

機関番号：12068

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760551

研究課題名 (和文) 力学的エネルギー発光素子の開発と高輝度化

研究課題名 (英文) Development of novel mechano-luminescence thin film.

研究代表者

村石 信二 (MURAISHI SHINJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70345156

研究成果の概要 (和文)：応力発光が期待される ZnS に着目し、ZnS : Mn 微粉末による繰り返し応力試験、また薄膜蒸着法による応力発光薄膜を作製した。ZnS : Mn²⁺微粉末は、フォトルミネッセンス (PL) および力学発光 (ML) を生じ、明瞭な発光が確認される。蒸着膜における表面クラック・剥離はバッファ層により著しく低減し、X 線回折によるピークシフトから界面応力の存在が示唆される。また as-depo 試料においては PL が確認されないものの、700°C Ar 雰囲気下におけるアニールにより PL が確認された。

研究成果の概要 (英文)： Mn doped ZnS is promising for the stress induced light emitting material. The present work examined the feasibility of production of ZnS:Mn film by deposition methods, and the photoluminescence behaviors with related to the microstructure of deposited film. The mechanical tests under various stress conditions have been conducted for ZnS:Mn powder. The mixture of ZnS:Mn powder embedded in epoxy shows photo-luminescence (PL) and mechano-luminescence (ML), and the magnitude of ML is enhanced by the concentrated loading condition. Regarding to the ion beam sputtering deposition of ZnS film, neutralized ion beam is required because the polarization charge of ionic nature of target material. The clack and peeling of the film during and after deposition can be reduced by intermediate Cu buffer layer between ZnS and Si substrate. X-ray reflection implies the accommodation of interfacial stress caused by lattice mismatch between films and substrate. However, PL behavior is hardly observed in deposited films by IBS and also the resistive heat deposition method. This might be due to the contents of Mn inside the film is insufficient at the substitutional lattice points since subsequent heat treatment in Ar atmosphere provides PL.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：薄膜、応力発光、イオンビームスパッタ、抵抗加熱蒸着

1. 研究開始当初の背景

|

近年、省電力の観点から無機・有機 LED 素子の研究開発が盛んであるが、力学的変位とフォトンとの相互作用（メカノルミネッセンス）が徐[1]らにより見出され脚光を浴びるとともに、応力発光センサー等への応用研究が始まっている[2]。力学と電磁気との相互作用効果はその存在自体は古くより知られ、その微小変位の特性により、圧電・電歪効果にみられる加速度センサー・ピエゾアクチュエータなど位地精度向上に必要な不可欠なデバイスである。力学発光現象には、光と変位を相互変換するアクチュエータ技術開発への可能性が秘められている。

これまで応力発光現象の詳細は明らかではなく、その存在は、非中心対称性のイオン結晶（閃亜鉛型、ウルツ鉱型など）において報告されており、圧電分極効果による相互作用と性質が似ている。最も高輝度な力学発光を示すことで知られる ZnS:Mn²⁺は、光学結晶・蛍光用材料として現在に至るまで、PL・EL 発光研究の中心的役割を担っている。

ZnS 母体のバンドギャップは、3.83 [eV] と近紫外に位置する直接遷移型の半導体である。可視域での発光を得るためには、局在（発光）中心に対応するイオン種の励起が必要とされ、ZnS の価電子帯から伝導帯への励起・遷移過程においては、局在中心である Mn²⁺ イオンが、(3d)⁵ の sp³ 内殻遷移が可視発光に相当するエネルギーを放出すると考えられている。

従って、応力発光では、フォトンの発光エネルギーに相当する力学エネルギー変化、すなわち励起源の候補として弾性エネルギー緩和が有力であり、結晶内原子の塑性変位をとともなうことが予測される。塑性変位には、転位や双晶に代表されるせん断ひずみ型の他に、静水圧成分を含む体積ひずみ型があり、局所的な結晶相転移もその範疇である。

上記観点では、応力を準静的に負荷した場合、発光現象をとともなう弾性緩和とともに（塑性変位）、発光輝度は瞬時に失われる。従って、永続的な発光を得るには、動的な繰り返し応力ひずみ試験が有効であろう。

本研究では、薄膜型の応力発光素子を開発することを目的として、ZnS バルクターゲット、ならびに抵抗加熱蒸着による成膜・評価、ZnS 粉末による疑似バルク体を作製し、種々の荷重条件下で力学発光特性を評価した。

