

スパッタたい積後空气中熱処理による SrAl₂O₄ 薄膜の特性

清水 英彦^{†,††a)} 池田 倫秋[†] 石井 岳志[†] 丸山 武男[†]
 加藤 景三^{†,††} 岩野 春男[†] 川上 貴浩[†] 太田 雅壽[†]
 関川 智洋[†]

Properties of Sputtered SrAl₂O₄ Thin Films Post-Annealing in Air

Hidehiko SHIMIZU^{†,††a)}, Noriaki IKEDA[†], Takeshi ISHII[†], Takeo MARUYAMA[†],
 Keizo KATO^{†,††}, Haruo IWANO[†], Takahiro KAWAKAMI[†], Masatoshi OHTA[†],
 and Tomohiro SEKIGAWA[†]

あらまし SrAl₂O₄ 蛍光体は、複数の希土類 (Eu, Dy など) を加えることにより、優れた残光性及び高輝度を示す材料である。そこで本研究では、SrAl₂O₄ 蛍光体薄膜の結晶性及び配向性の制御を行うための知見を得るために、スパッタたい積時の酸素分圧を変えて作製した膜を空气中で熱処理を行う方法を試みた。その結果、スパッタ膜たい積時の酸素分圧を 0.1 Pa とし、空气中 1000°C で熱処理を行うことにより、膜のはく離を抑制することが可能であること、はく離が抑制される条件で作製した膜は、結晶性及び配向性も良好であり、(010) 配向膜が得られること、酸素分圧を 0.1 Pa で作製した膜では、中心部において 2 価の Eu に起因した緑色の発光が、端部では 3 価の Eu に起因した赤色の発光が確認されたこと、酸素分圧が 0.1 Pa 以外の膜では、3 価の Eu に起因した赤色の発光のみが確認されることが明らかとなった。

キーワード SrAl₂O₄ 薄膜, 長残光性蛍光体, 反応性スパッタ, 熱処理

1. ま え が き

長残光性蛍光体は、紫外線や放射線による励起エネルギーを貯え、励起を断った後にそのエネルギーを光として放出し、長時間にわたり視認可能な残光を示す物質である。従来用いられてきた ZnS 系蛍光体は放射性物質を加えて発光させなければ、残光が一晩中視認できるほどの輝度は得られなかった。しかし、SrAl₂O₄ 蛍光体は、放射性物質を含ませなくとも、複数の希土類 (Eu²⁺, Dy³⁺ など) を加えることにより、室内光程度の長波長で簡単に励起でき、優れた残光性及び高輝度を示す材料 [1], [2] である。このように SrAl₂O₄ 蛍光体は、優れた特性をもっていることから、広い応用

が期待されている。しかしながら現在のところ、この蛍光材料は粉末として塗布して表示材料等に使われているだけである [3]。この蛍光材料を大面積で利用するためのコーティング技術の開発やフィルムとして広く利用するための薄膜化技術は、省エネルギーやセンシング等への広い応用も可能であり、非常に重要である。

これまでに SrAl₂O₄ 蛍光体の薄膜化に関して、大強度パルスイオンビーム蒸着法 [4] や Ar+H₂ による反応性スパッタ [5], [6] などの報告はあるが、配向性の制御に関しては検討されていない。また、薄膜化を検討するためには、結晶性及び配向性の制御が必要不可欠である。そこで、本研究では通常酸化膜を作製する場合に用いられている Ar+O₂ の反応性スパッタ法により膜堆積を行った後、空气中熱処理を行う方法を用いて SrAl₂O₄ 蛍光体薄膜の結晶性及び配向性を制御するための基礎的特性の評価を行ったので以下に報告する。

[†] 新潟大学工学部電気電子工学科, 新潟市
 Faculty of Engineering, Niigata University, 2-8050 Ikarashi,
 Niigata-shi, 950-2181 Japan

