



# 希土類イオンを用いた面型ナローバンド紫外光源の開発

來山, 真也

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-03-25

(Date of Publication)

2013-09-30

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5759

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005759>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

希土類イオンを用いた  
面型ナローバンド紫外光源の開発

---

平成 25 年 01 月

神戸大学大学院 工学研究科  
博士後期課程 電気電子工学専攻

來山 真也 (088t220t)

---



# 目次

## 第 1 章 序論

### 1.1 研究背景

- 1.1.1 紫外線とその応用
- 1.1.2 水銀ランプとその他の紫外光源
- 1.1.3 有害物質の使用規制
- 1.1.4 水銀フリー深紫外光源開発の現状

### 1.2 ワイドギャップ半導体 AlGdN

- 1.2.1 希土類元素ガドリニウム (Gd)
- 1.2.2 ホスト材料窒化アルミニウム (AlN)
- 1.2.3 深紫外蛍光体 AlGdN

### 1.3 研究目的

- 1.3.1 本研究の目的
- 1.3.2 研究手法

### 1.4 本論文の構成

## 第 2 章 c 軸配向 AlGdN 薄膜のスパッタリング成長と実験手法

### 2.1 AlGdN 薄膜の作製

- 2.1.1 反応性高周波マグネトロンスパッタリング
- 2.1.2 試料構造と成長条件
- 2.1.3 アニール処理

### 2.2 AlGdN 薄膜の結晶構造評価

- 2.2.1 AlGdN 薄膜の結晶成長評価
- 2.2.2 X 線回折測定による結晶構造解析
- 2.2.3 蛍光 X 線測定による AlGdN 層の GdN モル分率の分析
- 2.2.4 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による局所構造解析

### 2.3 AlGdN 薄膜の発光特性評価

- 2.3.1 カソードルミネッセンス (CL) 法
- 2.3.2 フォトルミネッセンス (PL) 法

## 第 3 章 AlGdN 薄膜の成長条件最適化

### 3.1 Gd 添加濃度の制御

- 3.1.1 GdN モル分率と AlGdN の結晶構造
- 3.1.2 GdN モル分率の最適化

## 3.2 結晶成長時の基板温度依存性

### 3.2.1 X線回折によるc軸配向性評価

### 3.2.2 成長時の基板温度最適化による発光効率の向上

## 第4章 AlGaN結晶構造とGd原子周辺局所構造の解析

### 4.1 エピタキシャル多結晶成長

#### 3.3.1 バッファ層の厚膜化効果

#### 3.3.2 エピタキシャル多結晶薄膜成長

### 4.2 Gd原子周辺の局所構造解析

#### 4.2.1 窒素流量制御とアニール効果

#### 4.2.2 アニールによるGd原子周辺の局所構造変化

## 第5章 電子線励起型深紫外光源デバイスの試作

### 5.1 フィールドエミッション型光源デバイス

### 5.2 デバイス発光特性

#### 5.2.1 印加電圧依存性

#### 5.2.2 注入電流依存性

#### 5.2.3 電力効率

## 第6章 結論

## 参考文献

## 発表論文リスト

## 謝辞

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

現在、紫外線は幅広い分野で利用されている。その紫外線の光源としては水銀ランプが最もよく用いられている。しかし 2006 年に欧州で施行された RoHS(Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment)指令などの環境対策により、近年、水銀や鉛などの有害物質の使用が制限されてきている。さらに水銀ランプは大型、低エネルギー効率、短寿命といったような問題点も挙げられる。このため水銀ランプに代わる紫外光源の開発は不可欠であり、その実現が急がれている。

#### 1.1.1 紫外線とその応用

紫外線(UV)は可視光線の範囲である 380-780 nm より波長が短い 10-380 nm の電磁波のことである。波長によって UV-A(315-380 nm)、UV-B(280-315 nm)、UV-C(200-280 nm)、真空紫外線(VUV: 10- 200 nm)のように分類されて扱われることがある。この中でも VUV は大気中で吸収されるため真空状態でのみ伝搬する。また、200-350 nm 帯の紫外波長域のことを深紫外と定義し呼ぶこともある。紫外線は、太陽光にも含まれており、人体に長時間照射することで皮膚や目の疾患を引き起こす可能性があるため注意が必要である。そのため、天気予報では紫外線指数が報じられて、日焼け止めなど紫外線対策の商品が多く存在している。このように紫外線は一般的に人体に対して有害であると捉えられている。しかし、紫外線は様々な分野で応用されており現代社会に不可欠な技術である。それら紫外線の利用応用例を以下に記す。

##### 1. 蛍光灯

放電によって発生する電子でガラス管内の水銀を励起し、それによって発生するスペクトルの内、波長 254 nm の紫外線でガラス管内に塗布した蛍光体を励起させることによって可視光を発生させている。

##### 2. フォトリソグラフィ

半導体やディスプレイパネルの微細パターンを作製する技術である。その過程の露光をおこなうときに用いる光はパターンが微細化するにつれて短波長のものが必要となる。

下記の式を見れば分かる通り使用する光の波長を短くすることで直接的に解像力を高めることが出来る。主に水銀ランプの g 線(436 nm)や i 線(365 nm)、KrF エキシマレーザ(248 nm)、

ArF エキシマレーザ(193 nm)などが利用されている。

$$\text{解像力} = \frac{\lambda}{NA}$$

K: 感光材料、レンズ特性、プロセス条件などによって変わる定数

$\lambda$ : 光の波長 Na: 開口数 レンズと媒質に依存

### 3. 紫外線樹脂硬化

紫外線硬化樹脂と呼ばれる感光材を塗布し紫外線をあてることで瞬時に硬化・乾燥・接着させる技術である。紫外線硬化は熱による硬化に比べて短時間で、ダメージが少ないなどの利点を持つ。水銀ランプのg線(365 nm)、メタルハライドランプ(連続波長 200- 400 nm)などが利用されている。

### 4. 光触媒作用

二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの光触媒に紫外線を当てることで酸化力を生じさせ、有機化合物や細菌といったような有害物質を除去させる技術である。主に、大気浄化、浄水、脱臭、抗菌、防汚に利用される。

### 5. 殺菌<sup>[1]</sup>

DNAの光の吸収スペクトルは図 1.1(a) のように波長 260 nm 付近に吸収帯を持っている。また、紫外線の菌類への殺菌効果も図 1.1(b) のように波長 260 nm 付近に強いピークを持つ。この二つが非常に近似しているためおよそ波長 260 nm の紫外線を細菌に照射すれば、細菌細胞内の DNA に作用して光化学反応を引き起こし、菌類が死滅する。水銀ランプの 254 nm 線が主に利用されている。

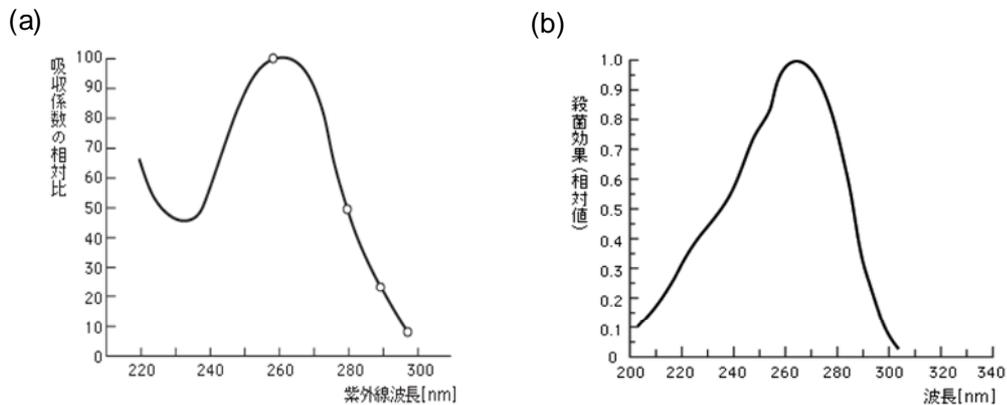


図 1.1 (a) DNA の吸収特性<sup>[2]</sup>. (b) 殺菌作用の分光特性<sup>[2]</sup>.

### 6. 医療応用(皮膚病治療)

紫外線を用いた皮膚病治療として、ナローバンド UVB 療法と呼ばれる治療法がある。皮膚ガンなどの誘発を防ぐために UV-B 領域の中の  $311 \pm 2$  nm と非常に狭い波長を用いる治療法で、乾癬やアトピー性皮膚炎などに有効な治療法である。Philips 社製の TL/01 ランプという水銀ランプなどが利用されている。

## 1.1.2 紫外線光源

現在、紫外線光源として用いられているものとして、水銀ランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ等が挙げられる。その中でも幅広く用いられているのが水銀ランプである。水銀ランプとは、ガラス管内の水銀蒸気中のアーク放電による発光を利用した光源である。水銀ランプにはランプ電流や電力を制御するための安定器が必要である。水銀ランプの種類と特徴を以下に示す。

### 1. 低圧水銀ランプ

点灯中の水銀蒸気圧が 1-10 Pa 程度の水銀ランプのこと。185 nm と 254 nm の紫外線を主としている。照明、殺菌などに利用される。

### 2. 高圧水銀ランプ

点灯中の水銀蒸気圧が  $10^5$ - $10^6$  Pa 程度の水銀ランプのこと。高輝度、高効率、長寿命である。254, 365, 405, 436, 546, 577, 579 nm といった多数の輝線スペクトルからなる光源である。紫外線硬化、光化学反応などに利用される。

### 3. 超高圧水銀ランプ

点灯中の水銀蒸気圧が  $10^6$ -数  $10^7$  Pa 程度の水銀ランプのこと。高圧水銀ランプに比べ効率や演色性が優れている。点光源に近く、瞬時点灯が可能という特徴を持つ。フォトリソグラフィなどに利用されている。

### 4. バラストレス水銀ランプ

安定器の働きをするバラストフィラメントを外管内に内蔵しているため直接 100、200 V 電源に接続するだけで点灯できる。安定器の設置が難しい仮設照明などに用いられる。

### 5. メタルハライドランプ

水銀とハロゲン化金属の混合蒸気中のアーク放電による発光を利用した光源である。基本構造が水銀ランプと同じであるので、水銀ランプの一種とされることもあるランプ。高圧水銀ランプに比べ演色性が優れているので演色性重視の照明として用いられる。

エキシマとは電子励起状態の原子分子が他の原子分子と形成する分子である。希ガスやハロゲン元素によって形成される二原子エキシマが光源として用いられている。以下に 2 原子の組み合わせと発光波長を示す。エキシマで扱うハロゲン元素は毒性が強く、エキシマランプ光源での使用には破裂の危険性が伴う。

表 1.1 エキシマ原子の組み合わせと発光波長

原子	波長 (nm)	原子	波長 (nm)
Ar2	126	KrCl	222
Kr2	146	KrF	248
Xe2	172	XeCl	308
ArF	196	XeF	351

### 1.1.3 有害物質の使用規制

RoHS 指令<sup>[2]</sup>は、欧州連合 (EU) が 2006 年 7 月 1 日に施行した有害物質規制であり、電気電子機器への特定有害物質の含有を禁止するものである。また中華人民共和国においても電子情報製品生産汚染防止管理弁法<sup>[3]</sup> (通称、中国版 RoHS と呼ばれる有害物質の使用規制法案) が 2007 年 3 月 1 日に施行されている。現在、規制対象となっているのは、Hg (水銀)、Pb (鉛)、Cd (カドミウム)、Cr<sup>6+</sup> (6価クロム)、PBB (ポリ臭化ビフェニル)、PBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル) の 6 物質である。しかし、有害物質を技術的に除外するのが難しい製品や部品については、現時点では規制対象外となっている。例えば、30 W 未満の一般照明用ランプ 1 本あたり 3.5 mg、30 W 以上 50 W 未満で 3.5 mg、50 W 以上 150 W 未満で 5 mg、150 W 以上で 15 mg を超えない範囲の水銀、特殊目的用の冷陰極蛍光ランプと外部電極蛍光ランプそれぞれ 500 mm 以下で 1 本あたり 3.5 mg、500 mm 以上かつ 1500 mm 以下で 5 mg、1500 mm 以上で 13 mg を超えない範囲の水銀などが規制対象外となっている (2012 年 11 月 19 日現在)。現状では水銀ランプは規制対象外となっているが RoHS 指令は 4 年に 1 度は内容が見直されるため、今後水銀ランプが規制対象に切り替わる可能性があり、水銀フリーな紫外光源の実現が急がれている。RoHS では現状、規制対象外の水銀ランプではあるが、次に説明する新条約では水銀ランプも対象になっている。水銀汚染防止に向けて、2007 ~ 2008 年に行われた国連環境計画 (UNEP) の作業部会では、新条約による規制が検討された<sup>[4]</sup>。この規制は水銀条約と呼ばれ、2013 年への採択に向け各国で採択の内容について協議されている。水銀条約とは「必要不可欠な用途」以外での輸出を禁じる法案である。日本は水銀使用製品の輸出国であり、対応が迫られている。このように水銀の使用制限に関する取り組みは世界的に広がっており、水銀ランプについてもその代替光源の開発が強く求められている。

### 1.1.4 水銀フリー紫外光源開発の現状

上記のような紫外線応用のための光源として、現在、水銀ランプが主に使用されている。しかし、前述したように、水銀ランプには RoHS 指令によって水銀の使用制限が進んでいることや、多数の輝線の存在による低いエネルギー利用効率 (エネルギー変換効率は数%)、短い寿命 (数 1,000 時間) といったような問題点がある。そのため、水銀ランプに代わる水銀フリーな紫外光源の実現が望まれている。

また、水銀ランプと同様にエキシマランプという光源も市販され紫外線応用に使用されている。このエキシマランプも紫外線応用に利用されているが、水銀ランプと同様に大型、短寿命であり、さらに深紫外領域である 200-350 nm 帯の光を出すエキシマランプでは塩素ガスを利用しているため水銀ランプに代わる水銀フリーな紫外光源として考えることは難しい。

そんな中、水銀ランプに代わる水銀フリーな紫外光源として窒化物半導体を用いた発光ダイオード(LED)が注目されている。LED は小型、高エネルギー効率、長寿命でさらに安価という特徴を持つ。現在、日亜化学工業株式会社から販売されている表面実装型紫外 LED は GaN 系半導体を使用しており、出力が 1200 mW と高出力だが、発光ピーク波長が 365 nm<sup>[5]</sup>と近紫外領域であるため(図 1.2 参照)、紫外線硬化や光触媒など以外の紫外線応用に用いるにはさらなる短波長化が必要である。そこで、バンドギャップが約 6.2 eV (200 nm)と大きい半導体である窒化アルミニウム (AlN)を用いた深紫外 LED の研究が盛んにおこなわれている。

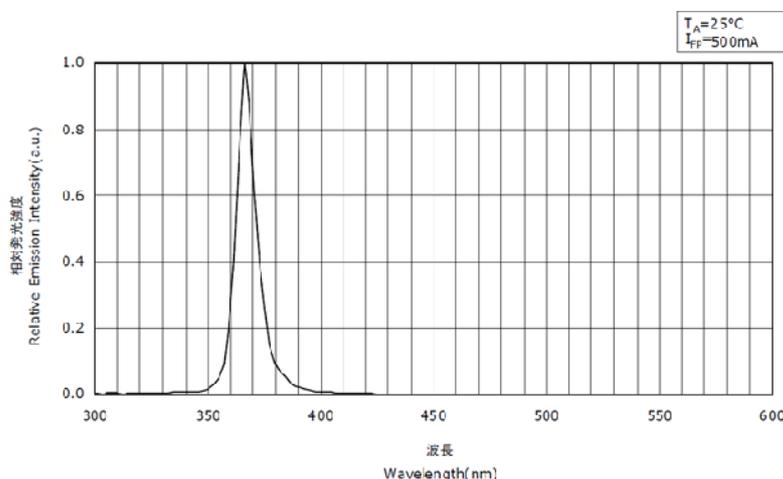


図 1.2 紫外 LED 発光スペクトル(日亜化学工業株式会社製)<sup>[5]</sup>.

NTT 物性科学基礎研究所の谷保、嘉数らは、大気中で利用できる紫外線 (200 nm-) としてはほぼ最短波長である 210 nm のピークを持つ LED をバンドギャップの大きな AlN を用いることで実現している<sup>[6]</sup>。図 1.3(a) に AlN 発光層を p 型 AlN 層と n 型 AlN 層で挟んだ PIN(p-type/intrinsic/n-type) 型 AlN 深紫外 LED 構造図、(b) に MIS(metal/insulator/semiconductor)型 AlN 深紫外 LED 構造図、(c) に LED の発光スペクトルを示す。この深紫外 LED を実用可能にするためには発光効率がまだまだ低い(外部量子効率 10<sup>-6</sup>%, 出力 0.02 μW)。これはダブルヘテロ構造(ダブルヘテロ構造を採用するには AlN 以上のバンドギャップを持つ材料が必要)を採用していないため電子と正孔の発光層での閉じ込め効果が弱いという理由が挙げられる。また、基板と AlN との間の格子不整合による貫通転位密度が大きいということや、さらに p 型 AlN を作製するためにドーピングする Mg のドーピング効率が低く、高キャリア密度の p 型 AlN を実現が難しいためである。

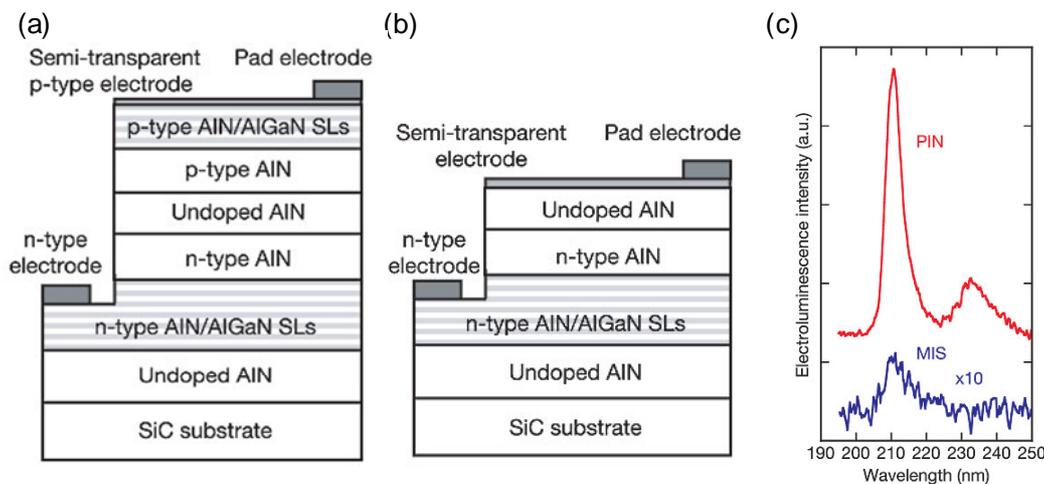


図 1.3 AlN 深紫外 LED<sup>[4]</sup>. (a) PIN 型構造図. (b) MIS 型構造図. (c) 発光スペクトル.

実用可能な深紫外 LED としては、理化学研究所と埼玉大学とパナソニック電気株式会社の研究グループが開発した窒化アルミニウムガリウム (AlGaIn) 深紫外 LED がある<sup>[7]</sup>。この研究グループは LED の AlN バッファ層を高品質化させるために「アンモニアパルス供給多層成長法」という新しい手法を考案し、サファイア基板上に貫通転位密度の小さい高品質 AlN を作製することに成功した。これにより、深紫外発光強度が飛躍的に増大しており殺菌に最も効力の高い 250-270 nm 波長帯において、253 nm で 1 mW、261 nm で 1.65 mW、273 nm で 3.3 mW と室温連続動作においていずれも 1 mW 以上の発光を得ることに成功している。さらに多重量子障壁 (MQB) を量子井戸発光層の上部 (p 型層側) に挿入する構造<sup>[8]</sup>を用いることで、発光層への電子注入効率が 22% から 83% まで改善した。これにより殺菌効果の高い波長 250 nm において外部量子効率をシングルバリアの場合での 0.4% から 1.5% まで、光出力を連続動作で 15 mW まで高めることに成功した<sup>[9]</sup>。これらの値はそれぞれ深紫外 LED において世界最高値であると報告されている。図 1.4(a) に MQB を用いた AlGaIn 深紫外 LED の構造図、(b) に LED の発光スペクトル、(c) に LED の出力特性と外部量子効率を示す。

また、270 nm より長波長側では AlGaIn にインジウム (In) を数% 添加し、p 型半導体のホール濃度の向上させることで発光効率を高め、波長 282 nm において室温連続動作状態で出力が 10.6 mW の LED の実現にも成功している<sup>[10]</sup>。図 1.5(a) に InAlGaIn 深紫外 LED の構造図、(b) に LED の出力特性を示す。

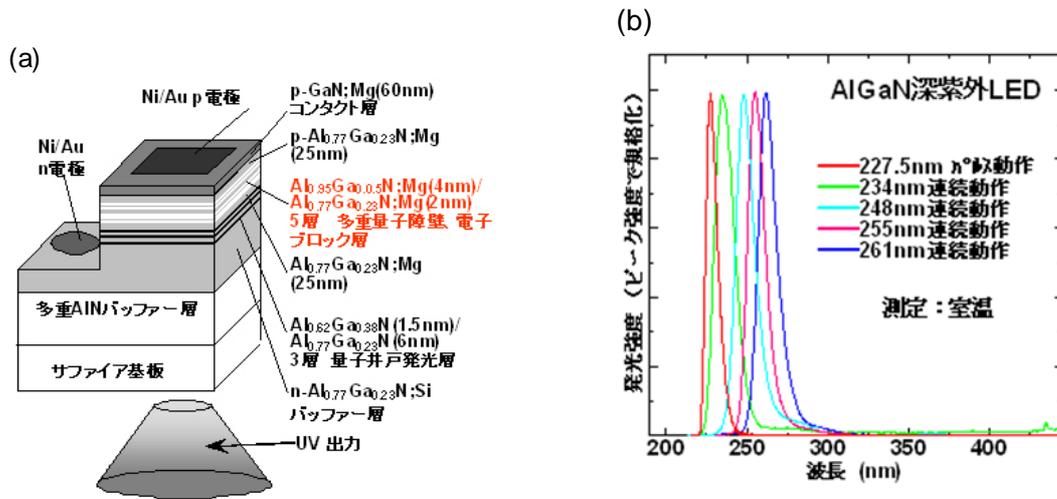


図 1.4 AlGaIn 深紫外 LED (a) 構造図<sup>[8]</sup> (b) 発光スペクトル<sup>[5]</sup>

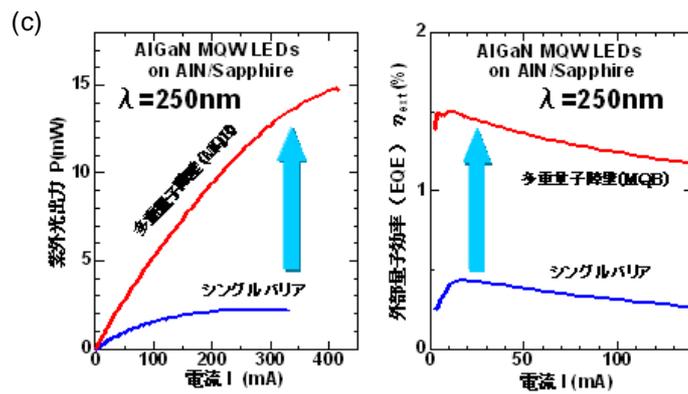


図 1.4 AlGaIn 深紫外 LED. (c) 出力特性と外部量子効率<sup>[8]</sup>

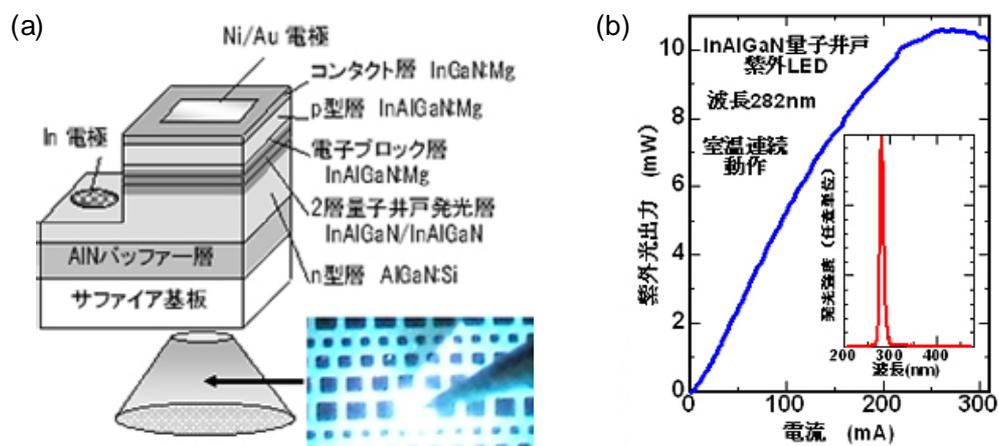
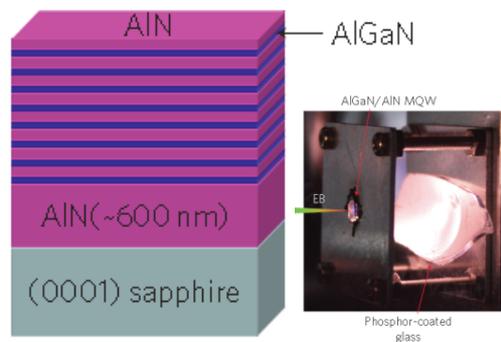