参考文献

[1] 徐超男：ハイブリッド化応力発光材料、セラミックス、39 (2004)、pp130-133。

[2] 石原嗣生他：応力発光材料の開発と実用化の調査研究、技術支援の再整備事業、pp21-22

2. 研究の目的

本課題では、力学発光が報告されている ZnS に着目し、薄膜蒸着法（抵抗加熱蒸着・イオンビームスパッタリング）により応力発光薄膜の成膜・合成法を検討し、成長組織・結晶構造の変化、発光特性との相関を調査する。力学発光特性の評価には、繰り返し荷重試験機を用い、種々の荷重条件下で ZnS:Mn の力学発光を調査する。

3. 研究の方法

(1) 応力発光試料の作製

応力発光を確認する目的で、0.5%Mn ドープ ZnS 粉末（平均粒径 10 μm：ニラコ）を用いてエポキシに包含し応力発光試料とした。

(2) 薄膜蒸着

抵抗加熱蒸着、ならびにイオンビームスパッタリングにより ZnS : Mn 薄膜を蒸着した。抵抗加熱蒸着用の原料粉末には、0.5%Mn ドープ ZnS 粉末（平均粒径 10 μm：ニラコ）を用い、ボート型タングステンヒータ、アルミナルツボをバスケット型タングステンヒータで加熱することにより ZnS : Mn 粉末を真空容器内で蒸着させた。油拡散ポンプによる到達真空度は 2x10⁻⁵ torr、蒸着中の真空度は 2x10⁻⁴ torr であった。原料微粉末の飛散を抑える目的で、所定の温度まで 30min 程度の時間をかけてタングステンヒータを加熱した。膜厚は Dektak3 (ULVAC) により測定し、堆積速度はおよそ xx nm/sec であった。イオンビームスパッタ法には、ターゲット材として ZnS : 0.5%Mn (Φ100mm, t5mm：フルウチ化学) を用い、カウフマン型イオン源 (Φ30mm, Ion tech 社) により、1keV-Ar、電流密度 20mA の条件下で、Si および石英ガラス基板上に蒸着した。到達真空度 1.0*10⁻⁵ [Pa]、蒸着中の真空度は 5.4*10⁻² [Pa] であった。

4. 研究成果

(1) イオンビームによる ZnS 蒸着

ZnS 薄膜を合成する手法として、1. 化合物ターゲットによるスパッタ蒸着、2. イオン注入により純 Zn 薄膜から ZnS を直接合成する方法を調査した。

イオンビーム蒸着法では、DC/RF マグネトロンスパッタリングと比べて、プラズマが基材から隔離されること、蒸着時の真空度が一桁以上良いなどの理由により、低温で表面性状の良好な薄膜が得られる。本研究ではイオンビームスパッタ法により得られる ZnS、また S⁺イオン注入による ZnS 合成を目的とした Zn、ZnCu 膜の成膜組織を紹介する。

ZnS : Mn ターゲット材に対してイオンビーム蒸着を施したところ、ターゲット表面に誘電分極が生じ、スパッタリングおよび成膜が進行しない。従って、イオンビームの下流にタングステンフィラメントを設置し、加熱により放出される熱電子によりイオンビームの中性化処理を行った。紫外線ランプにより発光特性を調査したところ、ターゲット材では明瞭なフォトルミネッセンス (PL:橙) が目視できるが、as-depo 膜では、PL が確認することはできなかった (写真 1)。この理由として、ZnS と置換元素 Mn の蒸気圧の差が挙げられる (Mn: 10^{-2} [Pa] at 1000°C, ZnS : 10Pa 1080°C)。X線測定では、ZnS による回折ピークが確認されていることから、ZnS は蒸着中も分解することなくその分子構造が保たれ、微量の Mn 元素のずれが PL に大きく影響を与えていると思われる。Mn は ZnS において Zn と置換の関係にあり、そのイオン半径は Mn^{2+} (80pm)、 Zn^{2+} (74pm) と他元素間の組み合わせと比してほぼ等しいが、分子が再構成する際には、8%もの格子歪みをとまう。先に述べた蒸気圧から類推して Mn 単原子もしくは MnS 分子としてのスパッタイルドが、蒸着後の組成に大きく影響するようである。比較として、抵抗加熱蒸着法により ZnS : Mn を蒸着したところ、ルツボ内に緑色化した粉末が残留し、これら粉末から PL が確認された。ZnS : Mn 粉末は白色であり、残渣の緑色は 2 価の Mn によると思われる。化合物相の組成など詳細は不明であるが、PL を示したことから判断して MnS が濃化したものと思われる。薄膜内の Mn 量の調整は現在も継続して調査中である。

