



RF

マグネトロンスパッタリング法を用いた薄膜蛍光体の作製とその発光特性の評価

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 藤原, 光二郎, 蛭原, 正裕, 横山, 宏有, 前田, 幸治, Fujihara, Koujiro, Ebihara, Masahiro, Yokohama, Hirosumi メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/5878">http://hdl.handle.net/10458/5878</a>

# RF マグネトロンスパッタリング法を用いた 薄膜蛍光体の作製とその発光特性の評価

藤原 光二郎<sup>a)</sup>・蛭原 正裕<sup>a)</sup>・横山 宏有<sup>b)</sup>・前田 幸治<sup>c)</sup>

## Fabrication and Luminescence Properties of Thin Film Phosphor Prepared by RF Magnetron Sputtering Method

Koujiro FUJIHARA, Masahiro EBIHARA, Hirosumi YOKOYAMA, Kouji MAEDA

### Abstract

The crystalline  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  films on quartz glass substrate were grown by a RF magnetron sputtering method.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  powder were used for the targets. The crystalized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buffer layer needs to crystalize the thin film on quartz glass substrate. The deposited thin film was annealed at  $1150^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2/\text{Ar}$  gas for the improvement the crystallinity. The annealed film were identified a mixed phases of both crystalline  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ . The existence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the films were confirmed by photoluminescence emission of broad peak at 380 nm and that of weak peaks at about 600 nm respectively. These results indicated that the embedded  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buffer layers and the annealing treatments were important in the emission of  $\text{Eu}^{2+}$  ions in  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  film.

**Keywords:** Phosphate, RF magnetron sputtering, Europium, Thin film

### 1. はじめに

近年、低コスト化や性能向上のために、デバイスの小型化や集積化が進められている。蛍光体を薄膜化することで特有の形状効果や量子サイズ効果なども期待される。我々の研究室では  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  パルク蛍光体を作製し、その発光特性を評価してきた。そこでこの材料の薄膜化を考えた。この物質の結晶構造は  $\text{AlO}_4$  四面体の頂点を共有することで 3 次元的に連結したスタッフトリジマイト構造と呼ばれるフレキシブルなフレームワーク構造<sup>1)</sup>を有しており、通常の堆積方法では作製が難しい。この蛍光体は超残光蛍光体として知られており、近年では応力発光体として力学的刺激に対してくり返し発光する現象についての研究も多くなってきている<sup>2)</sup>。

薄膜の製膜方法には物理的方法と化学的方法とがあり、物理的方法には熱蒸着やスパッタリング、化学的方法にはめっきや化学的気相成長がある<sup>3)</sup>。その中でも今回はスパッタリング法に注目した。その特徴として、融点が高い化合物においても比較的容易に製膜できること、スパッタターゲットと同じ組成の膜を製膜できること、基板との良好な密着性が期待できることが挙げられる<sup>4)</sup>。さらに高周波電源と磁場を利用した RF マグネトロンスパッタリング法では絶縁物もスパッタ可能で、堆積速度も増大する<sup>5)</sup>。そ

こで本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜蛍光体の作製を試みた。

$\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ イオンのエネルギー準位を図 1 に示す。 $\text{Eu}^{3+}$ では、励起された電子はその下の準位とのエネルギー差が大きいため長寿命な  $^5\text{D}_0$  準位まで緩和し、ここから  $^7\text{F}_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) 準位へ遷移するときそれぞれ 557 nm、595 nm、618 nm、652 nm の赤色発光を示す。また、 $\text{Eu}^{2+}$ は下の準位とのエネルギー差が大きい  $4f^65d^1$  から  $4f$  準位である  $^8\text{S}_{7/2}$  へ遷移するとき主として青色発光する。励起準位である  $4f^65d$  軌道はバンド構造を持ち  $5s^25p^6$  軌道による遮へいが無いため、周囲の結晶場の影響を受けやすい。そのため母材により異なる発光波長を示す。