図 1.5 InAlGaIn 深紫外 LED (a) 構造図<sup>[8]</sup> (b) 出力特性<sup>[9]</sup>

ここまで紫外 LED について述べてきたが最近、京都大学とウシオ電機株式会社との研究グループや三重大学と浜松ホトニクス株式会社との研究グループが窒化物半導体を利用した電子線励起型光源の開発をしている<sup>[11] [12]</sup>。前述したように AlGaIn を利用した深紫外 LED では p 型ホール濃度を上げることが難しいということが原因で発光効率を上げることが難しくなっている。そこでこれらの研究グループは AlGaIn の励起手法として電子線励起に着目している。特に京都大学とウシオ電機株式会社の研究グループ<sup>[11]</sup>では高 Al 組成 AlGaIn/Al 多重量子井戸を用いた電子線励起型光源を提案した。図 1.6(a)に AlGaIn/AlIn 多重量子井戸構造図を(b)に電子線励起発光スペクトルを示す。電子線励起では深紫外 LED で低い発光効率の原因となっていた n 型層や p 型層が必要ないため、最大で 40%という高いパワー効率を達成している。また、波長 240 nm において最大 100 mW の高い光出力を得ている。このため新たな深紫外光源として有用であると考えられておりこの分野で大きなインパクトを与えた。

(a)



(b)

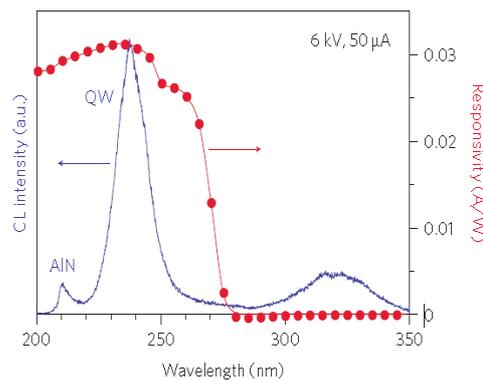


図 1.6 AlGaIn/AlIn 多重量子井戸 (a) 構造図<sup>[11]</sup> (b) 電子線励起発光スペクトル<sup>[11]</sup>

しかし、これらの深紫外 LED や電子線励起型深紫外光源はスペクトル半値幅が 10 nm 以上と広くブロードバンドな発光である。よってナローバンドな深紫外光を利用するフォトリソグラフィやナローバンド UVB 療法への応用が難しく、これらの領域へ応用できるような水銀フリー・ナローバンド深紫外光源の実現が求められている。

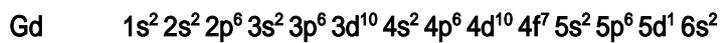
## 1.2 ワイドギャップ半導体 窒化アルミニウムガドリニウム (AlGdN)

我々は希土類元素ガドリニウム (Gd) を窒化物半導体である窒化アルミニウム (AlN) に添加した窒化アルミニウムガドリニウム (AlGdN) を深紫外蛍光体として用いることで、水銀フリー・ナローバンド深紫外光デバイスの実現を目指している<sup>[13][14]</sup>。ここではこの AlGdN について説明する。

### 1.2.1 希土類元素ガドリニウム (Gd)<sup>[15]</sup>

我々はナローバンドな発光を得るために希土類元素特有の内殻  $f$ - $f$  遷移発光に着目した。希土類元素とは、スカンジウム (Sc 原子番号 21)、イットリウム (Y 原子番号 39)、ランタン (La 原子番号 57) に、セリウム (Ce 原子番号 58) からルテチウム (Lu 原子番号 71) までの 14 元素を加えた計 17 元素の総称である。このうちランタンからルテチウムまでをランタノイドと呼び区別することがある。

一般の原子の電子配置は原子核に近い軌道から電子を充填していく詰まり方であるのに対し、希土類元素の中のランタノイドでは 4f 軌道に電子が完全に充填されないうちに、4f 軌道よりも外側にある軌道に電子が入っていく。このため希土類元素の電子配置は特殊であり、Gd の電子配置は以下ようになる。



4f 軌道は 7 つあるので全部で電子を 14 個収容できるが、4f 軌道のエネルギーがこの軌道の外側にある 5s や 5p 軌道よりも高いために、エネルギーが低く安定な 5s や 5p 軌道に電子が先に入るので 4f 軌道に電子が充填していない内部不完全充填になる。3 価の陽イオンである  $\text{Gd}^{3+}$  の電子配置は、キセノン (Xe) 配置 ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) のうち  $4d^{10}$  と  $5s^2$  の間に  $4f^7$  がわり込んだ形である。(Gd 原子の  $5d^1 6s^2$  が不在の状態) このように、4f 軌道が内部に分布し、しかも不完全充填であることが  $\text{Gd}^{3+}$  を含むランタノイドイオンを大きく特徴づけている。3 価の陽イオンであるランタノイドイオンの発光スペクトルは一般に 4f 軌道間のエネルギー遷移によるものであるが、この 4f 軌道は  $5s^2 5p^6$  軌道電子の遮蔽効果によって外界と隔てられているので、結晶場などの影響をほとんど受けない。そのためランタノイドイオンはスペクトル線幅が狭く、発光ピーク位置も外界の影響を受けにくいという特徴を持つ。

Gd の場合、最もスピン多重度の大きい組み合わせは図 1.8(a) のように 4f 軌道の 7 つの電子のスピンがすべて上向きするときなので、スピン多重度は  $8(2 \times 7/2 + 1)$  となり基底状態は  ${}^8S_{7/2}$  と決定できる。また、励起状態は図 1.8(b) のように 4f 軌道の 6 つの電子のスピンが上向きで、1 つの電子のスピンが下向きするときなので、合成スピン角運動量  $S = 5/2$  よりスピン多重度は  $6(2 \times 5/2 + 1)$  となり、合成軌道角運動量は  $L = 1$  より全角運動量は  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = 7/2, 5/2, 3/2$  となるので、スペクトル項は  ${}^6P_{7/2}, {}^6P_{5/2}, {}^6P_{3/2}$  となり、第一励起状態は  ${}^6P_{7/2}$  と決まる。第一励起準位から基底準位にエネルギーが遷移するときに、約 310 nm で深紫外発光を示す (図 1.9 参照)。 $\text{Gd}^{3+}$  などの希土類イオンは前述のように発光に寄与する 4f 軌道が  $5s5p$  軌道によって遮蔽されていて

外界と隔てられているので結晶場の影響をほとんど受けず、蛍光体として用いる時にスペクトル線幅の狭い発光を有するといった特徴を持つ。

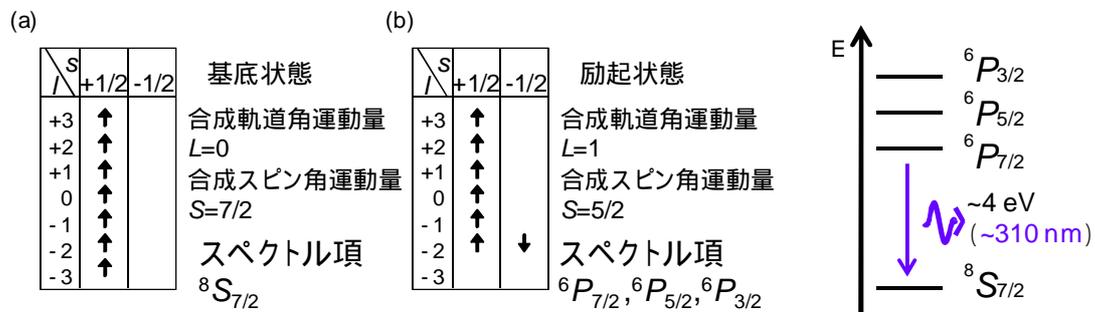
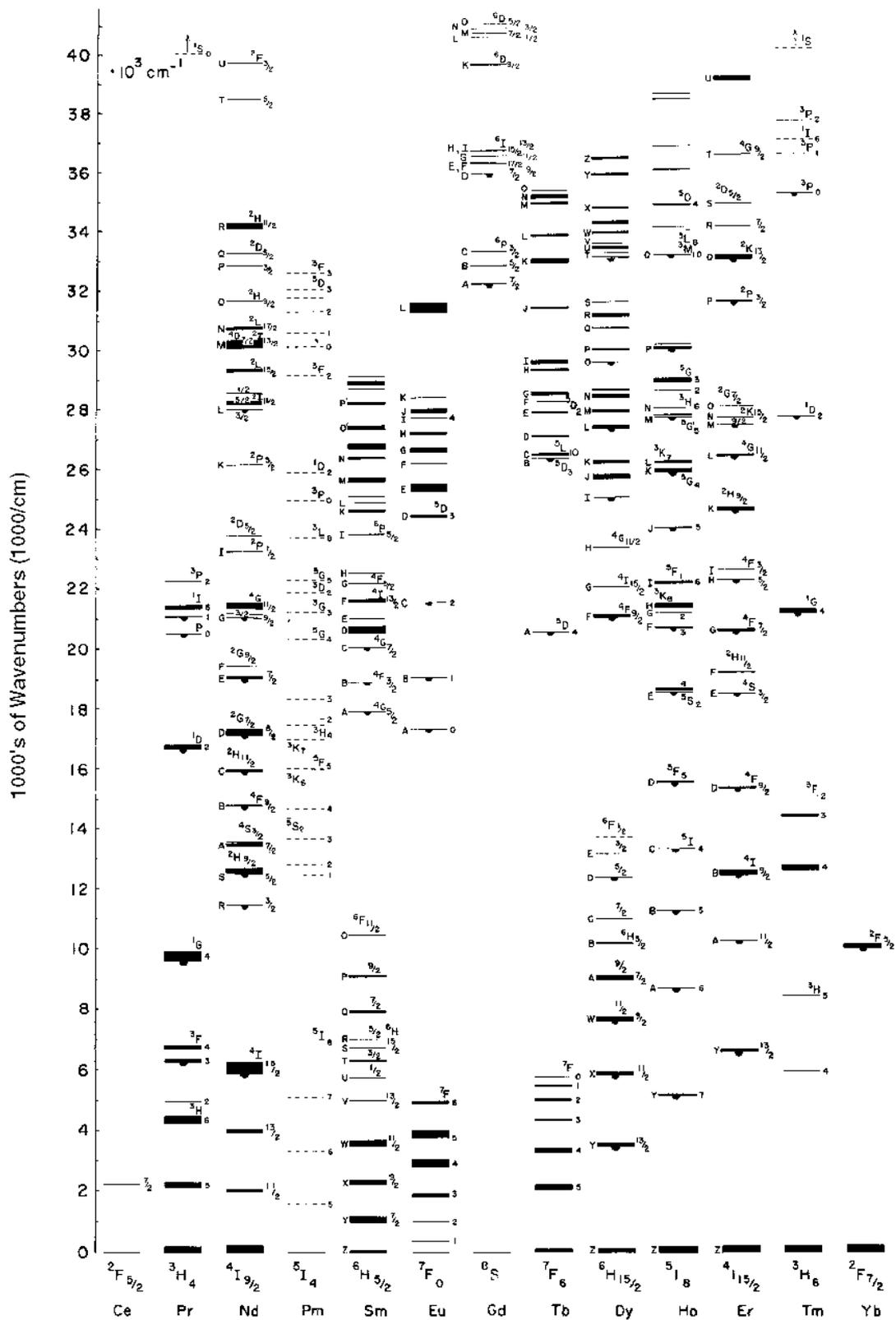


図 1.8 (a)  $Gd^{3+}$ の基底状態. (b)  $Gd^{3+}$ の励起状態

図 1.9  $Gd^{3+}$ のエネルギー遷移

我々が希土類元素の中でも Gd を選んだ最大の理由はその発光波長にある。図 1.10 に希土類元素の励起エネルギーまとめた、Dieke Diagram を示す。<sup>[16]</sup> ダイアグラムを見れば分かる通り、Gd の励起エネルギーは最も低い励起準位でも  $32000 \text{ cm}^{-1}$  ( $4 \text{ eV} = 310 \text{ nm}$ ) 程度のエネルギーを持っている。他の希土類元素にも同程度の励起準位は存在するが、そのエネルギーより下にも準位があるために、紫外域での発光が難しいことが分かる。



☒ 1.10 Dieke Diagram (Interscience Publishers, New York, 1968)

## 1.2.2 ホスト材料窒化アルミニウム (AlN)

希土類元素を用いた蛍光体としては、青色蛍光体として 2 価ユウロピウムイオン ( $\text{Eu}^{2+}$ )、緑色蛍光体として 3 価テルビウムイオン ( $\text{Tb}^{3+}$ )、赤色蛍光体として 3 価ユウロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) などがディスプレイ (ブラウン管、プラズマディスプレイ) や蛍光灯などで現在用いられている。これらの蛍光体は発光中心に希土類元素を、母体材料には酸化物や硫化物を用いている。我々の開発している深紫外蛍光体はこれらとは異なった AlN を母体材料として用いている。AlN は化学的、物理的に安定で、ワイドバンドギャップ (約 6.2 eV) を有することにより紫外領域で透明である。また、AlN のようなワイドバンドギャップ材料は温度消光の少ない蛍光体の母体材料として知られており<sup>[17]</sup>、Eu 添加 AlN は酸化物蛍光体よりも発光の耐久性が優れていることが報告されている<sup>[18]</sup>。このため AlN を母体材料として用いることは有効であると考えられる。

## 1.2.3 深紫外蛍光体 AlGdN

我々の用いる深紫外蛍光体 AlGdN 薄膜はワイドバンドギャップ母体材料 AlN に希土類元素である Gd を添加して作製している。この AlGdN 薄膜は pn 接合を作製するのが難しいため、我々は電子線励起に着目している。そして AlGdN 薄膜からの発光は  $\text{Gd}^{3+}$  の内殻  $f-f$  遷移による波長約 318 nm でスペクトル幅の狭いピークを示すことがこれまでの研究でわかっている。

## 1.3 研究目的

### 1.3.1 本研究の目的

紫外線応用分野を全てカバーするために水銀ランプに代わる新たなナローバンド深紫外光源の実現が求められている。このため本研究では新たな深紫外光源に用いる深紫外蛍光体として希土類元素であるガドリニウム (Gd) を窒化アルミニウム (AlN) に添加した AlGdN 薄膜を作製し、この蛍光体を以前から本研究室で研究を進めている電子放出デバイスであるフィールドエミッションデバイスと一体化させることで水銀フリー・ナローバンド深紫外光源の実現を目指している。深紫外光源デバイスを実用化させるための課題の一つであるミリワットクラスの出力を達成するために、蛍光体 AlGdN 中の Gd イオンが高効率に発光する状態を見出し、成長条件により制御することが必要である。そこで本研究では AlGdN 層の GdN モル分率、成長時の基板温度などを制御し、AlGdN 中の Gd イオンの高効率発光の要因を見出すことと、ナローバンド深紫外光源デバイスを試作し、そのデバイス動作特性を明らかにすることを目的とした。

### 1.4.2 研究手法

AlGdN 薄膜の作製は、低温かつ大面積に作製可能な反応性高周波マグネトロンスパッタリング法を用いた。AlGdN 薄膜の結晶構造解析は X 線回折法を用い、Gd 原子周辺の局所構造解析には X 線吸収微細構造測定 (XAFS) を用い、発光特性評価は光励起法 (PL 法) 電子線励起法 (CL 法) にておこなった。

## 1.5 本論文の構成

本論文は全 6 章からなり、第 2 章以降の構成は以下の通りである。

第 2 章では、AlGdN の作製手法、AlGdN 薄膜の結晶構造の評価手法・評価結果と発光特性評価の手法を示した。

第 3 章では、AlGdN 薄膜の成長条件最適化の結果を示した。

第 4 章では、AlGdN の結晶構造と Gd 原子周辺の局所構造の両面から評価を行い、Gd イオンの高効率発光因子を見出した。

第 5 章では、ナローバンド深紫外光源デバイスを試作し、AlGdN 薄膜のデバイス動作特性について示した。

第 6 章では、本論文の結論をまとめた。

## 第 2 章

# c 軸配向 AlGaN 薄膜のスputtering 成長と 実験手法

### 2.1 AlGaN 薄膜の作製

本研究では、AlGaN 薄膜を反応性高周波マグネトロンスputtering 法により作製した。作成後の試料を高速昇温加熱処理(ラピッドサーマルアニール処理)した。

#### 2.1.1 反応性高周波マグネトロンスputtering 法<sup>[19][20]</sup>

薄膜の作製手法に関しては、本研究で用いたsputtering 法の他に、一般的によく知られている有機金属気相成長(MOVPE)法や分子線エピタキシー(MBE)法が挙げられる。上記の方法と比べて、sputtering 法は大面積に低温成長が可能である。また、合金、化合物、高融点材料など特に材料の制約なしに薄膜を形成できるため、GdをAlNに添加することも容易である。そこで本研究では反応性高周波マグネトロンスputtering 法により、AlGaN 薄膜の作製をおこなった。

sputtering 法は、放電プラズマの発生の方や電極の構造などにより、いくつかの種類に分けられるが、我々は以下で説明する3つの手法を組み合わせた反応性高周波マグネトロンスputtering 法を用いた。

##### 1. 反応性sputtering 法

放電ガス(Ar)中に反応性ガス(N<sub>2</sub>)を混入させ、反応ガスとターゲット材料の化合物を成長する。

##### 2. 高周波sputtering 法

電源に高周波電源を用いることで、絶縁物ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面は正電位に帯電しない。これにより、高周波sputtering は絶縁物ターゲットでもsputtering できる。

##### 3. マグネトロンスputtering 法

ターゲットの裏面に永久磁石を置き磁界をかけることによって直交電磁界を形成し、直交電磁界により電子をサイクロトロン運動させターゲット近傍に閉じ込める。これにより高密度のプラズマが発生し、sputtering 速度が向上する。さらに、試料に電子が衝突することを抑制できるため、試料温度の上昇を防止できる。

図 2.1 にスパッタ装置の概観を示す。装置は大きく分けて成長室と基板導入室とに分けられている。成長室の真空封止にはメタルシールが採用されており、基板導入室とはゲートバルブによって隔てられている。成長室内はターボ分子ポンプおよび油回転ポンプによって真空引きされ、背圧は  $2 \times 10^{-6}$  Pa 以下という超高真空を実現している。高周波電源とターゲット電極の間にはマッチング BOX が設けてあり、プラズマ発生時にはこれを調節してインピーダンス整合をとった。また、放電ガス (Ar) と反応性ガス ( $N_2$ ) の流量はマスフローコントローラーにより 0.1 ccm 単位で調節し分圧比を設定した。

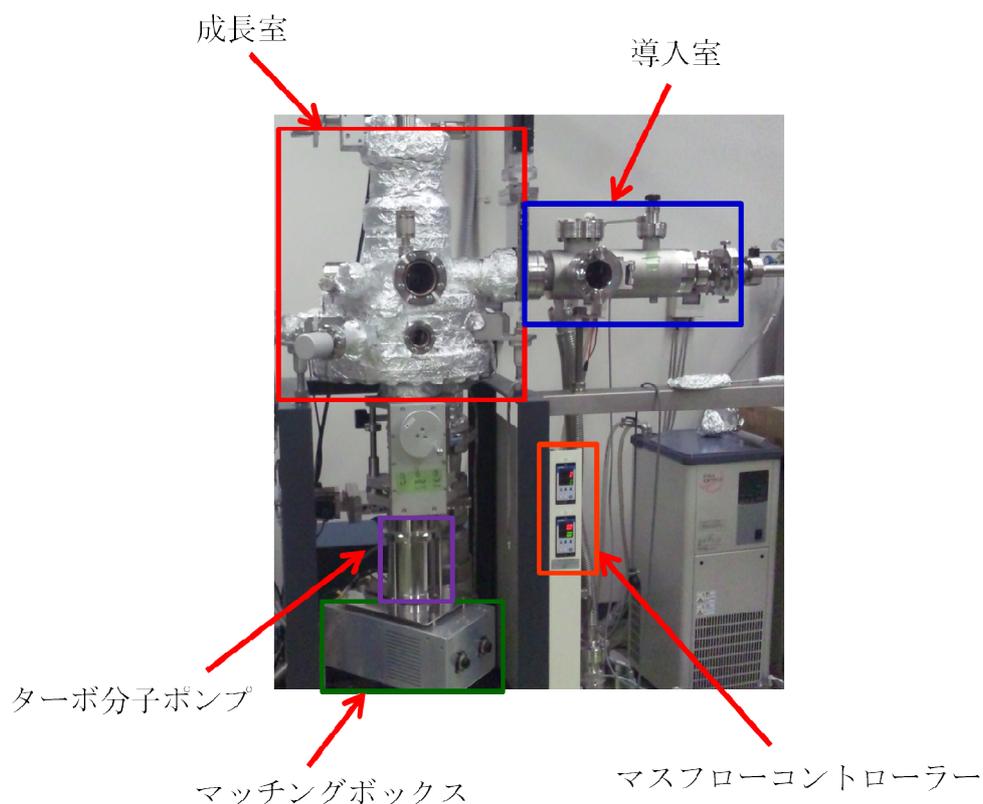


図 2.1 スパッタ装置外観

成長室内の構造は図 2.2 のようになっている。ターゲットを同時に 3 つ配置することができるので、成長室をリークすることなくターゲットを変えることが可能である。ターゲット下の高周波電極には同心円状にマグネットが配置され、ターゲット上に直交電磁界を作るマグネトロン構造になっている。この直交電磁界部が強クスパッタされる領域であるので、Al ターゲット上の強クスパッタされる領域である円形上に Gd チップを配置すれば GdN モル分率は高くなり、その領域からずらして配置すれば GdN モル分率は低くなる。ターゲット電極には水冷管が設けてあり、スパッタにより加熱されたターゲットが融解するのを防ぐ働きがある。

