

## 4 水銀フリー深紫外光源用材料の精密制御と高品質化技術

石原嗣生，泉 宏和

### 1 目的

欧州の WEEE & RoHS 指令（水銀 1,000ppm 以下）など環境有害物質の規制は益々厳しくなり、水銀ランプを利用した深紫外光源にも使用環境および製造環境における安全性には厳しい目が向けられている。水銀ランプは、現在、経過措置として適用除外品となっているものの、近い将来、規制されると思われ、水銀フリーで環境に対応した革新的な代替紫外光源の開発は喫緊の課題となっている。共同研究機関の(株)ユメックスと神戸大学は、これまでの研究で、ワイドバンドギャップ半導体である AlN を母体に用い、発光中心として希土類元素の Gd を添加し、Gd の f-f 電子遷移を利用した 317nm でナローバンド単一波長発光する AlN:Gd 膜の開発に成功している<sup>1)</sup>。現在までに、発光効率約 1mW/A のものが得られているが、UV 光源として広範な応用に対応するためには、さらなる発光効率の増大を図る必要がある。

本研究では、AlN:Gd 膜の精密な結晶構造解析ならびに Gd の局所構造を明らかにし、高輝度化に繋がる因子を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 AlN:Gd 膜の作製とカソードルミネッセンス (CL)測定

AlN:Gd 膜は、反応性高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、石英ガラス基板上に成膜した。ターゲットには、4N 金属 Al を用い、Al ターゲット上に 3N 金属 Gd チップを配置した同時スパッタリングで、アルゴン窒素混合ガス中で成膜を行った。Gd の濃度は、最大の CL 強度を示す 6mol% に調整した。AlN:Gd 膜は、石英基板上に直接および AlN のバッファ層を形成した上に基板温度 100 ~ 500 で成膜を行った。AlN:Gd の CL 測定は、現在までに試作しているフィールドエミッション型の光源デバイスを用いて行った。

#### 2.2 構造評価

AlN:Gd 膜の構造は、FE-SEM を用いて加速電圧 10kV で膜表面および破断面の観察を行った。

AlN:Gd 膜の結晶構造は、薄膜 X 線回折測定装置を用い、平行ビームで膜のアウトオブプレーン測定およびインプレーン測定を行い、面間および面内構造を評価した。

発光中心である Gd の局所構造は、Gd-L<sub>3</sub> の X 線吸収微細構造 (EXAF) を SPring-8 BL14B2 において測定し、動径構造関数から検討した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 CL スペクトル

AlN:Gd 膜の典型的な CL スペクトルを図 1 に示すが、波長 317 nm に半値幅約 1 nm の鋭い発光スペクトルと、波長 312 nm に第 2 励起準位からの発光スペクトルを示し、これらの深紫外光以外の発光は見られない。

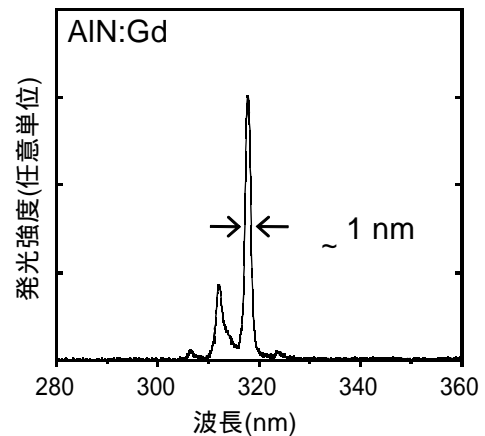


図 1 AlN:Gd 膜の CL スペクトル

#### 3.2 AlN:Gd 膜の構造

石英ガラス基板上に AlN バッファ層を形成し、その上に AlN:Gd 膜を成膜した試料の破断面の SEM 観察結果を図 2 に示す。AlN バッファ層上に柱状の AlN:Gd が密に成長していることがわかる。

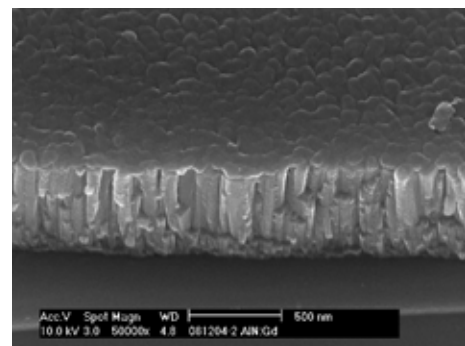


図 2 AlN:Gd 膜の SEM 観察結果

#### 3.3 AlN:Gd 膜の結晶構造

AlN:Gd 膜のアウトオブプレーン測定による X 線回折図形は、図 3 に示すように、AlN の 002 回折線が強

く現れていることより(001)方向に優先配向した膜であることがわかる。基板温度が高くなるに従い 002 面の回折線強度が強くなり、高角度側にシフトしている。

インプレーン測定での X 線回折図形を図 4 に示すが、基板に対して AlN:Gd 膜が(001)優先配向しているため、インプレーン測定では 110 面、101 面および 110 面の回折線が強く表れている。基板温度の違いによる回折線のピーク位置に大きな違いは見られなかった。AlN に起因する回折ピークは、何れも、無添加の AlN と比較して低角度側に現れており、Gd の添加により格子が拡張していることを示している。また、AlN バッファ層上に形成した AlN:Gd 膜の方が、石英ガラス基板上に直接成膜したものと比較して結晶性に優れたものであった。