本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜蛍光体の作製を試み、その発光特性の評価を行った。

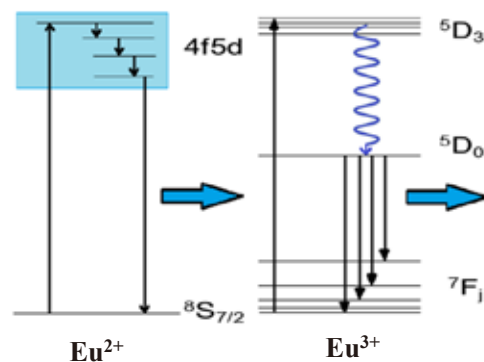


図 1.  $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  のエネルギー準位図.<sup>6)</sup>

a)電気電子工学専攻大学院生

b)電子物理工学科助教

c)電子物理工学科教授

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

スパッタ源に  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  結晶粉末を用いた。粉末を用いた理由はバルクターゲットを作製するよりも手順を少なくできるからである。またバルクターゲットではこのような複雑な組成では、スパッタによりターゲット表面の組成が変化してしまうが、粉末ではスパッタごとに表面を新しい粉末にすることでターゲットの表面組成を一定に保つことができる。

スパッタ時の圧力は  $2 \times 10^{-2}$  Torr、印加する高周波電力は 200 W、スパッタ時間は 120 分で作製を行った。スパッタの不活性ガスとして Ar ガスを注入した。スパッタリングは真空槽内の放電や圧力が  $2 \times 10^{-2}$  Torr で安定するまで 20 分間プレススパッタを行った。スパッタターゲットは直径 8 cm の円状の石英受け皿に原料となる粉末を表面が平坦になるようにしきつめた<sup>7)</sup>。

基板は石英ガラス(9 mm×18 mm×0.5 mm)を使用し、基板表面のゴミなどを取り除くため以下の基板洗浄処理を行った。セミコクリーン 56 と純水を交互に 5 分間超音波洗浄を行い、この工程を 3 回繰り返した。最後にエタノールで超音波洗浄を 5 分間行い乾燥させた。

はじめに、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  膜を結晶成長させるために、バッファ層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を石英ガラス基板上に堆積した<sup>8)</sup>。その後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶性をよくするために、1000°C、1 時間、空气中でアニールを行った。続いて  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  粉末の上に  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  焼結体を載せたターゲットを用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜上に堆積させた。最後に Eu が酸化しないように  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガス中の還元雰囲気中で 1150°C、3 時間または 4 時間アニールを行い、薄膜試料を得た。バッファ層としての  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の有無やアニール条件による発光特性を見るため、表 1 に示すような様々な作製条件で成膜した。膜厚の測定は表面粗さ測定器 (SURFCOM480A-12) を使用し、得られた膜の厚さは約 2  $\mu\text{m}$  となった。

薄膜試料と比較するためにバルク試料を固相反応法により作製した。試料はモル濃度比が  $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_{0.05}$  となるように秤量し、Eu を 2 価にするために還元雰囲気条件で焼成した。

表 1. 各試料の作製条件

	プレススパッタ		スパッタ	
	バッファ層	アニール	アニール時間(h)	雰囲気
T1	なし	なし	3	$\text{H}_2/\text{Ar}$
T2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	なし	3	$\text{H}_2/\text{Ar}$
T3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	○	3	空気
T4	$\text{Al}_2\text{O}_3$	○	3	$\text{H}_2/\text{Ar}$
T5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	○	4	$\text{H}_2/\text{Ar}$

### 2.2 評価方法

評価は X 線回折(XRD)測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定を行った。XRD は PANalytical X'Pert XRD を用いて粉末回折法で測定を行った。PL は He-Cd レーザー(波長 325 nm, 20 mw)を励起光源とし、室温で発光スペクトルの測定を行った。PLE は株式会社島津製作所の RF-5300PC を用いて計測した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X 線回折測定