(2) 純 Zn 蒸着とウィスカー組織

イオンビーム蒸着により作成した Si 基板上 Zn 薄膜の X線プロファイルより (Fig. 1)、六方晶 Zn による種々の面指数が回折ピークとして現れていることから、薄膜内の結晶方位は、ほぼランダムな金属 Zn 多結晶により構成され優先的な配向性・結晶成長方位依存性はないと思われる。蒸着膜の結晶成長組織を FESEM により観察した (Figs. 2)。イオン源の電圧・電流値によりイオンビーム (Ar^+) の照射エネルギー・密度を変化させたところ、いずれの蒸着膜においてもひげ状結晶 (ウィスカー) を呈しており、イオン源の電圧・電流密度により Zn 薄膜のウィスカー成長の抑制、稠密性を向上させることは難しいと思われる。蒸着膜にみられたウィスカーの形成は、他の純金属蒸着膜と比較しても非常に特異な現象といえる。Zn の低融点 ($T_m=419^\circ C$)、高蒸気圧 ($P_v=1.6 \times 10^{-2}$ [Pa] at T_m) がウィスカー成長の理由としてあげられ、気相法によっても Zn、ZnS においてウィスカーの一様成長が報告されている。しかしなが

ら、電解メッキ膜においても大気暴露後にウィスカーが成長するとの報告もあり、Zn に導入された格子欠陥と結晶成長に関連した現象であると思われるが、詳細については今後の課題である。

Si 基板上 Zn 薄膜の硬さ試験の結果を、Fig. 3 に示す。Si/Zn 基板上薄膜の複合硬さは、薄膜厚さの増加にともない減少し、最大荷重

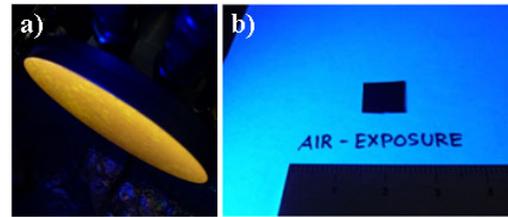


写真 1 UV 照射によるフォトルミネッセンス。(a) ZnS:Mn ターゲット (b) イオンビーム蒸着材

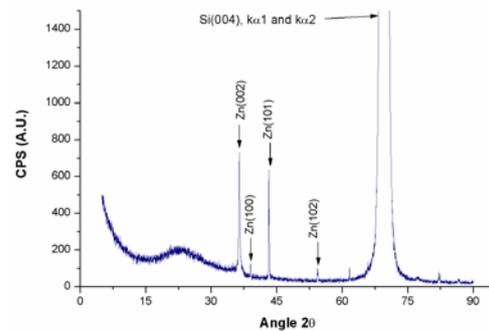
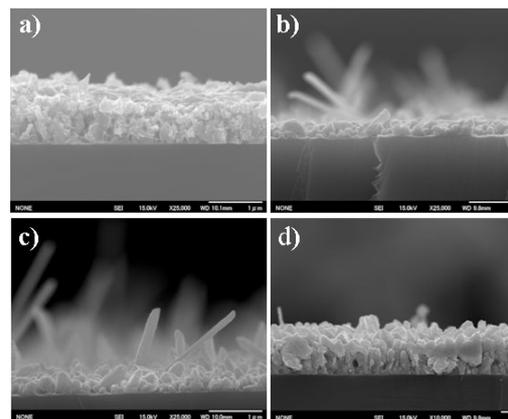


Fig. 1 イオンビーム蒸着による Si 基板上 Zn 薄膜の X 線回折プロファイル



Figs.2 イオンビーム蒸着によるウィスカー状 Zn 薄膜、それぞれ電圧・電流は (a) 0.5keV/10mA, (b)1.0keV/10mA, (c)1.0keV/20mA, (d)1.0keV/25mA)。(スケールバー : 1 μm)