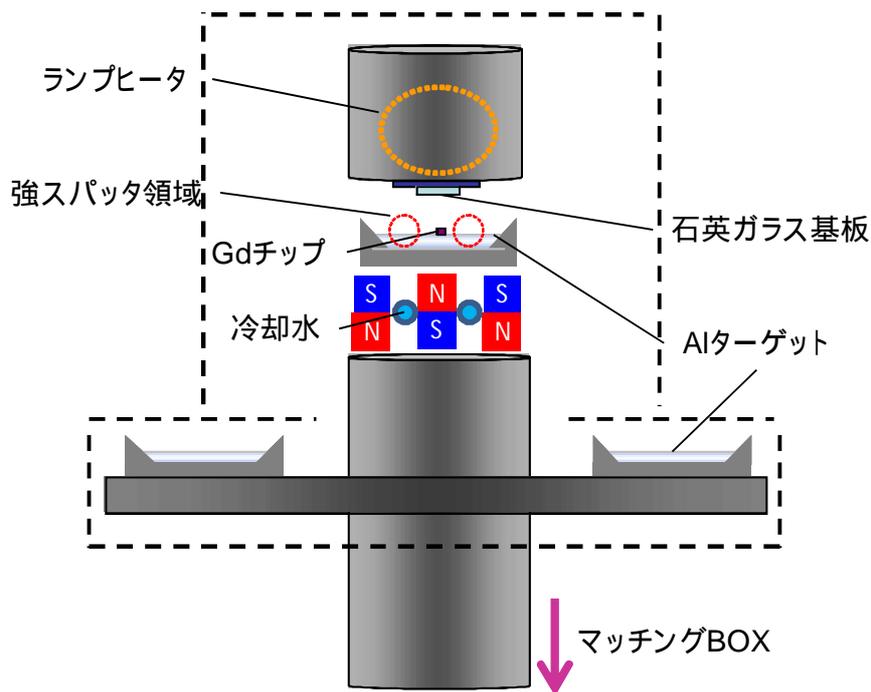


図 2.2 成長室内部構造図

## 2.1.2 試料構造と成長条件

我々の試料で発光層となる AlGdN 薄膜は表 2.1 に示す条件で作製した。

表 2.1 AlGdN 発光層の作製条件

背圧	$2.0 \times 10^{-6}$ Pa
反応性ガス	Ar + N <sub>2</sub> (純度 99.9999 %)
ターゲット	Al (純度 99.99 %), Gd (純度 99.9 %)
基板	石英ガラス, c 面サファイア
基板温度	200, 300, 400, 500
RF パワー	250 W
ガス圧	5.0 Pa
ガス流量	Ar:N <sub>2</sub> = 9 : 6, 5, 4, 3 ccm
基板-ターゲット間距離	5.5 cm

Gd の添加は、Gd メタルチップを Al ターゲット上に配置し、同時スパッタリングをおこなうことで実現した。後述するが、Gd 添加濃度の制御は Gd チップの枚数や配置を変化させることでおこなった。

また、高品質な AlGdN を得ようとするれば、良好な配向性を持った結晶上に積層することが望まれ

るので、AlGdNを積層する前にバッファ層として *c* 軸配向 AlN を石英ガラス基板上に積層した。(図 2.3) この AlN バッファ層の作製時はターゲットに Al のみを用い、他の条件は AlGdN と同様にした。



図 2.3 Al<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>N 薄膜構造図

### 2.1.2 アニール処理

半導体に希土類を添加した場合、高純度な半導体に比べて結晶内の格子欠陥が増加し、それが希土類イオンの発光強度の低下をもたらすことがある。そこで薄膜にアニール処理を施すことで、その問題を改善する手法がよく用いられている。

本研究においてもスパッタ装置で AlGdN 薄膜を作製した後、試料にアニール処理を施した。図 2.4 にはアニール装置内部の概略を示している。石英サンプルホルダ上に設置した試料を、石英管内に収容し、外側にある赤外ランプによって加熱した。赤外ランプから発せられたエネルギーはその 95 %以上が石英ガラスを透過し、試料だけを放射加熱するので、高温・短時間プロセスのアニールが可能となっている。試料周辺の酸素などの気体を取り除くため、管内にはアルゴン(純度 99.9999%)を 1 ℓ/min 流した。

本研究ではアニール温度を 1100 ℃、アニール時間を 30 min とした。図 2.5 に試料温度のタイムテーブルを示す。プログラム制御によって加熱開始から 30 秒で 1100 ℃ に到達し、その温度を 30 min 維持した後、ランプの出力が落ちて自然冷却となった。

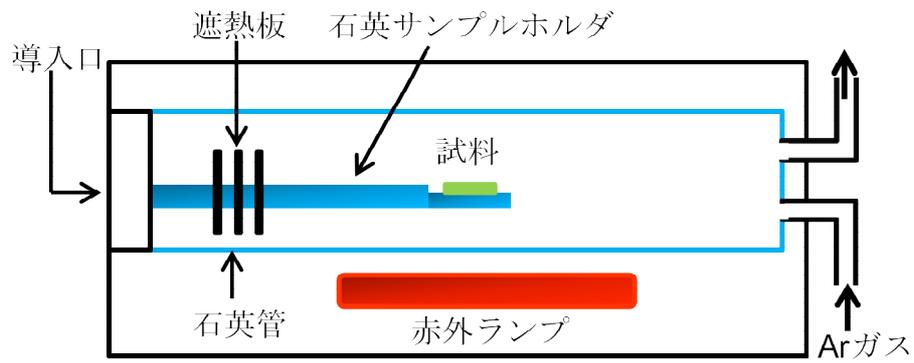


図 2.4 アニール装置内部

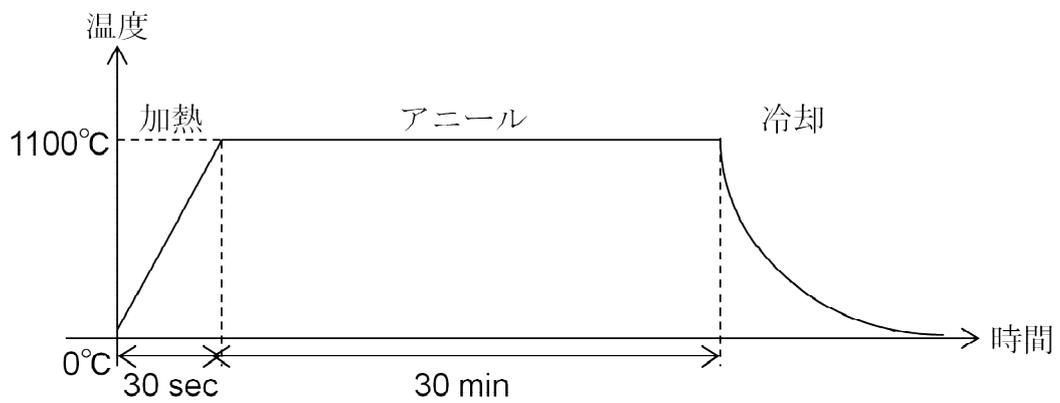


図 2.5 試料温度のタイムテーブル

## 2.2 AlGdN 薄膜の結晶構造評価

### 2.2.1 AlGdN 薄膜の結晶成長評価

石英ガラス基板上に成膜した AlGdN の写真を図 2.6 に示す。図 2.6(左)から試料が可視光を透過していることが分かる。図 2.6(右)は光学顕微鏡による拡大写真である。干渉模様が見えるが、白濁やひび割れは確認出来ず、面方向に均一な薄膜結晶が成長していることが分かる。更に拡大して AlGdN の表面を観察した。図 2.7 は倍率 5 万倍の SEM 画像である。成長初期は小さな結晶粒が徐々に大きくなり、六角柱状の結晶に成長していることが分かる。

AlGdN/AlN の結晶構造を X 線回折 (XRD) 測定、組成を蛍光 X 線分析 (XRF) 測定によって調べた。ここでは X 線回折の原理を簡単に説明し、AlGdN/AlN の結晶構造について述べる。



図 2.6 (左)石英ガラス基板上に成膜した AlGdN 薄膜  
(右)拡大写真

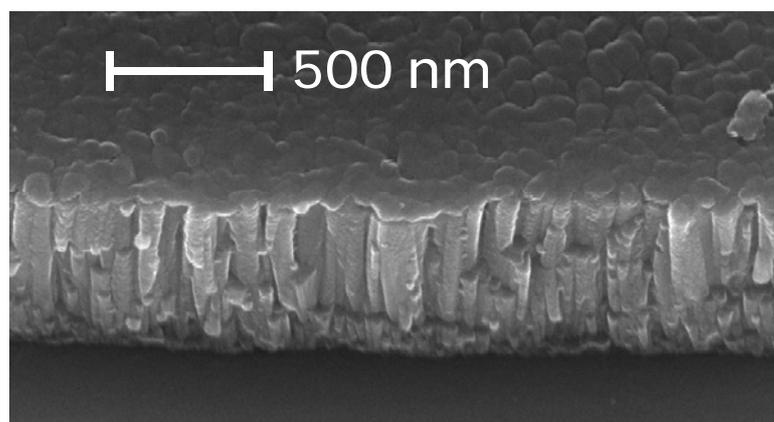


図 2.7 倍率 5 万倍で撮影した AlGdN の SEM 画像

## 2.2.2 X線回折測定による結晶構造解析

X線回折測定を用いて AlGaN 薄膜の結晶構造を評価した。本論文では通常の X線回折測定である、out-plane, in-plane に加えて三次元的な情報を得られる極点図の測定を行った。out-plane, in-plane の測定には図 2.8 のような  $\omega$ -2 $\theta$  スキャン法を用いた。ここで out-plane は試料の成長方向(c 軸方向)であり、in-plane は成長方向に対して鉛直方向(面内方向)を表している。極点図は図 2.9 のような  $\alpha$ 、 $\beta$  の 2 軸を走査することで、半球の全方位の情報を得ることが出来る。図 2.11 に実際に極点図測定して得られたデータを示す。左が三次元的に表した図であり、右は真上から見たときの図である。この図ではある回折ピークがリング状に検出されていることが分かる。

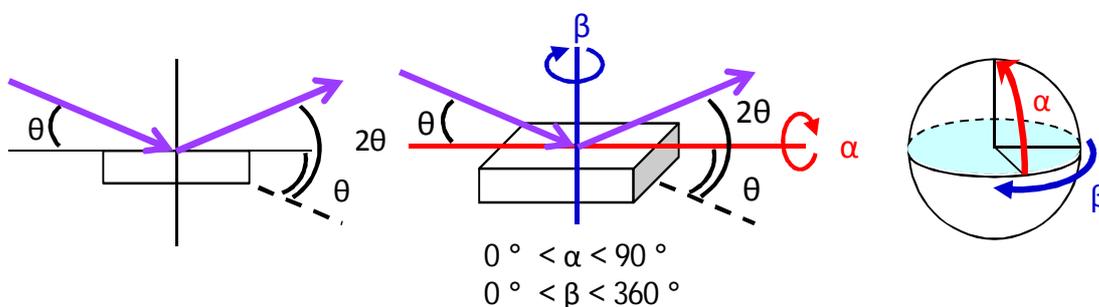


図 2.8  $\omega$ -2 $\theta$  スキャン法

図 2.9 極点図の走査軸

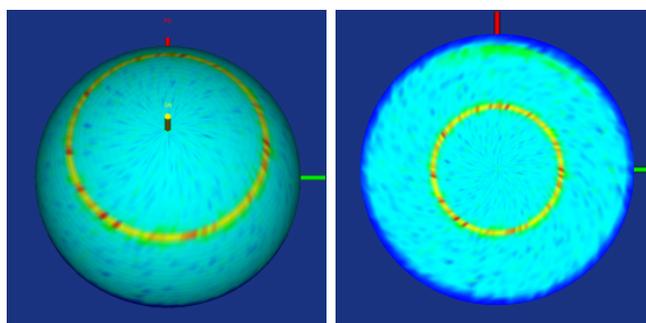


図 2.11 極点図測定から得られるデータの例

AlN の結晶構造はウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型構造をもつが、自然結晶型は図 2.12(a)のような六方晶系のウルツ鉱型構造である。六方晶系の構造は、正六角形の中心から頂点方向を  $a$  軸、正六角形の面に垂直方向を  $c$  軸として取り扱うことが多い(図 2.12(b)参照)。

ウルツ鉱型 AlN の  $a$  軸、 $c$  軸の格子定数はそれぞれ、0.3135 nm、0.4986 nm である。また、ミラー指数は  $(a_1 a_2 a_3 c)$  と表記する。例えば、 $a_3$  軸に垂直な  $A$  面は  $(11-20)$ 、 $c$  軸に垂直な  $C$  面は  $(0001)$  と表す。

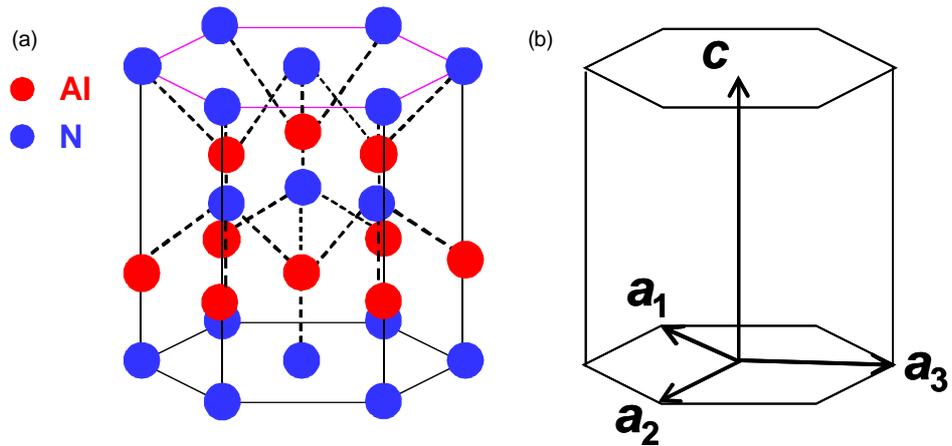


図 2.12 (a) AlN ウルツ鉱型結晶構造図 1 (b) ウルツ鉱型構造の結晶軸の定義

図 2.12 での AlN 結晶構造図は AlN 結晶を図 2.12 のように  $c$  軸方向 (上側) から見て図中のピンク色正六角形のように単位格子を選んだときのウルツ鉱型構造であり、図 2.14 のように図 2.13 での水色ひし形のように単位格子を選んだウルツ鉱型構造図もある。図 2.15 のように Al だけ配置された層、N だけが配置された層が  $c$  軸方向に相互に積み重なり 4 層 1 周期で AlN の結晶が構成されている。

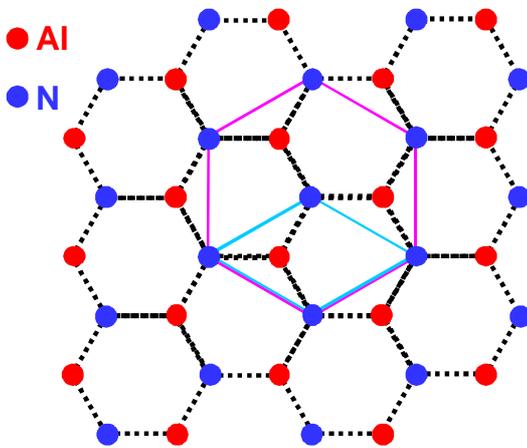


図 2.13 AlN 結晶を  $c$  軸方向 (上側) から見た図

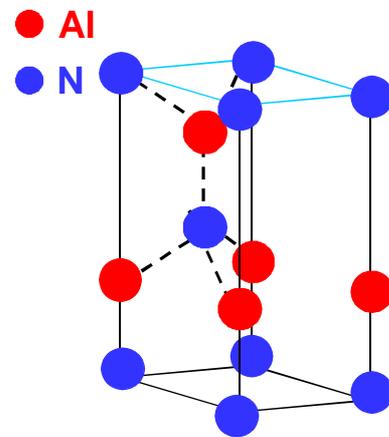


図 2.14 AlN ウルツ鉱型結晶構造

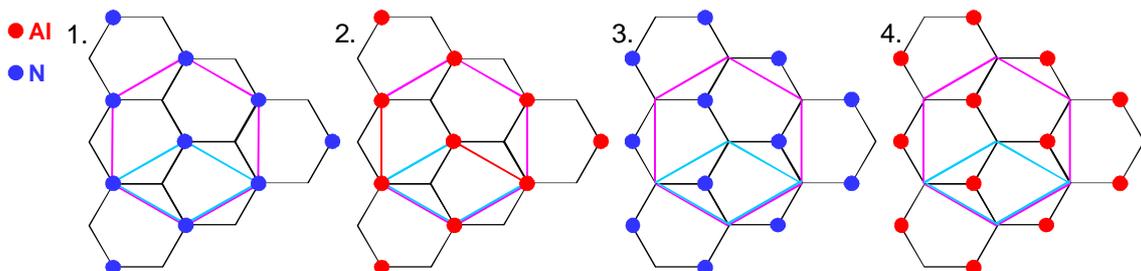


図 2.15: 左から順に AlN ウルツ鉱型結晶の 1 層目、2 層目、3 層目、4 層目。

### 2.2.3 蛍光 X 線測定による AlGdN 層の GdN モル分率の分析

本論文では AlN への Gd 添加量を Al ターゲット上の Gd チップの配置と形状によって制御している。使用している 60 の Al ターゲットを図 2.16 に示す。スパッタリング領域は中心から半径 18 mm (32 )の部分であり、図中に示す赤い斜線の部分が特にスパッタリングスピードが速い領域である。この高スパッタリング領域は、半径 11 mm で幅 5 mm となる。これ以降、Gd チップを Al ターゲット上に配置する際は、スパッタリングスピードが遅い中心部分に Gd チップを置く場合をセンター配置、スパッタリングスピードが速い外周部分に置く場合をサイド配置と呼ぶこととする。

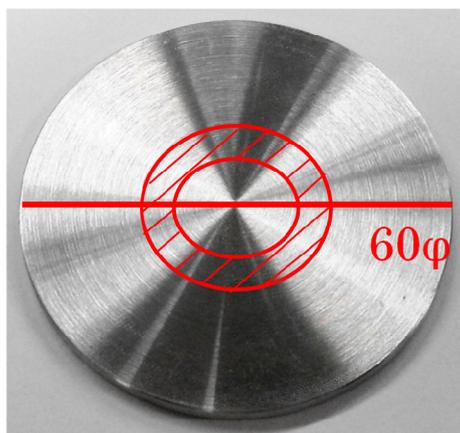


図 2.16 Al ターゲット、赤い斜線領域がスパッタリングスピードが特に速い領域

本論文では AlGdN 中の GdN モル分率の同定に蛍光 X 線測定を用いた。蛍光 X 線測定では、X 線を試料に照射することで発生する固有 X 線(蛍光 X 線)の波長や強度を検出することにより、試料を構成する元素の種類や濃度を調べることができる。この手法では試料を非破壊で分析することが可能である。これまでの研究では蛍光 X 線測定と電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)測定を併用して GdN モル分率の同定を行っていたが、同様の結果が得られることから、本論文では蛍光 X 線測定のみを行っている。なぜなら、EPMA 測定では事前に試料の加工が必要であるが、蛍光 X 線測定の場合はそのような加工が必要なく、試料へのダメージを避けることができるという理由からである。

図 2.17 にスパッタ時のターゲット上の Gd チップ配置を示す。Gd のチップサイズは 1x1x1 mm と 5x5x1 mm の 2 種類を用意し、センター配置とサイド配置に置いた。1. 6.の条件で作製した試料それぞれの GdN モル分率を XRF 測定により求めた。その結果 1.の条件で作製した試料は GdN モル分率 0.1 mol%、2.の条件で 0.8 mol%、3.の条件で 1.4 mol%、4.の条件で 1.8 mol%、5.の条件で 5.7 mol%、6.の条件で 11 mol%という結果となった。図 2.18 に配置した Gd のプラズマに触れる表面積(上面と側面)と GdN モル分率の関係を示す。Gd チップ1つあたりの表面積は 1x1x1 mm チップで 5 mm<sup>2</sup> となり、5x5x1 mm チップは 45 mm<sup>2</sup> となる。GdN モル分率がプラズマに接する表面積に比例することから、上面からのスパッタリングだけでなく側面からも十分に Gd 原子がスパッタリングさ

れていると考えられる。図 2.16 と図 2.18 からサイド配置ではセンター配置に比べ約 7 倍のスパッタリング速度を持つことが分かる。これはターゲット下部にあるカソードヘッドのマグネット配置による影響である。また、センター配置では表面積の増加による添加濃度上昇幅がサイド配置より大きいことも分かる。これは、チップ数やチップサイズが増加すると中心位置より外側に配置されるために起こっていると考えられる。例えば、チップ 2 つで考えると、チップ間の距離を 1 mm 空けて配置すると、その分だけ高スパッタ領域にチップが近づくことになる。そのためセンター配置では、チップ数やチップサイズの増加による濃度上昇幅が大きくなると考えられる。

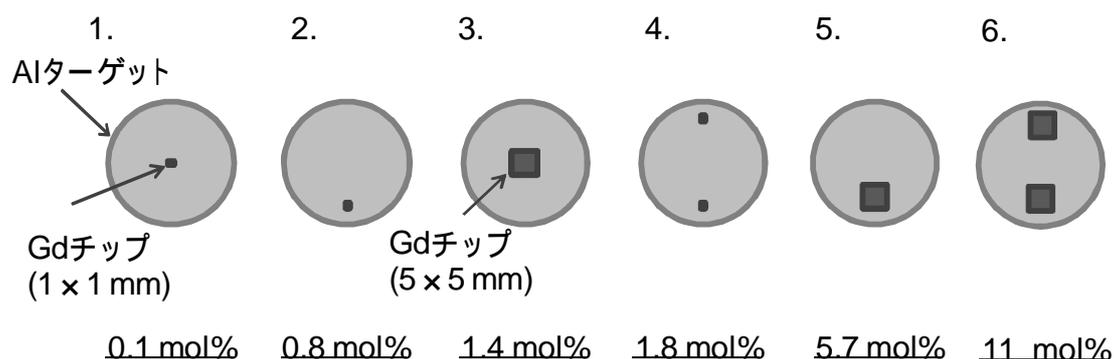


図 2.17 Gd チップの配置と XRF 測定により求めた GdN モル分率.

