

2012A1776

BL46XU

深紫外光源用 Gd 添加 AlN 薄膜の高エネルギー光電子分光法による 深さ方向解析 (3) Depth Analysis of the Gd Doped AlN Thin Film for Deep Ultraviolet Light by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (3)

小林 幹弘^a, 石原 嗣生^b, 泉 宏和^b, 西本 哲朗^a,
田中 寛之^a, 喜多 隆^c, 來山 真也^c, 市井 邦之^c
Mikihiro Kobayashi^a, Tsuguo Ishihara^b, Hirokazu Izumi^b, Tetsuro Nishimoto^a,
Hiroyuki Tanaka^a, Takashi Kita^c, Shinya Kitayama^c, Kuniyuki Ichii^c

^a(株)ユメックス, ^b兵庫県立工業技術センター, ^c神戸大学
^aYUMEX INC., ^bHyogo Prefectural Institute of Technology., ^cKobe University.

我々は、水銀ランプの代替光源として Gd 添加 AlN 薄膜の開発を進めている。今回、高エネルギー光電子分光(HAXPES)によりアニール前後の試料と電子線照射により劣化した試料の化学結合状態を分析し、発光強度と化学組成の関係を調べた。アニールにより発光強度が増大した試料は、酸化により Al-O 結合状態の領域が増え、窒素流量が大きいほど酸化成分の割合が増加する傾向が得られているが、今回の結果より窒素流量、及びアニールによる CL 強度増加の原因の究明に至る結果は得られなかった。また、電子線照射により劣化した試料は結晶が破壊されており、組成変化が発光強度の低下に繋がったと推測される。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、HAXPES

背景と研究目的：

近年、地球規模で水銀を削減するために国連環境委員会や環境省が進める「水銀規制条約」の策定作業が本格化している。水銀ランプを製造してきたメーカーにとって、水銀ランプに替わる新技術を確立することは速やかに解決すべき最重要課題である。我々は水銀ランプの代替利用を目的に、電子線照射により深紫外発光をする窒化アルミニウム(AlN)に希土類元素ガドリニウム(Gd)を添加した薄膜を用いて、電子線励起型深紫外光源の開発を進めている^[1,2]。この深紫外光源の実用化には、薄膜の高輝度化と電子線照射による試料ダメージの低減が重要な課題である。図 1 に典型的な Gd 添加 AlN 薄膜のカソードルミネッセンス(Cathode Luminescence :CL)スペクトルを示す。希土類元素の内殻 f-f 電子遷移によるシャープな発光を示しており、この特長は医療や環境衛生用の紫外光源として利用が期待できる。これまでの研究結果から薄膜は、アニール処理することにより発光強度が約 7 倍に向上することを発見した。

本課題では、アニール前後の薄膜試料について化学結合状態を分析し、発光強度と化学結合状態の関係を調べることと、試作フィールドエミッションランプ(Field Emission Lamp : FEL 電子線励起型の冷陰極発光デバイス)のランプ寿命評価を実施した試料について電子線照射による劣化原因を解明することを目的とした。

実験：

図 2 に試料構造の模式図を示す。試料は、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温度 200°C の設定で石英ガラス基板上に AlN を 100 分間成膜した後、AlN に Gd を添加した発光層を 100 分間成膜した。成膜時のガス圧力は 5 Pa に設定し、Ar:N₂ のガス流量比を Ar:N₂ = 9:X (X = 3, 4, 5) [sccm] と制御して、窒素流量依存性について調べた。蛍光 X 線分析(XRF)で膜厚を測定した結果、バッファ層と発光層を合わせた試料の膜厚は、Ar:N₂ = 9:3~9:5 で約 1600~1800 nm であった。アニール処理は窒素ガス雰囲気下 1100°C、30 分の条件で行った。図 3 にアニール前後の試料について、窒素流量と CL 強度の関係を示す。Ar:N₂ = 9:5 においてアニール前後を比較すると CL 強度が 7 倍以上に向上していることが分かる。図 4 に試作 FEL のランプ寿命評価結果を

