

## 希土類付活SrGa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>薄膜作製と低速電子線励起発光特性

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中島, 宏佳 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/1425">http://hdl.handle.net/10297/1425</a>

氏名・(本籍)	中 島 宏 佳 (静岡県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 244 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学
学位論文題目	希土類付活 SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 薄膜作製と低速電子線励起発光特性

論文審査委員	(委員長)		
	教授	福田 安 生	教授 中 村 高 遠
	助教授	喜多尾 道火児	教授 中 西 洋 一 郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

情報環境の高速な進展に伴い、情報伝達の仲介となるディスプレイの役割も非常に重要となっている。このような背景の下で、各種ディスプレイの開発が展開されている。その中で、ブラウン管と同様、電子線励起による発光を示す電界放射型ディスプレイ(FED)は高品質画像を示すディスプレイとして期待されている。しかし、FEDでは低速電子線励起による発光であるため、蛍光体表面での帯電や劣化の抑制の制御が課題である。本論文は、蛍光体の薄膜化による課題の克服並びに高輝度化について述べている。低速電子線励起により色純度の良い青色及び緑色発光を示す蛍光体薄膜として期待されている希土類元素付活ストロンチウムチオガレイト(SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)の薄膜を多元蒸着(MSD)法を用い作製を試みた。MSD装置は3つの独立した蒸発源が設けられており、各蒸発源にはストロンチウム(Sr)金属、硫化ガリウム(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)及び発光中心材料となる希土類塩化物(LnCl<sub>3</sub>: Ln=Ce, Eu)粉末を使用し、蒸着時の基板温度は450℃とした。また、製膜後に結晶性及び発光特性の改善を行うために熱処理を施した。

本研究において、作製した薄膜の構造特性はX線回折(XRD)測定により評価した。SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>相の薄膜の形成はGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Sr供給比に依存する事を明らかにし、製膜時のSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の成長機構は、蒸発材料Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が蒸発時にGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>→2GaS+(1/2)S<sub>2</sub>なる熱分解反応により基板にGaSとS<sub>2</sub>として供給され、基板上でSr+2GaS+S<sub>2</sub>→SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>なる形成反応によると結論付ける。しかし、この時の薄膜試料では結晶性及び発光特性において期待していた特性を得ることができなかったため、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>粉末の過剰供給によるSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>形成について検討を行い、製膜後に熱処理過程を必要とするがSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>薄膜

の発光特性を向上させる最適  $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Sr}$  供給比が存在することを見出し、本研究では50~60倍であることがわかった。

本研究では、先にも述べたが  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相の形成促進のために製膜後の熱処理が必要不可欠である。そこで、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の形成促進に有効である熱処理の最適条件について熱処理温度・雰囲気について評価した。熱処理温度では、 $\text{SrS}$  の形成を伴わず  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相のみが形成し且つ、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の結晶性の改善が得られる温度領域に注目したところ、熱処理温度800℃付近でその目的が達成され、900℃以上において  $\text{SrS}$  相の形成を伴うことが示された。故に、本研究における  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  薄膜形成では、温度800℃におけるアニールが最適であることが示された。また、熱処理雰囲気では、硫黄の補償及び基板からの再蒸発抑制を目的として  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気及び不活性ガスである  $\text{Ar}$  雰囲気での熱処理について評価した。両雰囲気熱処理後の薄膜試料は共に  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の形成が認められたが、構造及び発光特性いずれも異なった。 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中熱処理では  $\text{GaS}$  の  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  への形成の促進、結晶性の改善及び紫外線励起発光特性及び電子線励起発光特性の向上に対して極めて有効であることが示され、 $\text{Ar}$  雰囲気中熱処理は結晶性の改善及び電子線励起発光特性の改善に有効であったが、膜厚方向で化学量論組成の変化が認められた。これは、 $\text{Ar}$  雰囲気における熱処理では  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  が膜全域に亘って形成されないことを示しており、硫黄の補償を行える  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気による熱処理が効果的であることがわかった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気における形成の熱処理時間依存性について評価を行った。本実験より、熱処理が分単位の短い熱処理時間においても  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の結晶性の改善が膜全域に亘って行われ、概ね60分間で十分であることがわかった。

本研究において求められた最適と思われる作製及び熱処理条件で作製した  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  薄膜は電流密度  $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$  での励起による CL 特性を検討したところ、 $\text{Ce}$  及び  $\text{Eu}$  付活  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  蛍光体薄膜はそれぞれ CIE 色度座標 (0.13, 0.10) 及び (0.28, 0.60) の色純度の優れた青色及び緑色の発光を示した。これらの薄膜の陽極電圧 3kV における発光特性は、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  薄膜では輝度  $1700\text{cd}/\text{cm}^2$ 、発光効率  $3\text{lm}/\text{W}$  の青色発光、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  薄膜では輝度  $4000\text{cd}/\text{cm}^2$ 、発光効率  $7.1\text{lm}/\text{W}$  の緑色発光であった。また、劣化特性及び帯電の影響においては粉末蛍光体より優れた特性を得ることができたため、蛍光体薄膜として最高水準の発光特性を得ることができた。更に、本研究ではシリコンのコーン型フィールドエミッタによる CL 特性についても評価を行った。ここで、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜を使用し陽極電圧1000V及び電流密度  $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で励起したところ、輝度約  $5\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光効率約  $0.2\text{lm}/\text{W}$  を得ることができた。以上の結果は、本研究により薄膜蛍光体の FED 用蛍光体としての使用の可能性を示唆するものである。

