

高エネルギー光電子分光法による Gd 添加 AlN 薄膜の深さ方向の解析 Depth Analysis of the Gd Addition AlN Thin Film by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

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

我々が深紫外光源用蛍光体として開発している Gd 添加 AlN 薄膜は、カソードルミネッセンス測定をするために大電流を印加すると発光強度が急激に減衰する現象が生じている。その原因として、電子ビームにより Gd 添加 AlN 薄膜がダメージを受けたことが考えられる。本報告では Gd 添加 AlN 薄膜の表面と深層部の構成元素について化学結合状態の変化を明らかにするために、BL46XU にて硬 X 線光電子分光測定した結果を述べる。

キーワード： Gd 添加 AlN、深紫外光源、XAFS

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ガドリニウム(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][2][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。そこで我々は実験室レベルでの X 線光電子分光測定法により、薄膜構成元素の化学結合状態を明らかにし、発光強度の長時間安定に繋がる因子の解明を試みてきた。その結果、電子ビーム照射後の薄膜では、電子ビーム照射により一部原子がはじき飛ばされたため、Al2p、Gd3d_{5/2}、N1s ピークの強度が小さくなり、また何れも高エネルギー側にシフトしており、それぞれ化学結合状態が変化していることを見出した。しかしながら、これまで使用してきた実験室系の XPS では光電子の脱出深さが数 nm に留まるため、極表面の化学結合状態の変化しか確認できていない。

そこで本実験では、より深層部の情報を非破壊で評価できる放射光を利用した硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用い膜内部の化学結合状態を解析することで、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：

測定試料である Gd 添加 AlN 薄膜は、反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により作製した。4N 金属 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、200°C の温度条件で石英ガラス基板上に膜厚 540 nm 程度の成膜を行った。電子ビーム照射後の薄膜は、加速電圧 5 kV、加速電流 200 μ A の条件で電子ビームを照射し、カソードルミネッセンス強度が 1/2、及び 1/4 に減衰した試料を準備した。

高輝度 X 線照射によるチャージアップを防止するために電子ビーム照射前後の試料表面に、厚さ約 4 nm の金薄膜を蒸着して、Cu 製のサンプルホルダーに導電性カーボンテープで固定したものを測定に供した。

測定は BL46XU において半球型アナライザー(VG-SCIENIA 製 R-4000)を備えた HAXPES 実験装置を用い室温にて行った。入射 X 線エネルギーは 8 keV、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。

また得られたスペクトルのエネルギー補正は、同時に測定した Au4f_{7/2} ピークを用いて行った。

結果および考察：

図1に電子ビーム照射前後における Gd 添加 AlN 薄膜の N1s スペクトルを示す。図中の after (1) は、電子ビーム照射により最初の発光強度から 1/2 まで強度が減衰した試料で、after (2) は、1/4 まで強度が減衰した試料である。電子ビーム照射後の薄膜では、電子ビーム照射により N 原子が抜けたために、ピーク強度が小さくなっていると考えられる。またピーク位置は低エネルギー側にシフトしており、ピーク位置が高エネルギー側にシフトしていた実験室系 XPS 測定の結果とは逆方向にピークがシフトしている。

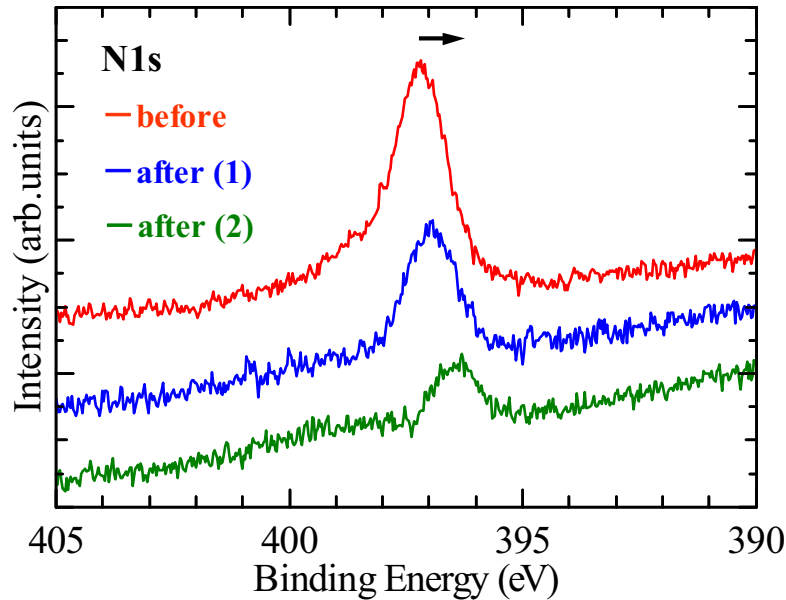


図1. 電子線照射前後における Gd 添加 AlN 薄膜の N1s スペクトル

図2に示した Al2s、及び図3に示した Gd3d スペクトルも同様に、電子ビーム照射後のピーク強度は小さくなっており、ピーク位置は実験室系 XPS 測定では高エネルギー側にシフトしていたのに対して、HAXPES 測定では低エネルギー側にシフトしていた。これらの変化が、電子ビーム励起の際に Gd 添加 AlN 薄膜から発生するカソードルミネッセンス強度が低下する原因と関係があると考えられる。

