

平成 22 年 6 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360148
 研究課題名（和文） ガドリニウム添加窒化アルミニウムを用いた新規紫外光発光デバイスの作製
 研究課題名（英文） Fabrication of a novel ultra-violet light-emitting device using gadolinium-doped aluminum nitride
 研究代表者
 鈴木 彰（SUZUKI AKIRA）
 立命館大学・総合理工学研究機構・教授
 研究者番号：10111931

研究成果の概要（和文）：

希土類元素 Gd を含む AlN 薄膜を用いて、Gd から発生する紫外光を有効に利用した新しい紫外発光素子を開発するために、薄膜作製と得られた薄膜の特性評価を行った。コストのかからない薄膜作製法として、安価な Si ウェハ上への高周波スパッタ法での作製を行い、各種作製条件と作製した薄膜の結晶品質、発光特性等との関連を調べた。その結果、室温で波長約 315nm の紫外発光を安定に得られる薄膜作製条件を得ることができた。また発光機構解明のための光学実験や、比較のための超高真空分子線成長（MBE）法による薄膜作製も行った。

研究成果の概要（英文）：

To develop a novel ultra-violet (UV) light-emitting device using UV emission from Gd in AlN films, film fabrication and film properties were studied. By a low-cost fabrication method of radio-frequency (RF) sputtering on Si wafers, relations between fabrication conditions and film properties were examined, and those conditions to obtain UV emission of around 315nm at room temperature were found. Optical measurements to find emission mechanism and film fabrication by molecular-beam growth (MBE) were also carried out.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：電子材料工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料工学

キーワード：ワイドギャップ半導体、窒化アルミニウム、ガドリニウム、希土類、MBE 成長法、スパッタ製膜法、紫外発光、内殻遷移

1. 研究開始当初の背景

(1) GaN を中心とした窒化物半導体の青色

発光素子の研究は飛躍的に進展し、高輝度青色発光ダイオード、青紫色半導体レーザが実

用化に至っていた。一方、紫外発光素子は、蛍光体の励起源として将来の白色固体照明に重要であるだけでなく、バイオ分野、医療分野等の新たな発展分野での応用が期待され、Al の量を多くした GaAlN を用いて波長 350nm 内外の発光素子の研究が行われていた。これらの従来の紫外発光素子は半導体のバンド端発光を利用するため、高効率化と鋭い発光ピークを得るには、高度なヘテロ接合構造の設計と作製が必要であり、また環境温度の変化で発光波長が変動しやすく、ヘテロ接合界面での結晶欠陥等の影響を受けやすい。

(2) 本研究代表者らは、MBE 成長法で希土類元素 Gd を添加した AlN 単結晶薄膜より室温で強く鋭い発光の紫外光 (波長 318nm) カソードルミネッセンスを観測していた。本発光は AlN 内の Gd イオンの内殻準位間遷移の発光であり、スペクトル幅が狭く波長が温度に依存しない特長を持つ。本発光を利用すると従来にない高効率の紫外発光を比較的単純な構造の素子構造で実現できる可能性があると考えた。まず、その安価な製法として Si 基板上のスパッタ法による Gd 添加 AlN 膜の研究を 2005-2006 年度に科研費萌芽研究で行った。本研究はそれを更に発展させ、新規な紫外発光デバイス作製を目指した。

2. 研究の目的

本研究においては、高品質な Gd 添加 AlN 発光層を作製するための薄膜作製条件を得て、最終的に紫外発光デバイスを作製することを目的とする。そのためにスパッタ法と MBE 法を併用した方法で薄膜作製を行い、作製条件と得られた膜の結晶構造、発光特性、電気的特性の相関を明らかにし、これらをもとに、紫外発光デバイスの設計と試作を行う。

3. 研究の方法

(1) 薄膜作製 (担当: 鈴木、園田、田中)

Gd 添加 AlN 薄膜を Si 基板上に作製する。作製法は MBE 法とスパッタ法を併用し、下記の構造・結晶性評価、光物性等評価結果をフィードバックし、各種作製パラメータ (MBE 法: 基板温度、Gd 添加量、Al フラックス量、窒素ガス流量等; スパッタ法: 基板温度、Gd 添加量、入力電力、雰囲気ガス混合比等) を最適化し、膜特性の改善を図る。

(2) 薄膜構造解析・光物性測定 (担当: 園田、荒木)

上記で作製した試料につき、SEM (走査型電顕)、XRD (X 線回折)、AFM (原子力間顕微鏡)、TEM (透過電顕) 等で、薄膜の結晶構造、結晶品質、欠陥構造を明らかにする。Gd 添加 AlN 発光層について CL (カソードルミネッセンス) や PL (フォトルミネッセンス) 測定を詳細