## 論文審査結果の要旨

情報環境の高速な進展に伴い、情報伝達の仲介となるディスプレイの役割も非常に重要となっている。このような背景の下で、各種ディスプレイの開発が展開されている。その中で、ブラウン管と同様、電子線励起による発光を示す電界放射型ディスプレイ (FED) は高品質画像を示すディスプレイとして期待されている。しかし、FED では低速電子線励起による発光であるため、蛍光体表面での帯電や劣化の抑制が課題である。本論文は、蛍光体の薄膜化による課題の克服並びに高輝度化について述べている。低速電子線励起により色純度の良い青色及び緑色発光を示す蛍光体薄膜として期待されている希土類元素付活ストロンチウムチオガレイト ( $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ) の薄膜を多元蒸着 (MSD) 法を用い作製を試みた。MSD 装置には3つの独立した蒸発源が設けられており、各蒸発源にはストロンチウム (Sr) 金属、硫化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) 及び発光中心材料となる希土類塩化物 ( $\text{LnCl}_3$ ;  $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Eu}$ ) 粉末を使用し、蒸着時の基板温度は450℃とした。また、製膜後に結晶性及び発光特性の改善を行うために熱処理を施した。

本研究において、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相の薄膜の形成は  $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Sr}$  供給比に依存しする事を明らかにし、製膜時の  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の成長機構は、蒸発材料  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  が蒸発時に  $\text{Ga}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{GaS} + (1/2)\text{S}_2$  なる熱分解反応により基板に  $\text{GaS}$  と  $\text{S}_2$  として供給され、基板上で  $\text{Sr} + 2\text{GaS} + \text{S}_2 \rightarrow \text{SrGa}_2\text{S}_4$  なる形成反応によると結論付ける。しかし、化学量論組成の薄膜形成のためには  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  の過剰供給が必要で、最適  $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Sr}$  供給比が存在することを見出し、本研究では50~60倍であることがわかった。

更に、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相の形成及び発光中心形成のために製膜後の熱処理が必要不可欠である。そこで、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の形成のための熱処理の最適条件について熱処理温度・雰囲気について評価した。熱処理温度では、 $\text{SrS}$  の形成を伴わず  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相のみが形成し且つ、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の結晶性の改善が得られる温度領域に注目したところ、熱処理温度800℃付近でその目的が達成され、900℃以上では  $\text{SrS}$  相の形成を伴うことが示された。故に、本研究における  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  薄膜形成では、温度800℃におけるアニールが最適であることが示された。また、熱処理雰囲気では、硫黄の補償及び基板からの再蒸発抑制を目的として  $\text{H}_2\text{S}$  及び  $\text{Ar}$  雰囲気での熱処理について評価した。両雰囲気熱処理後の薄膜試料は共に  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  の形成が認められたが、構造及び発光特性いずれも異なった。 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中熱処理では  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  への形成の促進、結晶性の改善及び紫外線励起発光特性特性及び電子線励起発光特性の向上に対して極めて有効であることが示されたが、 $\text{Ar}$  雰囲気中熱処理では薄膜全体に亘る  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  相の形成が行われないことがわかった。よって硫黄の補償を行える  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気による熱処理が効果的であることがわかった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気における  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  形成の熱処理時間依存性について評価を行ったところ、概ね60分間で十分であることがわかった。

本研究において求められた最適と思われる作製及び熱処条件で作製した  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  薄膜は電流密度  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  での励起による CL 特性を測定したところ、Ce 及び Eu 付活  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  蛍光体薄膜はそれぞれ CIE 色度座標 (0.13, 0.10) 及び (0.28, 0.60) の色純度の優れた青色及び緑色の発光を示した。これらの薄膜の陽極電圧 3kV における発光特性は、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  薄膜では輝度  $1700\text{cd}/\text{cm}^2$ 、発光効率  $3\text{lm}/$

W の青色発光、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜では輝度 4000 cd/cm<sup>2</sup>、発光効率 7.1 lm/W の緑色発光であった。また、劣化特性及び帯電の影響においては粉末蛍光体より優れた特性を得ることができたため、蛍光体薄膜として最高水準の発光特性を得ることができた。更に、本研究ではシリコンのコーン型フィールドエミッタを用いた CL 特性についても評価を行った。ここで、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 蛍光体薄膜を使用し陽極電圧1000V及び電流密度 8mA/cm<sup>2</sup> で励起したところ、輝度約 5 cd/m<sup>2</sup>、発光効率約 0.2 lm/W を得ることができた。この結果は、本研究により薄膜蛍光体の FED 用蛍光体としての使用の可能性を示唆するものである。

本論文の成果は次世代電界放射型ディスプレイの実現に対して工学上の寄与が大きい。よって本論文は博士(工学)を授与するのに十分な内容を有するものと認める。