^{††} 新潟大学超域研究機構, 新潟市
 Center for Transdisciplinary Research, Niigata University,
 2-8050 Ikarashi, Niigata-shi, 950-2181 Japan

a) E-mail: shimizu@eng.niigata-u.ac.jp

2. 膜作製及び評価方法

本研究では、ターゲット径6 cm, 両ターゲット間5 cmのRF対向ターゲット式スパッタ装置を用いて薄膜作製を行った。基板は、プラズマ中心から6 cm離れたところに設置した。ターゲットには $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Dy}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_x$ 粉末をプレスした後、空気中で 1000°C , 3時間焼結したものを用いた。基板には、 38×26 mmの非晶質な石英を使用した。放電電力300 W, スパッタガス圧($\text{Ar} + \text{O}_2$)は0.5 Pa一定とし、酸素分圧を0から0.15 Paまでとし0.025 Paずつ変化させ、基板温度を室温としたい積した。膜厚は400 nm一定とした。スパッタたい積した膜は、熱処理炉で、熱処理時間1時間、立上げ時間1時間、立下げ時間約6時間で、空気雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は 1000°C 一定とした。

作製した膜の構造はX線回折、表面形態はSEM、定量分析はXPSを用いて評価し、光学的特性として、He-Cdレーザ(波長:325 nm)で励起させ、ホトルミネセンス(PL)を測定した。

3. 実験結果及び検討

図1にスパッタたい積した膜及び酸素分圧を変えてスパッタたい積した後、熱処理を行った膜のX線回折ダイアグラムを示す。スパッタたい積時の酸素分圧によらずすべての膜において、スパッタたい積しただけでは回折ピークが観測されなかった。このことより、スパッタたい積した膜は非晶質に近い構造をもつと考えられる。一方、熱処理を行った膜では SrAl_2O_4 からの回折ピークが観測されている。スパッタたい積時の酸素分圧を0 Paから0.1 Paまで上げていくと、(020)面からの回折ピーク強度が増加し、酸素分圧が0.1 Paのとき、最も大きな回折ピーク強度を示す。酸素分圧を0.1 Paより増加させると、回折ピーク強度は逆に小さくなる。このことから、酸素分圧0.1 Paでスパッタたい積した後、熱処理を行うと結晶性が最も良い膜が得られることが分かる。また、酸素分圧0.1 Paで作製した膜は、(020)及び(040)面からの回折ピーク以外は観測されていないことから(010)配向膜であると考えられる。しかし、酸素分圧が0.1 Pa以外の膜においては、(020)面、(040)面以外に、(120)面、(031)面が観測されているが、(010)配向面の回折ピークに比べ小さいことから(010)優先配向膜であると考えられる。

図2にX線回折ダイアグラムの(020)面回折ピーク

から算出した(020)面間隔の変化を示す。この結果より、スパッタ膜たい積時に酸素分圧を上げることにより、若干ではあるが面間隔が狭くなること分かる。

図3にX線回折ダイアグラムの(020)面回折ピークから算出した(020)面の平均結晶粒径の変化を示す。スパッタたい積時の酸素分圧を0.1 Paまで上げていくと平均結晶粒径が増加していき、酸素分圧が0.1 Paのとき、最も大きな値を示す。酸素分圧を0.1 Paより更に増加していくと平均結晶粒径は小さくなる。一般に、平均結晶粒径は、面の周期性の良さの度合を表していることから、酸素分圧0.1 Paで作製した膜が最も(020)面の周期性が優れていると考えられる。

図4に(020)面のロックンク曲線の半値全幅、 $\Delta\theta_{50}$

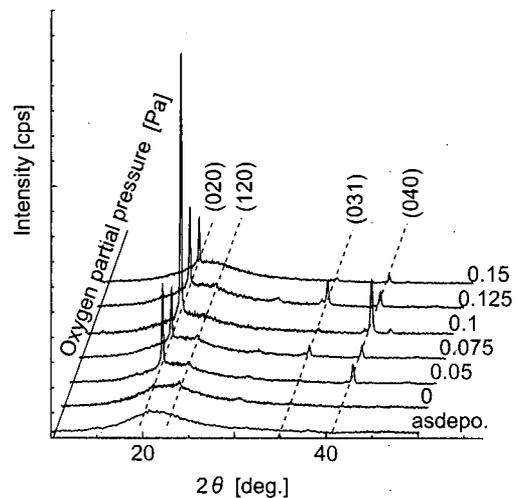


図1 酸素分圧を変えて作製した膜のX線回折ダイアグラム
Fig.1 X-ray diffraction diagrams of the films prepared by various oxygen partial pressures.