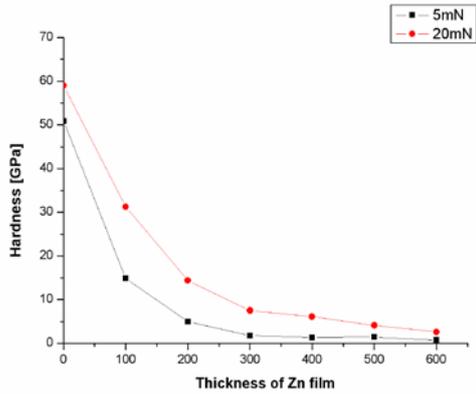


Fig.3 ウィスカー状 Zn 薄膜のインデントレーション硬さ。

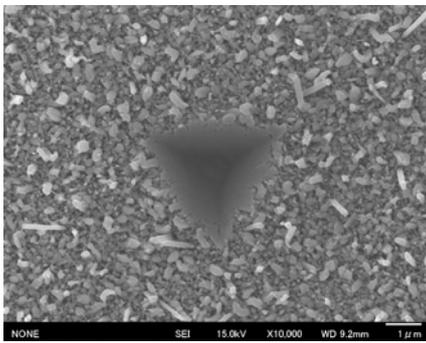


Fig. 4 バーコビッチ圧子によるウィスカー状 Zn 薄膜の圧痕表面の組織

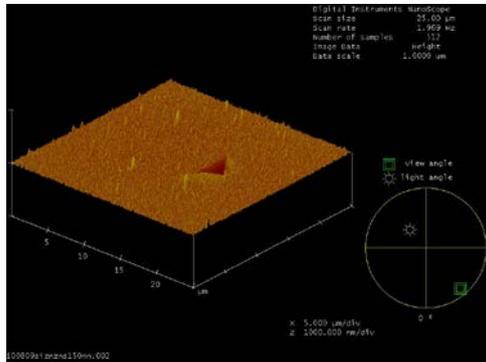


Fig. 5 AFM 像によるウィスカー状 Zn 薄膜の圧痕周囲の表面プロファイル。

5[mN], 20[mN]における硬さの推移をそれぞれ比較すると、荷重の増加により硬さが冗長している。硬さの膜厚・荷重依存性は、圧子先端と基板薄膜界面との相対位置に関係した複合硬さで説明されることから、低荷重で厚膜ほど、基板界面が硬さ与える影響が少ないと言える。Zn 薄膜はウィスカー状組織を呈するが、Si 基板は Zn に比べ弾性率・硬度が高いため、みかけの Zn 膜厚の増加につれて、

ウィスカー状 Zn 薄膜本来の硬さが Fig. 3 から読み取ることができる。力学特性の観点から、ウィスカー組織が硬さに与える影響は興味深い。FESEM・AFMによる硬さ試験後の圧痕組織を観察した結果、3 角形圧子の形状に沿ってウィスカー群の圧子による稠密化が観察される。本研究で作製した Zn 薄膜は非常に粗な結晶粒とウィスカー構造により、その Zn 薄膜の硬さ (Fig. 3) は、 $H=0.63$ [GPa]と見積もられた。Zn の弾性係数 (ヤング率: $E=108$ [GPa]) と比較して、 $H/E=0.58\%$ であり、Si 基板自体の硬さ・ヤング率比 $H/E=5\%$ と比べても稠密度により硬さが著しく減少している。

(3) 添加元素による薄膜組織の稠密化

ここで、蒸着法を用いながら Zn 薄膜を稠密化し、ウィスカー成長を抑制する方法には、基板冷却 ($<-50^{\circ}\text{C}$)、もしくは合金化元素の添加が挙げられる。硫化物生成エンタルピーを考慮すると (Table 1)、種々の添加元素のうち Cu のみ、ZnS から S を還元・脱理することなく ZnS-Cu による 2 相組織もしくは (Zn, Cu) S 複合硫化物の生成が期待される。したがって、Zn と Cu を同時スパッタすることで Zn-Cu 系合金膜を成膜し、薄膜組織の稠密化を検討した。(当初、H22 年度 3/15 に予定されていた、S+イオン注入による複合硫化物 (Zn, Cu) S の直接反応合成に関連した実験計画「H22 年度原研高崎・一般共同研究課題 10107」は、震災直後の原研施設の点検復旧作業により実験中止となった為、Cu 添加による Zn-Cu 薄膜の成長組織の概要を紹介する。)

