

2011B1961

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 (2)

Depth Analysis of the Gd Doped AlN Thin Film for Deep Ultraviolet Light by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (2)

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.

我々は深紫外光源用蛍光体として開発している Gd 添加 AlN 薄膜の電子線ビーム照射前後の構成元素について、化学結合状態を調べるために光電子分光測定による分析を行っている。今回は薄膜の表面から内部にかけて薄膜の劣化状態を調べるために光電子スペクトルの検出角度依存性を測定した。測定結果より電子ビーム照射後の試料では、Al と N が還元された状態と酸化された状態で共存しており、電子ビーム照射により薄膜は深層部まで残存酸素が還元除去された後、表面近傍だけが酸化された状態になっていると考えられる。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、HAXPES

背景と研究目的：

我々は水銀ランプの代替利用を目的に、窒化アルミニウム(AlN)を母体として希土類元素(Gd)を添加し、Gd の f-f 電子遷移を利用した水銀フリー深紫外光源として有望な Gd 添加 AlN 薄膜の開発を行ってきた^[1-3]。しかし、Gd 添加 AlN 薄膜は大電流を印加するとカソードルミネッセンス強度が急激に減衰する現象が生じており、その原因としては電子ビームによる膜の損傷を考えている。そこで我々は薄膜の深層部の情報を非破壊で評価できる硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により薄膜の解析を進めた。

前回の重点産業利用課題(課題番号 2010B1815)の結果より、電子ビーム照射によりダメージを受けた試料は一度還元された後、大気中で試料の極表面だけ酸化されたという機構を考えた^[4]。今回の課題では光電子スペクトルの検出角度依存性を測定することにより、薄膜の深さ方向に依存した化学結合状態を解析することで、前回の結果より得られた劣化機構の妥当性を検討して、カソードルミネッセンス強度の大幅な減衰機構を明らかにし、高輝度発光材料の開発指針を得ることを目的とした。

実験：

測定試料は、反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により石英ガラス基板に AlN バッファ層を 700 nm 形成した後、Gd 濃度が 1 mol % の Gd 添加 AlN 発光層を 700 nm 成膜した。得られた薄膜に加速電圧 ~ 5 kV、加速電流 ~ 100 μ A の電子ビームを照射して損傷を与え、カソードルミネッセンス強度が 79.2% (after 1)、及び 72.7% (after 2)に減少した試料を準備した。その後、HAXPES 測定時のチャージアップを防止するため、金薄膜を 1 \sim 4 nm コーティングした。HAXPES 測定は SPRing-8 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、パスエネルギーは 200 eV にそれぞれ設定した。X 線入射角は試料面から 10 $^\circ$ 、光電子検出角は 80 $^\circ$ \sim 20 $^\circ$ の範囲で変更し、深さ方向の組成分布を調べた。光電子スペクトル測定は薄膜構成元素である Al(Al 1s, Al 2s)、N(N 1s)、Gd(Gd 3d)について測定し、得られたスペクトルは、同時に測定した Au 4f_{7/2} 光電子の結合エネルギーを 84.0 eV として帯電補正を行った。

結果および考察：

図 1(a)は電子ビーム照射前後の試料について、光電子検出角を 80°とした時の Al 1s の光電子スペクトルである。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。電子ビーム照射によるダメージが大きい試料ほどピーク強度が減少したが、これは電子ビームにより AlN 膜がエッチングされると共に、試料表面に炭素系の不純物が多く付着したためと考えられる。また、電子ビーム照射によってピーク位置が Al 1s は 1560.9 eV から 1560.6 eV に、Al 2s は 119.3 eV から 118.9 eV にシフトしていた。これは、電子ビーム照射により Gd 添加 AlN 薄膜中の残存酸素の一部が還元除去されたためと考えられる^[5]。また、Al 2p ピークについては Au 5p_{1/2} ピークに隠れて判別できなかった。

次に、薄膜の厚さ方向における構成元素の化学結合状態を調べるために、光電子検出角を 80° から 40°まで変化させて測定した。図 1(b)に Al 1s の結果を示す。電子ビーム照射前の試料(黒線)では、検出角を変化させてもスペクトル形状に変化は見られなかったことから、膜の表面部と内部とで Al の化学結合状態の差はほとんど無く、厚さ方向でほぼ均質な膜になっていると考えられる。これに対し、電子ビーム照射後の試料(赤線)では、光電子スペクトルのピークが照射前に比べて僅かながら低エネルギー側へシフトし、検出角を小さくするにつれて Al 1s、Al 2s ピークの高エネルギー側の裾(*で示した箇所：Al 1s は 1562~1565 eV、Al 2s では 120~122 eV 付近)が、僅かながら大きくなっていった。