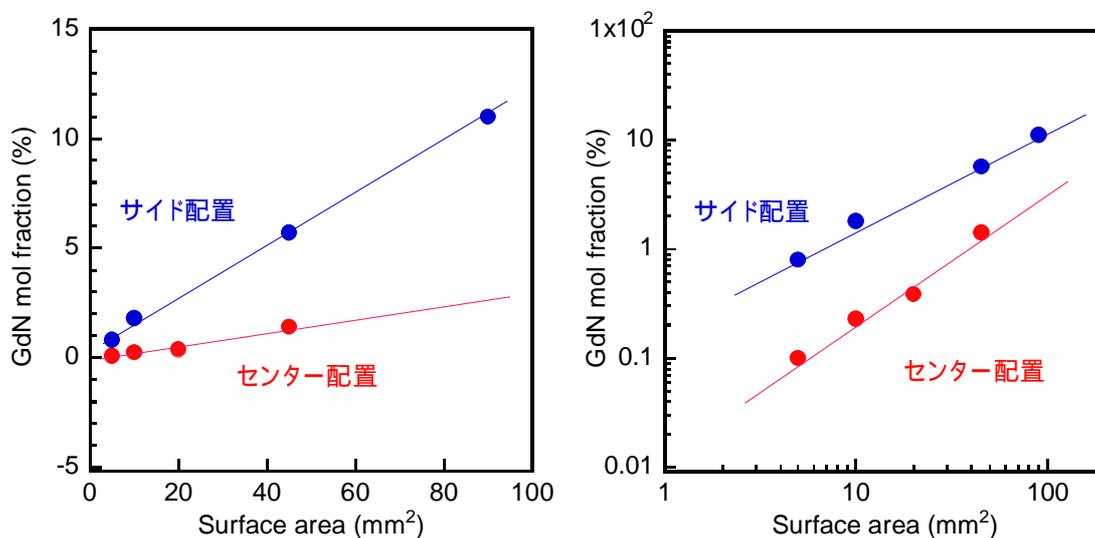


図 2.18 Gd チップの表面積と GdN モル分率の関係

## 2.2.3 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による局所構造解析

X 線吸収分光法 (XAS) では、物質に X 線を照射しその吸収スペクトルを解析する。入射 X 線の

エネルギーを徐々に上げていくと、X線吸収原子の内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギーでX線の吸収係数が急激に上昇する。この点を吸収端と呼ぶ。吸収端の位置は吸収原子と励起される内殻電子の量子数によって決まるため、元素記号と電子殻の記号を用いて Fe-K 吸収端や La-L<sub>III</sub> 吸収端などと表記される。吸収端よりも入射X線のエネルギーが大きくなると吸収係数は次第に減衰するが、吸収端近傍では吸収係数は単調な減衰ではなく、微細構造を示す。この微細構造がX線吸収微細構造(XAFS)である。

本研究ではGd-L 吸収端のXAFSを計測することで、Gd原子周辺の局所構造を解析した。解析の過程で得られる動径構造関数についてフィッティング解析を行った。動径構造関数から得られる主な情報は、中心原子からの距離 R、配位数、Debye-Waller 因子の3つである。ここで配位数は距離 R にある原子の個数 N を示し、Debye-Waller 因子は原子位置の揺らぎを表す。揺らぎは原子間距離方向の前後を区別する必要がないので、2乗された値で用いられ、値が小さいほど揺らぎが少ないことを示す。フィッティングに際して扱うパラメータは配位数と Debye-Waller 因子であり、互いに独立した変数である。配位数が上昇すると、動径構造関数のピーク高さは増大する。Debye-Waller 因子が増大すると、動径構造関数のピーク幅が広がり、ピーク高さは減少する。本研究では配位数と Debye-Waller 因子について、変数として扱わない方は固定しフィッティング解析を行っている。

## 2.3 AlGdN 薄膜の結晶構造評価

本論文では、AlGdN 薄膜の発光特性を評価する際、2つの手法を用いている。カソードルミネッセンス法と、フォトルミネッセンス法である。発光特性評価や、光学特性評価は全て室温にて測定している。

### 2.3.1 カソードルミネッセンス(CL)法

カソードルミネッセンス(CL)法とは、陰極から飛び出した電子を印加電圧により加速させ、その電子線を試料に照射した際に放出される光を検出する手法である。本実験では、我々の研究室で開発した、フィールドエミッション型光源デバイスを用いて、デバイス動作時の発光特性評価を行っている。デバイス構造や原理、動作特性については第5章において詳しく述べる。CL法を利用する利点として、加速された電子が持つ高いエネルギーはGdの励起準位エネルギー(4 eV)やAlNのバンドギャップエネルギー(6 eV)よりも十分に大きいことである。また、光源デバイス作製の上で光励起による方法は都合が悪い点が多く(ex 光源デバイスに励起光源が必要である、励起光源には波長200 nm以下の光源が望ましいなど)、CL法でのデバイス動作特性について調べるという点からも利点となる。

### 2.3.1 フォトルミネッセンス法(PL)法

フォトルミネッセンス(PL)法とは、試料のバンドギャップエネルギーより高いエネルギーを持つ光を試料に照射した際に放出される光を検出する手法である。測定には、日立分光蛍光光度計 F-7000 (株式会社日立ハイテクノロジーズ)を用いた。PL法の利点は非破壊検査が出来る点にある。本論文では、アニール処理前後の発光強度を比較する際に用いている。

## 第 3 章

# AIGdN 薄膜の成長条件最適化

### 3.1 Gd 添加濃度の制御

本研究では AIGdN からの光出力向上のため GdN モル分率を制御し、その最適化を図った。

#### 3.1.1 GdN モル分率と AIGdN の結晶構造<sup>[14]</sup>

GdN モル分率の違いで、AIGdN 薄膜中の Gd がどのような状態で存在するかを XRD と XAFS を用いて観察した。図 3.1 に GdN モル分率がそれぞれ、0 (Gd を添加していない AlN)、5.7、11.1 mol% の試料における面垂直方向 (  $\omega = 2^\circ$  ) の XRD スペクトルを示す。GdN モル分率が 0 と 5.7 mol% の試料には AlN(0002) 面の回折ピークのみがはっきりと顕れている。一方で、11.1% の試料では金属 Gd の Gd(002) 面や Gd(103) 面のピークが確認出来ることから、金属 Gd が析出していることは明かである。

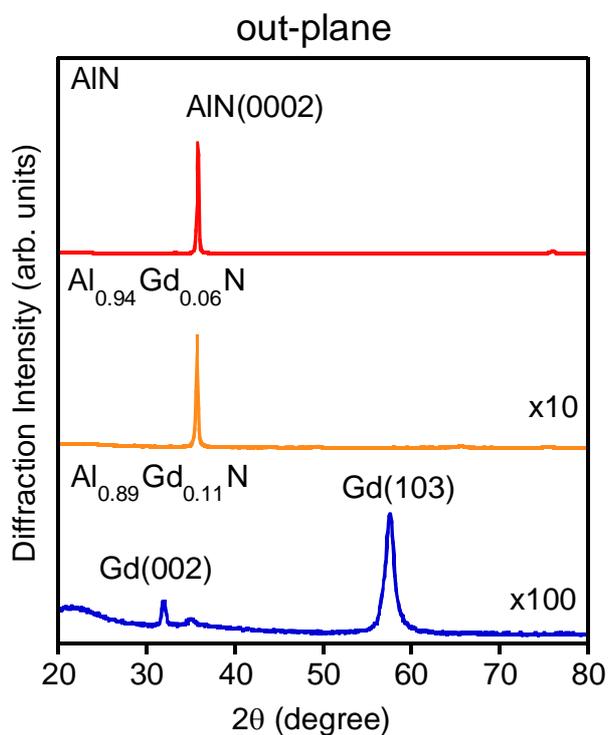


図 3.1 GdN モル分率 0, 5.7, 11.1 mol% の試料の XRD スペクトル

XRD スペクトルから GdN モル分率 5.7% の試料中に金属 Gd は存在していないことが分かった。そこで、今度は XAFS 測定から AIGdN 中の Gd がどのような状態で存在しているかを確認した。図

3.2 に XAFS 測定から得られた、 $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$  と  $\text{GdN}$  の動径構造関数を示す。 $\text{GdN}$  の試料構造は酸化保護膜の  $\text{AlN}$  キャップ層/ $\text{GdN}$ / $\text{AlN}$  バッファ層の 3 層構造になっている。 $\text{AlGdN}$  と  $\text{GdN}$  の結晶構造と格子定数から計算した  $\text{Gd}$  原子を中心とした第 1 近接原子と第 2 近接原子までの原子間距離を表 3.1 に示す。 $\text{AlGdN}$  の第 1 近接原子までの距離は計算値  $0.1869 \text{ nm}$  よりも長い  $0.205 \text{ nm}$  程度になっている。これは  $\text{Al}^{3+}$  のイオン半径  $0.039 \text{ nm}$  に比べて  $\text{Gd}^{3+}$  のイオン半径  $0.0938 \text{ nm}$  が大きく、直近の結晶構造の膨張が影響していると考えている。他の原子間距離も計算値との 5% 程度のずれはあるが、それぞれの結晶構造を反映していることが確認出来た。 $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$  のパターンには  $\text{GdN}$  の第 1 近接・第 2 近接を起源とするピークを確認出来ない。これは  $\text{GdN}$  モル分率 6% の試料においては  $\text{AlGdN}$  中に  $\text{GdN}$  が析出していないことを明確に示しており、 $\text{Gd}$  イオンは  $\text{Al}$  原子を置換して  $\text{AlGdN}$  合金として存在していると考ええる。

X 線回折では長期的構造について、XAFS では短期的(局所的)構造について議論した。XRD スペクトルから  $\text{AlN}$  は  $(0002)$  方向 ( $c$  軸配向) に成長していることが分かる。 $\text{AlN}$  に  $\text{Gd}$  を添加することで  $\text{AlGdN}$  となるが、 $\text{Gd}$  組成が小さい状態では、 $\text{Al}$  原子を  $\text{Gd}$  原子が置換して、 $c$  軸配向性を保ったまま結晶成長する。 $\text{Gd}$  組成が 10% を超えると、 $\text{AlN}$  の中に金属  $\text{Gd}$  の結晶粒が出来るようになり、 $\text{AlN}$  の  $c$  軸配向性は完全に崩れる。

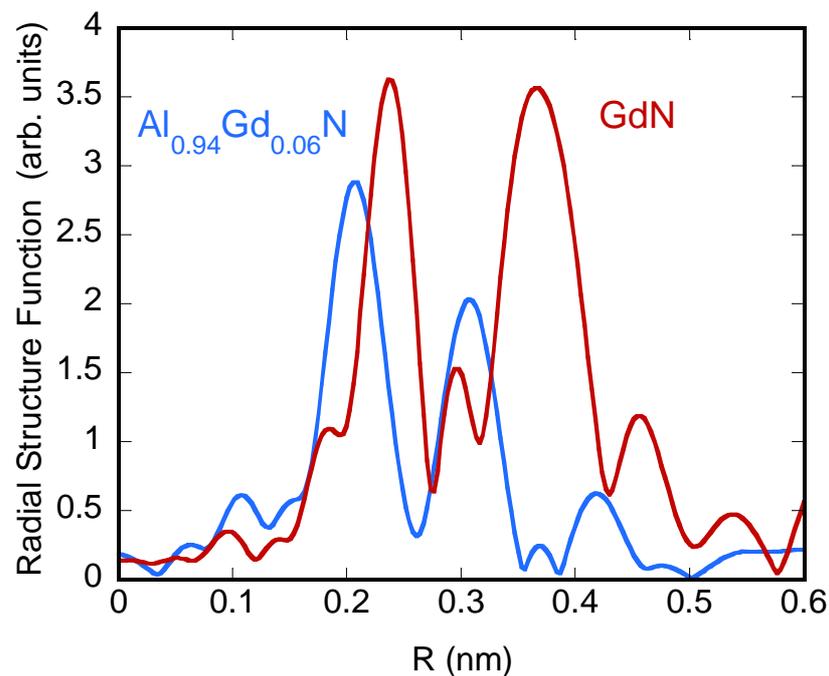


図 3.2  $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$  と  $\text{GdN}$  の動径構造関数

表 3.1 結晶構造と原子間距離

	結晶構造	格子定数 (nm)	第 1 近接原子	第 2 近接原子
AlGdN	Wurtzite	a = 0.3112 c = 0.4982	N( 族) 0.1869 nm	Al( 族) 0.3112 nm
GdN	Rocksalt	a = 0.4999 $a_{//\langle 111 \rangle} = 0.5772$	N( 族) 0.2493 nm	Gd( 族) 0.3526 nm

### 3.1.2 GdN モル分率の最適化

本実験では後述のフィールドエミッション型光源デバイスを用いて発光特性評価を行っている。図 3.3 に本デバイスを用いて AlGdN から得られる典型的な発光スペクトルを示す。中心波長 318 nm, 半値幅約 1 nm のナローバンド深紫外光を得ている。この半値幅は分光器の分解能限界によるものである。

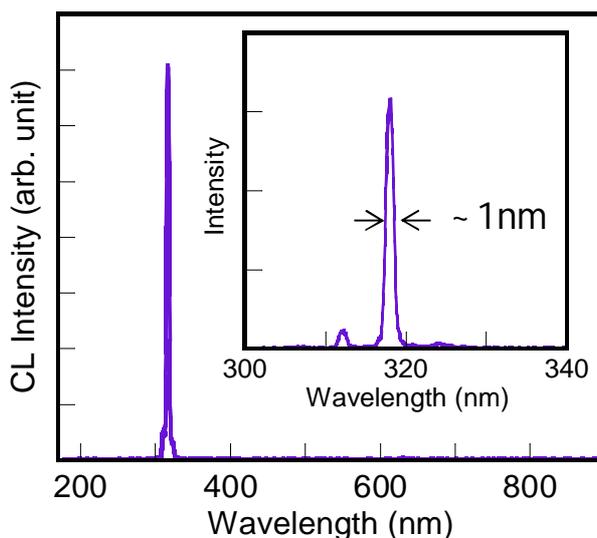


図 3.3 AlGdN の典型的な発光スペクトル

GdN モル分率による光出力特性を調べた。図 2.12 で示した Gd チップ配置で作製した GdN モル分率 0.1、0.8、1.4、1.8、5.7 mol% の試料について上記デバイスを用いたカソードルミネッセンス (CL) 法により光出力測定を行った。その結果を図 3.4 に示す。このときの印加電圧、照射電流はそれぞれ 4.0 kV、0.2 mA である。これ以降示す光出力とはデバイスの発光部分を均一な面光源と仮定し、さらに検出器とは反対側への発光も考慮してパワーメータで測定した光出力値を換算した値である。パワーメータの検出波長はスペクトルのピーク波長であった 318 nm に設定した。また、基本的にはチャージアップなどの影響を除外するために電流照射直後の光出力の値を示した。図 3.4 より GdN モル分率を低くすると光出力が増大することがわかる。光出力は GdN モル分率 0.1

mol%で GdN モル分率 5.7 mol%の約 70 倍増大した。これは GdN モル分率を低くすることで、希土類元素のクラスタリングによる濃度消光を抑制したためだと考えている。我々が Gd チップと Al ターゲットを同時スパッタすることで作製可能な最低の GdN モル分率である 0.1 mol%を最適値とした。

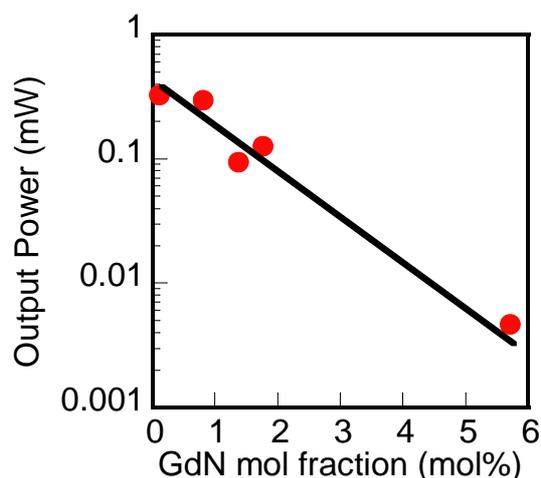


図 3.4 AlGdN 中の GdN モル分率と光出力の関係

## 3.2 結晶成長時の基板温度依存性

本節では結晶成長時の基板温度を制御することで AlGdN の結晶構造がどのように変化するかを解析し、それが発光強度にどのように影響を与えるかについて議論した。

### 3.2.1 X 線回折による $c$ 軸配向性評価

GdN モル分率を 0.1% に固定し、結晶成長時の基板温度を 200, 300, 400, 500 に制御して試料を作成した。図 3.5 に面垂直方向 ( $\theta = 2\theta$ ) の XRD スペクトル、図 3.6 に AlN(0002)面のピーク付近の拡大図を示す。(0002)回折強度の成長温度依存性より、 $\text{Al}_{0.999}\text{Gd}_{0.001}\text{N}$  の結晶性は結晶成長温度とともに向上することが分かる。結晶成長温度の低下に伴ってピークが低角度側にシフトしている。これは熱膨張係数が AlN ( $4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[21]</sup>と石英ガラス基板 ( $6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>で大きく異なるために起こる熱膨張不整合によると考えられる。AlN に比べ石英ガラスの熱膨張係数が一桁以上大きいため、試料が成長温度から室温に戻ると、AlN は面内方向の引っ張り応力を受けることになる。面内方向に引っ張り応力を受けるため、結晶は成長方向に縮むことになる。低温成長時には成長方向の圧縮が相対的に小さくなり、回折ピークが低角度側にシフトしたと考えられる。熱膨張不整合は温度差に比例するため、低温成長により歪みの少ない結晶を成長できる。一方、回折スペクトル幅に注目すると、成長温度によってほとんど変化していないことが分かる。こ

のことから、低温成長によって単結晶性の領域は減少するが、結晶化した部分についてはウルツ鉱型構造の高い対称性を保ったままであることを示している。

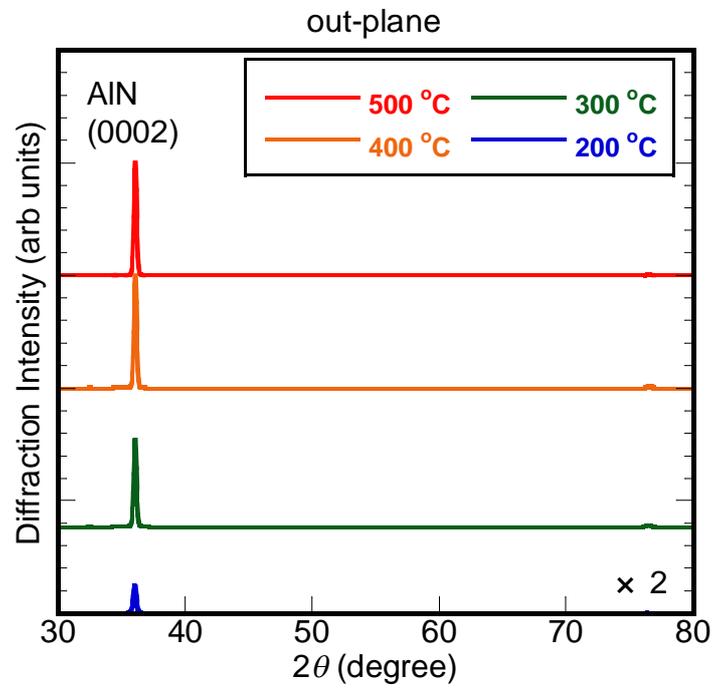


図 3.5 成長時の基板温度による XRD スペクトル

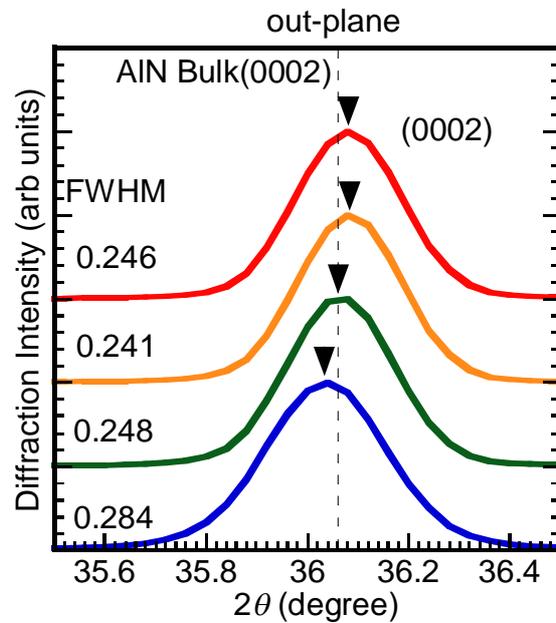


図 3.6 XRD スペクトルの(0002)面ピーク付近の拡大図

### 3.2.2 成長時の基板温度最適化による発光効率向上

結晶成長時の基板温度の最適化を行った。成長時の基板温度 200、300、400、500 の試料の光出力依存性を図 3.7 に示す。印加電圧、照射電流はそれぞれ 4.0 kV、0.2 mA である。この結果より低温成長させることで光出力が増大していることがわかる。基板温度 200 で成長させると 500 で成長させたときより約 10 倍光出力が増大した。これは低温成長させることにより高温成長時に起こると考えられる熱エネルギーによる Gd 原子の基板表面拡散に起因する Gd 凝集を抑制しているためだと考えられる。すなわち Gd の均一分散によりクラスタリングによる濃度消光を抑制していると考えている<sup>[23]</sup>。よって低温成長させることで光出力の増大が見られる。また、基板温度 100 で成長するとより光出力が増大するという結果<sup>[23]</sup>が得られているが、100 ではスパッタをおこなうときのプラズマの温度により基板温度が上昇してしまうため成長時の最初と最後で基板温度を統一できず再現性が悪い。よって再現性良く成膜することが可能である 200 を最適値とした。

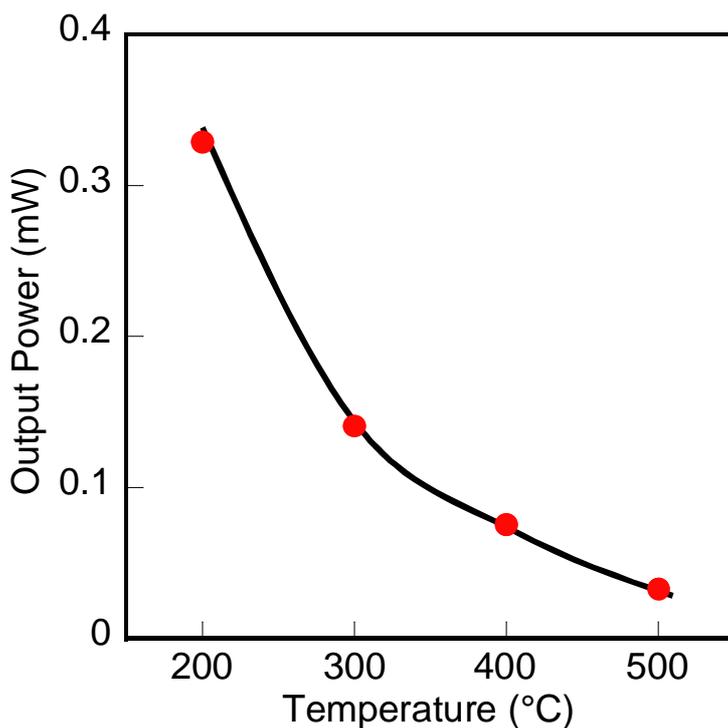


図 3.7 光出力の成長時基板温度依存性

## 第4章

# AIGdN 結晶構造と Gd 原子周辺の局所構造の解析

本章では AIGdN の結晶構造(長周期構造)に加え Gd 原子の周辺局所構造(短周期構造)についての議論を加えることで、AIGdN の光出力向上の因子を解明する。

### 4.1 エピタキシャル多結晶成長

前章では低温成長により AIGdN の光出力向上と c 軸配向性が弱くなることが分かった。本節では低温成長を維持しつつ高品質な AIGdN 結晶を作製出来る方法を模索し、成長した試料についてその光出力特性を調べた。

#### 4.1.1 バッファ層の厚膜化効果

我々はまず、高品質な結晶を得る手法として、バッファ層の厚膜化についての実験を行った。石英ガラス基板上にまず AlN のバッファ層を 0~1170 nm 成長し、その後 AIGdN 発光層を成長した。図 4.1 に各バッファ層厚で作製した試料の面垂直方向( $\theta = 2\theta$ )の XRD スペクトルを示す。バッファ層厚 0 nm では複数の面方位が顕れていることが分かる。バッファ層未導入では c 軸配向性は弱く、結晶粒がランダム配向成長していることが分かる。バッファ層を厚くすることで、AIGdN の c 軸配向成長を強く促していることは明かである。

次に光出力特性について CL 法により調べた。このときの印加電圧、照射電流はそれぞれ 3.0 kV、0.16 mA である。バッファ層効果の実験では発光強度が弱いためにパワーメータによる光出力測定が出来なかった。そのため本実験では分光器による測定を行った。(ここでは光出力の単位が mW ではなく counts である。) 光出力のバッファ層膜厚依存性を図 4.2 に示す。バッファ層が厚くなることで光り出力は顕著に増大しており、バッファ層膜厚 1170 nm ではバッファ層膜厚 0 nm に比べて6倍になっている。十分な膜厚のバッファ層を導入することで、wurtzite 構造の長周期的な結晶性が向上し、結晶欠陥が抑制される。そして、欠陥準位における無輻射再結合が減少することで、AIGdN の発光効率が向上していると考えている。