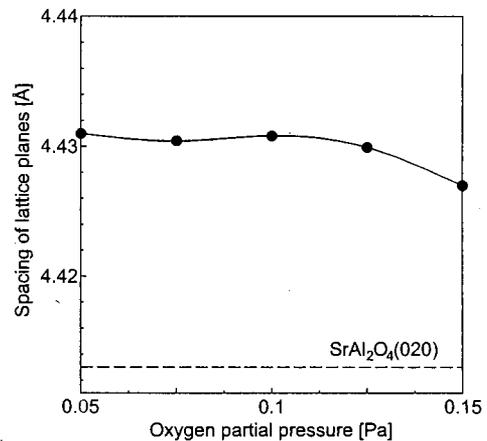


図2 酸素分圧を変えて作製した膜の(020)面間隔の変化
Fig.2 Change in lattice spacing of (020) plane of the films prepared by various oxygen partial pressures.

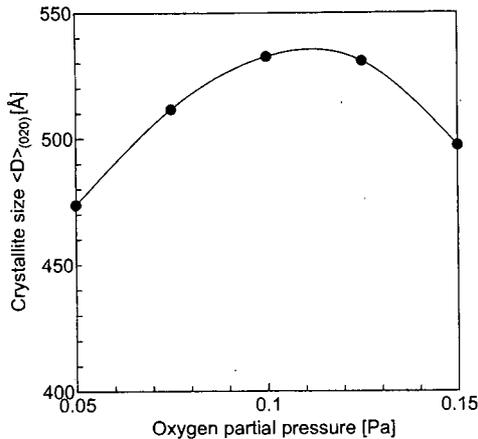


図3 酸素分圧を変えて作製した膜の(020)面平均結晶粒径の変化

Fig. 3 Change in mean crystallite size $\langle D \rangle_{(020)}$ of the films prepared by various oxygen partial pressures.

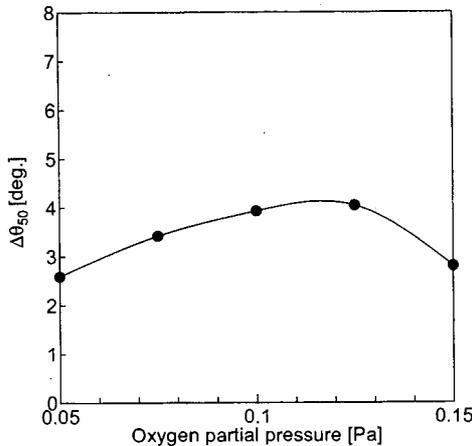


図4 (020)面のロックンク曲線の半値全幅 $\Delta\theta_{50-(020)}$
Fig. 4 Change in $\Delta\theta_{50-(020)}$ of the films prepared by various oxygen partial pressures.

のグラフを示す。スパッタ膜たい積時の酸素分圧を0.125 Paまで上げていくと $\Delta\theta_{50}$ が増加していき、更に酸素分圧を増加すると、逆に減少する。しかし、この変化は小さく、 $\Delta\theta_{50}$ の値は4°以下である。

以上の結果から、酸素分圧を約0.1 Paでスパッタたい積を行った後、熱処理を行うと最も結晶性及び(010)配向性が良い膜が得られることが明らかとなった。これは、スパッタ膜たい積時の酸素分圧によらずすべての膜において、スパッタたい積しただけの膜からは回折ピークが観測されなかったことより、スパッタ膜作製時にたい積されるAlやSrが、空气中での熱処理時に酸化され、結晶が生成されると考えられる。したがって、酸素分圧を約0.1 Paでスパッタたい積を行った場