に行う。キャリア濃度、移動度との電気的特性の評価をあわせて行う。

(3) 薄膜光物性解析 (担当: 江村、連携: 福井)

上記で得られた CL、PL の測定結果を詳細に解析し、発光遷移過程を明らかにし、発光スペクトル、発光強度、温度依存性と薄膜の結晶構造、欠陥構造との関連を明らかにする。

(4) 紫外発光デバイスの試作 (担当: 鈴木)

室温で紫外光発光するためのデバイス構造を考案し、試作の上、その発光特性、電気的特性を評価する。

4. 研究成果

(1) スパッタ法による Si 基板上への Gd 添加 AlN 薄膜の作製

新規購入の小型 RF スパッタ装置で、Si(111)基板上に、Ar と窒素の 1:1 混合ガスと Gd 添加の Al ターゲット (Gd 比率: 0.5、5 重量%) を用いた反応性スパッタにより、Gd 添加 AlN 薄膜を作製した。まず、RF 出力: 100-200W、基板温度: 室温-300 の範囲で作製を行い、最大 0.7 $\mu\text{m/hr}$ の成長速度で AlN 薄膜を得た。2cm x 2cm の基板全面上に鏡面薄膜が得られたが、Gd 添加 5% のターゲットを用いた厚膜では全面に微小クラックが入った。また、300 で作製した膜では Gd 濃度に依存して波長約 315nm の Gd 内殻遷移特有の紫外発光を示した。図 1 に簡単な装置概念図を、図 2 に RF 出力 200W でのスパッタ時間と得られた膜の厚さの関係を示す。

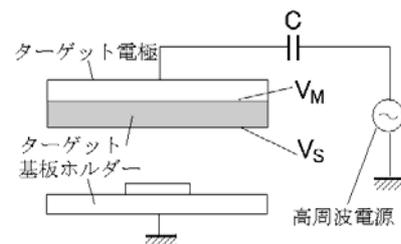


図 1. RF スパッタ装置の概念図

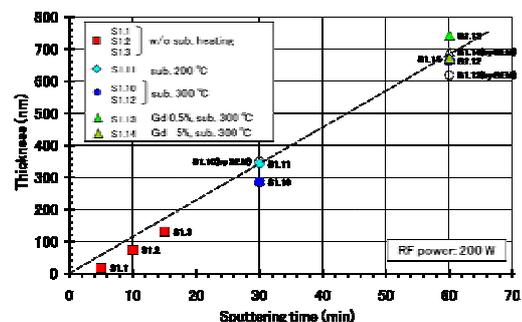


図 2. スパッタ時間と膜厚の関係

(2) スパッタ法で作製した Si 基板上的 Gd 添加 AlN 薄膜の評価

RF 出力 200W、基板温度 300 に固定して約 0.5 μm/hr で 0.5-2 時間の製膜を行うとともに、膜の結晶品質と、ガス圧、ガス比、混入酸素濃度、堆積速度等のスパッタ堆積条件との関連を詳細に調べた。

図 3 は Ar ガスと窒素ガスの比率を 1:1 としてスパッタガス圧を変えて作製した膜の AlN(0002) の X 線回折ピークを示す。製膜時間を変えて膜厚を約 0.35 μm に揃えている。圧力の増加とともに X 線回折強度が強くなり高品質化が見られる。

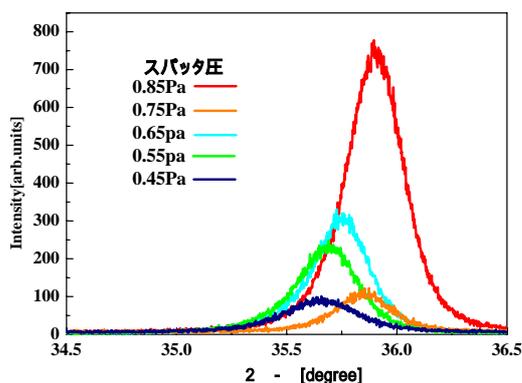


図 3. X 線回折強度のスパッタガス圧依存性

図 4 はスパッタガス圧を一定として、Ar ガスと窒素ガスの混合比を変えた場合の、AlN(0002) の X 線回折ピークを示す。Ar ガス比の増加とともに X 線回折強度が増し、高品質化が見られる。いずれも、スパッタガス圧、あるいはガス比の変化で、堆積速度が変化し、膜のスパッタ損傷の割合が変わったことが原因と考えられる。