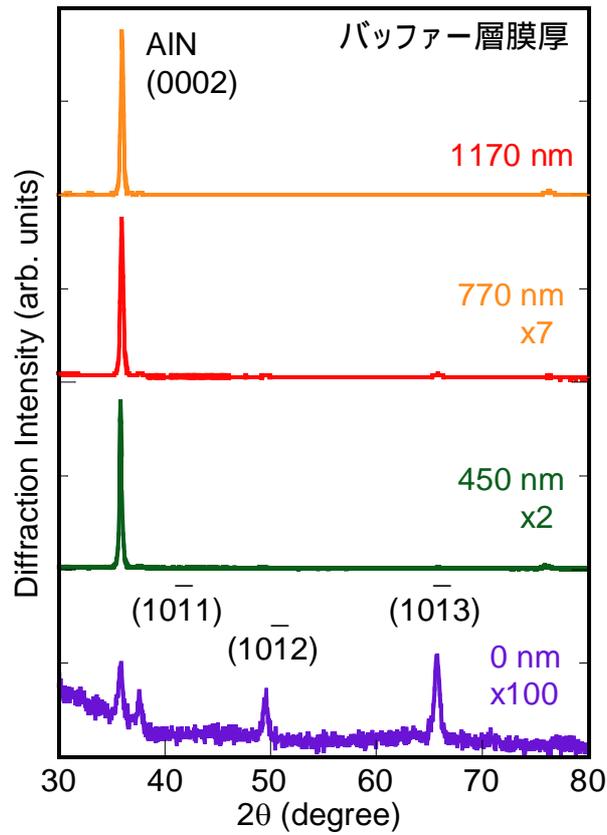


図 4.1 各バッファ層膜厚における XRD スペクトル

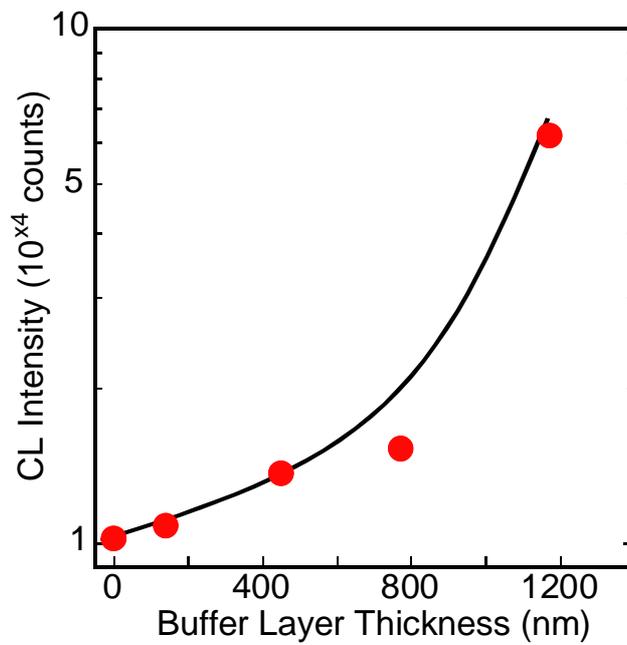


図 4.2 光出力のバッファ層膜厚依存性

#### 4.1.2 エピタキシャル多結晶薄膜成長

バッファ層効果から長周期的な結晶性の向上により発光効率が向上することが明らかになった。そこで我々は AlGaN 結晶薄膜の更なる高品質化に向けて、単結晶 c 面サファイア基板を導入した。これまで、コストの面からアモルファスの石英ガラス基板を用いていた。単結晶 c 面サファイア基板の導入は、基板の結晶構造配列を反映することで、結晶粒の配向性を高め、結晶欠陥の抑制を目的として行った。図 4.3(a)に成長時の基板温度 200 °C、図 4.3(b)に 500 °C に設定して石英ガラス基板と c 面サファイア基板上に作製した AlGaN の XRD スペクトルを示す。両基板ともに 200 °C での低温成長時でも良好な c 軸配向性を示しており、500 °C での高温成長により、c 軸配向性は更に強くなる。(図 4.4)面成長方向では基板間の大きな違いを見出すことが出来なかった。そこで面内の配向性を調べるために X 線回折極点図を測定した。

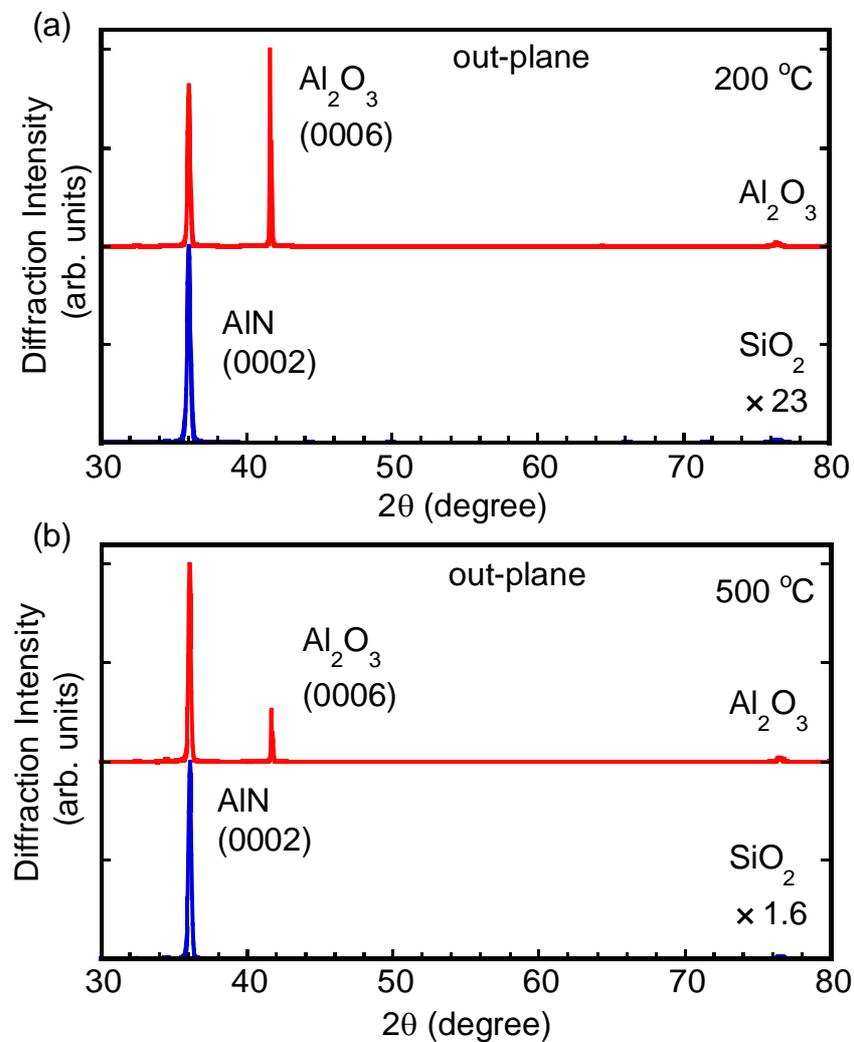


図 4.3 各基板上に作製した AlGaN の XRD スペクトル (a)200 (b)500

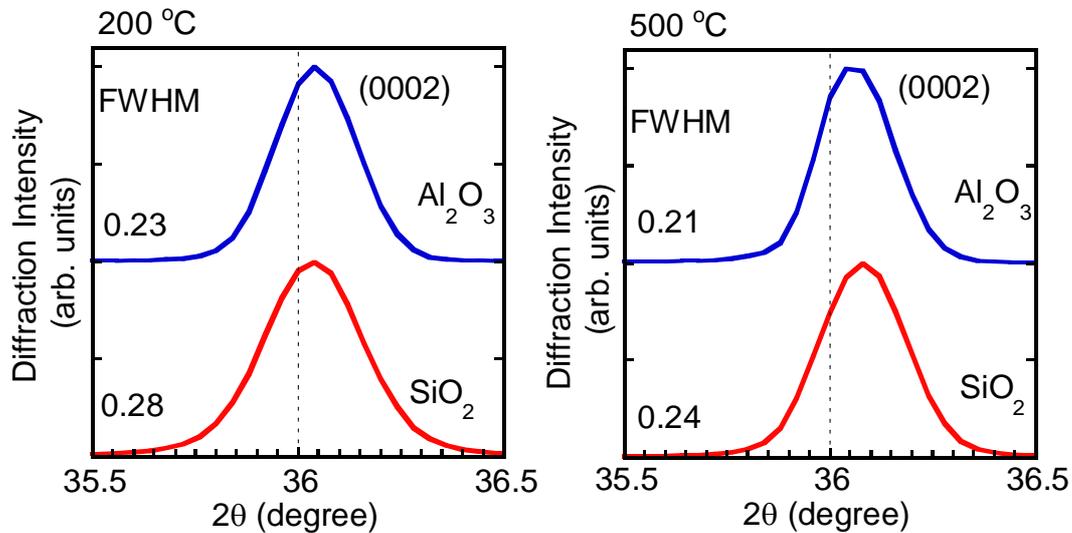


図 4.4 (0002)面ピーク近傍の拡大図(左)成長時の基板温度 200  
(右)成長時の基板温度 500

図 4.5、に成長時の基板温度 200 で成膜した試料の極点図を示す。図 4.5(上)に石英ガラス基板上、図 4.5(下)に c 面ファイア基板上に成長した。図 4.6 には成長時の基板温度 500 で成膜した試料の極点図を示す。面方位は(0002)面は成長方向対して水平な面、(10-11)は成長法に対して斜めの面、(10-10)は成長方向に垂直な面である。図 4.6 に示す極点図は基板を真上から見た平面図として表示している。中心点から外側に向かった半径が面垂直軸に対して 0~90°に対応している。(0002)面の信号は面方向に垂直に顕れるため、中心点になり、(10-11)は面方位の角度に応じた半径の場所に信号が現れる。まず石英ガラス基板に注目すると、リング上のパターンが顕れている。これは結晶があらゆる方向を向いているために起きることであり、面内ではランダム配向成長していること分かる。成長温度を 500 にすると、更にはっきりとしたリングが形成されることから、c 軸方向の軸のぶれが少なくなっていることが分かる。c 面サファイア基板に注目すると、6 回対称パターンが顕れている。これは wurtzite 構造の 3 回対称パターンとそのアンチフェイズからなっていると考えている。サファイア基板上的 AlGaN は結晶粒の向きが 2 パターンしかないことを意味しており、これは基板である c 面サファイア基板の結晶構造を反映したエピタキシャル成長の結果である。サファイア基板には 200 の低温でもエピタキシャル多結晶膜が成長している。

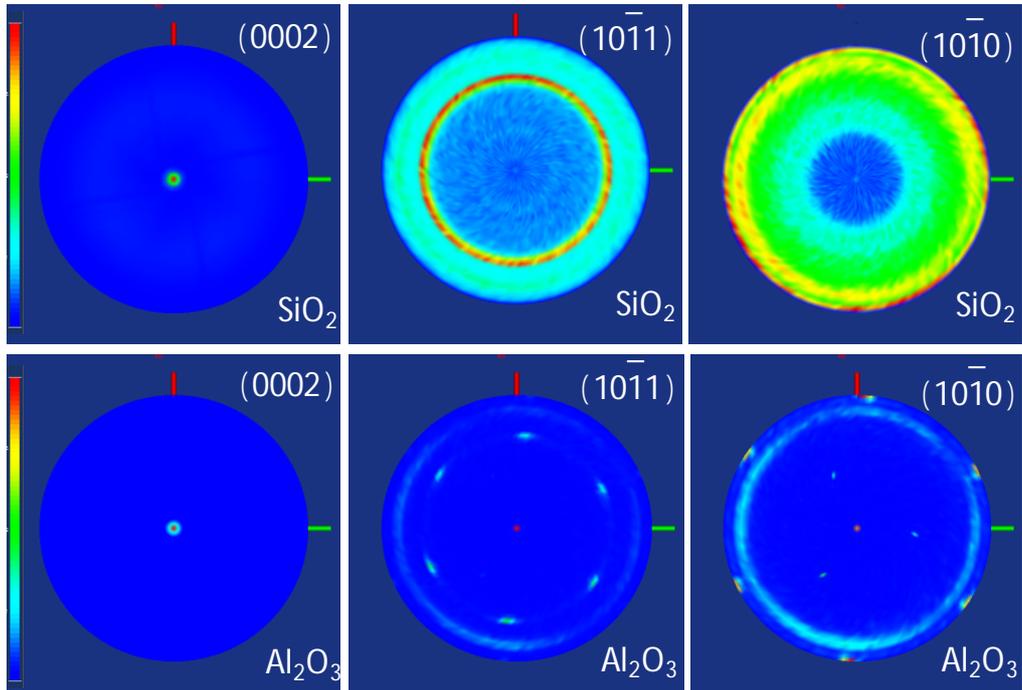


図 4.5 成長温度 200 で作製した AlGaN の X 線回折極点図  
(上) 石英ガラス基板上 (下) c 面サファイア基板上

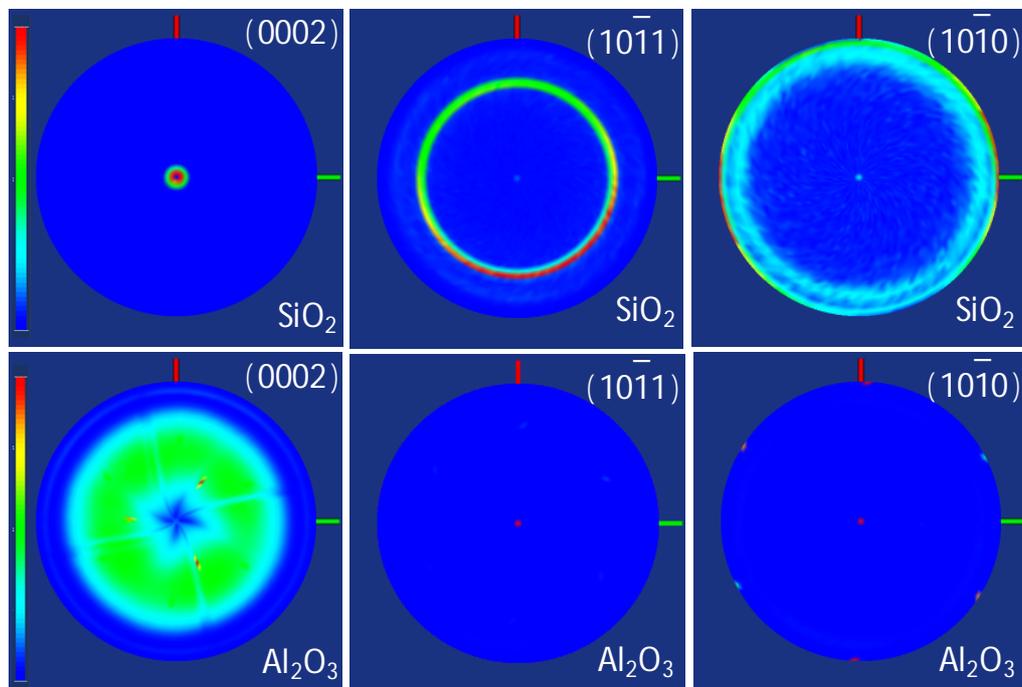


図 4.6 成長温度 500 で作製した AlGaN の X 線回折極点図  
(上) 石英ガラス基板上 (下) c 面サファイア基板上

成長基板による光出力特性について図 4.7 にまとめた。c 面サファイア基板上に成長した AlGdN の光出力の温度依存性は、石英基板の発光特性と全くの反対であり、高温成長によって光出力が増大している。成長温度 200 °C では c 面サファイア基板上に比べ石英ガラス基板上に成長した AlGdN の光出力は 30 倍になった。一方で成長温度 500 °C では c 面サファイア基板上の AlGdN の光出力が石英基板上よりも強くなった。

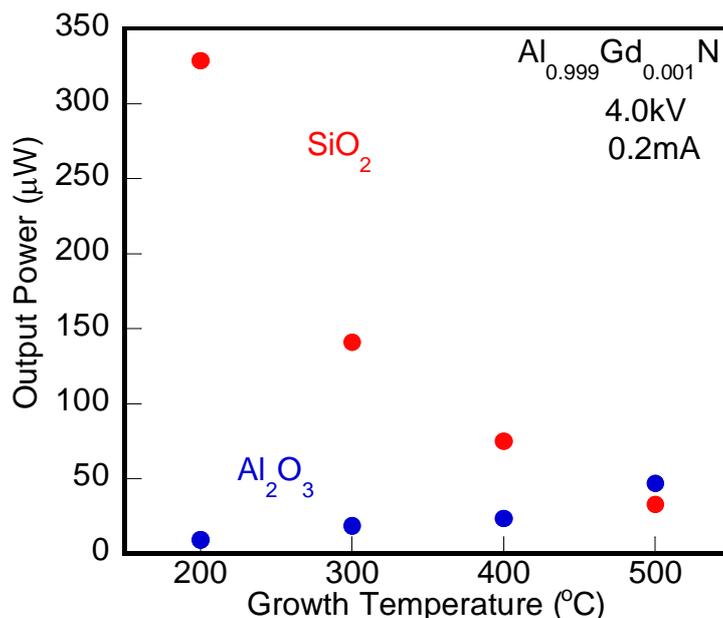


図 4.7 各基板上に成長した AlGdN の光出力基板温度依存性

この発光特性の顕著な相違は基板と AlN 間の熱膨張係数差にあると考えた。表 4.1 に各材料の熱膨張係数を示す。<sup>[21][22]</sup> AlN とサファイアの熱膨張係数は同程度であり、石英ガラスは 2 つよりも 1 桁小さい値である。AlN と基板間の熱膨張係数差から熱膨張係数不整合モデル(図 4.8)を考えた。薄膜成長時は高温状態(200 ~ 500 °C)であり、熱膨張係数は基板である石英ガラスの方が一桁小さいことから、高温状態では AlN が相対的に伸びている状態である。ここから室温(Room Temperature)に戻るときどうなるかを考える。相対的に石英ガラス基板の大きさが変わらないと考えると、AlN 薄膜は伸びた状態から縮むことになる。石英ガラス基板と接している底面積が変わらないと考えると、体積の減少分は面垂直成分による。このことから AlN 薄膜は面内に引っ張り歪みが生じ、面垂直方向には圧縮歪みが生じることになる。石英ガラス基板では歪みは大きくなり、サファイア基板では小さくなることから、AlGdN に加わる歪みが大きくなるほど発光効率が向上していると考えることが出来る。

表 4.1 各材料の熱膨張係数

材料	熱膨張係数 ( $K^{-1}$ )
AlN	$4.4 \times 10^{-6}$
サファイア	$7 \times 10^{-6}$
石英ガラス	$\sim 6 \times 10^{-7}$

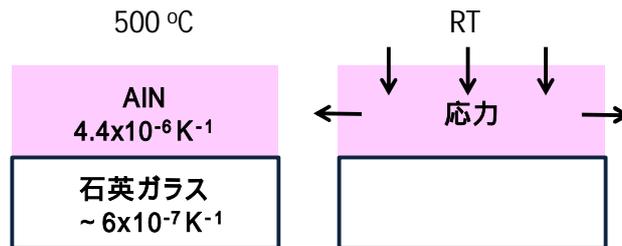


図 4.8 熱膨張係数不整合のモデル

そこで、XRD スペクトル(図 4.9)の(0002)面の回折ピーク角度から格子間隔を求めた。基準となる格子間隔には Bulk の AlN(0002)面を用いて、格子定数の変化を図 4.10 にまとめた。AlGdN の GdN モル分率は 0.1 % であり、格子定数に与える影響はごく僅かであると考えられるが、仮に Gd 原子の大きさが影響すると考えると、図 4.10 中の破線が上方方向に

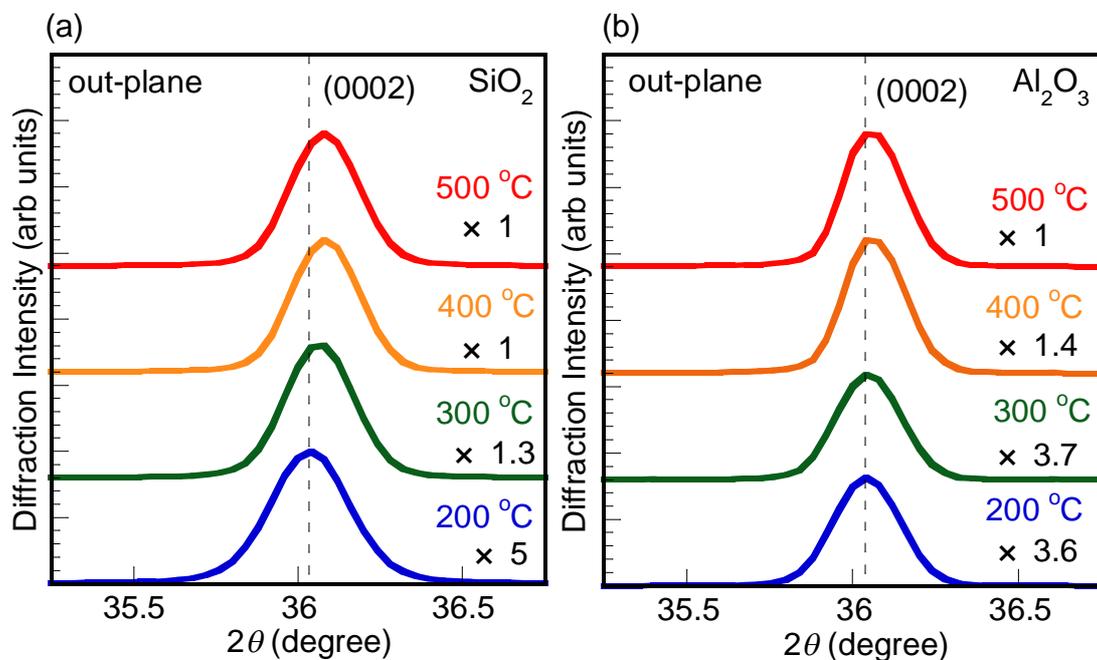


図 4.9 (0002)面の回折ピーク(a)石英ガラス基板(b)サファイア基板

僅かにシフトする。全ての成長温度において、石英ガラス基板に比べるとサファイア基板の格子歪みは小さいことが分かる。高温成長した石英ガラス基板では Gd 原子のラスタリングによる濃度消光と結晶欠陥の抑制、熱膨張係数不整合による結晶場歪みが打ち消し合うことで発光効率の向上が見られないのではないかと考えている。

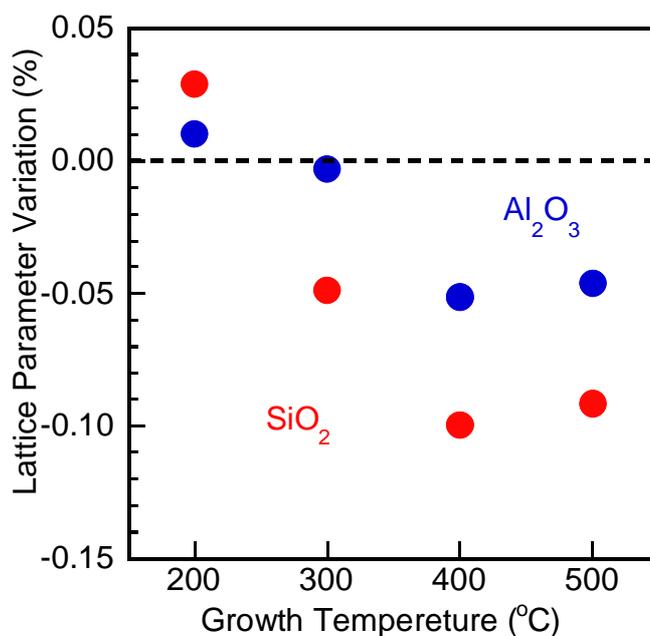


図 4.10

## 4.2 Gd 原子周辺の局所構造解析

前節の結果から Gd 原子周辺の結晶場を崩すことで発光効率向上に繋がるのではないかと考え、Gd 原子近傍への窒素欠陥導入を試みた。窒素欠陥を持つ試料を作製したが、発光強度は大きく低下した。そこでアニール処理を行うと、発光強度の回復が確認出来た。

### 4.2.1 窒素流量制御とアニール効果

Gd 原子近傍に窒素欠陥を導入するため、成長中の反応ガスである窒素流量の制御を行った。As grown の状態では光出力が著しく低下したため、光出力の回復を目的にアニール処理を施した。アニール処理前の X 線回折スペクトルを図 4.11 に示す。窒素流量 9 : 3 では明らかに (0002) 面の回折ピークが拡大し、判別出来ない回折ピークが複数顕れている。これは窒素流量の低下に伴い十分な窒素が供給されず、Al 過剰な AlN が成長し c 軸配向成長出来なかったことが分かる。アニール処理を行い、同様に X 線回折測定を行った結果を図 4.11(b) に示す。アニール処理に