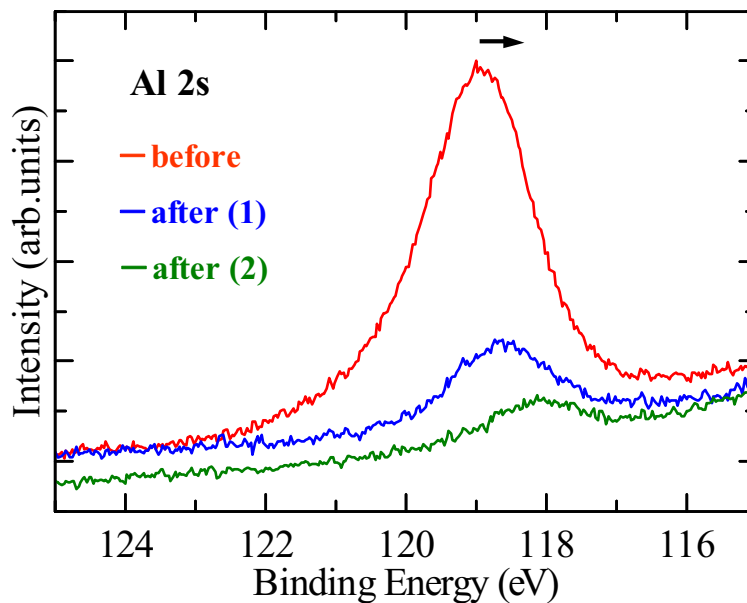


図2. 電子線照射前後における Gd 添加 AlN 薄膜の Al2s スペクトル

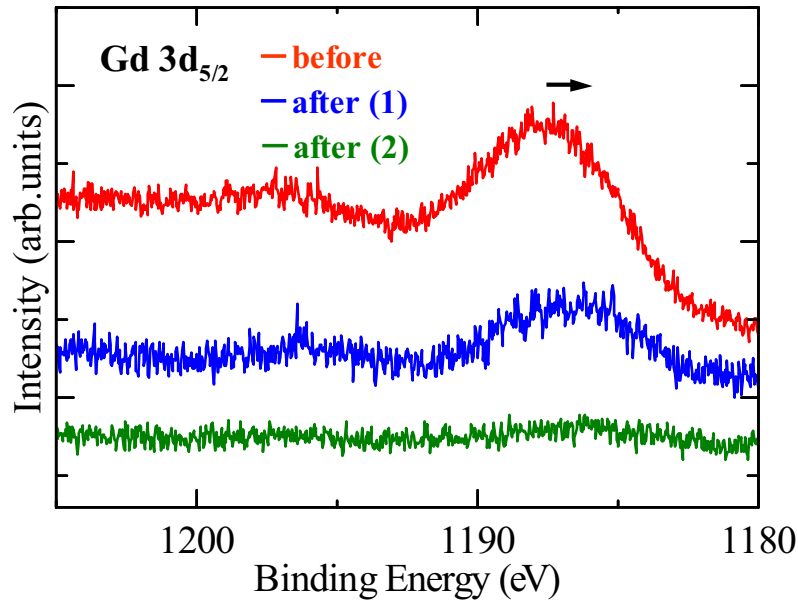


図 3. 電子線照射前後における Gd 添加 AlN 薄膜の Gd3d スペクトル

我々は実験結果より、真空中で電子ビーム照射によって試料表面は還元され、その後、大気中に取り出した時に、試料の極表面だけが酸化されたという機構を考えているが、その他にも試料表面の帯電による影響や他の因子も考えられ、詳細については今後さらに調査が必要である。

今回 HAXPES 測定により、電子ビーム照射を受けた Gd 添加 AlN 深紫外蛍光薄膜について、実験室系 XPS 測定では得られなかった知見を得ることができた。

今後の課題：

今後、電子ビーム照射により試料の XPS スペクトルがどのように変化するかを詳細に調べ、試料劣化の原因と高輝度化の要因をさらに調査する必要がある。本実験の結果から、電子ビーム照射によって薄膜は還元され、その後、極表面のみが酸化されたという機構を考察しているが、今回の測定では帯電防止用に蒸着した金薄膜が厚かったため、出射角依存性の測定ができなかった。次回は金薄膜の厚さを 1~4 nm の範囲内で変えた試料を準備し、光電子の出射角度依存性の測定により膜厚方向での各構成元素の化学状態分析を行い、劣化機構の妥当性を検討したい。

参考文献：

- [1] T. Kita et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 21190, (2008).
- [2] S.Kitayama et al., *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **1**, 012001, (2009).
- [3] 小林幹弘 他, 平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, (2010A1711).