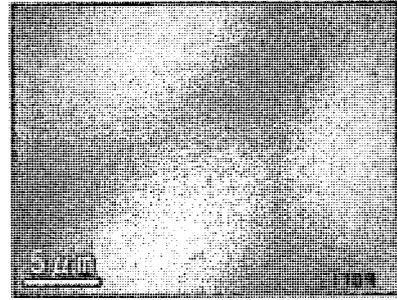
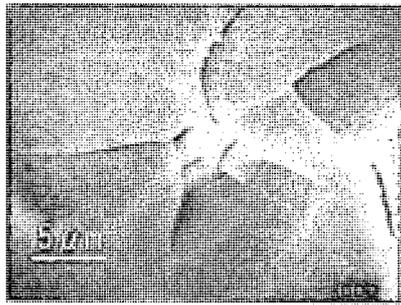


図5 熱処理前の膜の表面SEM写真
Fig. 5 SEM surface micrograph of the as-deposited film.

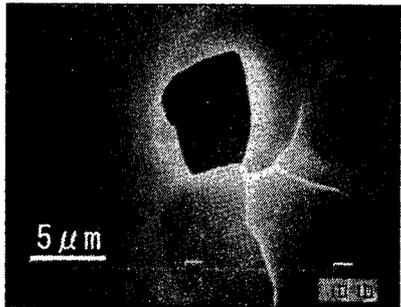
合、スパッタ膜たい積時のAlとSrの比が、熱処理時のSrAl₂O₄結晶生成に適していると考えられる。一方、酸素分圧が0.1 Pa以外で作製した膜では、スパッタ膜たい積時のAlとSrの比が1:2から若干異なるため、熱処理時の酸化により生成されるSrAl₂O₄結晶が少なくなったと考えられる。

図5に熱処理前の表面SEM写真を、図6に酸素分圧を変えてスパッタたい積した後、熱処理を行った膜の表面SEM写真をそれぞれ示す。熱処理前の膜は、スパッタたい積時の酸素分圧によらず、すべての膜において表面が平坦であった。

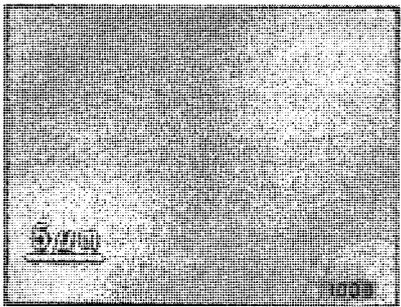
熱処理後の膜表面には、多数の亀裂や、はく離が観測される。しかし、スパッタたい積時の酸素分圧が0.1 Paの膜においては、熱処理後も、はく離や亀裂が観測されていない。このことより、スパッタたい積時の酸素分圧を約0.1 Paにすることにより空气中熱処理を行ってもはく離を抑制できると考えられる。これらの結果は、スパッタたい積時の酸素分圧が0.1 Paで作製した膜では、スパッタ膜たい積時のAlとSrの比が、熱処理時のSrAl₂O₄結晶生成に適していること。また、以下で詳細は述べるが、酸素分圧が0.1 Paで作製した膜では、熱処理後に、膜内部で組成分布が異なり、かつ、X線回折測定結果において、SrAl₂O₄以外の回折ピークは観測されなかったことから、膜の組成分布の異なりにより、膜内部の応力が緩和され、はく離や亀裂を抑制できたと考えられる。一方、酸素分圧が0.1 Pa以外で作製した膜では、スパッタ膜たい積時のAlとSrの比が1:2から若干異なるため、熱処理時の酸化により生成されるSrAl₂O₄結晶が少なくなったこと。熱処理前後での組成分布の違いはほとんどないことから、熱処理時に応力が発生し、はく離や亀裂が生じたと考えられる。しかしながら、詳細については、更なる検討が必要である。



