

(様式第4号)

## 窒化炭素薄膜の XANES 測定 NEXAFS study of carbon nitride thin film

財部 健一  
Kenichi Takarabe

岡山理科大学  
Okayama University of Science

### 1. 概要

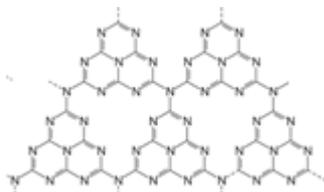
蛍光体フリーで演色性が良好且つ安価に作製可能な白色 LED への実現に向け、アモルファス窒化炭素 (a-CN<sub>x</sub>) 薄膜に注目している。これまでに、a-CN<sub>x</sub> 薄膜からフォトルミネッセンス (PL) 測定において目視で白色発光が得られることを確認しており、ECR プラズマ CVD 法と RF スパッタ法の併用による製膜により、その平均演色指数 (Ra) を Ra=82 と市販の白色 LED (Ra=75) と比較して高めることに成功している。白色 LED への応用に向け、発光効率の高効率化および p 型・n 型の伝導制御による pn 接合の実現が最終目標となるが、現在その前段階として a-CN<sub>x</sub> 薄膜の発光特性について測定・解析を行っている。また、a-CN<sub>x</sub> 薄膜の構造的な研究も進めており、主として XPS スペクトル測定を実施してきた。今回、a-CN<sub>x</sub> 薄膜の NEXAFS 測定を実施した。

#### (English)

To realize a good color rendering and cost-competitive white LED, an amorphous nitrated carbon (a-CN<sub>x</sub>) is a promising material. The white light emission has been observed in the photoluminescence (PL) of a-CN<sub>x</sub> film grown by ECR plasma CVD and RF sputtering, and its average color rendering index (Ra) of a-CN<sub>x</sub> film is Ra = 82 comparable to the commercial white LED (Ra=75). Toward an application to white LED and to improve the luminous efficiency, the fabrication of pn junction with the control of the p- and n-type conduction is the final aim, but the measurement and analysis of emission characteristics of the a-CN<sub>x</sub> film is now focused. In addition, the structural study of a-CN<sub>x</sub> film is in progress with the XPS measurement. The NEXAFS measurement of a-CN<sub>x</sub> film is conducted this time.

### 2. 背景と研究目的：

a-CN<sub>x</sub> 薄膜の NEXAFS スペクトルデータを理解するのは一般に難しい。アモルファスであるために構造が特定できずスペクトル解釈は曖昧さが付きまとう。本研究では、これまでの経験から、C、N から構成される層状窒化炭素 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) や炭素の窒素をイオン打ち込みした試料の NEXAFS 先行研究などを参考しながらスペクトル同定ができればと期待して実験を行った。層状窒化炭素 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) は、C,N の六員環 3 個を単位とする s-heptazine が繋がった層が積み重なり形成される。



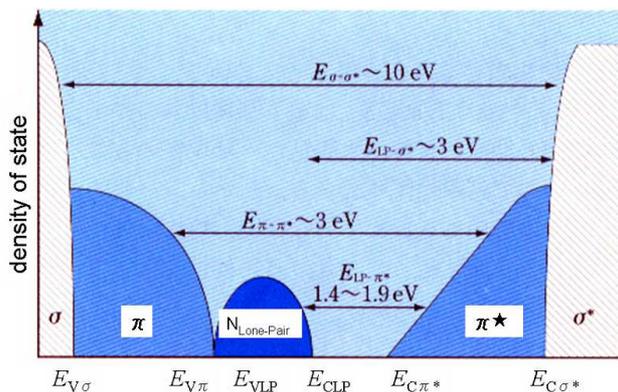
- |  |  |         |
|--|--|---------|
|  | C 1 種類の局所構造： CN <sub>3</sub> (3 配位) 構造 |         |
|  | N 2 種類の局所構造： NC <sub>2</sub> (2 配位) 構造 | (成分比 3) |
|  | NC <sub>3</sub> (3 配位) 構造              | (成分比 1) |

図 1. 層状窒化炭素の層の模式図

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料の窒化炭素薄膜a-CN<sub>x</sub>薄膜は、NがCに対して20%程度であり、少なくとも表面にはOが存在する。a-CN<sub>x</sub>薄膜/Si基板の構造をしており、0.5cm<sup>2</sup>程度の板状、また、a-CN薄膜の厚みは100nm程度である。a-CN<sub>x</sub>の電子状態密度に関しては図1示すモデルが仁田等により提案されている。表にはECRプラズマによるa-CN<sub>x</sub>薄膜作製条件を示す。

a-CN<sub>x</sub>薄膜/Si基板のNEXAFS測定を、分解能等はBL10のデフォルト設定で行う。測定範囲は、N1s 380~500eV、C1s 250~400eV、O1s 450~600eV程度のエネルギー範囲である。ただし、BL10ではCの測定はできない。光子数は~10<sup>10</sup>photons/sec、また、エネルギー分解能 (E/δE)は~7500@400eVである。



#### ECR プラズマ CVD 法 試料作製条件

基板 Si(100)、ガラス

製膜温度 室温

原料ガス CH<sub>4</sub> 0.4-0.8[sccm]

N<sub>2</sub> 0.5-1 [sccm]

Ar 0.5-1 [sccm]

膜厚 50~1000[nm]

図1. a-CN<sub>x</sub>の電子状態密度モデル

(仁田昌二, 応用物理, 69, 7 (2000) p.782.)