示す。電子線照射による劣化状態の分析は、加速電圧 5 kV、加速電流 50 μ A の条件で試料を電子線励起して得られる紫外線照度の時間変化を測定し、点灯 1000 時間後に初期照度の約 70%まで低下した試料を測定に用いた。加速電圧 5 kV で入射した電子は、薄膜の約 150 nm の深さまで進入すると考えられる。試料は、図 2 に示すようにランプ寿命評価の際は Al メタルバック膜を施してチャージアップを抑制した試料を用い、HAXPES 測定の際には Al メタルバック膜を研磨除去した試料を用いた。

HAXPES 測定は SPring-8 ビームライン BL46XU において、励起光エネルギーが 7940 eV の X 線を入射させ、生じた光電子を半球型アナライザー (VG-SCIENTA 製 R4000) により室温で測定した。アナライザー入射スリットは curved 0.5 mm、パスイネルギーは 200 eV にそれぞれ設定した。Au 4f_{7/2} 結合エネルギーのピーク位置を 84 eV とし、光電子エネルギーを補正した。測定試料には HAXPES 測定時のチャージアップを防止するために、金薄膜を 1~4 nm コーティングした。

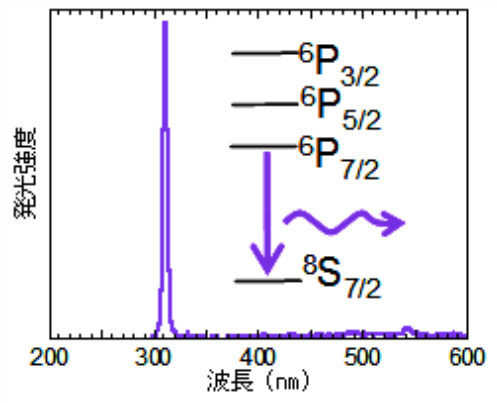
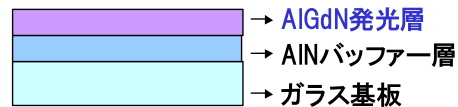