今回作製した薄膜試料の XRD パターンを図 2 に示す。図中の 21.576° および 27.308° に示す点線は  $\text{SiO}_2$ (ICDD: 01-081-0066) のピーク位置で、 $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  (ICDD: 01-077-5103) のパターンを一番下に示す。アニールを行う前のすべての試料で、アモルファス特有のブロードな回折ピークが見られた。アニールを行うことにより T1~T5 で図に示すような回折ピークが見られた。この結果より、薄膜試料の結晶は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  の混晶と同定した。この  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  の結晶構造は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  の一部の  $\text{AlO}_4$  四面体を  $\text{SiO}_4$  四面体で置換した  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と類似のフレーム構造を持つ結晶である<sup>9)</sup>。発光中心として希土類の Eu を添加することで青色発光を示す蛍光体として知られている。

アニールすることで回折ピークが見られたことから、結晶性の良い薄膜を得るためにはアニールが重要だと思われる。今回の薄膜試料がターゲットである  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  とならなかったのは、アニールすることで基板の Si とスパッタした膜が反応したためだと思われる。

バルク試料では単相の  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  が得られたことが確認できた。

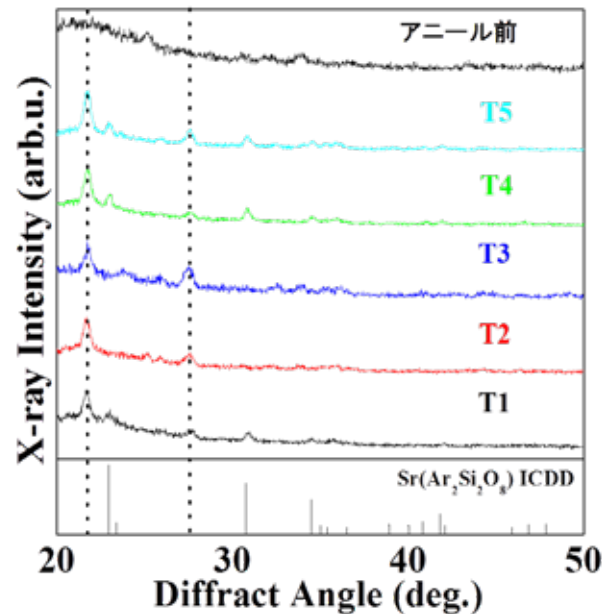


図 2. 各試料の XRD パターン図。

### 3.2 PL スペクトル比較

図3にT1, T3試料のPLスペクトルを示す。一番下の図は成膜を行っていない石英ガラス基板のみのPLスペクトルである。400~500 nm 付近の複数のシャープなピークは石英ガラス基板のみでも見られたため、以降では無視するものとする。空气中でアニールしたT3試料において、600~700 nm 付近の588, 591, 612, 646, 681 nm で複数のピークが見られた。5つのピークはそれぞれ、図1に示すEu<sup>3+</sup>イオンによる<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j = 0, 1, 2, 3, 4)の発光遷移と同一した。また、H<sub>2</sub>/Ar ガス中でアニールしたT1試料において400 nm 付近に強いブロードなピークが見られた。これは図1に示すEu<sup>2+</sup>イオンによる4f5d → 4f<sup>7</sup>の電子遷移と同一した。

図4(a)にバルク試料のPLスペクトル、図4(b)に図3とはスケールを変えたT1, T2, T4, T5試料のPLスペクトルを示す。バルク試料では520 nm 付近に、薄膜試料では380 nm 付近にピークを持つブロードなスペクトルが見られた。これらは図1に示すEu<sup>2+</sup>イオンによる4f5d → 4f<sup>7</sup>の電子遷移と同一した。Eu<sup>2+</sup>イオンのPLスペクトルがバルク試料と薄膜試料で異なっていた。これは、XRD 測定の結果より薄膜試料はSrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>とSiO<sub>2</sub>の混晶になっており、Eu<sup>2+</sup>が結晶場の異なるSr<sup>2+</sup>サイトに置換されたため、異なるスペクトルを示したと思われる<sup>10)</sup>。