### 4. 実験結果と考察

軟 X 線吸収測定(XANES)は内殻 1s 電子を励起する分光法である。1s 電子の波動関数の広がり狭いので XANES はマイクロ構造分析として有力な方法である。XPS は原理的に表面敏感な分光法であるが XANES は試料の中の情報を反映する。図2にはナノアモルファス窒化炭素 (na-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 試料の NMR から推定される窒素の局所構造を示す。ピリジン型 (No)、グラファイト型 (Ni)、一部が水素で終端された構造 (NH<sub>2</sub>) の局所構造が考えられる。この順に N1s からの NEXAFS 遷移エネルギーは大きいと思われる。

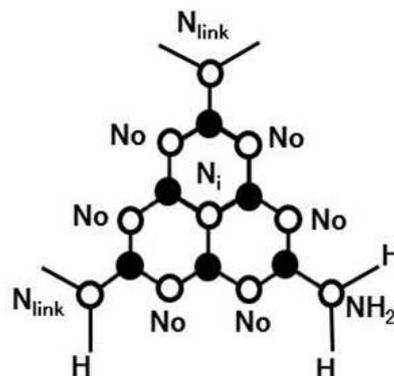


図2. NMR 実験から推定されるナノアモルファス窒化炭素 (na-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) の窒素 (白丸) 周りの局所構造

図3にN1sのNEXAFS測定結果を示す。スペクトルの解釈は難しい。図3の吸収端側からこの3つの構造に対応する吸収があると推定される。図3は明瞭な吸収は2本であるが、図の405eV付近の肩を示す部分を吸収と仮定すると3本の構造が見られる。この仮定に立てば、本a-CN<sub>x</sub>薄膜試料でもna-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>と同様に窒素には3つの異なる局所構造が存在する。a-CN<sub>x</sub>薄膜に水素が含まれることはGD分析で明らかにしている。図3の強度より、グラファイト型窒素の吸収強度がピリジン型窒素の吸収強度より強いと言えるが、遷移確率が反映されていないので直ちにグラファイト型構造をもつ窒素が多いとは断言できない。

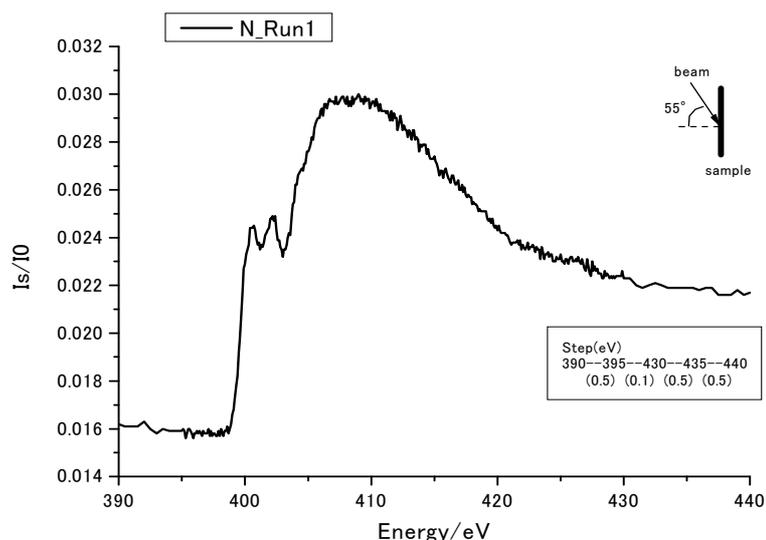


図3. a-CN<sub>x</sub> 薄膜/Si 基板の NEXAFS

## 5. 今後の課題：

蛍光体フリーで演色性が良好且つ安価に作製可能な白色 LED への実現に向け、アモルファス窒化炭素(a-CN<sub>x</sub>)薄膜の利用を考えている。その構造を的確に理解することは重要である。NEXAFS から窒素周りの局所構造について推定を行った。明瞭な結論にいたるには、NEXAFS の参照スペクトルの確定、薄膜の水素を含む組成比の評価により達成できるものと思われる。とくに参照スペクトルの確定が重要であると思われる。

## 6. 論文発表状況・特許状況

口頭発表

### (1)アモルファス窒化炭素のバンド構造(Band Structure of a-CN<sub>x</sub>)

伊藤 大輝, 福井 一俊, 山本 晃司, 亀友 健太, 財部 健一, 澤島 淳二, 中村 重之, 伊藤 國雄, 山本 伸一

秋季応用物理学会(2012年9月11日)、愛媛大学

## 7. 参考文献

### (1)Study of White-LED using Amorphous Carbon Nitride Grown by RF-sputtering and ECR-plasma CVD

T.Kozuno, S.Kishimoto, K.Tachibana, K.Itoh, Y.Iwano, S.Kunitsugu and K.Takarabe

J. Light and Vis. Env., 2011, 35, 86-89.

### (2) "Use of Nitrogen Atmospheric Pressure Plasma for Synthesizing Carbon Nitride",

T.Hidekazu, M.Sougwa, K.Takarabe, S.Saito, and O. Ariyada

Jpn. J. Appl. Phys., 46, 1596(2007).

謝辞 NEXAFS の理解について下山博士(日本原研)にご教示頂いた。感謝致します。

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

- ・ a-CN<sub>x</sub>

アモルファス構造を有する炭素と窒素の不定比な物質。 水素を通常含む。 光学的あるいは摩擦性能から興味を持たれることが多い。

- ・ 窒素の局所構造

窒素原子がピリジン型、グラファイト型などの複数の化学結合を取りうるので、それらの詳細を理解すること。

- ・ NEXAFS

1s 電子が伝導帯に遷移する際の吸収端近傍のスペクトルを指す。1s 電子の波動関数の広がり局在しているのでオンサイト遷移であり、最近接原子の波動関数の寄与が反映される。