図 1. 典型的な CL スペクトル

【HAXPES測定時の薄膜の状態】



【FEL内での薄膜の状態】

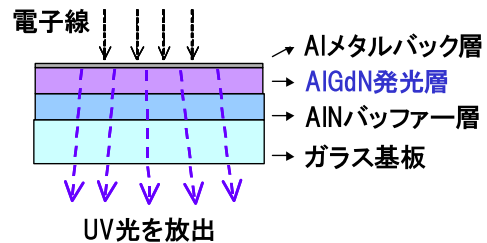


図 2. 試料構造の模式図

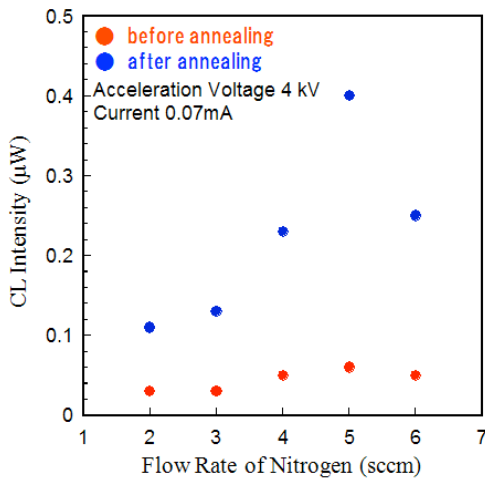


図 3. アニール前後の CL 強度と窒素流量の関係

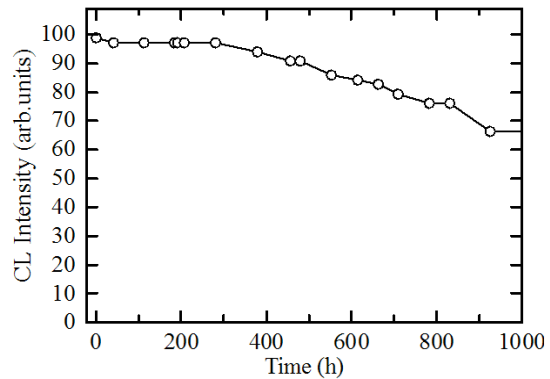


図 4. 試作 FEL のランプ寿命評価結果

結果および考察：

図 5 に光電子検出角 (TOA) 80° で測定したアニール前後の Al 1s HAXPES スペクトル測定結果、表 1 にピーク分離より得た解析結果を示す。スペクトルは縦軸のピーク強度を揃えて規格化し、ピーク分離の際は Al-Al のピーク位置を 1559 eV、Al-N のピーク位置を 1560.5 eV、Al-O のピーク位置を 1562 eV、Al-O 系酸化物のピーク位置を 1566 eV に固定した。アニール前では窒素流量比を X = 3 から X = 5 へ上げるにつれて Al 1s のピークが 1560.5 eV から 1560.85 eV に高結合エネルギー側へシフトした。X = 3 では窒素供給量が少ないため、AlN が十分に形成されずにメタリックな領域が増えるが、X = 5 では窒素供給量が AlN を形成するために十分存在していると考えられる。アニール後は X = 3 から X = 5 において結合エネルギーのピーク値が 1560.8 eV と同じ数値に

なり、高結合エネルギー側の裾が大きくなる傾向が現れた。これは、アニールにより結晶欠陥が減少して安定な構造の結晶を形成すると同時に、酸化反応により Al-O 結合状態(1562 eV)の領域が増えている事を示している^[3,4]。X = 5 において 1565~1567 eV 付近に小さなピークが現れたが、これは Al-O 結合を含む AIO 系酸化物 {AIO, AIO(OH), Al(OH)₃ 等} が形成された可能性が考えられる^[5,6]。X = 5 の試料においてアニール前の場合、Al-O 成分のエリア面積の割合が 11.0%であり、AIO 系酸化物成分のエリア面積の割合が 2.4%であったのが、アニール後になると Al-O が 41.3%、AIO 系酸化物が 10.2%と増大しており、酸化の影響が大きいことが分かる。図 6 に光電子検出角 80°で測定したアニール前後における N 1s HAXPES スペクトル測定結果を示す。N 1s もアニール前は窒素流量比が X = 3 から X = 5 へ上がるにつれて 397.1 eV から 397.4 eV に高結合エネルギー側へシフトしたが、アニール後は何れの試料も 397.2 eV 付近にピークを持つようになった。これはアニールにより結晶化が進み、何れの試料も安定な状態になったためと考えられる。図 7 に光電子検出角 80°で測定したアニール前後における O 1s HAXPES スペクトル測定結果を示す。文献^[3]より O-Al のピーク位置は 532 eV、O-H のピーク位置は 533 eV と考えられる。アニール後は低結合エネルギー側へシフトしたが、これは水酸基(OH: 533 eV)が除去されたことによると考えられる。

