

4P053

電子線励起型光学顕微鏡のための希土類ドーパ Y₂O₃ 蛍光体薄膜の開発

(静岡大学) 神谷将至, 三宅亜紀, 名和靖矩, 居波涉, 杉田篤史, 小南裕子, 川田善正, 中西洋一郎

Development of rare earth doped Y₂O₃ fluorescent thin film for electron beam assisted optical microscope

(Shizuoka Univ.) Masashi Kamiya, Aki Miyake, Yasunori Nawa, Wataru Inami, Atsusi Sugita, Hiroko Kominami,

Yoshimasa Kawata, Yoitiro Nakanishi

【序】

光学顕微鏡は回折限界の問題からその空間分解能はせいぜいサブミクロンメートルである。一方、電子顕微鏡はナノメートルオーダーの空間分解能を容易に実現することができるが、原則的に真空中での利用となるため、観測可能な試料は限定される。我々はこの両者の長所を合わせ持った電子ビーム励起型光学顕微鏡(Electron-beam eXcitation Assisted optical microscope :EXA 顕微鏡)を提案している

【1】。この顕微鏡は電子ビームにより薄膜蛍光体を励起し、そこから放射される微小光を光源として利用するものである。モンテカルロシミュレーション結果から、蛍光体薄膜と電子ビームとの相互作用長が短い場合、蛍光体表面から放射される蛍光の空間広がりには十分回折限界を保証されるものと予測される。このような電子ビーム励起型光学顕微鏡を開発する上で、電子線のエネルギーから蛍光への変換効率の高い薄膜材料は必要不可欠である。本発表ではそのための候補となる材料として、電子線照射に安定な Y₂O₃:Eu 蛍光体の薄膜を製作し、その結果及び発光特性の評価結果について報告する。

【実験】

Y₂O₃:Eu 蛍光薄膜は Si₃N₄ 基板と、比較のために石英基板に積層した。Y₂O₃ 中の Eu の濃度は 2 mol% とした。まず Y₂O₃ と Eu₂O₃ 粉末を攪拌し、錠剤成形器によりペレットにしたものを 1000°C にて焼結した。次に電子ビーム蒸着法により、Si₃N₄ 基板上に 50~200 nm の膜厚で蒸着をした。蒸着後、結晶化度を向上させるために、1000°C、3 時間、酸素雰囲気下でアニール処理を行った。蛍光体薄膜の評価は、カソードルミネッセンス(CL)測定、X 線回折(XRD)測定、原子間力顕微鏡(AFM)により行った。ここで CL 測定は電子線を直接蛍光体に照射した場合と基板である Si₃N₄ 側より照射した場合の 2 通りの場合について実地した。

【結果と考察】

図 1(a)は Si₃N₄ 基板上に膜厚 85~150 nm で積層した蛍光体薄膜に直接電子線を照射した場合の、加速電圧に対する発光強度依存性を示す。加速電圧が 6 kV 以下では発光強度は単調増加するものの、それ以上ではむしろ減少する。これは、電子線が高エネルギーになると蛍光体への侵入長が深くなり、その結果散乱断面積が減少したことによるものと考えている。図 1(b)は蛍光体の膜厚に対する蛍光強度の依存性をグラフに示した。加速電圧は 5 kV である。蛍光体を石英基板及び Si₃N₄ 基板上に積層した場合についての結果を示す。石英基板の場合は 60 nm、Si₃N₄ 基板の場合 85 nm 以上の膜厚で発光していることが分かる。

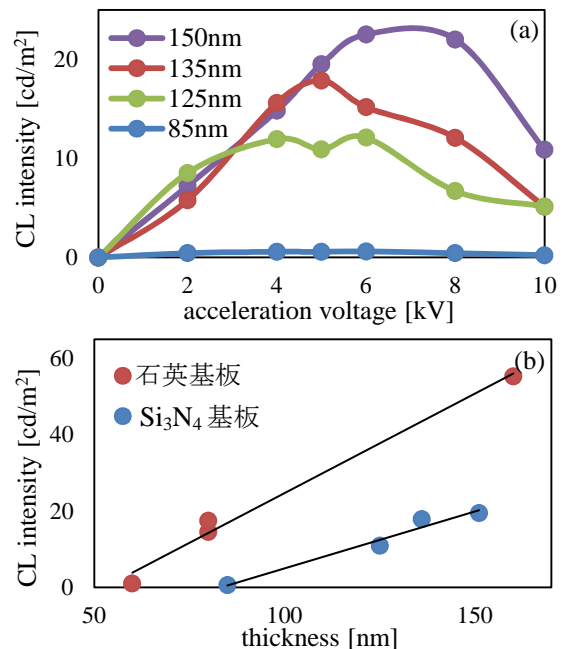


図 1(a). 電子線の直接励起された Y₂O₃:Eu 蛍光体薄膜より放射された CL 強度の加速電圧に対する依存性。

(b). 石英基板及び Si₃N₄ 基板上に積層された Y₂O₃:Eu 蛍光体薄膜より放射された CL 強度の蛍光体薄膜の膜厚依存性。

図 2(a)は Si_3N_4 基板上に積層した膜厚 150 nm の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体薄膜の XRD パターンを示す。比較のために粉末試料からの XRD パターンも示す。アニール前の薄膜はピークを示さないのに対して、アニール後は複数の回折ピークが観測された。この結果はアニールにより格子歪みの緩和や酸素欠陥が補償され、結晶性が向上したと考えられる。