Zn-Cu 合金の成膜には、純 Zn ターゲット上に角度 $0\sim 180^{\circ}$ に切り出した扇型 Cu シートを同時スパッタし、面積率の違いにより Zn-Cu 合金膜の組成比を変化させた。Cu シートの面積率が増加するにともない Zn 薄膜に特徴的な光学反射は減衰し、黄銅色の Zn-Cu が成膜された。FESEM による組織観察の結果、Cu 面積率が 16-20% (角度 $60\sim 70^{\circ}$) の範囲でウィスカーの生成頻度・数密度が減少するとともに、より稠密な Zn-Cu 薄膜が生成した。稠密化に必要なとされる臨界組成はスパッタ収率から Zn-8.8at%Cu と見積もられた。また Fig. 7 に示す X 線プロファイルより、hcp- ϵ -brass 相単層であることが確認された。また状態図を参照すると ϵ -brass 相の Cu 含有率は 13-20% の範囲であるから、スパッタ収率から見積もられる Cu 組成とほぼ同等であった。S+イオン注入による Zn-Cu 薄膜内の ZnS の直接合成実験は未実施であるが、今後の検討課題とする。

(4) バッファ層の効果

Table.1 種々の合金元素による ZnS の脱硫反応と硫化物生成反応エネルギー

Reaction	$\Delta H_{f,rxn}(298)$ [kJ/mol S ₂]	$\Delta S_{f,rxn}(298)$ [J/mol S ₂ /K]	$\Delta G_{f,rxn}(298)$ [kJ/mol S ₂]
CuS	302.60	34.60	292.29
Cu ₂ S	251.00	77.00	228.05
MnS	-16.8	64.60	-36.05
MnS ₂	184.30	35.90	173.60
TiS	-134.00	19.40	-139.78
Ti ₂ S	-150.60	45.60	-164.19

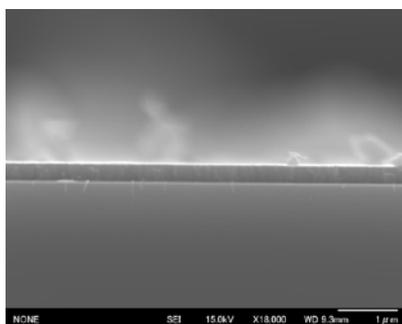


Fig.6 Si 基板上 Zn-Cu 合金薄膜の FESEM 組織。Cu ターゲット面積率 20%

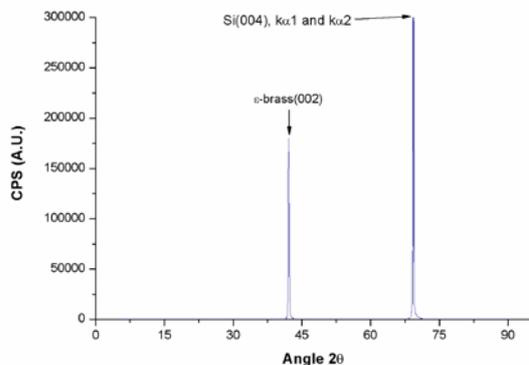


Fig.7 Zn-Cu 合金薄膜の X 線プロファイル ε-brass 相 (Cu ターゲット面積率 20%)。

前述した ZnS 薄膜の表面性状は良好とは言えず、基板によらずクラックが薄膜表面を覆い、成膜後に剥離したケースがしばしばであった。今後の繰返しひずみ試験による応力発光評価を行う上で、薄膜に導入されるクラックを抑制する必要がある。クラック発生の原因として、①基板/薄膜による整合界面ミス

フィット、②蒸着前後の熱収縮差によるものが挙げられる。両者の性質は異なるが、いずれも薄膜/基板界面の面力によって等価な問題として取り扱うことができる。格子ミスフィットを考慮すると、ダイヤモンド構造 Si と閃亜鉛構造 ZnS はいずれも fcc に属し、その格子定数は (Si: $a=5.431$, ZnS: $a=5.416$) であり、その差はおおよそ 0.2% と非常に似通っている。両者の格子定数の中間に位置する物質が中間相として求められるが、例えば fcc-Cu ($a=3.616 \text{ \AA}$) は、Cu ユニットセル 3 (10.848 \AA) に対し、Si および ZnS ユニットセル 2 (Si: 10.862 \AA , ZnS: 10.832 \AA) が格子対応することから、Si/ZnS 界面に生じる引張り成分の変形勾配を緩和する Cu バッファ層の効果が期待される (Fig. 8)。

Si 基板上の Cu バッファ層の有無による表面性状の変化を Fig. 9 に示す。基板への Cu バッファ層および ZnS の堆積は、大気暴露することなく全て真空中で行い、それぞれ基板蒸着前にプレスバッタを施した。バッファ層の堆積が無い場合に特徴的であった表面粗さや剥離に起因したコントラストは (上図)、バッファ層を堆積した ZnS 表面には全く観察されないことがわかる (下図)。従って、Cu バッファ層の堆積により表面クラックの発生が著しく抑制され、基板界面ならびに表面での密着性は著しく向上したことが明らかである。同様な結果は、シリカ基板においても観察された。バッファ層厚さにより剥離の傾向が異なることから、まずは密着性の向上に Cu バッファ層が効果的に機能していると考えられる。

