

課題番号：2006A0135

FED 用薄膜蛍光体 SrGa₂S₄:Eu のレーザー照射による結晶化機構の XAFS による検討

(株)日本製鋼所 清野俊明

使用ビームライン：BL19B2

1. はじめに

弊社では、ガラス基板上的のアモルファスシリコンにレーザーを照射することで結晶化を行うエキシマレーザーアニール装置の製造販売を行っている。現在、レーザー照射による結晶化の対象として、シリコン以外の物質への応用を目指して、薄膜蛍光体の結晶化に関する研究を行っている。薄膜蛍光体の結晶化は、通常数百度以上の温度が必要であるが、実用的には融点の低い大型ガラス基板上で結晶化処理を行うため、ガラス基板が使用できる低温で結晶化を行う必要がある。

我々は、これまで緑色発光 SrGa₂S₄:Eu 薄膜蛍光体を低温プロセスで結晶化するための試験を実施し、レーザーを照射する前の薄膜の結晶状態（薄膜の成膜方法の違いや、事前に 600℃で 30 分間のプレアニールを行うか行わないか）がレーザー照射による結晶化の状況に大きな影響を与えていることが分かってきた。すなわち、プレアニールを施した試料では、短時間のレーザー照射で結晶が成長するが、そうでないものは結晶を成長させるために長時間のレーザー照射を必要とする。そこで本課題では、レーザー照射前の各試料における Eu の価数状態や、Eu 周りの構造解析を行うことによって、結晶構造の相違点を確認し、それらの状態がレーザー照射による結晶化の状況にどのような影響を与えているか、検証することを目的として試験を行った。

2. 実験方法

薄膜蛍光体は、RF マグネトロンスパッタ法と電子ビーム蒸着法によってそれぞれ作製した。試料の作製条件を表 1 に示す。

試料はそれぞれ、熱アニールによる影響を比較するために、成膜したままの状態のもの、Ar で希釈した 1% H₂S 雰囲気中 30 分間 600℃で熱アニール（プレアニール）および 30 分間 800℃で熱アニールした状態のものを作製した。さらに、スパッタ成膜試料では成膜ままの試料とプレアニール試料に、Ar で希釈した 10% H₂S 雰囲気中 500℃に加熱した状態で、波長 248nm の KrF エキシマレーザーを照射して結晶化を行った。レーザー照射条件を表 2 に示す。スパッタ成膜試料に関しては、結晶構造を X 線回折 (XRD)、発光輝度を電子線励起発光輝度 (CL) の評価を行い、Eu 価数に関しては、全ての試料で Eu の LIII 吸収端測定 (XANES) を行い、評価した。

	RFマグネトロンスパッタ法	電子ビーム蒸着法
成膜原料	Sr _{0.98} Ga ₂ S ₄ :Eu _{0.02} ターゲット	Sr _{0.99} Eu _{0.01} SとGa ₂ S ₃ レット
基板	合成石英ガラス	合成石英ガラス
基板温度	150℃	200℃
雰囲気	Ar (7 × 10 ⁻² Torr)	5 × 10 ⁻⁶ Torr
膜厚	約1 μm	約1 μm

表 1 薄膜蛍光体試料の作製条件

	プレアニール試料	成膜ままの試料
基板温度	500℃	500℃
雰囲気	Ar+10% H ₂ S(1気圧封入)	Ar+10% H ₂ S(1気圧封入)
エネルギー密度	20~40mJ/cm ²	40mJ/cm ²
ショット数	30,000shots	180,000shots
周波数	100Hz	100Hz

表 2 レーザ照射条件

3. 結果

スパッタ成膜試料の XRD 測定結果を図 1 に示す。成膜ままの試料では、ピークが観測されないことからアモルファス状態であると考えられる。これに対して、プレアニールを行った薄膜では、 SrGa_2S_4 のピークが若干現れていることから、結晶が生成していることがわかる。プレアニール後にレーザーを照射した薄膜では、 $30\sim 40\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で照射したものは、 SrGa_2S_4 のピークが多数観測され、ピーク強度が強くなっており、レーザー照射によって結晶が成長していることがわかった。ちなみに、成膜ままの試料に 18 万ショットのレーザーを照射したものは、 SrGa_2S_4 のピークがさらに強くなっており、結晶成長が進んでいることがわかった。

スパッタ成膜試料の CL 測定結果を図 2 に示す。 $30\sim 40\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度でレーザーを照射した試料では、プレアニールのみの試料より高輝度であることから、レーザー照射によって結晶性が向上し、発光中心が形成されていることが分かる。

次に、レーザー照射前の試料の価数測定結果を図 3 と図 4 上側に示す。スパッタ成膜で作製した試料は 2 価 Eu 以外に 2 割程度の 3 価 Eu を含むことが分かり、それ以外の試料ではおおむね 2 価 Eu のみ含むことが分かった。また、レーザー照射後の試料の価数測定結果を図 4 下側に示す。試料の処理状態によって、2 価 Eu が増加する場合と、若干減少する場合があることが分かった。