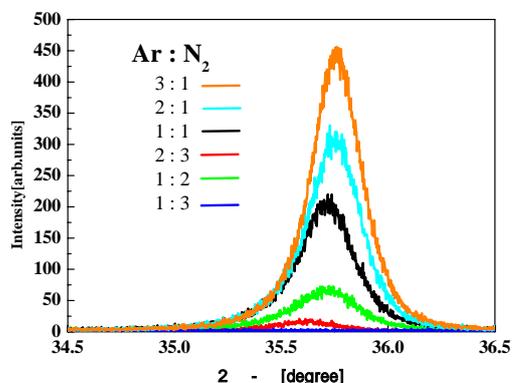


図 4. X 線回折強度のガス比依存性

図 5 は Gd を 5 重量%添加した Al ターゲットを用いて作製した AlN 膜の表面からの深さ方向の成分比率を XPS 分析で調べた結果である。膜が深さ方向に一様な成分となっていることが分かる。また、膜全体に酸素が多く含まれており、製膜雰囲気からの酸素混入によるものと考えられる。

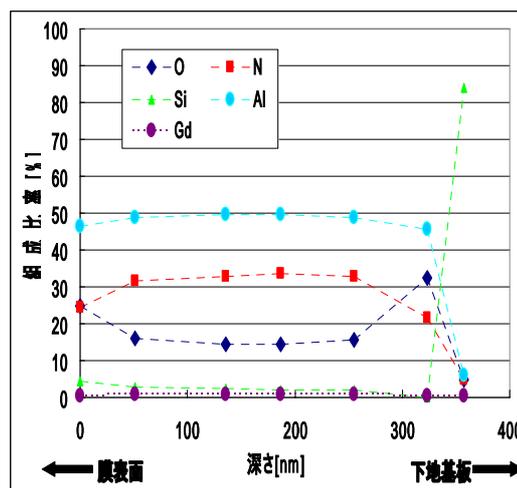


図 5. Gd 添加 AlN 膜の XPS 分析による深さ方向組成分布

図 6 は得られた膜の室温におけるカソードルミネセンス (CL) スペクトルの一例である。約 315nm の Gd の内殻遷移特有の紫外発光を観測した。

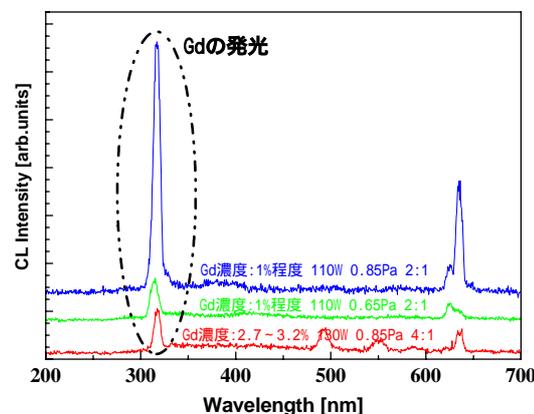


図 6. Gd 添加 AlN 膜の室温での CL 紫外発光

ガス圧や Gd 濃度の違いで発光強度に違いが見られた。315nm 付近の Gd の内殻遷移による紫外発光ピークの詳細を図 7 に示す。Gd³⁺ 価イオンの励起準位の微細構造に相当する 3 個の微細ピークから構成されることが確認できる。

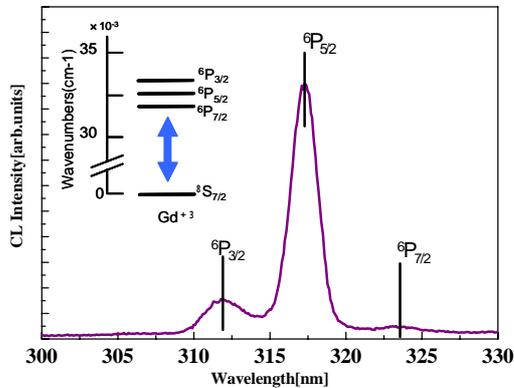


図 7. Gd イオンの紫外発光ピークの微細構造

図 7 で示した波長 315nm 付近の発光の 3 個の微細構造ピークの相対強度比は、スパッタ製膜条件により微妙に変化する。観測される発光は Gd³⁺ イオンの f 軌道内の ⁶P から基底状態の ⁸S への遷移と考えられる。本来、内側を占めている f 軌道は外殻の ⁵S および ⁵P 軌道を占有している 8 個の電子によって電気的に配位子場と遮断されているので、結晶の歪などの影響を受けにくいはずである。しかしながら、完全には遮断されていないようで、いくらかの影響を受け、それにより観測する発光スペクトルが製膜条件により微妙に変化すると考えられる。

