

課題番号： 2006B0184

課題名： FED用薄膜蛍光体 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu のレーザー照射による結晶化機構の XAFS による検討Ⅱ

実験責任者所属機関及び氏名： (株)日本製鋼所 清野俊明

使用ビームライン： BL19B2

実験結果：

## 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、シリコン以外の物質の結晶化の応用を目指して、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 1000°C 前後であるが、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、低温プロセスが必要である。

我々は、これまで緑色発光 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜蛍光体を低温プロセスで結晶化するためにレーザー照射試験を実施し、電子ビーム蒸着法や RF マグネトロンスパッタ法など成膜方法の違いや、事前の熱処理の有無がレーザー照射後の結晶化に影響を与えることを見出した。しかし、成膜法の違いや熱処理の有無などの違いがあるにもかかわらず、レーザー結晶化前の薄膜は XRD 測定ではアモルファス状態で区別ができない。そこで、レーザー結晶化前の薄膜における構造の違いや、レーザー照射による結晶化機構を明らかにすることを目的として、局所構造の解析が可能な XAFS による構造解析を行った。

## 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。

スパッタ法によって作製した試料は、熱アニールによる構造の変化を比較するために、成膜ままの試料、Ar で希釈した 10%H<sub>2</sub>S 密閉雰囲気中 30 分間 600°C で熱アニール（プレアニール）、及び Ar で希釈した 1%H<sub>2</sub>S 雰囲気中 30 分間 800°C で熱アニールした試料を作製した。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%H<sub>2</sub>S 雰囲気中 500°C 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。

XAFS 測定は SPring-8 の BL19B2 で行った。作製した薄膜試料の Sr-Ga-S からなる局所的な構造を比較するために、Sr 及び Ga の K 吸収端における EXAFS 測定を蛍光法によって行った。また、Sr-Ga-S の局所的な構造の標準物質として、Sr<sub>0.98</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sub>0.02</sub>、SrS、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、GaS の粉末試料を用意し、同様に EXAFS 測定を透過法によって行っ

	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 <sub>0.98</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu <sub>0.02</sub> ターゲット	Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> SとGa <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ペレット
基板	合成石英ガラス	合成石英ガラス
基板温度	150°C	200°C
雰囲気	Ar (7×10 <sup>-2</sup> Torr)	5×10 <sup>-6</sup> Torr
膜厚	約1μm	約1μm

表 1 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°C	500°C
雰囲気	Ar+10%H <sub>2</sub> S(1気圧封入)	Ar+10%H <sub>2</sub> S(1気圧封入)
エネルギー密度	30mJ/cm <sup>2</sup>	30mJ/cm <sup>2</sup>
ショット数	30,000shots	30,000 shots 60,000 shots 170,000 shots
周波数	100Hz	100Hz

表 2 レーザー照射条件

た。また、得られた EXAFS の解析には REX2000 (リガク株) を使用し、それぞれの動径分布関数を比較した。

### 3. 結果

#### ① Sr の周りの動径分布関数

まず、Sr に関する結果から述べる。EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた Sr の周りの動径分布関数を図 1 と図 2 に示す。図 1 は、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  と SrS 粉末試料、成膜ままの試料と熱処理後の薄膜試料の結果を示しており、薄膜中に存在する Sr から見た周りの原子の分布を示している。図 1 に示した試料の中で、SrS のみ第 2 近接原子まで確認できるが、その他の試料は第 1 近接原子以外の原子分布は不明瞭である。これは、元々の結晶構造に由来するものか、明確な構造を持っていないためと考えられる。解析結果より、 $2.5\text{Å}$  付近のピーク位置に存在する第 1 近接原子は全て S であり、SrS に現れている第 2 近接原子は Sr であることがわかった。粉末の標準物質同士を比較すると、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  と SrS では S の配位距離とピーク高さに違いがあり、配位距離は SrS の方が若干短いため構造を区別できる。熱アニールによって結晶化した薄膜 (a) では、第 1 近接原子である S のピークが  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  粉末試料とほぼ同じ配位距離と高さであることから、同じ構造をとっていると解釈出来る。しかし、成膜ままの薄膜試料 (c) (d) と、成膜後にプレアニール工程を経た (b) では、配位距離が SrS よりさらに短くピークの強度も小さいため、どちらの構造とも異なっていると考えられる。