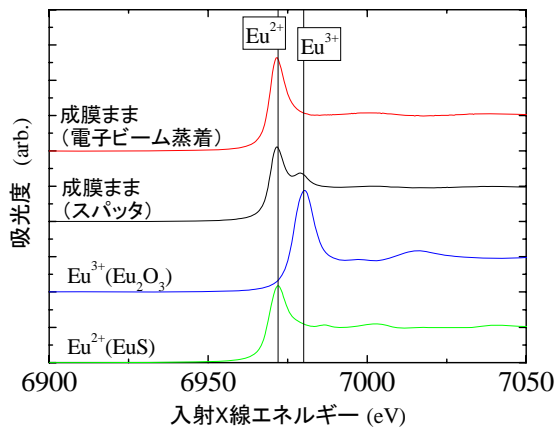


図 3 レーザー照射前の試料の価数測定結果

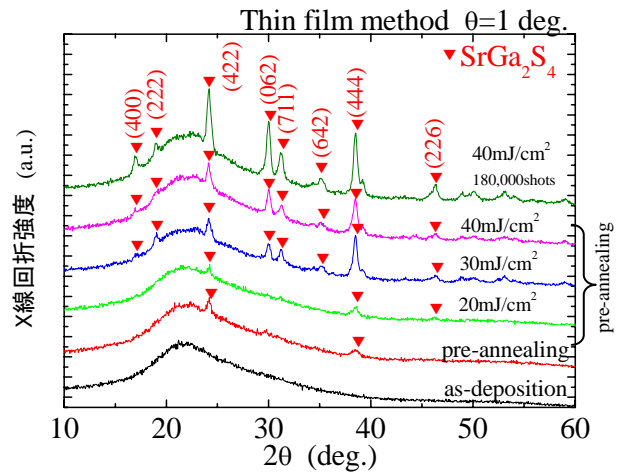


図 1 スパッタ成膜試料の XRD 測定結果

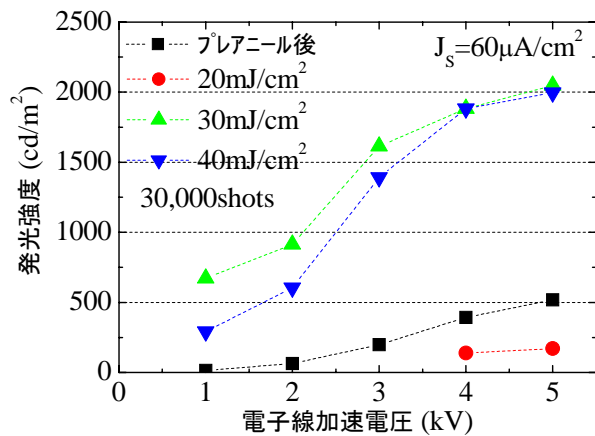


図 2 スパッタ成膜試料の CL 測定結果

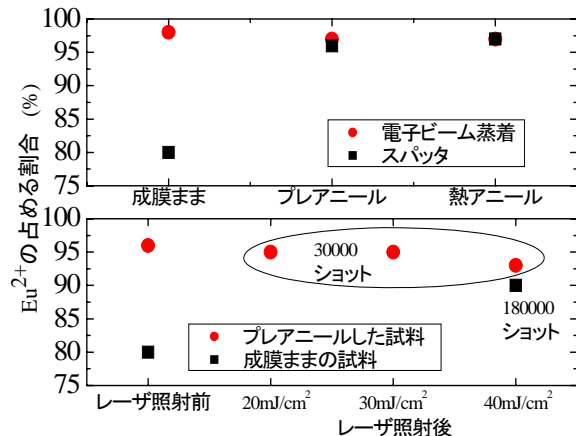


図 4 処理状態による価数の変化

4. 考察

スパッタ成膜で作製した試料では 3 価 Eu が存在することから、スパッタ中に 2 価 Eu が Ar⁺ のプラズマにさらされることで、酸化していることが考えられるが、現時点ではその機構は分かっていない。その後、H₂S 雰囲気中で熱アニールを行うことで還元されて 2 価 Eu の割合が増加している。しかしこれまでの試験から、スパッタで作製した薄膜では、電子ビーム蒸着試料より若干輝度が低いことから、成膜後の Eu 価数状態が、最終的な輝度に影響を与えている可能性がある。

2 価 Eu の比率が高くなったプレアニール後の試料にレーザーを照射した場合、照射エネルギー密度が高いほど 2 価 Eu の割合がやや減少する傾向を示しており、SrGa₂S₄:Eu においては発光に関与するのは 2 価 Eu の発光中心であるが、レーザー照射によって、その割合を減少させている可能性がある。そのため、価数をなるべく減少させないような、レーザーの照射条件が必要である。これとは逆に、2 価 Eu 比率の低い、スパッタによる成膜ままの試料を長時間のレーザー照射により結晶化した試料では、2 価 Eu の比率が若干向上していることを示している。このことから、価数の変化にはプレアニールや長時間のレーザー照射が必要と考えられるため、短時間で結晶化を行うためには、なるべくレーザー照射前の試料として、2 価 Eu の比率を高くしておくことも、レーザー照射による結晶化に必要である可能性がある。

5. まとめ

今回の利用によって、以下の成果が得られた。

- ①スパッタによる成膜試料と、電子ビーム蒸着で形成した試料では、2 価 Eu の割合が異なり、結晶化プロセスや発光強度に影響を与えている可能性がある。
- ②プレアニールや熱アニールを行うことで、2 価 Eu の割合が増加し、発光輝度の向上と関連している。
- ③スパッタによる成膜試料では、レーザー照射によって 2 価 Eu が増加する場合とやや減少する場合があるため、適した照射条件を検討する必要がある。

本研究によって、目的としていた薄膜の違いが明らかになりつつある。しかし、今回の測定では構造解析に耐えうるデータが得られなかったため、SrGa₂S₄ 結晶の局所構造が成膜後から存在しているのかを確認することは出来なかった。また、レーザー結晶化が進みやすい薄膜を作製するためには、どのような成膜方法、成膜条件が適しているのか、何°C以上のプレアニールが必要であるかなど、今後構造解析が可能なデータを測定して解析を行うことで、レーザーアニールによる結晶化で発光輝度の高い薄膜蛍光体を作成するための機構解明に向けて検討を行いたいと考えている。