より、(0002)面以外の回折ピークは減少したが、(000)面のピークはブロードなままだった。

次に、アニール処理前後の表面状態を図 4.12, 図 4.13 に示す。左の写真がアニール前であり、右がアニール処理後の写真である。窒素流量は上から順に、(a), (b), (c), (d) = 9:6, 9:5, 9:4, 9:3 ccmとなっている。図 4.13 には高倍率で撮影した AlGdN 薄膜の表面写真を示す。窒素流量に依らず、アニール前の表面は傷や荒れのない平坦な状態である。アニールすることで、膜が荒れている状態になることが観察できる。窒素流量が少なくなるほど、膜の荒れが顕著になる。具体的に言うと、窒素流量が少なくなるに従い、ひび割れ程度の荒れが薄膜表面全体に亀裂は細かく広がる。薄膜全体を見ると結晶粒毎に粒界が捲れ上がり、凹凸がはっきり確認出来るようになる。9:3 では膜が剥がれ落ちている部分が観察できるようになる。窒素流量が少なくなると Al リッチな AlN が生成され、AlN 薄膜が酸化しやすくなっていることは明かである。

アニール前後の発光特性評価には非破壊で測定可能なフォトルミネッセンス法 (PL 法) を用いて室温にて行った。その結果を図 4.14 に示す。アニール処理を施すことで光出力は回復したが、増大率には大きな差が出来た。

そこで、アニール後の AlGdN 薄膜がどのように変質しているかを調べるために硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により Al1s の電子状態を測定した。アニール前後の AlGdN と、アルミニウムと酸素の結合を調べる標準試料として単結晶サファイア基板 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を加えた 3 つの試料について結果を図 4.15 に示す。ここで、アニール前の AlGdN はアルミニウムと酸素の結合の標準試料と考えることが出来、単結晶サファイア基板はアルミニウムと酸素の結合の標準試料と考えることが出来る。アニール後の AlGdN の光電子分光はアニール前とサファイア基板を合成したスペクトルになっていることが分かる。このことはアニール処理によって、AlGdN 中の窒素原子が酸素原子に置換していることを示している。

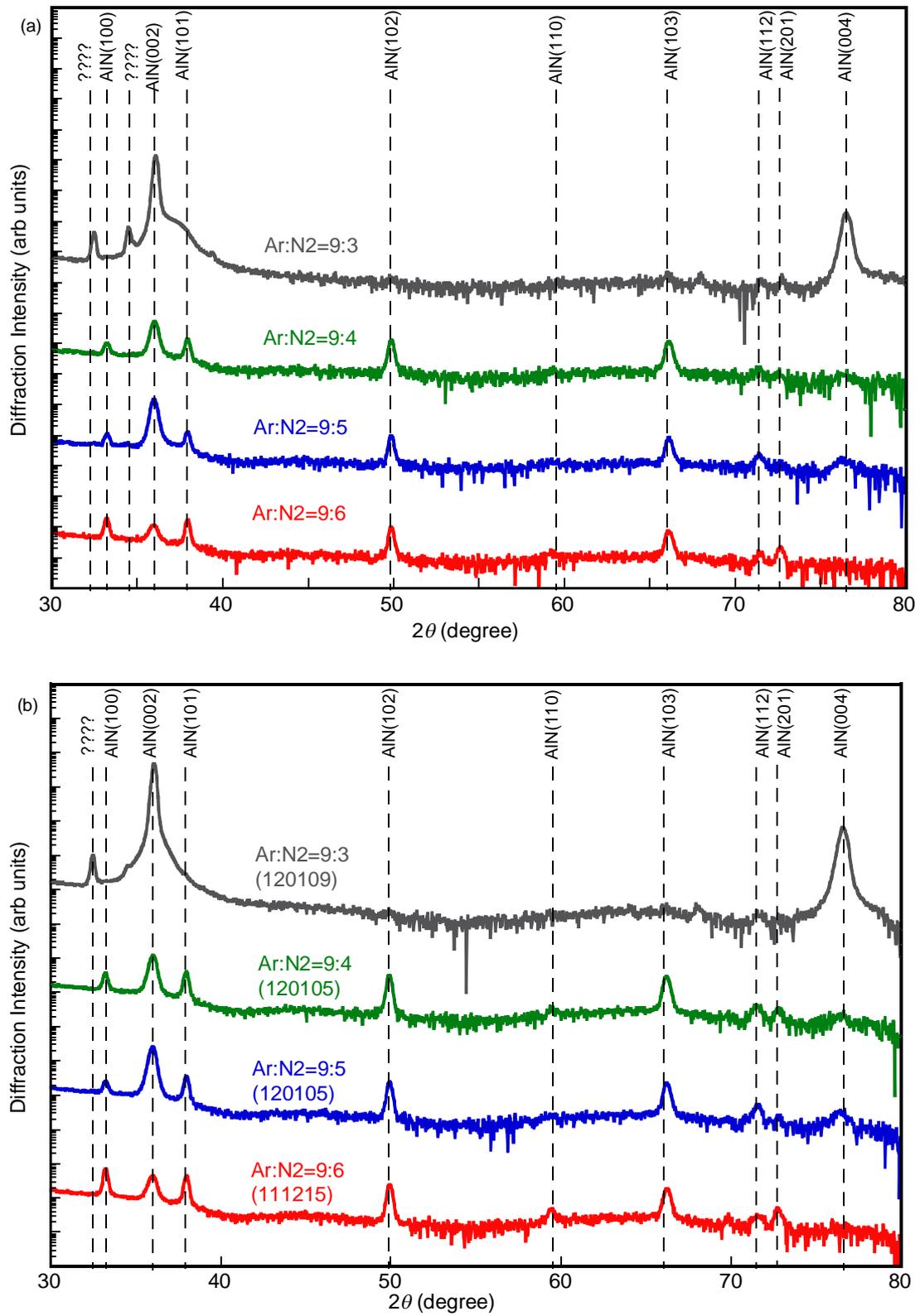


図 4.11 窒素流量を制御して作製した AlGaN の X 線回折スペクトル  
 (a)アニーリング前 (b)アニーリング後

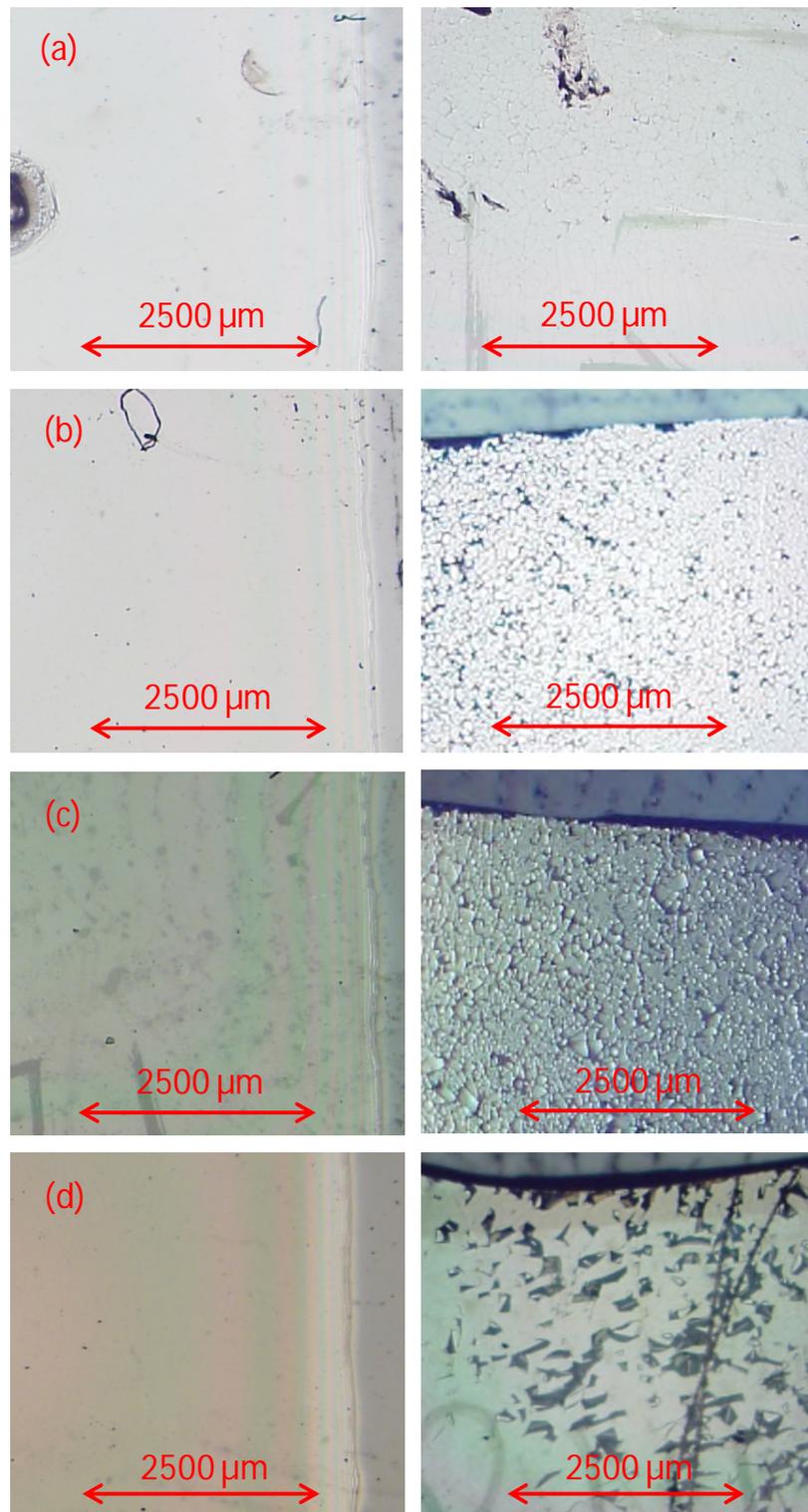


図 4.12 アニール前後の AlGaN 薄膜の表面状態 (12.5 倍)  
 左がアニール処理前、右がアニール処理後の表面写真  
 窒素流量は (a) 9 : 6 ccm, (b) 9 : 5 ccm (c) 9 : 4 ccm, (d) 9 : 3 ccm

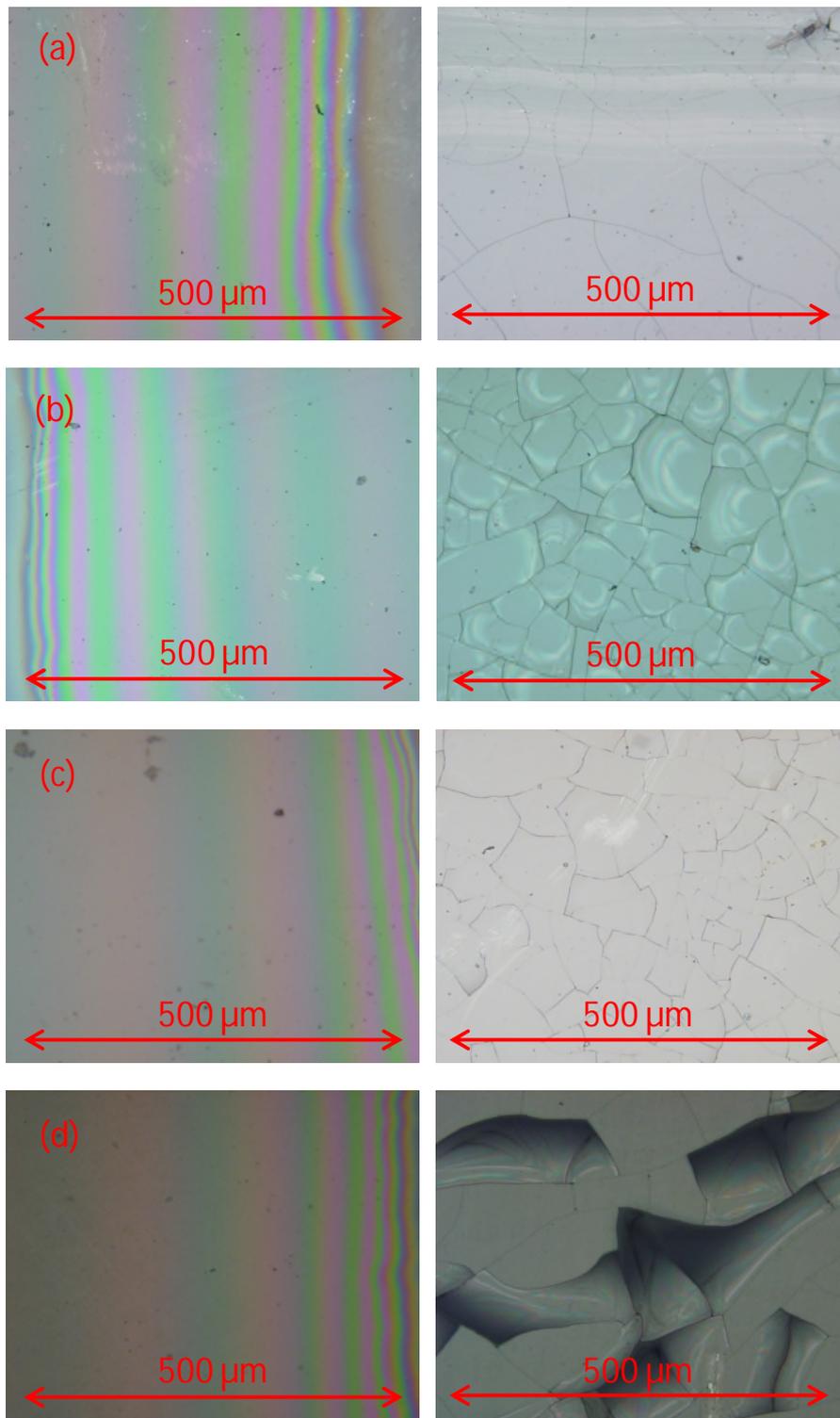


図 4.13 アニール前後の AlGaN 薄膜の表面状態 (200 倍)  
 左がアニール処理前、右がアニール処理後の表面写真  
 窒素流量は (a) 9 : 6 ccm, (b) 9 : 5 ccm (c) 9 : 4 ccm, (d) 9 : 3 ccm

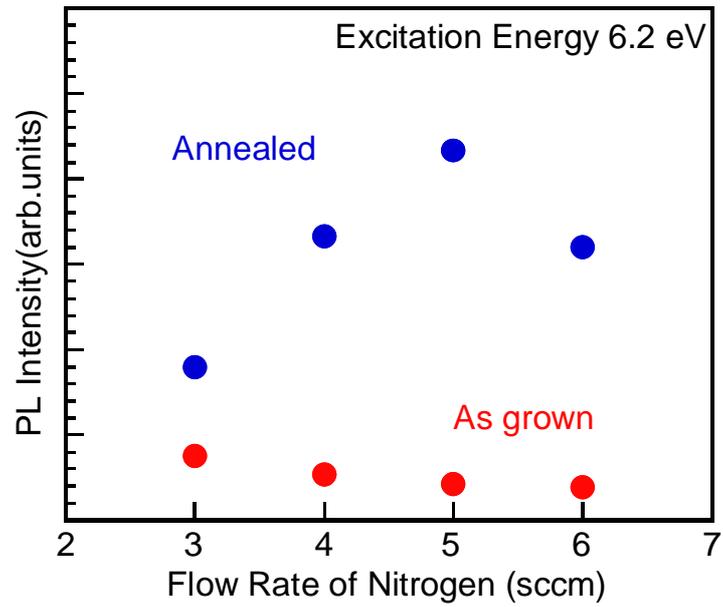


図 4.14 発光強度の窒素流量依存性

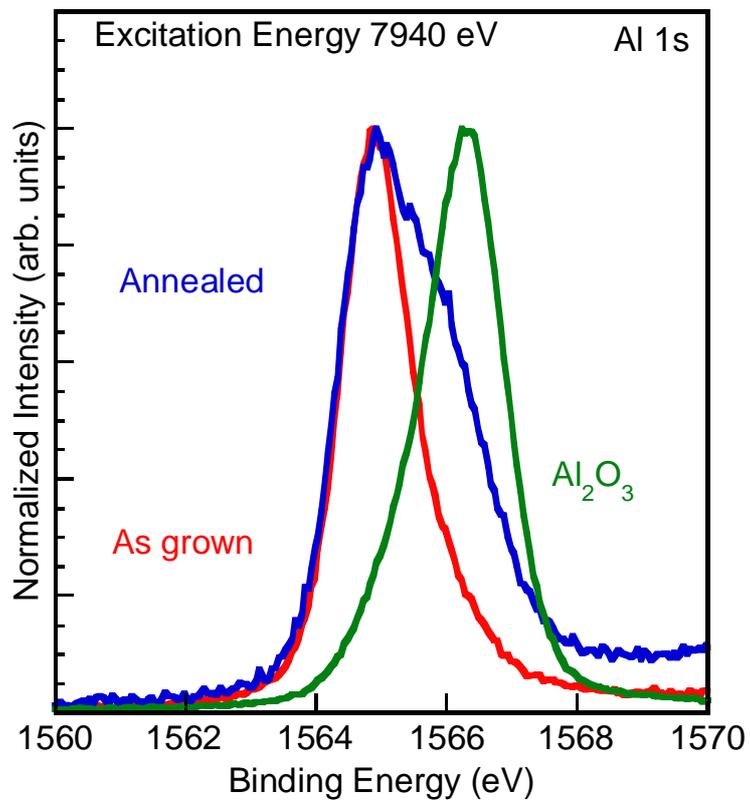


図 4.15 Al1s の硬 X 線光電子分光スペクトル

#### 4.2.1 アニール効果による Gd 原子周辺の局所構造変化

アニールによる AlGdN 膜の酸化が Gd 原子の周辺の局所構造にどのような変化を与えているかを調べるために、Gd-L 吸収端の X 線吸収微細構造測定を行った。図 4.16 に窒素流量毎のアニール前後の動径構造関数を示す。アニールすることで窒素流量に依らず第 1 近接原子のピークが上昇していることが分かる。そこで今回は第 1 近接原子に注目して動径構造関数のフィッティング解析を行った。フィッティング解析で決定するパラメータは配位数と Debye-Waller 因子の 2 つであり、互いに独立である。本実験ではモデルを単純化するために一方を変動させるときはもう一方を固定して行った。図 4.17 は配位数をパラメータとしたフィッティング解析結果である。窒素原子の配位数が低いほど、すなわち窒素空孔が多いほどアニール処理による配位数増加が大きいことが分かる。この配位数の増加は窒素空孔が酸素原子に置き換わることで起きている可能性が考えられる。この仮定を検証するために解析ソフト Artemis を用いて、理論計算を行った。

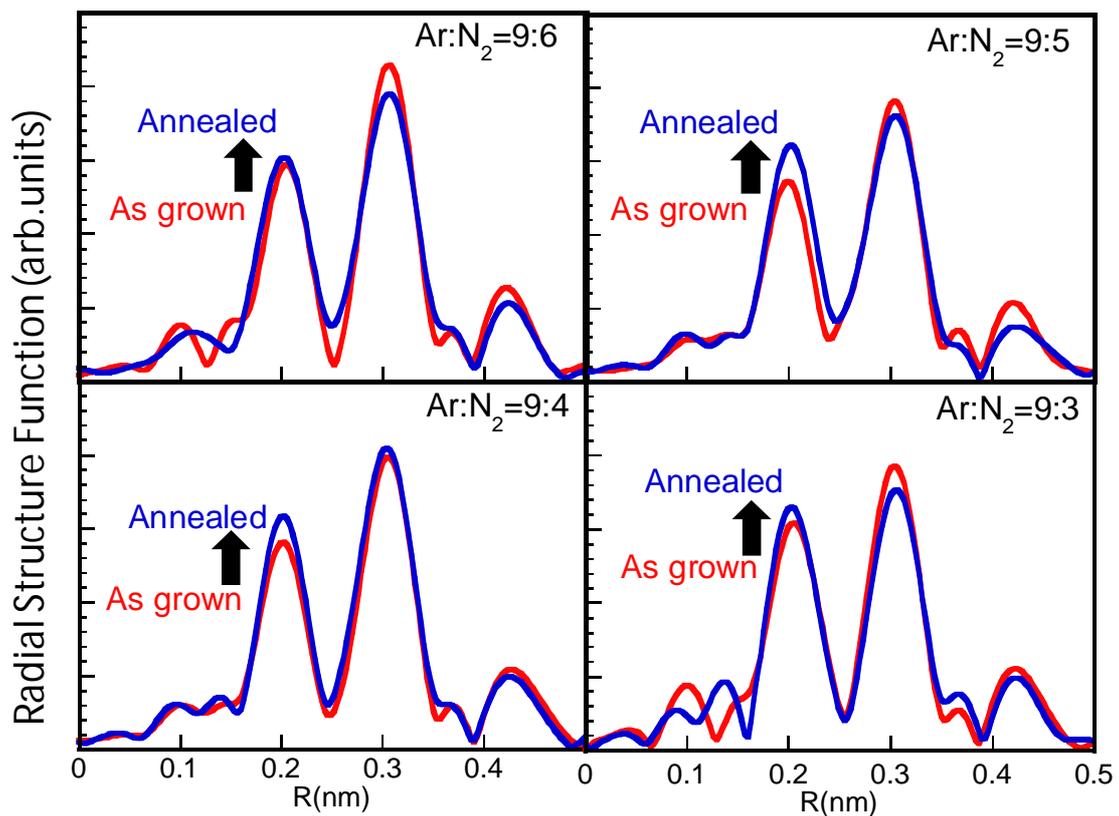


図 4.16 窒素流量と動径構造関数

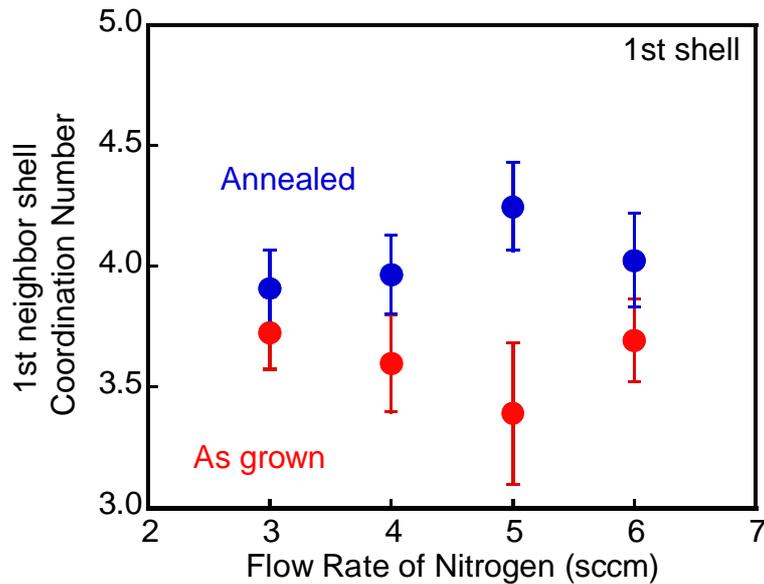


図 4.17 アニール処理による第 1 近接原子の配位数

図 4.18 に原子配置モデルと、理論計算の結果を示す。窒素原子が酸素原子に置換されると動径構造関数のピークは増大し、配位数が増加していると考えられる。次に Debye-Waller 因子をパラメータにした場合のフィッティング解析結果を図 4.19 に示す。アニール処理により Debye-Waller 因子 = 原子位置の揺らぎが増大していることが分かる。ここで原子位置の揺らぎが増加する要因として、窒素原子と酸素原子が置換した場合のイオン半径差が考えられる。窒素のイオン半径が 1.71、酸素のイオン半径は 1.40 である。2つのフィッティング解析結果から同じ結論が導かれたことから、恣意的な変数設定による結果ではないと考えられる。図 4.20(a)にアニール前後の配位数変化と発光強度の関係を、図 4.20(b)にはアニール前後の Debye-Waller 因子変化と発光強度の関係を示している。ここでアニールによる光出力の増大分と第 1 近接原子配位数と Debye-Waller 因子の変化割合に相関関係が見える。これは Gd 原子周辺に酸素原子が配位することで光出力が増大している可能性を示唆している。