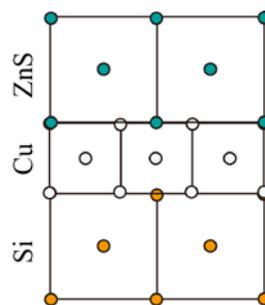


Fig. 8 ZnS/Cu の {001} 格子対応

Zn-Cu バッファ層とした際の ZnS の X 線プロファイルを示す (Fig. 10)。28° 付近に位置する ZnS {111} の回折ピークは、バッファ層厚の増加とともに強度を増し、その回折角は低角度側へとシフトする。これは、バッファ層厚に比例した面外方向への d 値の増加を意味し、Si/ZnS 界面でクラック・剥離の原因される面力が、バッファ層により効果的に緩和された為と推察される。

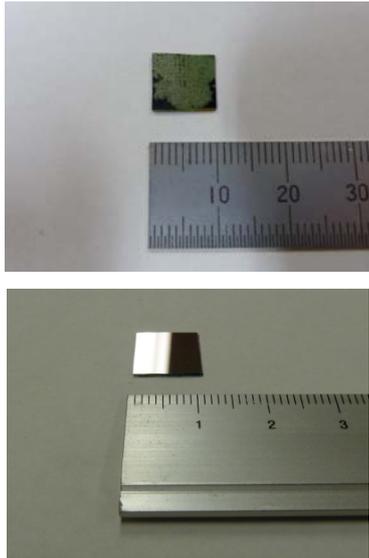


Fig.9 ZnS 薄膜の表面クラック・剥離 (上)。バッファ層 Cu-5nm を堆積 (下)

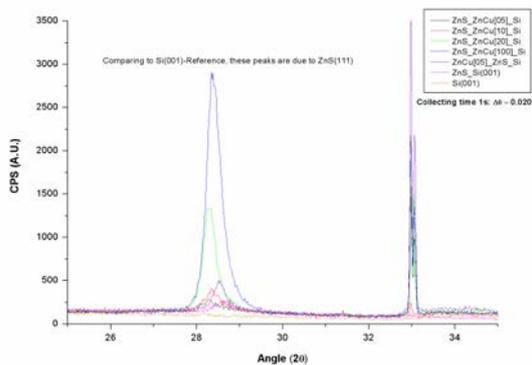


Fig.10 Zn-Cu バッファ層の膜厚変化に対する(111)ZnS ピーク強度の変化

(5) 応力発光試験

これまで、イオンビームスパッタ・抵抗加熱蒸着による ZnS : Mn 蒸着膜について、密着性向上・クラック低減について検討してきた。しかしながら、本研究の蒸着膜については明瞭なフォトルミネッセンスが得られていないことから、アクリル製接着材をバインダーとして ZnS:Mn 粉末(平均粒径 $10 \mu\text{m}$)を 20wt% の割合で凝固成形することにより疑似バルク体とした。疑似バルク体の大きさは断面積が一樣な円筒状(直径 6mm, 高さ 10mm), 球状(直径 10mm)の二種とし、変位速度 100mm/min、繰り返し変位 0~1[mm] (荷重: 0~100[N]) の範囲で繰り返し荷重試験を行った。

応力発光は、いずれの試験片においても観察されるが、円筒状試験片では荷重 1 サイクル目の試料全体の発光以降、明瞭な輝度を有する発光は確認されなかった。球状試験片では押し込みジグの接触部で明瞭な輝度を有す



Fig.11 集中荷重による応力発光。(上) 球状試験片と押し込みジグ (下) ジグ接触部での応力発光。

る発光がサイクル毎に断続的に観測された。変位制御による一軸荷重条件では、塑性緩和も同様である為、2 サイクル以降の応力発光が著しく減衰したと思われる。また集中荷重の接触面に近いほど輝度がより明瞭となることは、応力分布に比例して発光輝度が変化する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 村石信二 インデンテーションにより薄膜内に導入された塑性域の変位とひずみ分布の測定 日本金属学会 2010/9/27 北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村石 信二 (MURAISHI SHINJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科 助教
研究者番号: 70345156