バッファ層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成膜していないT1試料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成膜したT2, T4, T5試料のPL強度に比べ、非常に弱かった。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファ層を挟まなかったためアニールしても結晶性が悪く、欠陥準位などが多いため強度が弱くなったと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成膜したT2, T4, T5試料の中でも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜をアニールしていないT2試料ではPL強度が弱くなった。これは、アニールすることでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の結晶性が良くなったことが考えられ、それによりスパッタ膜をアニールした際、複雑なAlO<sub>4</sub>四面体から成る構造が形成されやすくなったと思われる。また、

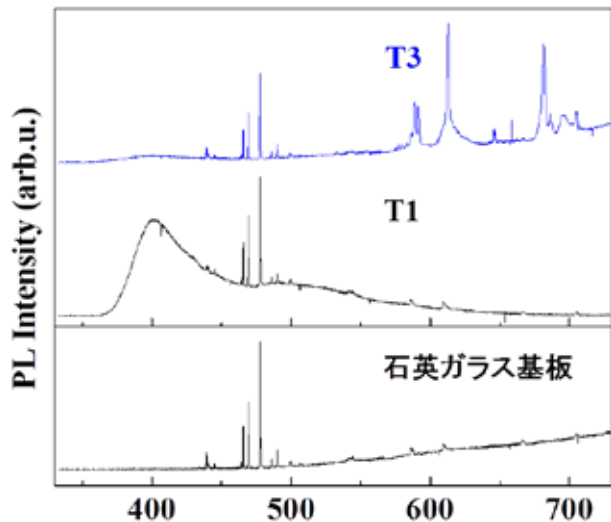


図3. T1, T3試料のPLスペクトル。

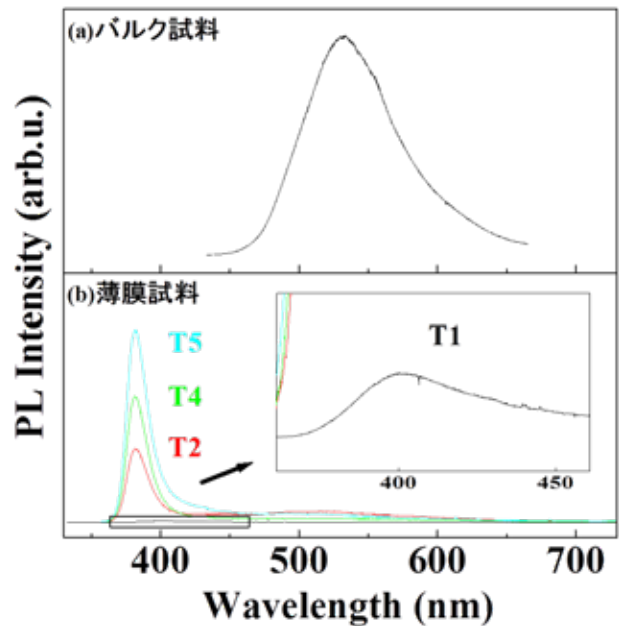


図4. バルクと薄膜試料のPLスペクトル。

(a)バルク試料、(b)薄膜試料

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スパッタ膜のアニール時間が長いT5試料で最もPL強度が強く青色の発光が観察された。ここでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファ層に関しては薄いためX線で結晶が確認できなかった。これより、アニール時間は結晶性の良い成膜には重要な条件の1つである。

### 3.3 PLE スペクトル比較

図5(a)にバルク試料のPLEスペクトル、図5(b)にT3, T4, T5試料のPLEスペクトルを示す。バルク試料では蛍光波長を520 nm、薄膜試料では蛍光波長を380 nmとした。バルク試料は250 nm 付近から430 nm 付近にかけて幅の広いピークが確認された。薄膜試料はPL測定でEu<sup>2+</sup>の380 nm