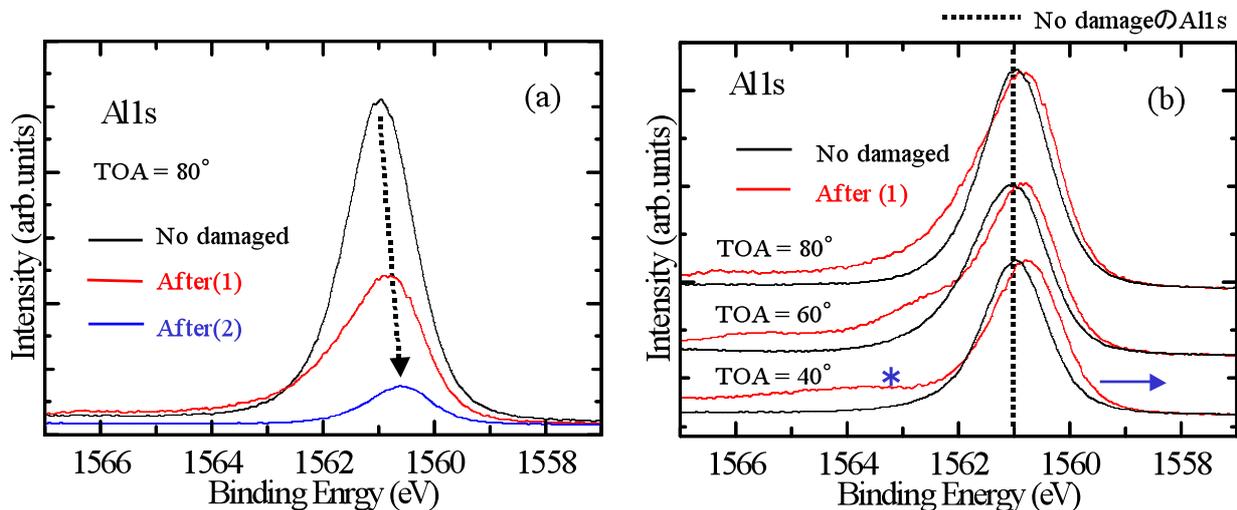


図 1. (a)電子ビーム照射量による Al 1s 光電子スペクトルの変化、及び (b)検出角度依存性(→はピークシフトと強度減少、*は裾を示す)

図 2 に検出角 40°における電子ビーム照射後の Al 1s 光電子スペクトルのピーク分離結果、及び表 1 に検出角 40°~80°における電子ビーム照射前後の Al 1s 光電子スペクトルについてピーク分離より得た解析結果を示す。電子ビーム照射前後のスペクトルをピーク分離した結果、電子ビーム照射後は低エネルギー側の金属的性質の割合 (Al-Al 成分) と、高エネルギー側の酸化や不純物の影響の割合 (Al-O or Al-C 成分) が大きくなる傾向が現れた。また検出角が小さくなるにつれて Al 1s、Al 2s とともに高エネルギー側の Al-O or Al-C 成分の割合が大きくなる傾向が現れた。電子ビーム照射後の試料において検出角 80°の場合、Al-O or Al-C 成分のエリア面積の割合が Al 1s の場合は 14.9%であったのが、検出角 40°になると 23.2%であった。これは表面近傍で酸化や炭素系不純物の影響が大きいことが考えられる。

電子ビーム照射の前後における N 1s 光電子スペクトルを図 3(a)に示す。電子ビーム照射によってピーク位置は 397.6 eV から 397.4 eV へシフトしていた。このことは Al 1s、Al 2s ピークと同様に、電子ビーム照射を受けた試料では残存酸素の一部が還元除去されたためと考えられる。

表 1. Al 1s ピーク分離より得た解析結果

Al 1s		Before			After 1		
検出角 (TOA)	Bonding	Centre (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	Centre (eV)	FWHM (eV)	Area (%)
検出角 80°	Al-Al	1560.1	0.87	2.5	1560.1	1.81	12.3
	Al-N	1560.9	1.17	90.9	1560.9	1.47	72.8
	Al-O, or Al-C	1563.2	3.71	6.6	1563.2	2.77	14.9
検出角 60°	Al-Al	1560.1	1.00	2.3	1560.1	2.62	12.2
	Al-N	1560.9	1.37	88.7	1560.9	1.23	68.3
	Al-O, or Al-C	1563.2	2.91	8.9	1563.2	2.25	19.5
検出角 40°	Al-Al	1560.1	0.90	6.8	1560.1	1.10	13.5
	Al-N	1560.9	1.19	83.8	1560.8	1.34	63.2
	Al-O, or Al-C	1563.2	3.39	9.3	1563.2	3.41	23.2