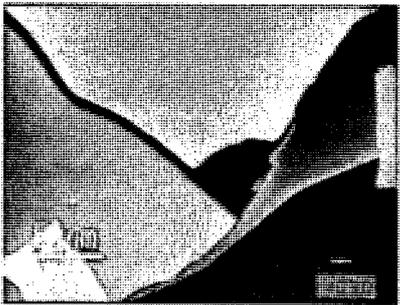
(a) Oxygen partial pressure of 0 Pa



(b) Oxygen partial pressure of 0.05 Pa



(c) Oxygen partial pressure of 0.1 Pa



(d) Oxygen partial pressure of 0.15 Pa

図6 熱処理後の膜の表面SEM写真

Fig. 6 SEM surface micrographs of the annealed films.

図7にスパッタたい積後の膜と薄膜作製に使用したターゲットの組成を示す。これは、XPSを使用し、高さ分析による定量分析をした結果である。スパッタたい積時の酸素分圧を上げていくと、SrとAl原子の組成が減少していくのに比べ、酸素原子の組成が上昇していくのが分かる。このことより、スパッタ膜たい積時に膜中に取り込まれる酸素量が酸素分圧を増すと増

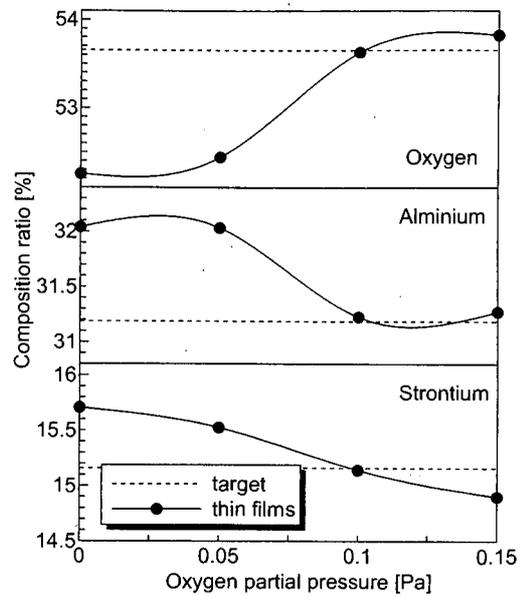


図7 スパッタ膜とターゲットの組成

Fig. 7 Change in composition ratio of the films deposited by various oxygen partial pressures.

加していると考えられる。また、スパッタたい積時の酸素分圧を0.1 Paとして作製した膜とターゲットの原子組成が、ほぼ一致し、Sr:Al = 1:2となっているのが分かる。更に、どの条件でたい積した膜も膜内部の組成分布の違いはほとんど観測されなかった。

図8に熱処理前後の各原子の組成を比較したグラフを示す。酸素分圧を0.1 Paで作製した膜は、Sr, Al原子の組成の比率は、熱処理前後であまり変化せず、Sr:Al = 1:2である。しかし、酸素分圧を0.1 Pa以外で作製した膜では熱処理前後でSr, Al原子の組成の比率が変動している。一方、膜の酸素原子の組成は、膜たい積時のどの酸素分圧においても、熱処理後の組成が増加している。また、熱処理前と同様に熱処理後の膜では、膜たい積時の酸素分圧により膜の酸素原子の組成が上昇していくのが分かる。これらの結果は、膜中のAlやSrの酸化に対応していると思われる。また、酸素分圧を0.1 Paでスパッタ膜をたい積した後、熱処理を行った膜は、膜内部で組成分布が異なり、直径が約10 mmの膜の中心部分ではSr:Al:O = 1:4:7または4:14:25に近い組成であり、それ以外の部分は、Sr:Al:O = 1:2:4の組成であった。一方、それ以外の条件で作製した膜からは、膜内部の組成分布の違いはほとんど観測されなかった。