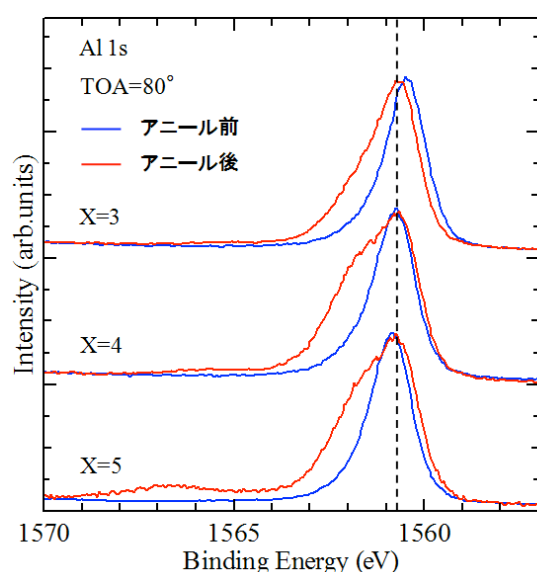


図 5. Ar:N₂ = 9:X(X = 3,4,5)で作製した試料のアニール前後における Al 1s 測定結果

表 1. 図 5 の Al 1s ピーク分離により得た解析結果

Al 1s		Before annealing		After annealing		
(X=3)	Bonding Centre(eV)	FWHM(eV)	Area(%)	FWHM(eV)	Area(%)	
	Al-Al	1559	2.0	4.8	3.0	0.6
	Al-N	1560.5	1.3	84.9	1.3	61.0
	Al-O	1562	1.0	7.8	1.8	35.6
	AIO系酸化物	1566	5.0	2.5	2.6	2.8
(X=4)	Al-Al	1559	0.4	1.3	0.4	0.6
	Al-N	1560.5	1.4	85.4	1.4	48.8
	Al-O	1562	1.4	10.8	1.8	45.4
	AIO系酸化物	1566	5.0	2.5	2.4	5.1
(X=5)	Al-Al	1559	0.4	0.9	0.4	0.7
	Al-N	1560.5	1.5	85.7	1.4	47.8
	Al-O	1562	1.4	11.0	1.8	41.3
	AIO系酸化物	1566	5.0	2.4	3.1	10.2

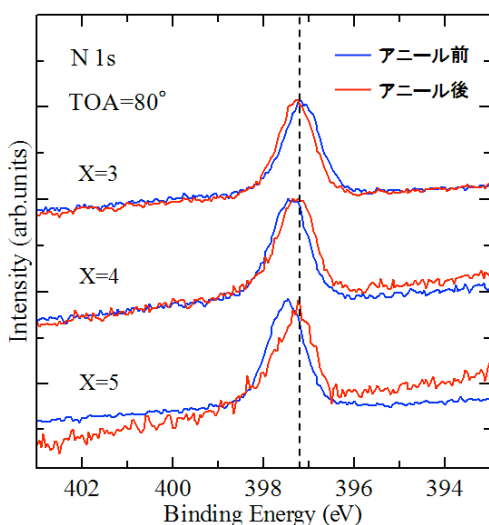


図 6. Ar:N₂ = 9:X(X = 3,4,5)で作製した試料のアニール前後における N 1s 測定結果

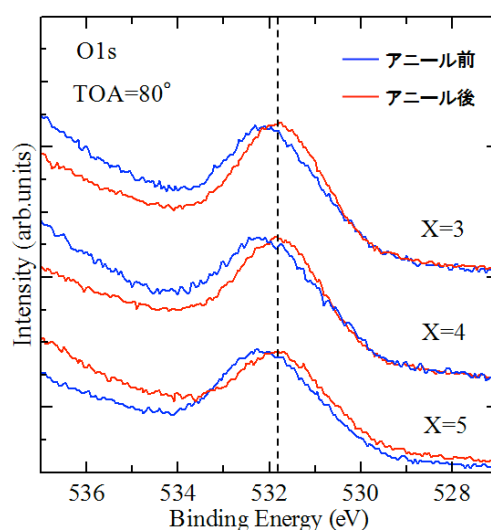


図 7. Ar:N₂ = 9:X(X = 3,4,5)で作製した試料のアニール前後における O 1s 測定結果

図 8 に電子線照射により試料がダメージを受ける前後での Al 1s の光電子検出角度(TOA)依存性、及び表 2 にピーク分離結果を示す。電子線照射によりダメージを受ける前の試料は、検出角度を変えても Al 1s のスペクトル形状が変わらず、厚さ方向で均一になっている。電子線照射によりダメージを受けた後の試料は、TOA = 80°から 40°へ小さくなるにつれて Al 1s のピークが 1560.97 eV から 1560.75 eV へ低結合エネルギー側にシフトした。TOA = 80°において 1559 eV 付近に小さなピークが現れたが、これは Al-Al 結合の形成によるものと考えている。また、TOA = 60°の条件において 1566-1567 eV、TOA = 40°の条件において 1565 eV 付近に新しいピークが現れた。これは Al-O 結合を含む AIO 系酸化物{AlO, AlO(OH), Al(OH)₃等}によるものだと考えられる。電子線照射によりダメージを受けた後の試料において、検出角 80°の場合は AIO 系酸化物のエリア面積の割合が 1.3%であったのが、検出角 40°になると 44.1%と増大しており、表面近傍で AIO 系酸化物の影響が大きいと考えられる^[6]。