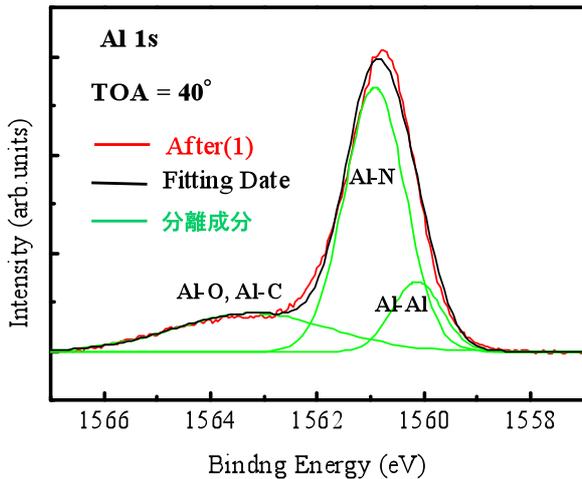


図 2. Al 1s のピーク分離結果

また、検出角度依存性の測定結果(図 3(b))から、電子ビーム照射前の試料(黒線)では、検出角を変化させてもスペクトル形状に変化はなく、膜の表面部と内部の厚さ方向でほぼ均質な膜になっていると考えられるのに対し、電子ビーム照射後の試料(赤線)では、光電子スペクトルのピークが僅かながら低エネルギー側へシフトすると共に、検出角を小さくするにつれて N 1s ピークの高エネルギー側の裾(*で示した箇所: N 1s は 399.4 eV 付近)が、僅かながら大きくなっていった。これは電子ビーム照射を受けた試料では、還元された状態と酸化された状態とが共存しており、薄膜の表面では酸化が進んでいることを示唆している。浅い検出角では表面近傍の結合状態を選択的に検出しており、検出角 40°での測定結果には電子ビーム照射により還元反応をした状態と表面酸化した状態がスペクトル形状に現れていると考えられる。

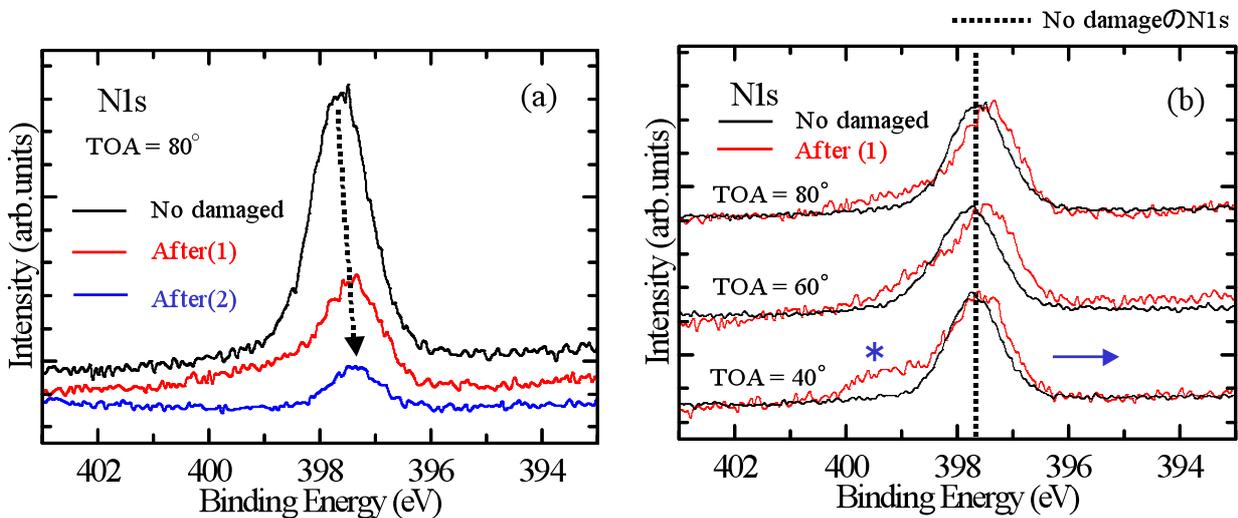


図 3. (a)電子ビーム照射量による N 1s 光電子スペクトルの変化、及び (b)検出角度依存性 (→はピークシフトと強度減少、*は裾を示す)

