

実施課題番号：2005A0900-RI-np-TU

XAFSによる希土類添加薄膜蛍光体の発光中心周辺環境の解析

徳島文理大学工学部 國本 崇

高輝度光科学研究センター 本間 徹生

鳥取大学工学部 大観 光徳

背景と目的

フラットパネルディスプレイ (FPD) の市場が急速に拡大しているが、現在主流の LCD、PDP に対して、高精細化・高演色性・高速応答といった表示性能において優れる、電界放射ディスプレイ (FED)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) が次世代 FPD の有力な候補として開発が進められている。これらのディスプレイでは、高精細に加えて、低抵抗、高熱伝導等の要求があり、薄膜蛍光体の研究が鋭意進められている。しかしながら、薄膜蛍光体では同じ材料を用いた粉末蛍光体に比べて発光スペクトル形状がブロード化して色純度が落ち、結晶化度も低いために発光強度も半分程度に留まるケースが多い。このような背景のもと、高表示性能かつ高信頼な希土類イオンを添加した複酸化物薄膜蛍光体の研究が進められている。

Eu を添加した CaAl_2O_4 (CA) 青色蛍光体薄膜は、色純度が良く、光励起 (紫外～真空紫外) で強い青色発光を示すが、低速電子線励起 (FED)、電界発光 (ELD) とともに、低い伝導度や高温アニールなどの不都合により十分な輝度が得られていない。実用化には薄膜自体の効率向上が必要である。蛍光体薄膜の輝度向上・発光色制御には、薄膜中での母体組成の均一化、添加した発光中心の価数制御に加えて、配位環境の単一化が重要である。as-deposited 時の蛍光体薄膜の

多くは非晶質であり、アニール後も多結晶膜であるため、XRD 測定では構造面からの検討が困難であるが、発光中心の電子状態、局所構造に関する情報が発光強度と強い相関をもつため、発光効率を改善するためにはこれらの知見を得る必要がある。これを XAFS 測定から明らかにするのが本課題の目的である。

CA 薄膜は、製膜条件を変えることで、還元雰囲気下でアニールした後の青色発光強度が大きく変化する。特にターゲットを蒸発させるレーザのエネルギー密度 (フルーエンス) とターゲットと基板との距離により、ターゲットから発するプラズマプルーム中での Ca/Al 比が著しく変化し、これと青色発光強度との相関を見いだしている。これらの製膜条件を変えた薄膜試料について、アニールの前後での Eu の価数変化を XANES で、配位環境の変化を EXAFS で調べ、青色発光強度を支配する要因を検討する。

実験

試料は、Eu 添加量を 2 mol% (v.s. Ca) として仕込んで合成した蛍光体ペレットターゲットを用いて、KrF エキシマレーザを用いたパルスレーザ蒸着法により酸素ガスの供給のもとに作製した薄膜である。薄膜のサイズは $20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、膜厚は約 $1\mu\text{m}$ である。製膜条件はターゲット基板間距離を 20～40mm、レ

レーザーエンスは $0.5\sim 2.0\text{J}/\text{cm}^2$ で変化させている。XAFS 測定は 19 素子 SSD を用いた蛍光法により行った。入射 X 線に対して、薄膜を約 10 度傾け、薄膜からの蛍光 X 線を観測した。アニール前後での Eu 価数変化を調べるため Eu-L₃ 端で XANES 測定を行った。参照試料としては、3 価 Eu のリファレンスとして Eu_2O_3 、2 価 Eu のリファレンスとしては SCA (Eu^{2+} doped strontium Cl-apatite; 市販ランプ用青色蛍光体) を用いた。またアニール前後での Eu 配位環境の変化を調べるために同様に Eu-L₃ 端で EXAFS 測定を行った。薄膜にしたときと粉末との比較を行うために参照試料にターゲットとして実際に用いた $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体ペレットを用いた。

実験結果

1. XANES

図 1 にレーザーエンスを 0.5 、 1.0 、 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ と変えて製膜した試料の XANES スペクトルを示す。製膜中は、酸素の抜けを防ぐために酸素フローを行っているため、As-deposit 時には、全ての膜において、2 価 Eu と 3 価 Eu によるピークが観測される。またその割合はいずれの薄膜においてもほぼ同程度である。(図 2 参照) 一方、この薄膜を還元雰囲気下でアニールすると、 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ で製膜した薄膜では、ほぼ全ての Eu が 2 価になっているが、 0.5 、 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ で製膜した薄膜ではアニールにより 3 価 Eu の割合が増加する。(図 3 参照) アニール後結晶化することで現れる青色発光の強度はレーザーエンスに比例して増加しており、これは、アニール後の 2 価 Eu の存在割合と良い一致を示すことが明らかになった。またアニール後の 3 価 Eu の存在割合と、製膜時のレーザープラズマプルーム中における Ca と Al の存在比との間に明確な相関が見られた。ターゲットペレ