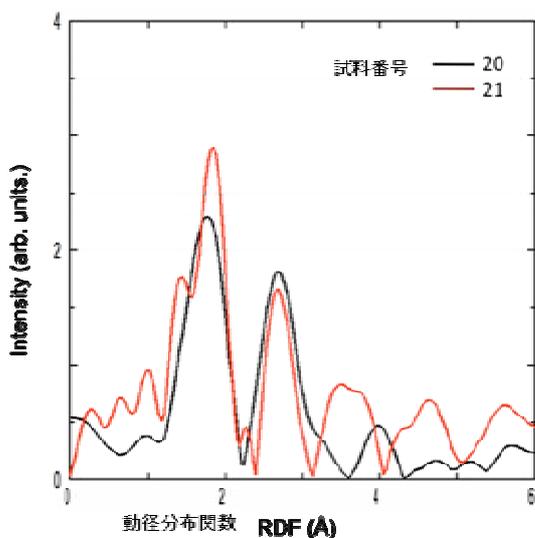


図 8. Gd 添加 AlN 膜の XAFS 分析による動径分布関数

そこで、Gd の配位環境の微妙な違いを XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法での観測を行った。図 8 に観測結果を示す。図 8 は観測 XAFS 振動をフーリエ変換した図で、Gd イオンから見た動径分布関数を与える。1.9 付近のピークは Gd と第 1 近接である N イオンとの距離を示し、2.7 付近のピークは Gd と第 2 近接の Al イオンとの結合距離を与える。第 2 近接の Al イオンとの結合距離は図に示す 2 種類の試料間で差が見られないが、第 1 近接の N イオンとの距離を示すスペクトルは、その形状が大きく異なる。また単一ピークである試料 20 の 1.9 付近ピークも一般的なガウス型ではなく釣鐘型でいくつかのピークの重ね合わせでできており、Gd イオンのまわりの N イオンの配位が微妙に異なるいくつかのパターンを有していることを示唆している。

(3) 光加熱 MBE 法による Si 基板上への AlN 膜の作製

本研究で用いたスパッタ膜作製装置の基板加熱温度は最高で 300 に限定される。このため結晶品質には限界があり、紫外発光特性の向上に支障が懸念される。比較のため、MBE (分子線エピタキシー) 法でも高温で Si 基板上に AlN 単結晶膜を作製し、スパッタ膜との比較を検討した。用いた MBE 成長装置を図 9 に示す。Al 金属を原料とするクヌーセルと RF 励起による活性化窒素ガスセルとを装備している。図には記していないが Gd 金属を原料とするクヌーセルも設置している。Si 基板は赤外線光加熱を行う。In セルは別用途に用いる。基板温度約 800 で表面平坦で高品質な AlN 単結晶膜を Si 基板上に形成することができた。

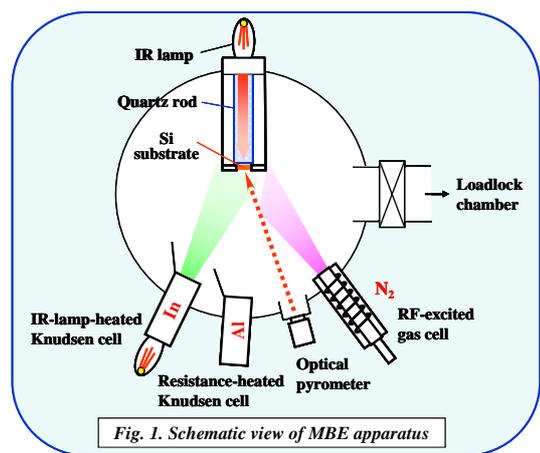


図 9. Si 基板上 AlN 単結晶成長用 MBE 装置

(4) Gd 添加 AlN 膜の紫外発光の励起スペクトル測定

以前に SiC 単結晶基板の上に、Al 金属原料と RF 励起窒素、及び Gd 金属原料を用いて MBE 法で、約 800 の成長温度で作製した Gd 添加 (2 重量%) AlN 膜の Gd イオンによる約 315nm (約 3.9eV) の紫外フォトルミネセンス発光の励起スペクトルを観測した。分子科学研究所の UVSOR 光を励起源として 23K の極低温で測定した。