これまでの研究から、 $Gd_2O_3$  や  $GdN$ 、 $Al_2O_3$  中の Gd からの発光が著しく弱いことが分かっている。それぞれの結晶構造について表 4.2 にまとめる。 $[000d]$   $AlN$  とは結晶構造が異なる  $Gd_2O_3$  は Gd 原子に酸素が配位しているが発光強度は著しく弱い。 $Al_2O_3$  は  $AlGdN$  を大気雰囲気下、1200 でアニールすることで部分的に生成される。こちらも Gd 原子には酸素原子が配位していると考えられるが、 $Gd_2O_3$  同様に発光強度は著しく低い結果となっている。酸素配位による発光強度の増大は、Gd 原子周りの全原子を酸素で置換するのではなく、一部を置き換えることが重要なのではないかと考える。Gd 原子周りの配位原子の一部を別の原子(本論文では窒素原子を酸素原子が置換)が置換することで、Gd の電子状態の対称性が崩れる。対称性の崩れから、本来禁制遷移である f-f 遷移にも許容される部分が生じ、遷移確率が上昇したと考えられる。この遷移確率の上昇により発光効率が向上している。

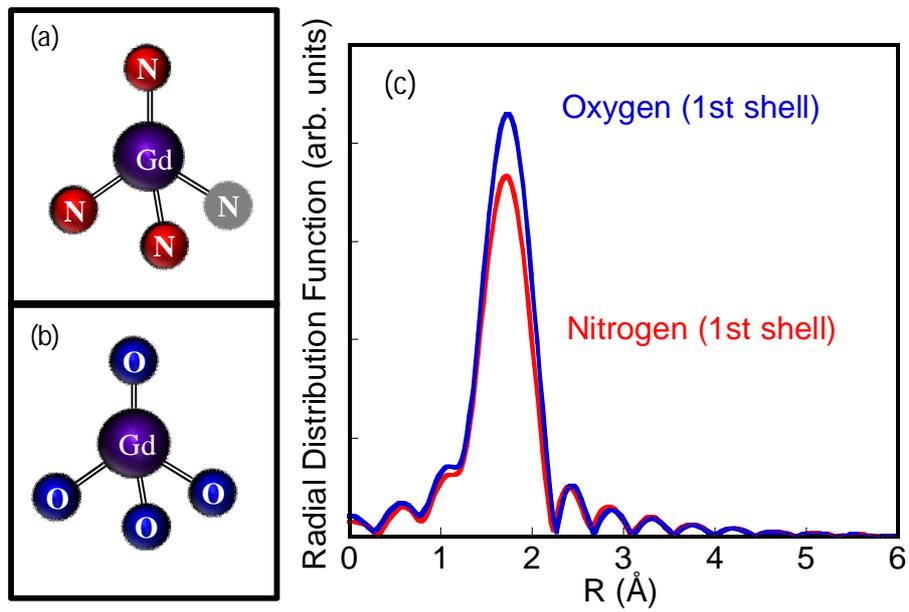


図 4.18 原子配置モデルと理論計算結果 (a) 窒素配位 (b) 酸素配位 (c) 計算結果

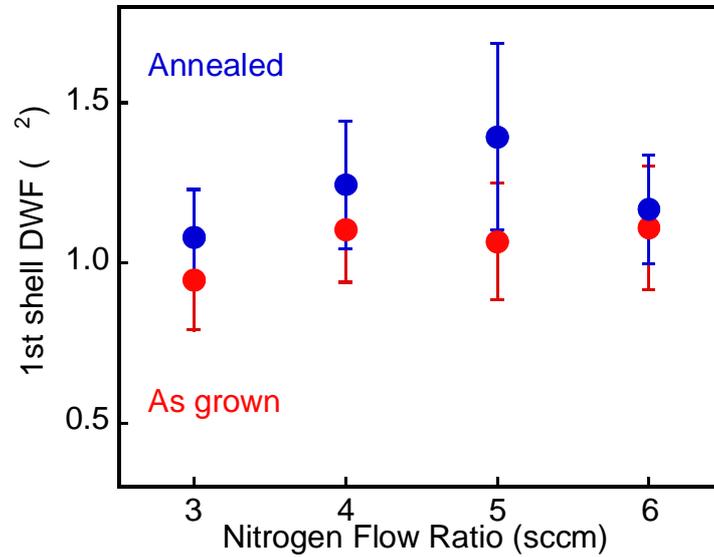


図 4.19 アニール処理による第 1 近接原子の位置揺らぎ

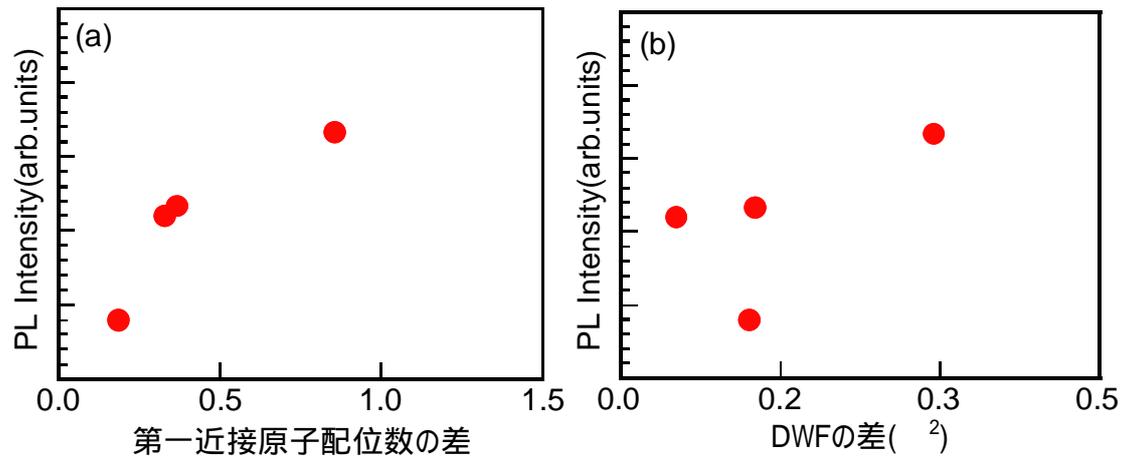


図 4.20 (a)アニール前後の第 1 近接原子の配位数変化と発光強度の関係  
(b)アニール前後の Debye-Waller 因子変化と発光強度の関係

表 4.2 各材料の結晶構造

材料	結晶構造
AlN	Wurtzite 構造
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	立方晶 単斜晶 (1400 以上)
GdN	Rocksalt 構造
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	コランダム型(1200 ) 六方晶 スピネル型(500 ~ 900 ) , (900 ~ 1100 で混在)

## 第 5 章

# AIGdN 薄膜を用いた電子線励起型深紫外光源デバイスの試作

### 5.1 フィールドエミッション型光源デバイス<sup>[24-26]</sup>

次に真空中で電子源に高電界を印加することで表面のポテンシャル障壁を低くし量子力学的トンネル効果により電子が放出される現象<sup>[27]</sup>である電界電子放出(Field Emission : FE) (図 5.1(a)) を利用したフィールドエミッション型デバイスについて説明する。このフィールドエミッション構造の模式図を図 5.1(b)に示す。この方式では電子を放出させるために  $10^9$  V/m 程度の高電界が必要であるため、細く尖らせた金属先端における電界集中を利用するのが一般的である。こうすることで比較的低電圧でも電子放出が可能となる。

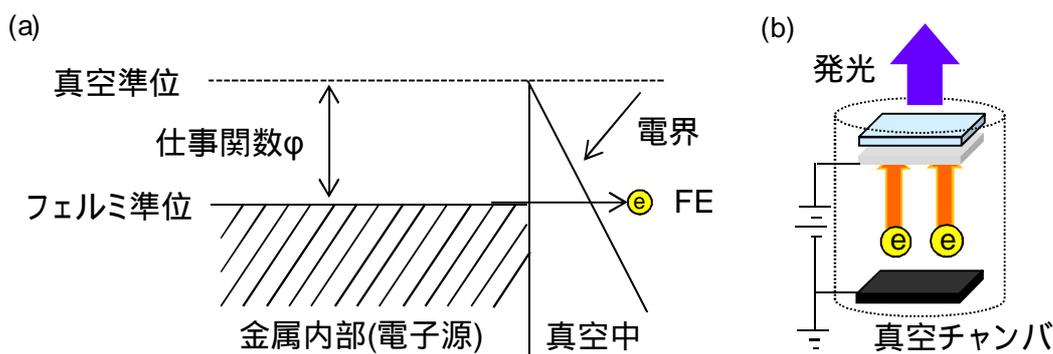


図 5.1 (a) 電界電子放出メカニズム. (b) フィールドエミッション型光源の模式図

我々の使用している三極型の側面電子放出素子構造図を図 5.2 に示す。側面電子放出構造をとる特徴として高い真空コンダクタンスの確保や ITO フリーなどがあげられる<sup>[24][25]</sup>。電子源はすでに述べたようにシート状の冷陰極を利用している。熱フィラメント構造と同様に三極型であり陰極と陽極の間に電流調整用のゲート電極を設置した構造である。陽極電圧とゲート電圧はそれぞれの電源で制御可能で印加電圧と照射電流を個別に制御することができる。ゲート電極によって引き出された電子の一部はゲート電極に奪われるがゲート電極のグリッドの開口率が高いのでほとんどの電子がゲート電極を通過して陽極に印加した加速電圧により加速し試料に照射する。エミッタ同士の間隔は 8 mm で陰極とゲート電極間のスペーサの厚さが 0.5 mm でゲート電極と陽極間のスペーサの厚さが 5 mm であった。陰極とゲート電極間の距離を短くすることで、電子を引き出

すために必要なゲート電圧の低下を実現し、ゲート電極に奪われる電子(電流)を低減させた。

この側面電子放出素子を図 5.3 のデバイスに組み込みフィールドエミッション型光源デバイスを試作した。このデバイスの動作特性を詳しく調べた。

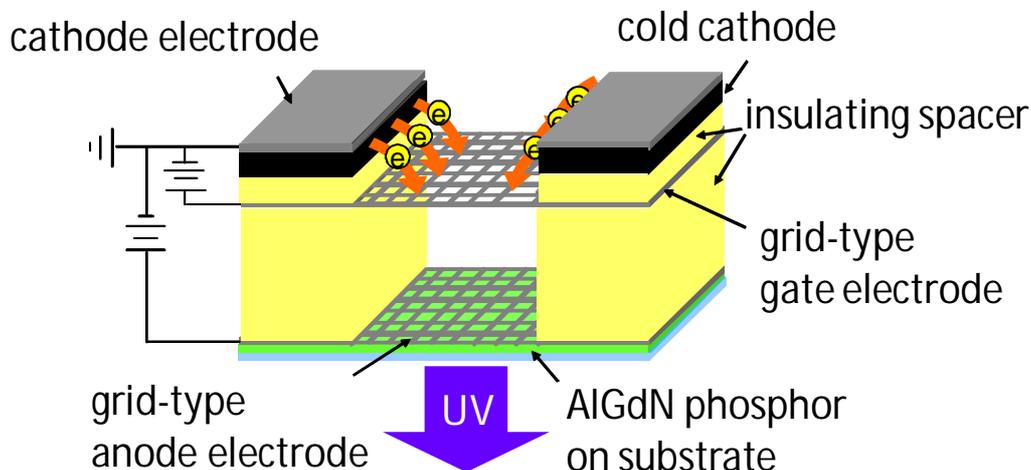


図 5.2 三極型側面電子放出素子の構造図

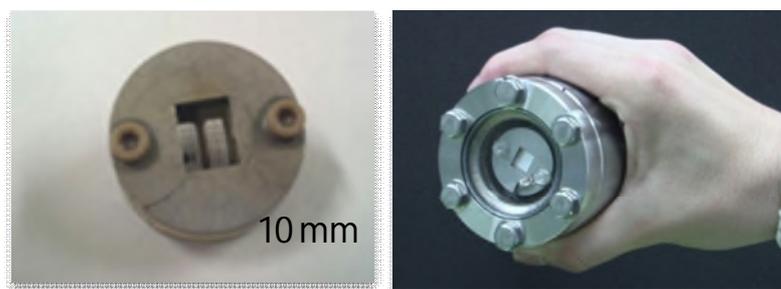


図 5.3 試作したフィールドエミッション型光源デバイス

## 5.2 デバイス発光特性

### 5.2.1 印加電圧依存性

標準試料として GdN モル分率 0.1 mol%、成長基板温度 200 のものを用いた。まず発光スペクトルの印加(加速)電圧依存性を図 5.4(a)に示す。照射電流の値は 0.1 mA であった。図 3.3 で示した典型的な CL スペクトルと同様に、約 318 nm に半値幅約 1 nm のピークと約 312 nm にピークを持つスペクトルが確認できた。スペクトル形状の印加電圧依存性を図 5.4(a)に示す。また、図 5.4(b)にピークの強度をプロットした図を示す。図 5.4(a)を見るとわかるようにスペクトル形状が一致していることから印加電圧を変化させてもスペクトルのピーク位置、ピーク幅、二つのピークの相対強度は一定であるということがわかった。

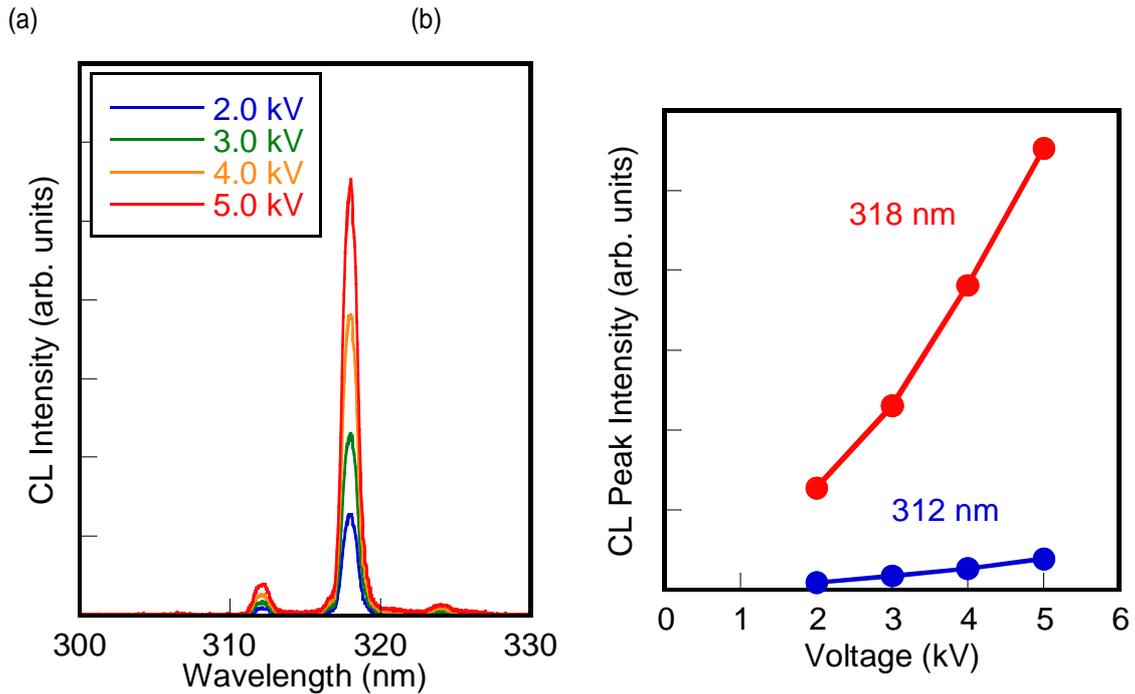


図 5.4 (a) 発光スペクトルの印加電圧依存性  
(b) 波長 318 nm と 312 nm のピークの強度プロット

## 5.2.2 注入電流依存性

AlGaN 薄膜の標準試料を用いた光出力の照射電流密度依存性を図 5.4 のプロットで示す。光出力は照射電流と共に増大するが電流値が上がるにつれて飽和特性を示す。この光出力飽和特性の印加電圧依存性を明らかにするために励起断面積の解析<sup>[28][29]</sup>をおこなった。この解析には励起量と緩和量のレート方程式<sup>[30]</sup>を用いた。

$$\frac{dN_{\text{Gd}}^*(t)}{dt} = \sigma \frac{J}{e} (N_{\text{Gd}} - N_{\text{Gd}}^*(t)) - \frac{N_{\text{Gd}}^*(t)}{\tau} \quad (5.1)$$

右辺の第一項が生成項で第二項が消滅項である。 $N_{\text{Gd}}$  が光学活性な Gd イオン濃度で  $N_{\text{Gd}}^*$  が励起状態の Gd イオン濃度である。定常状態を考えると(5.1)式は(5.2)式<sup>[28][29]</sup>になる。

$$P \propto \frac{\sigma \tau (J/e)}{\sigma \tau (J/e) + 1} \quad (5.2)$$

( $P$ : 光出力密度 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ),  $J$ : 電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $\sigma$ : 励起断面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $\tau$ : 発光寿命 (s),  $e$ : 電荷素量 (C))ここで発光寿命は時間分解フォトルミネッセンス(PL)測定結果から 1 ms として用いた。

(5.2)式でフィッティングした結果を図 5.4 の実線で示す。励起断面積はいずれも  $10^{-13} \text{ cm}^2$  台と、従来希土類発光に対して報告されている値<sup>[29]</sup>よりも二桁大きい。報告されている値は希土類元素 Er(エルビウム)と O(酸素)を共添加した GaAs(ガリウムヒ素)LED でおよそ  $10^{-15} \text{ cm}^2$  であり、

Erを添加したファイバー用増幅器で $10^{-21}$ - $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>である。また、我々の結果では励起断面積が印加電圧に依存することも明らかになった。この結果は電子線励起においては高エネルギーで加速された電子がAlGdN薄膜内で多重励起を引き起こすことを示唆している。印加電圧を高くすることで実効的な電流密度(電子数)が増加したため、電子線励起を用いることで大きな励起断面積を実現していると考えられる。

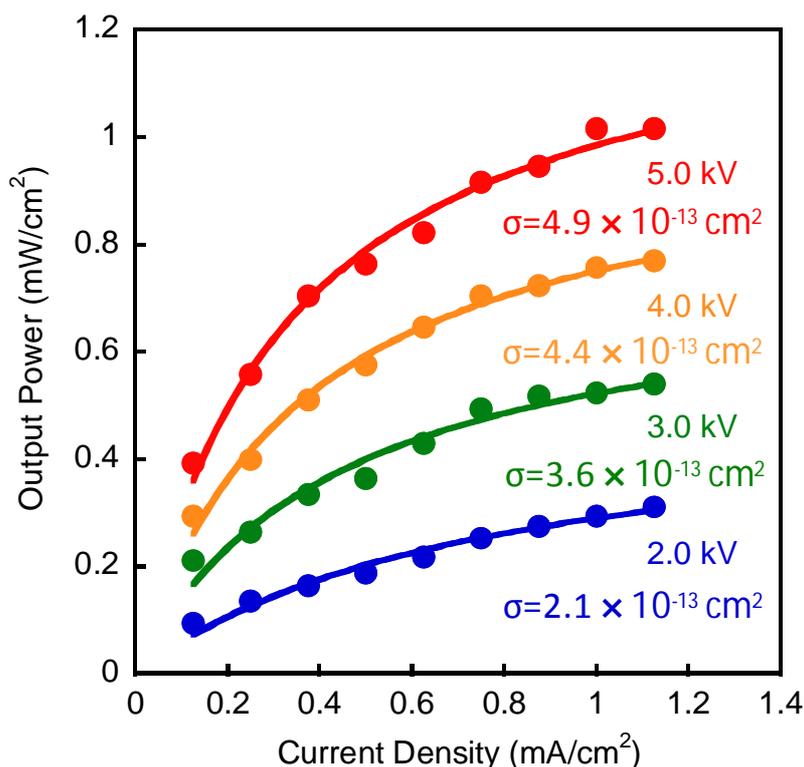


図 5.4 デバイス光出力の照射電流密度依存性

### 5.2.3 電力効率

図 5.5 に深紫外発光の電力効率を示す。電力効率は光出力を入力電力で割ることで求めた。ここでの入力電力とは印加電圧と照射電流の積である。図 5.5 は横軸を入力電力に、縦軸はパーセント表示にしてプロットしている。図 5.5 よりどの印加電圧時でも照射電流が上がる(入力電力が上がる)と効率が低下していることがわかる。これは図 5.3 で示したように高電流時では発光過程が飽和しているためであると考えられる。一方、同じ入力電力でみたとき印加電圧が上がると効率が向上していることがわかる。これは図 5.5(b)(c)で示したように高電圧時の方が発光過程の飽和による効率の低下の影響が少ないためである。これらのことから高印加電圧で低照射電流の時により発光の飽和を抑制でき電力効率が高くなるということがわかる。

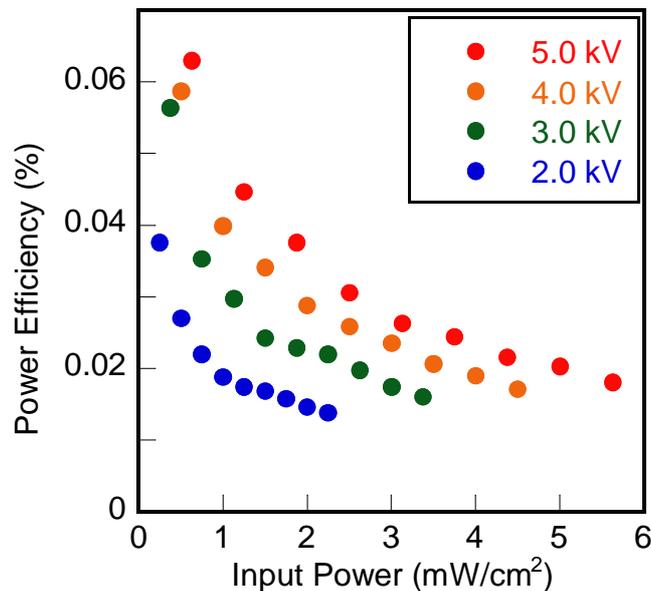


図 5.5 深紫外発光の電力効率

#### 5.2.4 紫外 LED との単位波長当たりの光出力比較

ここでは市販の紫外 LED と単位波長当たりの光出力に関して比較する。比較対象には epitex 社<sup>[31]</sup>と NITRIDE 社<sup>[32]</sup>の砲弾型の紫外 LED を用いた。単位波長当たりの光出力の比較を図 5.6 に示す。図 5.6 の見方として epitex 社製 L385R-series のスペクトルを例にとって説明すると、この紫外 LED の発光ピーク波長が 385 nm であり、384.5 nm から 385.5 nm までの波長域での光出力が約 0.9 mW であるということを表している。これらのスペクトルは実際に測定したものではなく製品の性能値を基にして描いたものである。市販の砲弾型紫外 LED に関してはピーク値でほとんどが 1.0 mW/nm 以下である。我々の FE-type(フィールドエミッション型) AlGaN の光出力値は印加電圧 5.0 kV で照射電流 0.9 mA においての 1.0 mW/cm<sup>2</sup>を用いている。市販の砲弾型紫外 LED と全波長領域の光出力で比較すると劣るが、我々が応用利用に狙っているナローバンド発光ということを考えて単位波長当たりで比較すると遜色ないレベルであるということがわかる。