ットの組成は $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_2\text{O}_4$ であり、ターゲットの Ca/Al 比は、およそ 0.5 である。しかしながら製膜中のプラズマ中では、レーザーエンスによりその比が図 3 に示す通り低エンス側では明らかに 0.5 からずれている。このずれが大きいほどアニール後に 3 価 Eu の割合が増えている。薄膜中の組成がずれることにより、還元アニールを行っているにも関わらず、 $(\text{Ca,Eu})\text{Al}_2\text{O}_4$ ではない 3 価 Eu を含む別の相が形成されている事が示唆された。

以上の結果からレーザーエンスが重要な製膜パラメータであり、製膜時にプラズマプルーム中の Ca/Al 比をモニタし、その比が 0.5 になるように条件を整える事で 2 価 Eu のみを含む薄膜が得られることが明らかになった。これにより青色発光強度を高めることが可能になると思われる。

2. EXAFS

アニール後ほぼ全ての Eu が 2 価になった $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ で製膜した薄膜について EXAFS 測定を行い、Eu の配位環境の解析を行った。

図 4、図 5 に EXAFS 振動 χ^3 プロットと動径構造関数をそれぞれ示す。As-deposited の薄膜は、アモルファスであることを反映し、動径構造関数がターゲットペレットと全く異なっているが、アニール後の薄膜は、ターゲットペレットと極めて良い一致を示している。これは、As-deposited 薄膜が緑-赤にかけて極めてブロードな発光スペクトルを示すのに対して、アニール後の薄膜では粉末と同様のスペクトルの青色発光を示す事と対応している。良好な青色発光を示す薄膜では、粉末蛍光体と同様の単一の配位環境が形成されている事が明になった。

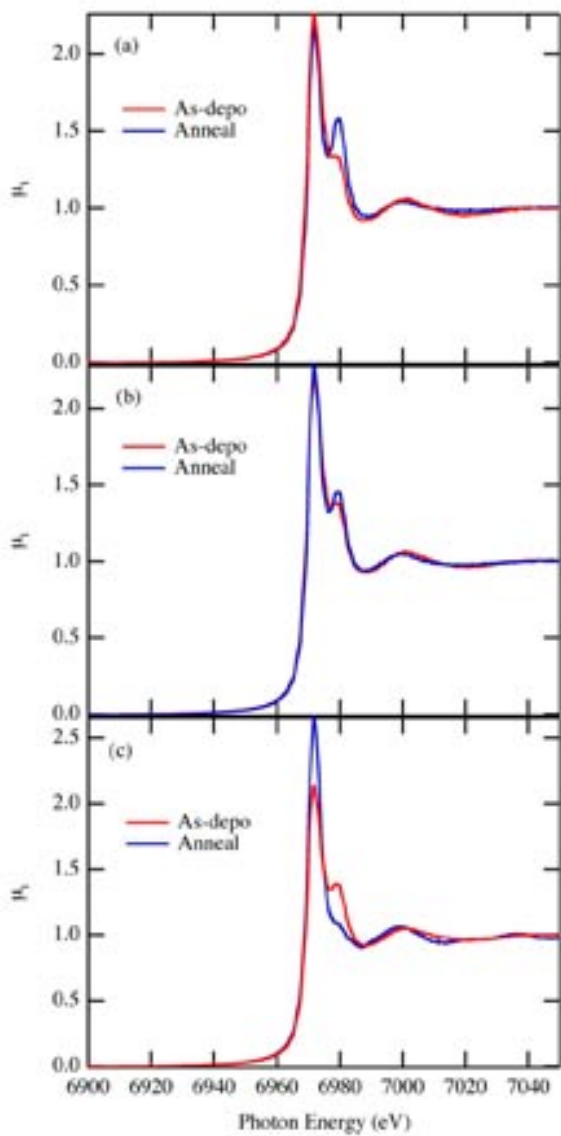


図1. フルーエンスを変えて製膜した薄膜（アニール前後）のXANESスペクトル. (a) 0.5 J/cm^2 (b) 1.0 J/cm^2 (c) 1.5 J/cm^2