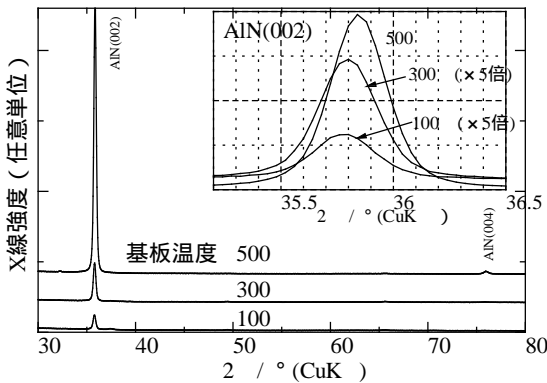


図 3 アウトオブプレーン測定での X 線回折測定結果

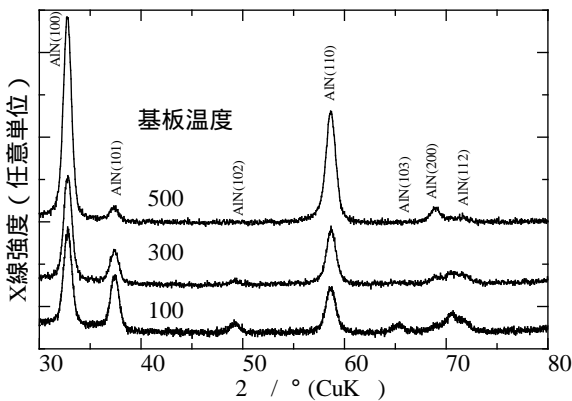


図 4 インプレーン測定での X 線回折測定結果

### 3.4 Gd の局所構造

図 5 に AlN:Gd 膜および参照として測定した GdN 膜の Gd-L3 吸収端の動径構造関数を示すが、AlN:Gd 膜のパターンは GdN 膜とは大きく異なることより、Gd は Gd-N クラスターとして存在するのではなく、AlN の Al サイトを置換していると考えられる。図 6 に基板温度の異なる AlN:Gd 膜の動径構造関数を示す。第 1 配位に相当する 1.8 付近に見られるピークにはあまり変化が見られないことから、Gd-N の配位状態には変化

がないと考えられる。一方、基板温度が低いほど、また、バッファ層を形成した方が第 2 配位に相当するピークの強度が大きくなっており、Gd-Al または Gd-Gd の対称性が向上していることを示唆している。バッファ層を形成し、基板温度が低いほど CL 強度が増加しており、このことは Gd の局所構造の配位対称性の向上と明らかな相関があることを示している。

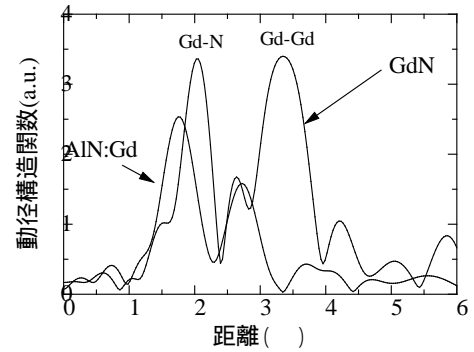


図 5 AlN:Gd 膜および GdN 膜の XAFS 解析結果

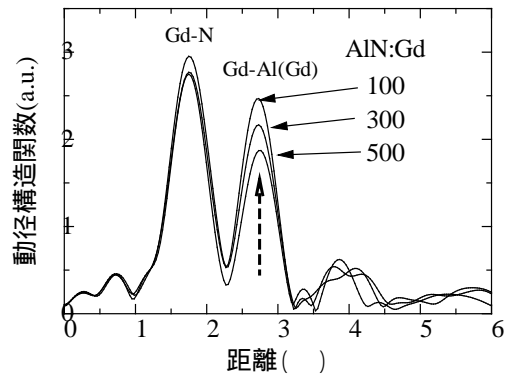


図 6 AlN:Gd 膜の基板温度による動径構造関数の変化

## 4 結 論

AlN:Gd 膜の形成において、基板温度が高いほど、優先配向および結晶性の向上に効果的である。一方、低温で成膜する方が、Gd が置換している Al サイトの対称性が向上することを明らかにした。CL 強度の増大には、Gd の配位対称性の向上を図ることが必要であり、さらに、AlN バッファ層を形成し、結晶性および Gd の配位対称性の向上を図ることが、効果的である。

### 参 考 文 献

- (1) T. Kita, S. Kityama, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, APL, 93, 211901 (2008).

### 謝 辞

本研究は、(株)ユメックス、神戸大学喜多教授との共同研究により実施しました。関係各位に深く感謝します。  
(文責 石原嗣生)(校閲 柏井茂雄)