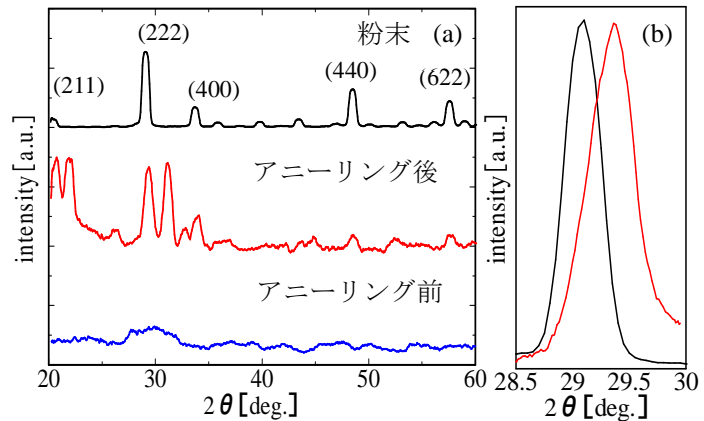


図 2(a). $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体薄膜のアニール前後 XRD パターン。粉末試料のパターンも示す。
(b). (222)面からの回折パターン拡大図。アニール後の試料(赤)と粉末試料(黒)に関する結果を示す。

図 2(b)は粉末試料とアニールした試料の XRD パターンを示したものである。ブラッグの式により面間隔は粉末試料の場合 $d=6.13$ nm、薄膜試料の場合 $d=6.08$ nm と決定された。この結果は、 Si_3N_4 基板上に積層した蛍光体薄膜は格子歪が生じることを示すものであると考えている。 Y_2O_3 は格子定数 $a=10.60$ Å の立方晶であり、 Si_3N_4 は格子定数 $a=7.61$ Å の六方晶である。各々の面間隔を考えると、 Y_2O_3 の(222)面の 1 辺の長さが 15.00 Å と 1 辺の長さが 15.21 Å の Si_3N_4 の面が接合されていると考えられる。この場合格子不整合は 1.40% である。格子不整合が 1% 以上では接合による格子間の歪みが発生することが考えられる【2】。また、 Si_3N_4 と Y_2O_3 の熱膨張係数の差や薄膜化による歪も考えられる。

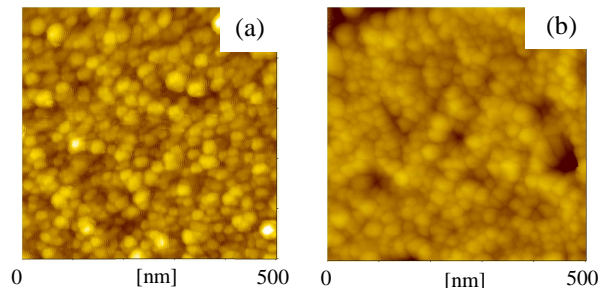


図 3(a). アニール前の蛍光体薄膜の AFM 像。
(b). アニール後の蛍光体薄膜の AFM 像。

蛍光体の膜厚が薄い場合ほとんど蛍光を示さなかった。これは基板界面では格子歪が大きく、Y イオンから Eu イオンへのエネルギー移動が効率良く起こらなかったからであろう。アニール処理による蛍光体薄膜の表面形状の変化について検討するため AFM 像を測定した。図 3(a)(b)は図 2(a)のアニール前、アニール後の蛍光体表面の AFM 像である。アニール前は粒子系が小さく表面に凸凹が目立つが、アニール処理により粒子系が均一、粒子間が密となり、結晶性の向上したことを示すものと考えられる。

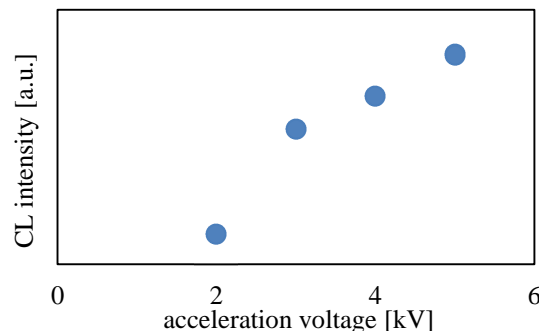


図 4. 基板である Si_3N_4 側より電子線を照射した場合の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体薄膜より放射された蛍光の加速電圧に対する依存性。

図 4 は基板である Si_3N_4 側より電子線を照射した場合の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体薄膜の発光強度の加速電圧に対する依存性を示す。 Si_3N_4 基板の厚さは 50 nm である。ある閾値となる加速電圧も高い電圧以上で蛍光が発生しているのがわかる。これは加速電圧が 2 kV より低い場合、電子線が $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体薄膜まで通過して来ず、 Si_3N_4 基板を貫通せずに留まっていることが考えられる。

なお講演では蛍光体薄膜表面にポリスチレンビーズを乗せた場合の EXA 顕微鏡像を紹介し、顕微鏡の空間分解能について議論する予定である。

参考文献【1】 W. Inami, K. Nakajima, A. Miyakawa and Y. Kawata. Opt. Exp. Vol.18 (12), 12897 (2010).

【2】 A. Zur and T. C. McGill, J. Appl.Phys.Vol.55 (2), 15 (1984).