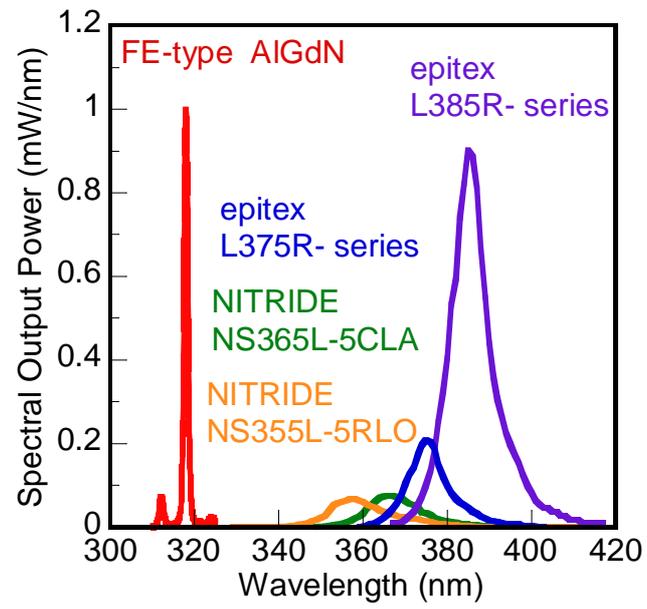


図 5.6 市販品紫外 LED との単位波長あたりの出力比較

## 第6章 結論

第1章では現状の紫外線光源の問題点と水銀フリーのナローバンド紫外線光源の必要性を述べた後、本研究の目的と研究方法を議論する。

まず研究背景として、紫外線の応用について触れ、その主な光源である水銀ランプが持つ問題点について述べる。問題点の一つである有害物質規制の世間の動向について述べ、代替光源の開発状況とその特徴を説明し、ナローバンドな深紫外光源の必要性を示す。新たな代替光源の1つとして本論文では AlGdN(窒化アルミニウムガドリニウム)に注目し、発光中心である希土類元素 Gd(ガドリニウム)とホスト材料 AlN(窒化アルミニウム)の特徴を述べる。AlGdN を用いた光源デバイスの開発には更なる光出力の向上が不可欠である。そこで本論文では AlGdN を用いた面型のナローバンド紫外光源の開発を目的とし、AlGdN の高効率発光の要因を見出すこと、ナローバンド深紫外光源デバイスを試作や、そのデバイス動作特性について議論している。作製手法であるスパッタリング法の特徴を述べ、X線回折とX線吸収微細構造を用いることで、AlGdN の原子構造を詳細に議論する必要性について示す。

第2章では c 軸配向性 AlGdN 薄膜の作製手法と結晶構造の評価方法について述べる。

本論文では超高真空チャンバを用いた反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により基板上に AlGdN/AlN 薄膜を作製した。希土類添加半導体の結晶欠陥について触れアニール処理の有用性について述べている。また、作製した AlGdN 薄膜の実物写真や SEM 観察像を示し、AlGdN の結晶成長の様子について議論している。本論文では結晶構造の評価方法として、X線回折特に  $-2$  スキャン法と X線回折極点図を用いており、これらの測定方法及び特徴について述べる。AlGdN 薄膜中の Gd 添加濃度の測定は非破壊検査である蛍光 X線測定により行った。AlGdN 薄膜作製に際しての Gd 添加濃度の制御は Al ターゲット上に配した Gd チップの形状と配置により行っている。AlGdN 中の Gd 原子の周辺局所構造を調べるために、Gd L 吸収端の X線吸収微細構造測定を行った。本実験では X線吸収微細構造測定より得られた動径構造関数についてフィッティング解析を行い、原子間距離と配位数、Debye-Waller 因子(原子間距離のゆらぎ)の値を得た。後者 2 つがフィッティングパラメータとしてどのように振る舞うか触れ、解析方法について説明している。

第3章では光出力が最大となるような AlGdN の成長条件を見出した結果を述べる。

まず GdN モル分率は 0, 5.7, 11.1 mol% の試料について、GdN モル分率と結晶構造の変化について X線回折測定と X線吸収微細構造測定を用いて調べた。X線回折では長期的構造について、XAFS では短期的(局所的)構造について議論した。XRD スペクトルから AlN は(0002)方向(c 軸配向)に成長していることが分かる。AlN に Gd を添加することで AlGdN となるが、Gd 組成が小さい状態では、Al 原子を Gd 原子が置換して、c 軸配向性を保ったまま結晶成長

する。Gd 組成が 10% を超えると、AlN の中に金属 Gd の結晶粒が出来るようになり、AlN の c 軸配向性は完全に崩れる。GdN モル分率を下げていくと光出力が向上していき、GdN モル分率 0.1 mol% で最大となった。

次に結晶成長時の基板温度を制御し光出力との関係について調べた。成長温度上昇に伴う結晶構造の変化は、c 軸配向が強くなることに加え、熱膨張係数不整合の増大することである。光出力は 500 に比べ 200 の低温成長では 10 倍に増大した。低温成長では Gd の均一分散が促されクラスタリングによる濃度消光を抑制していると考えている

第 4 章では AlGdN の結晶構造と Gd 原子周辺の局所構造を解析し、高効率発光の要因を見出した。

前章では c 軸配向性が悪化するにも関わらず光出力が増大するという結果が得られた。そこで本章では AlGdN の c 軸配向性と光出力の相関を調べた。c 軸配向性の向上と光出力の相関を調べるために、バッファ層の厚膜化と単結晶 c 面サファイア基板上への結晶成長を行った。バッファ層膜厚を増すことで c 軸配向性は向上し、光出力も向上した。これは十分な膜厚のバッファ層を成長することで結晶欠陥が抑制された結果だと考える。

更に高品質な AlGdN 結晶を得るために、c 面サファイア基板上への成長を行った。X 線回折極点図の回折ピークパターンから、AlGdN は石英ガラス基板上には面内ランダム配向成長することが、c 面サファイア基板上ではエピタキシャル成長することが分かった。c 面サファイア基板に比べ石英ガラス基板の光出力が著しく高いという結果を得た。基板間の熱膨張係数差に注目し、格子定数の変化を調べると、サファイア基板上に比べて石英ガラス基板は変動が大きく、結晶場の歪みが大きいことが分かった。Gd 原子近傍に窒素欠陥を導入することで結晶場に歪みを与えようと考えた。

窒素欠陥導入のために成長時の窒素流量を制御し、光出力との相関を調べた。窒素流量低下に伴い c 軸配向性は低下し、それとともに光出力は大きく低下した。光出力の回復を目的としてアニール処理を施した。アニールによる c 軸配向性の向上はほとんど見られなかったが、光出力は数倍向上した。Al1s の光電子スペクトルを測定しアニール処理による AlGdN 中の Al 原子の酸化が明らかにした。X 線吸収微細構造測定を行い Gd 原子周辺の局所構造解析を行った。窒素流量に関わらずアニール処理により、動径構造関数の第 1 近接原子ピークが向上していることが分かった。2 つの独立なパラメータ、配位数と Debye-Waller 因子についてフィッティング解析を行った結果、Gd 原子近傍の窒素原子が酸素原子に置換しているという結果を得た。これまでの結果から Gd 原子への完全な酸素配位は発光強度を著しく低下させることが分かっている。このことから Gd 原子の配位原子への部分的な酸素置換による電子状態の対称性の崩れ発光効率向上に寄与していると考えられる。

第 5 章では面型ナローバンド光源デバイスを試作し、デバイス動作特性を明らかにした。フィールドエミッションデバイスの動作原理を述べ、我々の研究室で以前から開発している

三極型の側面電子放出素子について説明している。デバイス動作特性を詳細に調べた。照射電流を一定にして印加電圧を上げても、ピーク位置、半値幅は一致しスペクトル形状は一定である。照射電流密度と光出力特性の関係から、励起断面積を概算した。励起断面積は印加電圧増加と共に増大する。これは高エネルギーで加速された電子が多重励起を引き起こし、実効的な電子数が増大しているためだと言える。AlGdN を電子線励起することで大きな励起断面積が得られる。光出力とデバイスへの投入電力から電力効率を求めた。高電圧・低電流動作により効率よく発光する。本デバイスから得られた最大光出力は  $1.0 \text{ mW/cm}^2$  であり、単位波長あたりの光出力は市販の砲弾型紫外 LED と同レベルを実現している。

本論文では AlGdN の発光効率向上メカニズムを明らかにし、AlGdN の光出力向上を達成した。発光効率向上の大きな要因は、低温成長による Gd の均一分散、結晶欠陥の抑制、Gd の対称性(結晶場や電子状態など)を崩すことの 3 つが挙げられる。また、面型ナローバンド光源デバイスを試作し、デバイス動作特性を明らかにした。これらの成果を組み合わせることで最大光出力  $1.0 \text{ mW/cm}^2$ 、単位波長あたりの光出力は市販の砲弾型紫外 LED と同レベルを達成し、希土類イオンを用いた新規な面型ナローバンド光源デバイス実現の可能性を示した。

## 参考文献

- [1] 岩崎電気株式会社「紫外線殺菌」  
<http://www.iwasaki.co.jp/chishiki/uv/index.html> (2012-11-19 参照)
- [2] National Measurement Office「RoHS」  
<http://www.bis.gov.uk/nmo/enforcement/rohs-home> (2012-11-19 参照)
- [3] CHINA RoHS Solutions  
<http://www.chinarohs.com/> (2012-11-19 参照)
- [4] 水銀条約-水銀規制をめぐる国際動向- 国立国会図書館 ISSUE BRIEF NUMBER 706 (2011. 3.31.)
- [5] 日亜化学工業株式会社「紫外線 LED(UV LED)」  
<http://www.nichia.com/jp/product/led-uv-smt-lt.html> (2012-11-19 参照)
- [6] Y. Taniyasu, M. Kasu, and T. Makimoto, *Nature* **441**, 325 (2006).
- [7] 独立行政法人 理化学研究所プレスリリース「実用可能な最短波長深紫外発光ダイオードを開発」  
[http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2007/070904\\_2/detail.html](http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2007/070904_2/detail.html) (2012-11-19 参照)
- [8] H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda, and N. Kamata, *Appl. Phys. Express* **3**, 031002 (2010).
- [9] 独立行政法人 理化学研究所プレスリリース「深紫外発光ダイオードの出力が7倍(15mW)の世界最高値を達成」  
<http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2010/100225/detail.html> (2012-11-19 参照)
- [10] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata, *Phys. Status Solidi A* **206**, 1176 (2009).
- [11] T. Oto, R. G. Banal, K. Kataoka, M. Funato, and Y. Kawakami, *Nature Photonics* **4**, 767 (2010).
- [12] Y. Shimahara, H. Miyake, K. Hiramatsu, F. Fukuyo, T. Okada, H. Takaoka, and H. Yoshida, *Appl. Phys. Express* **4**, 042103 (2011).
- [13] T. Kita, S. Kitayama, M. Kawamura, O. Wada, Y. chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 211901 (2009).
- [14] S. Kitayama, T. Kita, M. Kawamura, O. Wada, Y. chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **1**, 012001 (2009).
- [15] 足立 吟也「希土類の科学」化学同人 (1999)
- [16] G. H. Dieke. 「Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals」Interscience Publishers. New York. (1968)
- [17] A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1395 (2003).

- [18] N. Hirotsuki, R. -J. Xie, K. Inoue, T. Sekiguchi, B. Dierre, K. Tamura, Appl. Phys. Lett **91**, 061101(2007).
- [19] 和佐 清孝・早川 茂「薄膜化技術」共立出版 (1991).
- [20] 金原 繁「スパッタリング現象」東京大学出版会 (1984).
- [21] G. A. Slack and S. F. Bartram, "Thermal expansion of some diamondlike crystals", Journal of Applied Physics, Vol.46, No.1, pp89-98 (1975).
- [22] Y. Kikuchi, H. Sudo and N. Kuzuu, "Thermal expansion of vitreous silica: Correspondence between dilatation curve and phase transitions in crystalline silica", Journal of Applied Physics, Vol.82, No.8, pp4121-4123 (1997).
- [23] S. Kitayama, H. Yoshitomi, S. Iwahashi, J. Nakamura, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi, T. Ishihara, and H. Izumi, J. Appl. Phys. **110**, 093108 (2011).
- [24] M. Kawamura, Y. Tanaka, T. Kita, O. Wada, H. Nakamura, H. Yanagi, A. Magario, and T. Noguchi, Appl. Phys. Express **1**, 074004 (2008).
- [25] N. Kishi, T. Kita, A. Magario, and T. Noguchi, J. Appl. Phys. **109**, 074307 (2011).
- [26] S. Iwahashi, N. Kishi, **S. Kitayama**, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, T. Ishihara and H. Izumi: J. Appl. Phys. Vol.111 083526, (2012)
- [27] 柴田 幸男「真空電子工学」コロナ社 (1985).
- [28] U. Vetter, J. Zenneck, and H. Hofsäss, Appl. Phys. Lett. **83**, 2145 (2003).
- [29] A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane ,and Y. Takeda, Appl. Phys. Lett. **83**, 4521 (2003).
- [30] G. Franzò, S. Coffa, F. Priolo, C. Spinella, J. Appl. Phys. **81**, 2784 (1997).
- [31] epitex「LED Plastic Mold 」  
[http://www.epitex.com/products/led\\_plastic\\_mold/led\\_plastic\\_mold.htm](http://www.epitex.com/products/led_plastic_mold/led_plastic_mold.htm)
- [32] NITRIDE「UV-LED Lamp」  
<http://www.nitride.co.jp/products/lamp.html>

## 発表論文リスト

- [1] "Influence of Local Atomic Configuration in AlGdN Phosphor Thin Films on Deep Ultra-Violet Luminescence Intensity "  
S. Kitayama, H. Yoshitomi, S. Iwahashi, J. Nakamura, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi, T. Ishihara, and H. Izumi  
J. Appl. Phys. Vol. **110**, 093108-1 4, (2011)
- [2] "Highly Efficient Ultra-Violet Luminescence from Low-Temperature Grown AlGdN"  
S. Kitayama, H. Yoshitomi, T. Kita, O. Wada, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, T. Ishihara and H. Izumi:  
「材料」 Journal of the Society of Materials Science, Japan, vol.**59** pp.666-670, (2010)
- [3] "Narrowband ultraviolet field-emission device using Gd-doped AlN"  
S. Kitayama, T. Kita, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, T. Ishihara and H. Izumi:  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **1** 012001 (2009)
- [4] "Multiple excitation process in deep-ultraviolet emission from AlGdN thin films pumped by an electron beam"  
S. Iwahashi, N. Kishi, S. Kitayama, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi, T. Ishihara and H. Izumi:  
J. Appl. Phys. Vol.**111** 083526, (2012)
- [5] "Narrowband Ultraviolet Light Emission From AlGdN Polycrystalline Thin Films"  
T. Kita, S. Kitayama, H. Yoshitomi, T. Ishihara, H. Izumi, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi  
(Journal of Ceramic Processing Research, Vol. **12**, Special, pp. s73-s77, (2011)
- [6] "Narrow-band deep-ultraviolet light emitting device using  $Al_{1-x}Gd_xN$ "  
T. Kita, S. Kitayama, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi  
Appl. Phys. Lett, **93**, 211901-1 3, (2008)

## 国際学会

- [1] “Influence of the Local Atomic Structure in AlGdN on Deep Ultra-Violet Luminescence”  
Shinya Kitayama, Hiroaki Yoshitomi, Shinya Iwahashi, Junya Nakamura, Takashi Kita, Yoshitaka Chigi, Tetsuro Nishimoto, Hiroyuki Tanaka, Mikihiro Kobayashi, Tsuguo Ishihara, and Hirokazu Izumi  
 6th International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy & Nanotechnology, Kobe, October 25-29, 2010
- [2] “Correlation Between Local Atomic Structure and Ultra Violet Luminescence of AlGdN Thin Films”  
 K. Ichii, S. Kitayama, S. Iwahashi, J. Nakamura, R. Vidya Sagar, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi, T. Ishihara, and H. Izumi  
 15th International Conference on Thin Films, 2011, Kyoto, November 8-11, 2011
- [3] “Ultra-Violet Field-Emission Light Sources Using Carbon Nanofiber Nanocomposites”  
 N. Kishi, S. Kitayama, T. Kita, A. Magario, T. Noguchi, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi  
 6th International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy & Nanotechnology, Kobe, October 25-29, 2010
- [4] “Narrowband ultraviolet field-emission device using Gd-doped AlN”  
 T. Kita, S. Kitayama, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka, and M. Kobayashi  
 Abstr. The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, December 9-13, 2008 (Invited Talk)

## 国内学会

- [1] “ナローバンド深紫外蛍光体 AlGdN 薄膜を用いた電子励起型発光デバイスの特性評価”  
來山真也, 岩橋進哉, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 18a-GP8-15, 2012 年 3 月 (ポスター発表)
- [2] “AlGdN からの高輝度深紫外発光に影響する局所原子構造の評価”  
來山真也, 岩橋進哉, 中村順也, 市井邦之, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和,  
 , 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会, B02, , 神戸大学, 2011 年 10 月, (口頭発表)

- [3] "ナローバンド深紫外蛍光体 AlGaN エピタキシャル薄膜の成長温度依存性"  
**來山真也**, 岩橋進哉, 中村順也, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和.  
2011年 第72回 応用物理学会学術講演会, 1p-P11-19, 山形大学, 2011年9月, (ポスター発表)
- [4] " ナローバンド深紫外蛍光体 AlGaN エピタキシャル薄膜の低温成長"  
**來山真也**, 岩橋進哉, 中村順也, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和.  
2011年 第58回 応用物理学関係連合講演会, 25p-BQ-3, 神奈川工科大学, 2011年3月, (口頭発表)
- [5] "希土類添加窒化物半導体を用いた水銀フリー深紫外光源の開発"  
**來山真也**, 岩橋進哉, 中村順也, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和.  
第3回ナノ構造物性研究会, G-10, 神戸大学, 2011年3月, (口頭発表)
- [6] " AlN バッファー層導入による深紫外蛍光体 AlGaN の発光強度向上"  
**來山真也**, 吉富大明, 岩橋進哉, 中村順也, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和.  
2010年第71回 応用物理学会学術講演会, 16p-NB-1, 長崎大学, 2010年9月, (口頭発表)
- [7] "深紫外蛍光体 AlGaN の発光効率に及ぼす局所構造の影響"  
**來山真也**, 吉富大明, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和.  
2010年第57回 応用物理学関係連合講演会, 20p-TF-5, 東海大学, 2010年3月, (口頭発表)
- [8] "深紫外蛍光体 AlGaN の原子構造制御による発光効率の向上"  
**來山真也**, 吉富大明, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和,  
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会, 大阪工業大学, 2009年12月, (口頭発表)
- [9] "Enhanced deep-ultraviolet luminescence of AlGaN thin films grown at low temperature"

來山真也, 吉富大明, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 笠井義弘, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘,  
第 28 回電子材料シンポジウム(EMS28), A-7, ラフォーレ琵琶湖, 2009 年 7 月, ポスター発表

[10] “希土類窒化アルミニウムを用いたナローバンド深紫外発光デバイス特性”

來山真也, 河村大之, 田中祐介, 吉富大明, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 笠井義弘, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘,  
2009 年第 56 回 応用物理学関係連合講演会, 30a-P4-16, 筑波大学, 2009 年 3 月, ポスター発表

[11] “ナローバンド深紫外発光デバイスに最適な希土類窒化物半導体の作製”

來山真也, 田中祐介, 吉富大明, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 笠井義弘, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 曲尾章, 野口徹,  
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門研究会, 大阪大学, 2009 年 3 月, 口頭発表

[12] “Development of narrow-Band Deep-Ultraviolet Light Emitting Device using  $\text{Al}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{N}$ ”

S. Kitayama, M. Kawamura, Y. Tanaka, H. Yoshitomi, T. Kita, O. Wada,  
Workshop on Information, on Nano and Photonics Technology 2008 Kobe, Japan, November 2008 Poster

[13] “希土類添加窒化アルミニウムを用いたナローバンド深紫外発光デバイスの開発”

來山真也, 河村大之, 田中祐介, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 笠井義弘, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 柳久雄, 曲尾章, 野口徹,  
2008 年第 69 回 応用物理学会学術講演会, 3p-S-11, 中部大学, 2008 年 9 月, 口頭発表

[14] “希土類添加窒化アルミニウムを用いたフィールドエミッション深紫外発光源の開発”

來山真也, 岸本篤典, 喜多隆, 和田修, 千木慶隆, 笠井義弘, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘,  
2008 年第 55 回 応用物理学会学術講演会, 29p-ZJ-18, 日本大学, 2008 年 3 月, 口頭発表

[15] “熱アニールによる希土類添加半導体  $\text{AlGdN}$  の紫外発光特性向上”

石津勇太, 市井邦之, 來山真也, 喜多隆, 千木慶隆, 西本哲朗, 田中寛之, 小林幹弘, 石原嗣生, 泉宏和 (平成 24 年度第 1 回半導体エレクトロニクス部門委員会研究会, 和歌山大学, 2012.9.29)

- [16] “窒素流量制御による深紫外蛍光薄膜 AlGdN の発光強度向上”  
市井邦之、來山真也、石津勇太、喜多隆、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和（第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学、松山大学、2012.9.11-14）
- [17] “希土類イオンを利用した水銀フリー面型紫外光源の開発”  
喜多隆、來山真也、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和（第 34 回日本光医学・光生物学会、神戸商工会議所、2012.7.27-28）招待講演
- [18] “深紫外蛍光薄膜 AlGdN の局所配位構造と発光強度の相関関係”  
市井邦之、來山真也、岩橋進哉、中村順也、喜多隆、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和（第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、18a-GP8-7、2012.3.15-18）
- [19] “希土類イオンを利用した面型紫外光源の開発”  
喜多隆、來山真也、岩橋進哉、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和（第 340 回蛍光体同学会講演会、化学会館ホール、2011.11.11）招待講演
- [20] “ナローバンド深紫外蛍光体 AlGdN 薄膜の電子線励起による発光特性”  
岩橋進哉、岸直央、來山真也、喜多隆、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和  
2011 年第 72 回応用物理学関係連合講演会、山形大学、2011 年 9 月
- [21] “ナローバンド深紫外蛍光体 AlGdN 結晶薄膜の電子線励起発光特性”  
岩橋進哉、岸直央、來山真也、喜多隆、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘、石原嗣生、泉宏和、曲尾章、野口徹  
2011 年 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011 年 3 月
- [22] “AlGdN 結晶薄膜を利用したナローバンド深紫外発光デバイスの開発と基礎特性”  
岸直央、來山真也、喜多隆、曲尾章、野口徹、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘 日本材料学会半導体エレクトロニクス研究部門平成 22 年度第 2 回研究会、大阪府立大学、2010 年 11 月
- [23] “深紫外光源用 Gd 添加 AlN 薄膜の構造と発光強度の関係”  
小林幹弘、千木慶隆、西本哲朗、田中寛之、喜多隆、來山真也、石原嗣生、泉宏和  
2010 年 第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010 年 9 月

[24] "ナローバンド深紫外光源の開発"

喜多隆、來山真也、千木慶隆、笠井義弘、西本哲朗、田中寛之、小林幹弘

日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム、愛媛大学、2009年9月(招待講演)

## 謝辞

本研究の遂行、及び本論文の執筆は多くの方のご指導、ご協力のもとに成り立っていることに対し心より感謝の意を表する。

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻教授、喜多隆先生には、研究活動、学会発表に加えて進路指導にわたって終始ご指導いただき、助言をいただいた。ここに深謝の意を表する。

紫外光源の試作にあたり実験備品を提供していただいた共同研究者である株式会社ユメックスの千木慶隆氏、西本哲朗氏、田中寛之氏、小林幹弘氏に厚く御礼申し上げます。

X線回折測定及びX線吸収微細構造測定などの協力をしていただき、貴重な助言を頂いた共同研究者である兵庫県立工業技術センターの石原嗣生氏、泉宏和氏に厚く御礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻教授、林真至先生、神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻教授、水畑穰先生には、本論文編纂に当り、副査の立場から多大なるご指導、ご鞭撻をいただいた。ここに深謝の意を表する。

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻准教授、小島磨先生、同専攻助教、原田幸弘先生、海津利行先生には、日頃から温かいご指導をいただき、多くの有益な助言をいただいた。ここに深謝の意を表する。

本研究において、実験を共にし、様々な面で協力して頂きました、博士課程前期課程二年生の市井邦之氏、島崎雅史氏、中島一清氏、博士課程前期課程一年生の石津勇太氏に深く感謝します。

並びにフォトリソ材料学研究室の全ての学生、卒業生、スタッフの方々には、日頃からの実験協力、数多くのアドバイス、研究生活の支援に対して心より感謝の意を表する。

平成 25 年 01 月 18 日 来山真也