図9に、励起光源にHe-Cdレーザ(波長:325 nm)を用いて測定した膜のPL特性を示す。熱処理前の膜からは、作製時の酸素分圧によらず、すべての

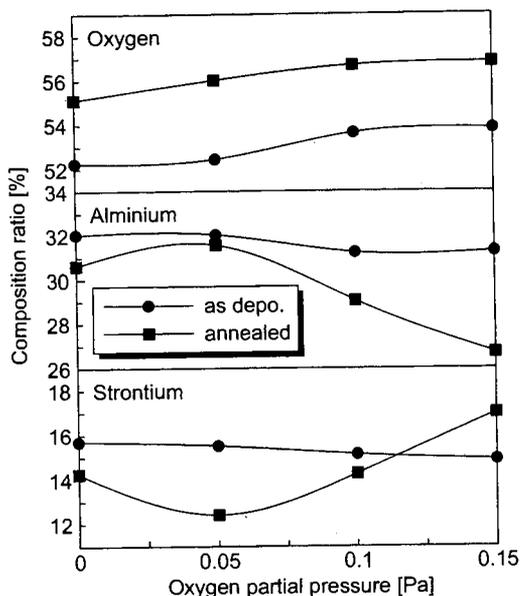


図8 熱処理前後の膜の組成

Fig. 8 Change in composition ratio of the as-deposited and annealed films by various oxygen partial pressures.

膜において発光ピークは観測されなかった。一方、熱処理を行った膜からは様々な発光ピークが観測された。発光ピークから Dy³⁺ の ⁶H_{15/2} → ⁶F_{11/2} 遷移 (570~600 nm), Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₂ 遷移 (610~630 nm), Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₃ 遷移 (680~690 nm), Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₄ 遷移 (700~710 nm) による発光ピーク [7] が観測されていることが分かる。このようなことから膜中の Eu は、ターゲットと同様に赤色の発光を示す 3 価の状態であることが分かる。

酸素分圧を 0.1 Pa 以外で作製した膜では、膜のどの部分で測定を行っても発光特性に変化は観測されなかった。しかし、酸素分圧を 0.1 Pa で作製した膜では、直径が約 10 mm の膜の中心部分とそれ以外の部分では発光特性が大きく異なる結果となった。図 10 に酸素分圧を 0.1 Pa で作製した膜の測定位置の違いによる PL 特性を示す。膜の中心部では、波長が約 500 nm 付近に発光ピークが観測されている。それに対し、膜の端部では、波長が約 690 nm 付近に発光ピークがあるのが分かる。波長 500 nm 付近の発光ピークは Eu²⁺ の 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 遷移に起因した緑色の発光であり、波長 690 nm 付近の発光ピークは Eu³⁺ の ⁵D₀ → ⁷F₃ 遷移に起因した赤色の発光である [7]。これらのことから、同一の膜中でも Eu の価数が異なっている可能性が考えられる。これは、熱処理した膜の組成分析結果より、酸素分圧が 0.1 Pa の膜の赤色に発光する部分で

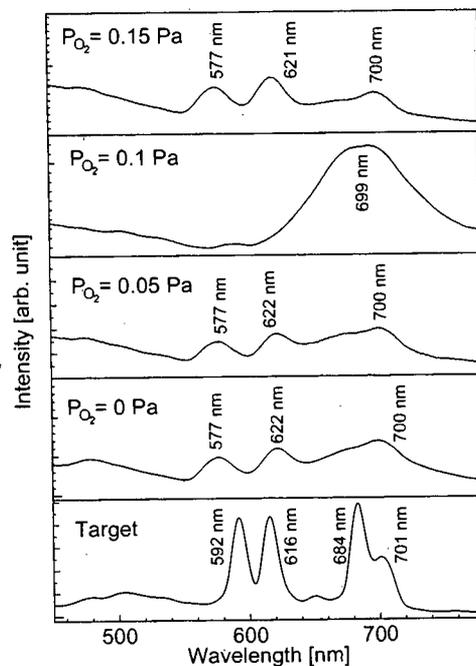


図9 酸素分圧を変えて作製した膜の PL 特性

Fig. 9 PL properties of the films prepared by various oxygen partial pressures.