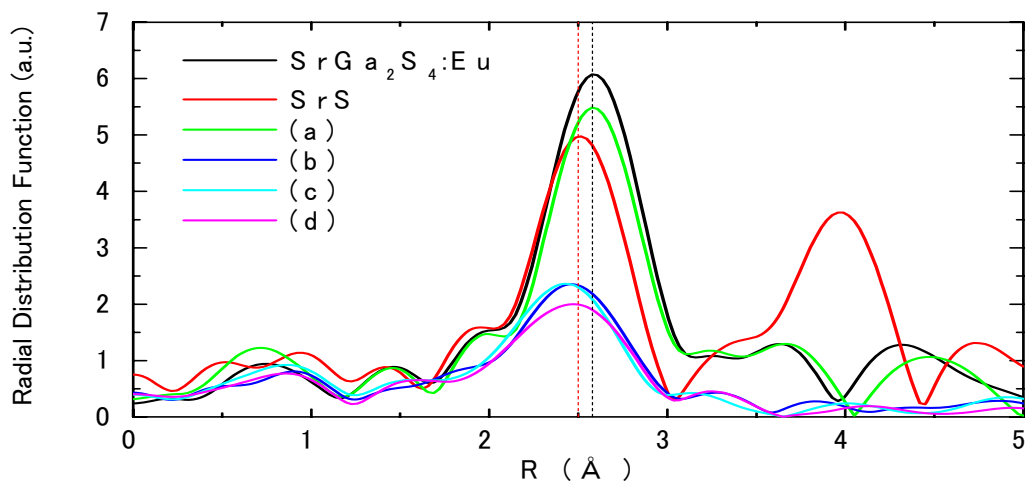


図 1 Sr 周りの動径分布関数、(a)  $800^\circ\text{C}$ 30 分間熱アニールしたスパッタ膜、(b)  $600^\circ\text{C}$ 30 分間熱アニールしたスパッタ膜、(c) 成膜ままのスパッタ膜、(d) 成膜ままの電子ビーム蒸着膜

また、図 2 にレーザー照射によって結晶化処理を行った薄膜試料の結果を示す。図 2 に示した試料は、第 1 近接原子のみ確認できる。解析結果より、いずれの試料も  $2.5\text{Å}$  付近の第 1 近接原子は S であることがわかった。図 1 と同一試料である成膜ままの試料 (c) と比較して、レーザー照射後の膜では動径分布関数の大きな変化は認められなかった。これは、図 1 に示した熱アニール試料 (a) と比べて、図 2 に示した試料のピーク強度が低いことから、膜全体における結晶量が少ないこ

とを示唆している。ただし、プレアニールとレーザー照射を行った試料(e)や、順にレーザー照射数を増やした試料(f)(g)(h)では、Sの配位距離がSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu側にシフトして若干長くなっていく様子が認められ、次第にSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euに近い構造へと変化していることが示唆された。比較のため、図2にSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euの配位距離を黒の点線で、SrSの配位距離を赤の点線でそれぞれ示した。

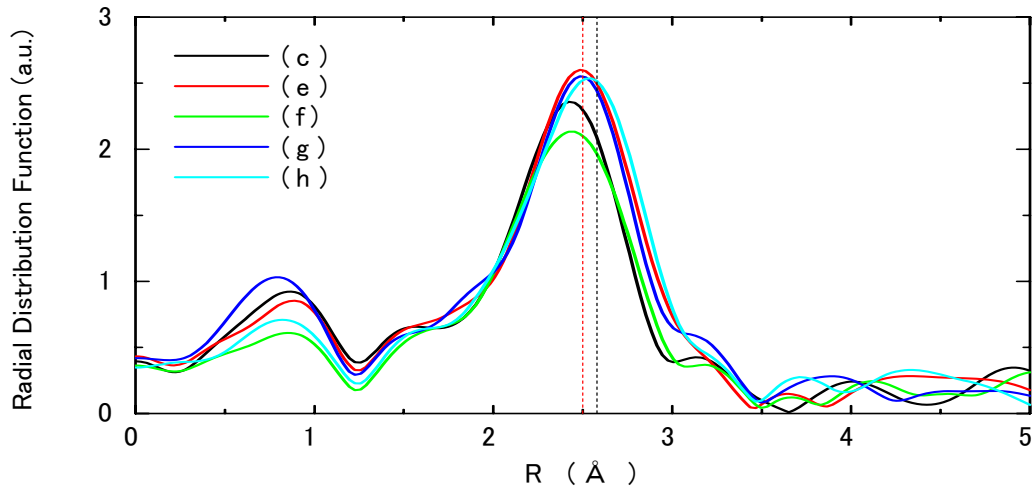


図2 Sr周りの動径分布関数、以下エネルギー密度30mJ/cm<sup>2</sup>のレーザー照射回数、(e) プレアニール処理+30,000 ショット、(f) 30,000 ショット、(g) 60,000 ショット、(h) 170,000 ショット