図 4 に検出角 40°における電子ビーム照射後の N 1s 光電子スペクトルのピーク分離結果、及び表 2 に検出角 40°~80°における電子ビーム照射前後の N 1s 光電子スペクトルについてピーク分離より得た解析結果を示す。電子ビーム照射前後のスペクトルをピーク分離した結果、電子ビーム照射後は低エネルギー側の欠陥構造の割合(N-N 成分)と、高エネルギー側の水酸化物や不純物の影響の割合(N-H or N-C 成分)が大きくなる傾向が現れた。電子ビーム照射後の試料において検出角 80°の場合、N-H or N-C 成分のエリア面積の割合が 14.8%であったのが、検出角 40°になると 26.3%と増大しており、表面近傍で水酸化物や炭素系不純物の影響が大きいことが考えられる^[6]。

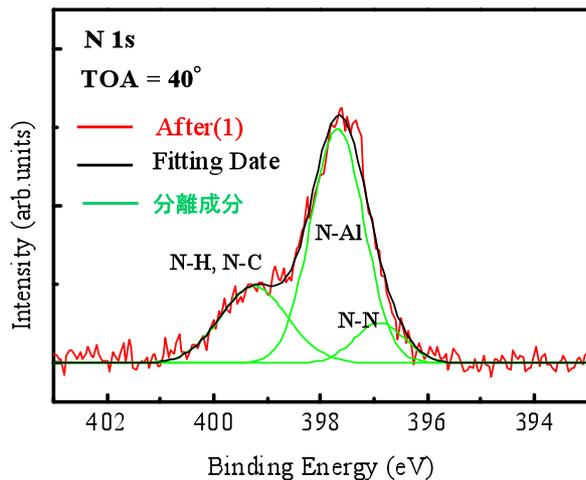


図 4. N 1s のピーク分離結果

表 2. N 1s ピーク分離より得た解析結果

N1s		Before			After 1		
検出角 (TOA)	Bonding	Centre (eV)	FWHM (eV)	Area (%)	Centre (eV)	FWHM (eV)	Area (%)
検出角 80°	N-N	396.9	1.02	17.2	396.9	0.94	24.4
	N-Al	397.7	1.07	77.9	397.7	1.15	60.7
	N-H, or N-C	399.2	1.00	4.8	399.2	1.19	14.8
検出角 60°	N-N	396.9	3.55	11.6	396.9	1.04	14.0
	N-Al	397.7	1.21	77.9	397.7	1.37	70.7
	N-H, or N-C	399.2	1.85	10.5	399.2	1.17	15.2
検出角 40°	N-N	396.9	0.97	9.1	396.9	1.10	10.3
	N-Al	397.7	1.00	80.9	397.7	1.17	63.3
	N-H, or N-C	399.2	2.44	10.0	399.2	1.49	26.3

今回の測定により、電子ビーム照射によって発光強度が低下した Gd 添加 AlN 薄膜について、膜厚方向での化学結合状態の変化が確認できた。電子ビーム照射により薄膜は深層部まで残存酸素が還元除去された後、表面近傍のみが酸化されたと考えられる。

前回課題の結果から薄膜は電子ビーム照射により還元された後、大気中で極表面だけ酸化されたという機構を考えたが、今回の測定結果もそれを支持するものであり、電子ビーム照射による還元反応が薄膜の表面と内部で進行し、その後、大気中で薄膜の表面が酸化されたものと考えられる。

今後の課題：

今回は Gd に関する光電子スペクトルのピーク強度が低く、条件を変えた場合のスペクトル変化があるかどうか判断できなかった。電子ビームによる発光強度の低下を抑制する方法として、紫外蛍光薄膜の導電率を高める方法が考えられる。今後、Si 添加と導電膜コーティングを施した Gd 添加 AlN 薄膜について、電子ビーム照射により発光強度及び化学結合状態がどのように変化するか確認したい。

参考文献：

[1] T. Kita, S. Kitayama, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka and M. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 21190 (2008).
 [2] S. Kitayama, T. Kita, M. Kawamura, O. Wada, Y. Chigi, Y. Kasai, T. Nishimoto, H. Tanaka and M. Kobayashi: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012001 (2009).
 [3] 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).
 [4] 宮永昭治、井上亨、「窒化アルミニウム薄膜の作製方法」特許第 3238459 号。
 [5] M. Harada, Y. Ishikawa, T. Sato and N. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2829 (2003).
 [6] D. Chen, D. Xu, J. Wang and Y. Zhang: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 235303 (2008).

©JASRI

(Received: April 3, 2012; Early edition: May 20, 2014; Accepted: July 3, 2014; Published: July 10, 2014)