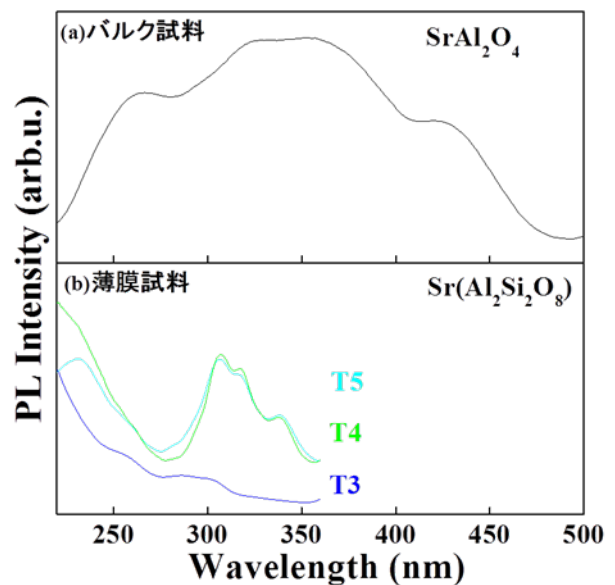


図5. バルクと薄膜試料のPLEスペクトル。

(a)バルク試料、(b)薄膜試料

でピークを持つ強い発光が確認できた T4, T5 試料において、300 nm 付近から 350 nm 付近にかけての幅の広いピークと 230 nm 以下のピークが現れた。

これは母材の結晶構造がバルク試料と薄膜試料は  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  と  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  で異なるため、 $\text{Eu}^{2+}$  の 4f5d 準位に影響を与え PLE スペクトルが異なっただと思われる。

空气中でアニールした T3 試料では  $\text{Eu}^{2+}$  イオンの発光が確認されなかったため、 $\text{Eu}^{2+}$  によるスペクトルは確認されなかった。また、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンの発光波長である 588, 591, 612, 646, 681 nm を蛍光波長として PLE 測定を行ったが、 $\text{Eu}^{3+}$  イオンによる発光が弱かったため、スペクトルは確認できなかった。

#### 4. 結論

RF マグネトロンスパッタリング法により  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  を原料に薄膜蛍光体を作製した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  バッファ層の導入やアニール条件による発光特性への影響を評価した。作製した薄膜の結晶は、蛍光体と知られている  $\text{Sr}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  となり青色発光した。今回の結果より、アニールした  $\text{Al}_2\text{O}_3$  バッファ層の導入およびスパッタ膜の還元雰囲気下のアニールにより薄膜蛍光体が得られることが分かった。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり PLE 測定において、宮崎大学工学部物質環境化学科の松本仁准教授の協力をいただいたことに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Lin Zhang, Hiroshi Yamada, Yusuke Imai, Nao Terasaki, Yoshio Adachi, Keiko Nishikubo, Chao-Nan Xu: J. Soc. Powder Technol. , Vol.44, pp.673-679, 2007.
- 2) 徐 超男: 応力発光による構造体診断技術, エヌ・ティイー・エス, pp.3-9, 2012.
- 3) 和佐清孝 早川茂: 薄膜化技術, 共立出版, pp.149-164, 1992.
- 4) 吉田貞史: 薄膜, 培風館, pp.39-50, 1990.
- 5) 麻蒔立男: 薄膜作製の基礎, 日刊工業新聞社, pp.195-235, 1996.
- 6) R. Hari Krishna, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar, N. Suriya Murthy, R. Sivaramakrishna, C.Shivakumara, J.L. Rao, Tiju Thomas: J.of. Alloys and Compounds Vol .589, pp.596-603, 2014
- 7) K. Maeda, T. Imai, S. Fujita, N. Saito: Faculty of engineering, Vol.51, pp.675-677, 2008.
- 8) Xiaoyan Fu, Hongwu Zhang, Lijun Fang, Haixia Fu: Thin Solid Films, Vol.540, pp.41-45, 2013.
- 9) Jian. Chen, Yangai. Liu, Haikun. Liu, Hao. Ding, Minghao. Fang, Zhaohui. Huang: Optical Materials, Vol.42, pp.80-86, 2015.
- 10) B.S. Kima, Y.H. Songa, D.S. Joa, T. Abeb, K. Senthila, T. Masakia, K. Todab, D.H. Yoon: J. of. Ceramic Processing Research, Vol.14, pp.12-14, 2013.