## ② Gaの周りの動径分布関数

次に、Gaに関する結果を述べる。EXAFS振動をフーリエ変換して得られたGaの周りの動径分布関数を図3と図4に示す。図3は、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、GaS粉末試料、成膜ままの試料と熱処理後の薄膜試料の結果を示しており、薄膜中に存在するGaから見た周りの原子の分布を示している。図3に示した試料の中で、GaSのみ第2近接原子まで確認できるが、その他の試料は第1近接原子以外の原子分布は強度が小さく、Srの結果と同様の状況となっている。解析結果より、1.9Å付近のピーク位置に存在する第1近接原子は全てSであり、GaSに現れている第2近接原子はGaであることがわかった。粉末の標準物質同士を比較すると、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:EuとGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>では、Sはほぼ同じ配位距離をとるがピーク高さが異なる。これらの物質とGaSではSの配位距離とピーク高さ共に違いがあり、GaSが3種類の物質中でSの配位距離が一番長いため、それぞれの構造を区別できる。熱アニールによって結晶化した薄膜(a)(b)および成膜ままのスパッタ試料(c)では、第1近接原子であるSのピークがSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu粉末試料とほぼ同じ配位距離と高さであることから、同じ構造をとっていると解釈出来る。しかし、成膜ままの電子ビーム蒸着試料(d)のみ、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と類似の配位距離(若干GaS寄り)と、ピーク強度を併せ持つことから、この試料はGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(又はGaS)に近い構造をとっていると考えられる。

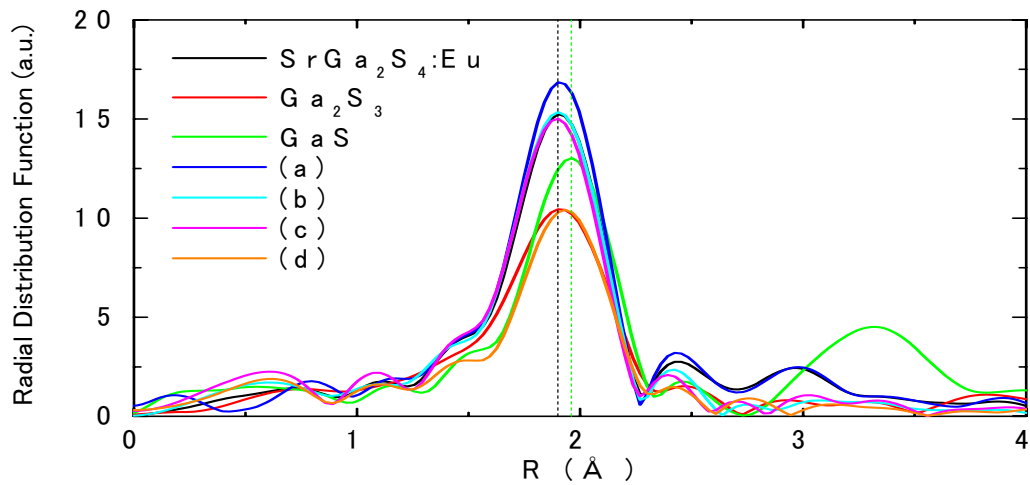


図3 Ga 周りの動径分布関数、(a) 800°C30 分間熱アニールしたスパッタ膜、(b) 600°C30 分間熱アニールしたスパッタ膜、(c) 成膜ままのスパッタ膜、(d) 成膜ままの電子ビーム蒸着膜 (図中では SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu と(b)はほぼ重なっている)

また、図4にレーザー照射によって結晶化処理を行った薄膜試料の結果を示す。図4に示した試料は、第1近接原子のみ確認できる。解析結果より、いずれの試料も1.9Å付近の第1近接原子はSであることがわかった。スパッタ法で作製した試料では、Gaの周りの動径分布関数にほとんど変化が見られないことから、先のSrの結果と同様に、膜中の結晶量が変化していないか、または成膜した段階から SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu と同様の構造が出来ている可能性が示唆された。