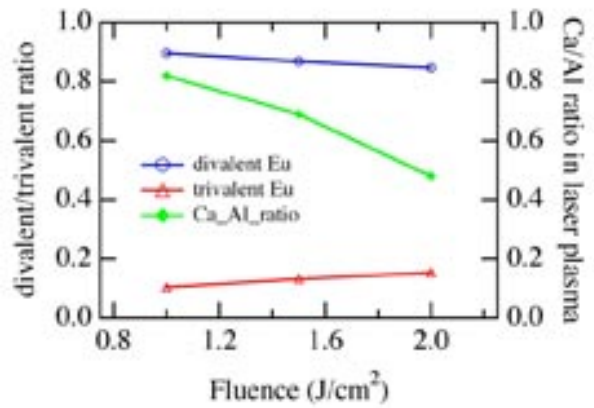


図2. As-deposited 薄膜における2価Euと3価Euの存在割合. 製膜時のレーザープラズマプルーム中におけるCaとAlの存在比も同時に示す.

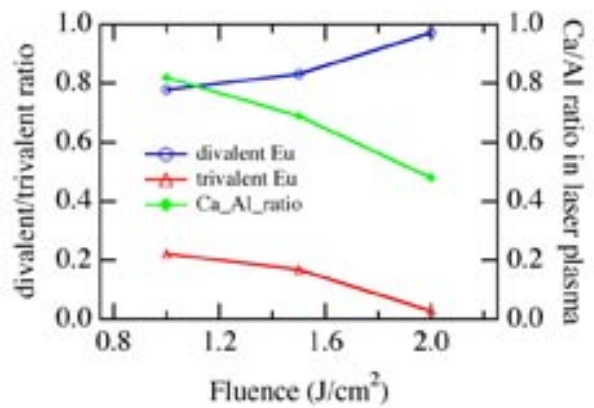


図3. アニール薄膜における2価Euと3価Euの存在割合. 製膜時のレーザープラズマプルーム中におけるCaとAlの存在比も同時に示す.

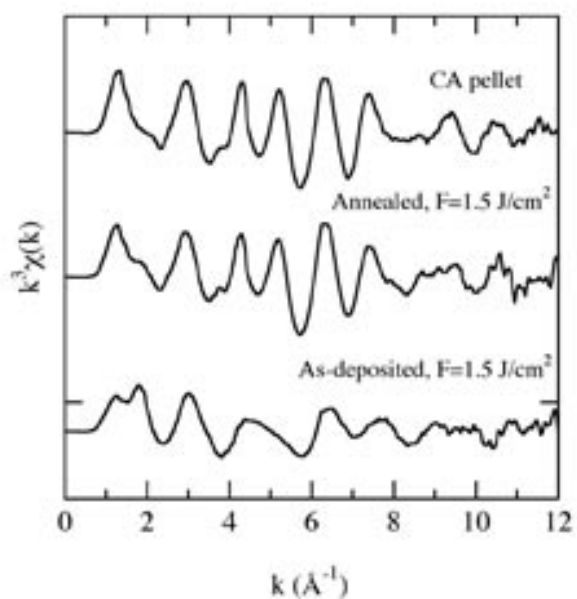


図4. ターゲットペレット ($\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_2\text{O}_4$) と 1.5 J/cm^2 で製膜した薄膜の EXAFS 振動 χk^3 プロット.

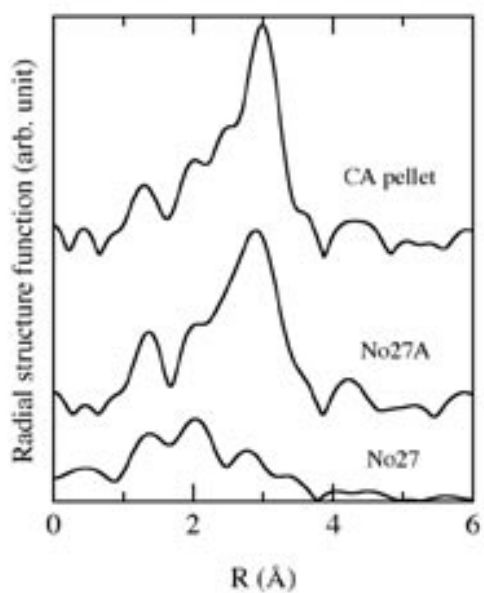


図5. ターゲットペレット ($\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_2\text{O}_4$) と 1.5 J/cm^2 で製膜した薄膜の動径構造関数.