図 10 は 6.35eV の励起エネルギーで測定した発光スペクトルであり、3.95eV の鋭いピークが Gd イオンによる紫外発光である。

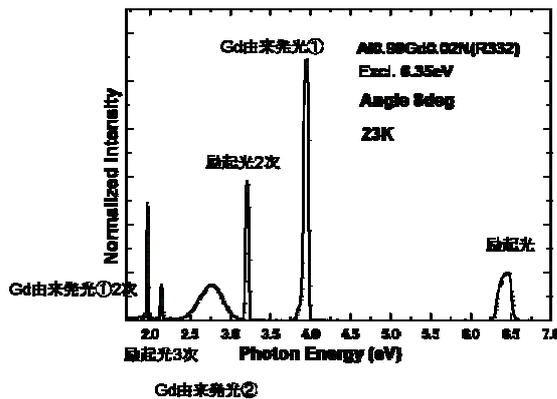


図 10. UVSOR 光励起による MBE 成長 Gd 添加 AlN 膜からの発光スペクトル

この 3.95eV の Gd イオンによる紫外発光の励起エネルギーを変えた励起スペクトルを図 11 に示す。AlN のバンドギャップの約 6.2eV より高エネルギー側に吸収端が認められ、Gd イオンによる紫外発光機構を解明するのに有用なデータが得られた。

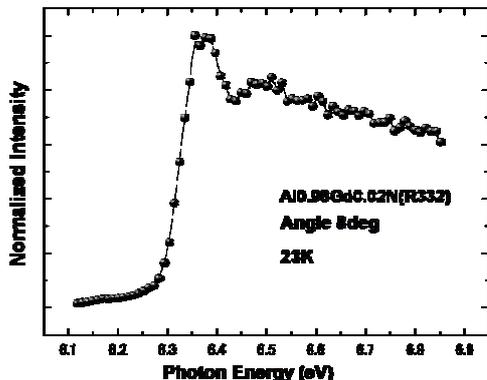


図 11. Gd イオンによる 3.95eV 紫外発光の励起スペクトル

(5) まとめ

希土類元素 Gd を添加した AlN 膜を用いての新たな紫外発光素子の作製を目指しての研究を進めた。特に将来的に低コストなデバイス作製の可能性を探るため、安価な Si 基板の上にスパッタ法で紫外発光薄膜を作製する研究に注力した。その結果、スパッタ法によっても Si 基板の上に Gd イオンによる約 315nm の発光を室温で示す薄膜作製条件を見出すことができた。

最終的に紫外発光素子の作製までには至らなかったが、本研究によって、比較的 low cost なプロセスで、Gd イオンからの鋭い紫外発光を用いた新たな紫外発光素子を作製できる可能性が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

著者名: K.Fukui, S.Sawai, T.Ito, S.Emura, T.Araki, A.Suzuki、論文標題: Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra from AlN doped with Gd³⁺、雑誌名: Physica Status Solidi (c)、査読: 有、発行年: 2010 掲載予定

著者名: S.Emura, M.Takahashi, H.Tambo, A.Suzuki, T.Nakamura, Y.Zhou, S.Hasegawa, H.Asahi、論文標題: Ferromagnetism and luminescence of diluted magnetic semiconductors GaGdN and AlGdN、雑誌名: Materials Research Society Symposium Proceedings、査読: 有、巻: 1111、発行年: 2009、ページ: 49-60

[学会発表](計 4 件)

発表者名: K.Fukui、発表標題: Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra from AlN doped with Gd³⁺、学会名等: 8th International Conference on Nitride Semiconductors、発表年月日: 2009 年 10 月 19 日、発表場所: 済州島 (韓国)

発表者名: 福井一俊、発表標題: AlGdN の発光・励起スペクトル、学会名等: 応用物理学会、発表年月日: 2009 年 9 月 10 日、発表場所: 富山市 (富山県)

発表者名: 木山善男、発表標題: スパッタ法で作製した Gd 添加 AlN 膜の結晶性と光学特性の基板及び膜厚依存性、学会名等: 電気関係学会関西支部連合大会、発表年月日: 2008 年 11 月 9 日、発表場所: 京都市 (京都府)

発表者名: 木山善男、発表標題: スパッタ法で作製した Gd 添加 AlN 膜の結晶性と光学特性の基板及び膜厚依存性、学会名等: 応用

物理学会、発表年月日：2008年9月4日、発表場所：春日井市（愛知県）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 彰 (SUZUKI AKIRA)
立命館大学・総合理工学研究機構・教授
研究者番号：10111931

(2) 研究分担者

田中 悟 (TANAKA SATORU)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80281640

園田 早紀 (SONODA SAKI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：30397690

荒木 努 (ARAKI TSUTOMU)
立命館大学・理工学部・准教授
研究者番号：20312126

江村 修一 (EMURA SHUICHI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：90127192

(3) 連携研究者

福井 一俊 (FUKUI KAZUTOSHI)
福井大学・工学部・教授
研究者番号：80156752