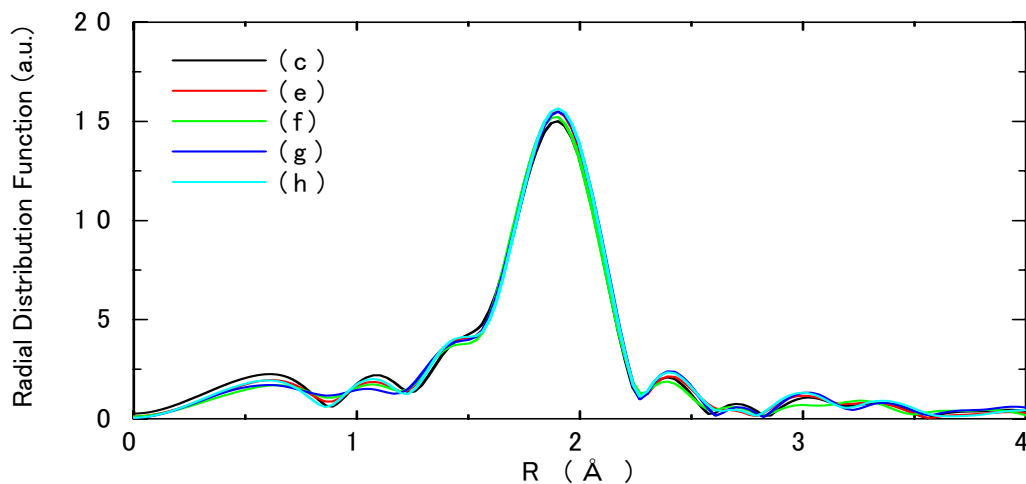


図4 Ga 周りの動径分布関数、以下エネルギー密度 30mJ/cm<sup>2</sup>のレーザー照射回数、(e) プレアニール処理+30,000shots、(f) 30,000shots、(g) 60,000shots、(h) 170,000shots

#### 4. 考察

Sr および Ga の動径分布関数の結果から、成膜ままの試料はアモルファス状態であるが、Sr の周りの構造を局所的に見ると、成膜ままの試料では  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  と同様に Sr と S と異なる小さな配位距離に S が存在するため、Sr の周りは乱雑であると予想されるが、結晶化に伴って S の配位距離が長くなって  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  の結晶構造を形成すると考えられる。また、Ga の周りの構造を局所的に見ると、成膜ままの試料でも  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  または  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  に類似の S 配位距離を持っており、結晶化しても配位距離はほとんど変わらないため、Ga の周りの S は成膜ままの段階で  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  や  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  に近い構造を持っていると考えられる。

電子ビーム蒸着法で作製した成膜ままの薄膜試料では、Sr の周りに存在する S は乱雑に配位し、Ga の周りに存在する S は  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  に近い構造で配位し、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  とは異なる構造であると考えられる。そして、スパッタ法によって作製した薄膜試料では、Sr の周りに存在する S は乱雑に配位しているが、Ga の周りに存在する S は  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  に近い構造で配位し、Ga の周りの局所構造としては  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  に近い構造を持っている可能性がある。このことから、Ga の周りに S 原子が配位した  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  に近い構造を持つ構造体と、他の構成物質である Sr と S を構成要素とすると、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  の結晶化は Ga と S からなる構造体と Sr、S が整列することで  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  結晶が成長するという結晶化のメカニズムが考えられる。このメカニズムでは、Ga の周りの構造が出来ていても、発光中心となる Eu が置換していると考えられる Sr の周りの構造が完成しないと、蛍光体として作用しないため、Sr の周りの構造をどのようにして変化させるかが重要であり、Ga と S からなる構造体の周りに Sr と S を正しく配位できれば蛍光体が結晶化する可能性が示されている。

いずれにしても、本課題で得られた結果に関して、Ga と S の結合が  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  と同様の状態であるか、Sr の結合は本当にできていないのかは推測に過ぎないため、XPS など他の手段と合わせた確認が必要である。

また、薄膜試料の成膜方法や作製条件によって局所構造が変化することから、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  に近い構造が作製できる可能性があるため、なるべく目的の結晶構造に近い、レーザー照射による結晶化に適した薄膜の作製方法の検討が必要である。

#### 5. まとめ

今回の利用によって、以下の成果が得られた。

- ① スパッタ法と、電子ビーム蒸着法で作製した薄膜では、Sr および Ga 周辺の局所構造が異なり、スパッタ法で作製した薄膜の方が  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  に近い構造を有している可能性がある。
- ②  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  蛍光体の結晶化機構として、Ga と S からなる構造体と、Sr、S が整列することで、結晶化が進行するモデルが考えられる。

本課題の実施によって、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\cdot\text{Eu}$  蛍光体の結晶化機構のモデルが浮び上がってきた。現在取り組んでいる結晶系において、Ga の周辺構造のみでなく、発光に強く関与していると考えられる Sr の周辺構造を成長させるべく、薄膜の作製方法、レーザー照射プロセスの検討を進めていく。