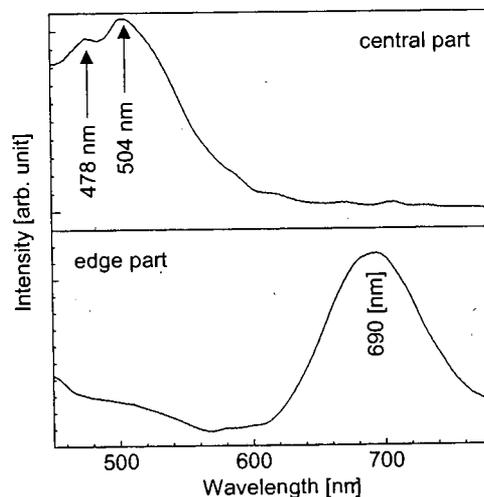


図10 酸素分圧が 0.1 Pa で作製した膜の PL 特性

Fig. 10 PL properties of the film prepared by oxygen partial pressure of 0.1 Pa.

は、Sr : Al : O = 1 : 2 : 4 の組成であったのに対し、緑色に発光する部分では、Sr : Al : O = 1 : 4 : 7 または 4 : 14 : 25 に近い組成であったこと。発光ピーク波長が約 500 nm 付近であること。SrO · 2Al₂O₃ : Eu²⁺, Dy³⁺ と 4SrO · 7Al₂O₃ : Eu²⁺, Dy³⁺ の発光ピーク波長が、それぞれ 475 nm, 490 nm であること [8], [9]。SrO · Al₂O₃ : Eu²⁺, Dy³⁺ の発光ピーク波長は、520 nm であることより、膜内部の組成分布の違いにより生じた

と考えられる。一方、酸素分圧が0.1 Pa以外の膜では、同一の組成であった。このことより、 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} が膜中に生成され赤色の発光を示したと考えられる。

4. むすび

本研究では、 SrAl_2O_4 蛍光体薄膜の結晶性及び配向性の制御を行うため、スパッタたい積後、空气中で熱処理を行う方法により SrAl_2O_4 蛍光体薄膜の作製を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 酸素分圧を約0.1 Paでスパッタたい積を行った後、空气中1000°Cで熱処理を行うと最も結晶性及び(010)配向性が良い膜が得られる。
- (2) また、スパッタ膜たい積時の酸素分圧を0.1 Paとし、空气中1000°Cで熱処理を行うと、膜のはく離を抑制することが可能である。
- (3) 酸素分圧を0.1 Paとして作製した膜の組成は、膜作製に使用したターゲットとほぼ一致している。
- (4) スパッタ膜たい積時の酸素分圧を0.1 Paとし、空气中1000°Cで熱処理を行うと、膜内部で組成分布が異なる。
- (5) 酸素分圧を0.1 Paでスパッタたい積を行った後、空气中1000°Cで熱処理を行って作製した膜では、中心部において2価のEuに起因した緑色の発光が、端部では3価のEuに起因した赤色の発光が確認され、この結果は、膜内部で組成分布と対応している。
- (6) 酸素分圧が0.1 Pa以外の膜では、3価のEuに起因した赤色の発光のみが確認される。

謝辞 本研究は文部科学省科学研究費若手研究(B)(課題番号14750229)及び新潟大学プロジェクト推進経費の援助によって行われた。

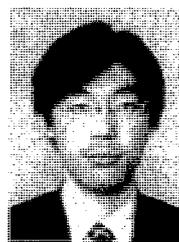
文 献

- [1] 松沢隆嗣, 青木康光, 竹内信義, 村山義彦, “希土類元素を用いた新しい長残光性蛍光体,” 希土類, no.29, pp.79-87, 1996.
- [2] 高崎久子, 田部勢津久, 花田禎一, “Eu, Dy共ドーブ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系蛍光体の長残光特性,” J. Ceramic Soc. Japan, vol.104, no.4, pp.322-326, 1996.
- [3] 村山義彦, “世界一明るい夜光物質の誕生,” 日経サイエンス, 5月号, pp.20-29, 1996.
- [4] M. Sengiku, Y. Oda, W. Jiang, K. Yatsui, Y. Ogura, K. Kato, K. Shinbo, and F. Kaneko, “Preparation of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor thin films by intense pulsed ion-beam evaporation,” Jpn. J. Appl. Phys. 1, vol.40,

pp.1035-1037, 2001.