アニールにより発光強度が増大した試料は、酸化により Al-O 結合状態の領域が増え、窒素流量が大きいほど酸化物成分の割合が増加する傾向が得られているが、今回の結果より窒素流量、及びアニールによる CL 強度増加の原因の究明に至る結果は得られなかった。今後、更に Gd 添加 AlN 薄膜の結晶性、及び酸化が発光強度に与える影響について調べていく予定である。

また、電子線照射によりダメージを受けた Gd 添加 AlN 薄膜の表面は、酸化により AIO 系酸化物の領域が増大しており、内部は Al-Al の結合が形成されたと考えられる。

これらの結果より、試料は電子線によるダメージを受けて結晶が破壊されており、組成変化が発光強度の低下に繋がったと推測される。FEL を長寿命化させるには、電子線の影響による組成変化を抑制する必要があると考えられる。

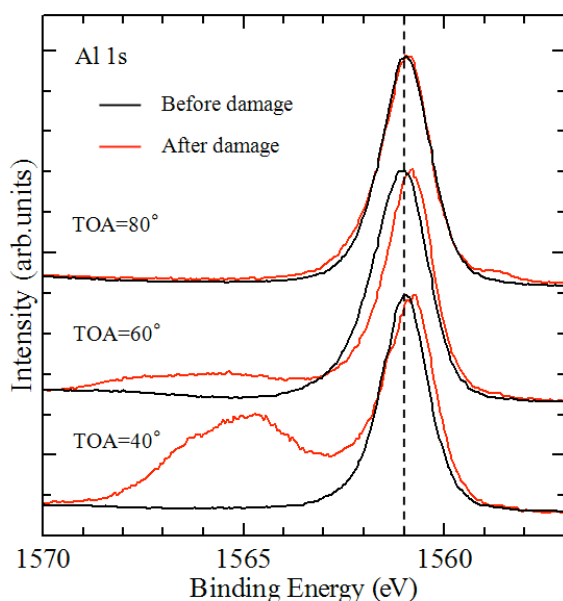


図 8. 電子線ダメージ前後の Al 1s の光電子検出角度依存性(TOA = 80°~40°)

表 2. 図 8 の Al 1s について、ピーク分離により得た解析結果

Al1s		Before damage		After damage	
(検出角度80°)	Bonding Centre(eV)	FWHM(eV)	Area(%)	FWHM(eV)	Area(%)
	Al-Al 1559	0	0	3.0	4.6
	Al-N 1560.5	1.3	67.9	1.5	57.4
	Al-O 1562	1.3	31.1	2.0	36.7
	AIO系酸化物 1566	1.8	1.0	2.2	1.3
<hr/>					
(検出角度60°)	Al-Al 1559	0	0	0.5	1.2
	Al-N 1560.5	1.6	63.7	1.4	54.4
	Al-O 1562	1.3	35.4	1.9	23.5
	AIO系酸化物 1566	2.1	0.9	5.0	20.9
<hr/>					
(検出角度40°)	Al-Al 1559	0	0	0.4	0.5
	Al-N 1560.5	1.5	62.6	1.4	35.8
	Al-O 1562	2.0	36.7	2.0	19.6
	AIO系酸化物 1566	1.2	0.7	3.4	44.1

参考文献：

[1] S. Kitayama, et. al., *J. Appl. Phys.*, **110**, 093108 (2011).
 [2] 小林幹弘他、SPring-8 重点産業利用課題実施報告書 (2011B1961).
 [3] D. Chen, et. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 235303 (2008).
 [4] A. Mahmood, et al., *Diamond and Related Materials*, **12**, 1315 (2003).
 [5] J. T. Klopogge et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 572 (2006).
 [6] T. F. Landaluce, et. al., XPS characterization of Al₂O₃ films deposited by ALD., (2012).
 (<http://www.vub.ac.be/SURF/files/file003.pdf>)

© JASRI

(Received: October 4, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)