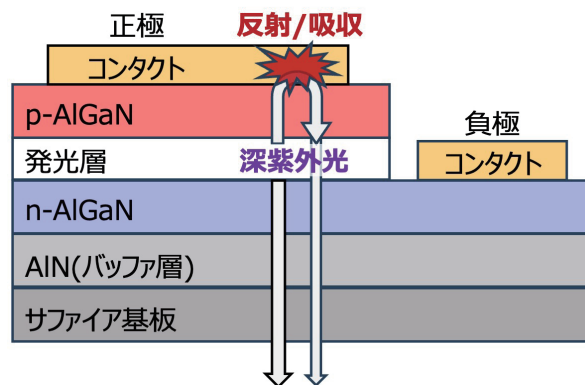


図 1 AlGaIn 系深紫外 LED の断面構造。現在の構造は正極コンタクト層で深紫外光を吸収する。

2025 年 3 月 11 日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻

2. 実験方法

サファイア(0001)基板上に、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて MoO_x 薄膜を成膜した。スパッタターゲットには2インチの MoO_3 を使用し、RF パワー 150 W, Ar ガス 30 sccm に固定し、 O_2 ガスの流量比を 0%, 12.5%, 50% に設定して室温環境下で成膜を行った。

成膜した MoO_x 膜の酸化状態を評価するため、X線光電子分光法 (XPS) を用いて Mo 3d 軌道の光電子スペクトルを測定した。また、紫外可視分光光度計を用いて透過率を測定し、吸収係数を算出した。

3. 実験結果

異なる O_2 ガス比率における MoO_x の成膜速度を調べた結果、 O_2 ガス比率の増加に伴い成膜速度は低下した。これは、本実験では Ar の流量を固定した状態で O_2 ガス流量を変化させたため、全体のガス流量の増加により、スパッタ粒子の平均自由行程が短縮されたことが要因と考えられる。

図2に、XPSにより測定した O_2 ガス比率 0% および 50% でスパッタ成膜した MoO_x 表面の Mo 3d 光電子スペクトルを示す。スペクトルのフィッティングの結果、231.7 eV および 233.15 eV にそれぞれ Mo^{5+} 、 Mo^{6+} に由来するピーク²⁾が観測された。スペクトルの面積比率の解析から、 O_2 ガス 50% の試料では Mo^{6+} の割合が 90% 以上、 Mo^{5+} の割合が 6–8% であり、 O_2 ガスを導入しない試料と比較して Mo^{6+} の割合が約 10% 増加し、 Mo^{5+} の割合が約 10% 減少した。 O_2 ガス比率 12.5% および 50% の試料はほぼ同様のスペクトルを示し、スパッタ成膜時の O_2 ガス導入の有無によって酸化数が増加すること、および O_2 ガス導入は MoO_x 中の Mo^{5+} の割合を低下させ、 MoO_3 に近い膜が形成されることが確認された。すなわち、六方晶系の結晶上に成膜された MoO_x 中の Mo の混合原子価状態はスパッタリング法によって制御可能であり、スパッタリング条件を調整することで MoO_x の仕事関数を制御できる可能性を示した。

次に、紫外可視分光光度計を用いて透過率を測定し、測定した膜厚から吸収係数を見積もった。その結果、いずれの試料も 10^5 [cm] 以上の吸収係数を有していることが示された。また、膜厚が厚くなるほど吸収係数は低下した。成膜条件による影響としては、 O_2 導入量が多い試料ほど吸収係数が低くなった。これらの結果から、成膜初期に形成される膜は吸収係数が大きい傾向があり、酸化数だけでなく、スパッタ粒子の平均自由行程や膜質が吸収係数に大きく影響を与えることが示唆された。

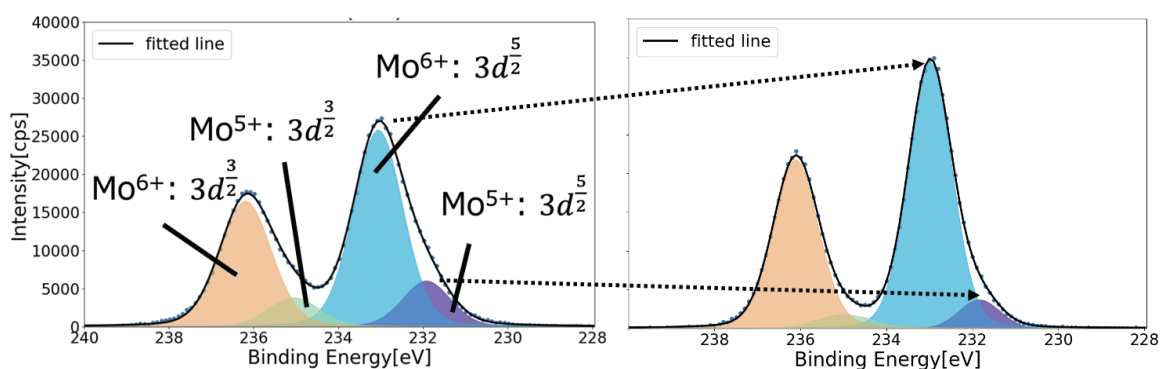


図2 O_2 ガス比率 0% (左) および 50% (右) でスパッタ成膜した MoO_x 表面の Mo 3d 光電子スペクトル。

4. まとめ

本研究では、高周波マグネトロンスパッタリング法により MoO_x 薄膜を成膜し、 O_2 ガス比率の変化が成膜特性に与える影響を評価した。XPS 測定から O_2 導入により Mo^{6+} の割合が増加し、 MoO_x の酸化状態を制御できる可能性が示された。さらに、紫外可視分光光度計による測定では、成膜初期の膜質が吸収に大きく影響していることが示唆された。これらの結果は、 MoO_x の光学特性や電極材料としての応用に向けた指針を示すものである。

REFERENCES

- 1) L. Li, et al., *Optics Letters*, **45** (2020) 2427.
- 2) J. G. Choi, et al., *Applied Surface Science*, **93** (1996) 143.