- [5] K. Kato, Y. Ogura, M. Sengiku, K. Shinbo, F. Kaneko, Y. Oda, and K. Yatsui, “Luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ thin films deposited by intense pulsed ion-beam evaporation,” Jpn. J. Appl. Phys. 1, vol.40, pp.1038-1041, 2001.
- [6] 傳井 達, 上村拓也, 加藤景三, 金子双男, 新保一成, 太田雅壽, 川上貴浩, “ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ スパッタ薄膜の作製と熱ルミネッセンス特性,” 電学論(A), vol.118, no.9, pp.1015-1020, 1998.
- [7] 蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック, pp.110-125, オーム社, 1991.
- [8] C. Chang, D. Mao, J. Shen, and C. Feng, “Preparation of long persistent $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties,” J. Alloys and Compounds, vol.348, pp.224-230, 2003.
- [9] Y. Lin, Z. Tang, and Z. Zhang, “Preparation of long-afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties,” Mater. Lett., vol.51, pp.14-18, 2001.

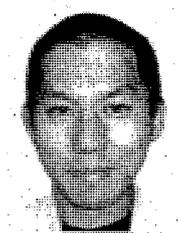
(平成15年4月24日受付, 7月15日再受付)



清水 英彦 (正員)

1995新潟大・工・電気電子卒。1999同大学院博士後期課程了。同年新潟大・工・助手。2002同助教授。2003新潟大学超域研究機構兼務。スパッタ法により作製される薄膜の微細構造制御に関する研究に従事。日本応用磁気学会, 応用物理学会, 電気学会各会員。

工博。



池田 倫秋

2000新潟大・工・電気電子卒。2002同大学院博士前期課程了。同年太陽誘電(株)入社。スパッタ法により作製された酸化物薄膜の作製及び評価に関する研究に従事。



石井 岳志

2001新潟大・工・電気電子卒。2003同大学院博士前期課程了。同年日揮(株)入社。スパッタ法により作製された SrAl_2O_4 薄膜の作製及び評価に関する研究に従事。応用物理学会会員。



丸山 武男 (正員)

1965新潟大・工・電気卒。同年同大・工・助手。1974同講師。1977同助教授。1989同教授。低電圧プラズマの分析及びプラズマスパッタの開発に関する研究に従事。日本物理学会、応用物理学会、電気学会各会員。工博。



関川 智洋

2000新潟大大学院博士後期課程単位取得退学。2001独立行政法人製品評価技術基盤機構入社。低電圧プラズマの分析及びプラズマスパッタの開発に関する研究に従事。



加藤 景三 (正員)

1982東工大・工・電気電子卒。1987同大大学院博士課程了。同年新潟大・工・助手。同講師、同助教授、同大学院自然科学研究科助教授を経て、2002より同大学・工・教授。2003新潟大学超域研究機構兼務。電気電子材料、機能性薄膜、有機エレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会、電気学会、レーザー学会各会員。工博。



岩野 春男

1978日本工学院専門学校卒。同年新潟大・工・技術職員。放電物理・機能性材料・光計測の実験・研究にかかわる各種装置の製作及び改良・修理等の業務に従事。



川上 貴浩

1979新潟県立巻工業高卒。同年新潟大・工・技官。実験・研究用の計測機器の作製や様々な電気電子材料、機能性材料の計測や評価などの実験・研究に従事。



太田 雅壽

1971新潟大大学院修士課程了。同年東洋インキ製造(株)入社。1975新潟大・工・助手。1994同助教授。無機材料・物性、工業物理化学、光・放射線材料、蛍光材料、放射線計測システムの研究に従事。日本科学会、日本希土類学会、応用物理学会各会員。工博。