

氏名・(本籍)	竹 内 要 二 (静岡県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 73 号
学位授与の日付	平成 4 年 10 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学専攻
学位論文題目	ホットウォール法による CdSSe, ZnS, SrS 薄膜および 超格子と EL 素子への応用

論文審査委員	(委員長)		
	教授 福 家 俊 郎		
	教授 藤 安 洋	教授 畑 中 義 式	
	教授 秋 山 鐵 夫	助教授 中 村 高 遠	
	助教授 中 西 洋 一 郎	助教授 石 田 明 広	

## 論 文 内 容 の 要 旨

視認性に優れたエレクトロルミネッセント (EL) 素子は次世代の平面ディスプレイとして期待されている。本研究では EL 素子の発光層である ZnS (Mn 添加) 薄膜、SrS (Ce 添加) 薄膜をホットウォール法により作製し、その評価を行った。そして、二重絶縁構造 EL 素子を作製し、成膜方法としてのホットウォール法の有効性を示した。さらに、赤、青色 EL 素子および低電圧駆動へのアプローチとして、II-IV 族化合物半導体超格子を発光層とする超格子 EL 素子を提案した。そして、Mn 添加 CdSSe-ZnS 超格子と Ce 添加 CdSSe-SrS 超格子とその EL 素子を試作し、評価を行なった。

第 1 章では、EL ディスプレイの利点を示すと共に、青、赤色発光の輝度が低いこと、また駆動電圧の高さといった問題点を提起した。そして、EL ディスプレイの問題点に対する解決策として II-VI 族化合物半導体超格子 EL 素子を提案した。

第 2 章では、CdSSe, ZnS: Mn, SrS: Ce 薄膜および超格子をホットウォール法により成長する方法を述べた。さらに EL 素子の作製方法ならびに EL 素子の評価方法について述べた。

第 3 章では薄膜 EL 素子の基礎となる ZnS: Mn 薄膜をホットウォール法により作製し、評価した結果について述べた。X 線回折の結果から ZnS: Mn は (111) 配向性を示し、Mn 炉温度の上昇に伴い、配向性は改善されることが分かった。そして (111) 回折線の半値幅は  $020^\circ$  であり、グレインサイズの改善も認められた。X 線光電子分光法の結果から、薄膜中に添加した Mn の原子価は作製し

た薄膜の全ての Mn 濃度領域で +2 であることが知られた。また、二次イオン質量分析法による深さ方向の分析および電子スピン共鳴法の結果から ZnS 中の Mn は均一に分散していることが分かった。Mn 炉温度を 600 °C で作製した ZnS : Mn 薄膜 EL 素子が最も良好な EL 特性を示し、最大輝度 3200cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率 1.3lm/W (1kHz 正弦波駆動) を得た。

次に、Mn を ZnS に添加した CdS-ZnS : Mn 超格子について述べた。GaAs (100) 基板の上に超格子に作製し、X線回折により超格子構造に由来するサテライトパターンを得た。さらに、ガラス基板の上に無添加および Mn 添加 CdS-ZnS 超格子を作製し、PL スペクトルにより量子井戸準位による発光を確認した。さらに Mn 添加超格子では、Mn の d→d 遷移による 585nm にピークをもつ発光帯が観察された。そして、次に示す 3 種の超格子 EL 素子を試作した。(1)CdS-ZnS : Mn 超格子(2)ZnS : Mn を無添加 CdS-ZnS 超格子でサンドイッチした構造(3)無添加 CdS-ZnS 超格子を ZnS : Mn でサンドイッチした構造。

その結果、超格子構造を含むすべての EL 素子について、しきい値電圧は ZnS : Mn 薄膜 EL 素子よりも低電圧側へシフトすることが認められた。ZnS : Mn を超格子でサンドイッチした EL 素子は、ZnS : Mn 薄膜 EL 素子よりもしきい値が 30V 低下し、最大輝度 1200cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率 1.11lm/W を得た。

次に Mn を CdSSe に添加した CdSSe : Mn-ZnS 超格子について示した。超格子の PL スペクトルは ZnS : Mn よりもレッドシフトし、シフト量は CdS : Mn-ZnS 超格子よりも CdSe : Mn-ZnS 超格子の方が大きいことを示した。さらに、EL スペクトルでも同様な結果が得られた。電子スピン共鳴法および EL の発光緩和時間の測定からレッドシフトは Mn クラスタによる発光でないことを示した。そして、レッドシフトは ZnS と比べて大きく歪んだ CdSSe 層中の Mn の対称性の低下によるものと推定した。CdSe : Mn (2nm)-ZnS (3nm) 超格子を発光層とする EL 素子は最大輝度 982cd/m<sup>2</sup> (1kHz 正弦波駆動)、(x,y)=(0.61,0.38) を得た。本 EL 素子は従来より知られている CaS : Eu よりも高輝度であり赤色発光素子として非常に有望である。

第 4 章では、青色発光 EL 素子として有望と考えられる SrS : Ce 薄膜をホットウォール法により作製し、成膜方法の有効性を述べた。X線回折の結果から、基板温度 500 および 600 °C で作製した SrS : Ce 薄膜は (200) 回折線、倍指数の (400) 面が観察され、さらに (200) 回折線の半値幅は 0.18 ° であることが分かった。よって、ホットウォール法により作製した SrS 薄膜は配向性、グレインサイズともに非常に優れていることが判明した。次に、無添加および Ce 添加 SrS 薄膜をオージェ電子分光法により評価した。無添加 SrS では表面から 80nm 内部の領域では酸素は検出されず良質の薄膜が得られることが分かった。一方、Ce 添加 SrS 薄膜では内部からも酸素および塩素が検出された。よって、酸素および塩素はドーパントである CeCl<sub>3</sub> に起因しているものと考えられた。作製した SrS : Ce 薄膜 EL 素子の最大輝度は、680cd/m<sup>2</sup> (1kHz 正弦波駆動) であり、良好な EL 特性を示した。

次に、青色 EL 素子のブレイクスルーとして CdSSe-SrS : Ce 超格子を提案し、その利点を述べた。CdS<sub>0.46</sub>Se<sub>0.54</sub>-SrS : Ce 超格子 EL 素子では 420nm 付近をピークとする SrS : Ce では観察されない発光帯が認められた。EL 緩和時間の測定では、Ce の発光に由来する 480nm、530nm の緩和時間が 17 μs

であるのに対し、420nm 発光帯の緩和時間は短く  $10 \mu\text{s}$  であり、量子井戸準位間の発光と推定した。  
第5章では、本研究についてまとめられ、本論分の総括とした。

## 論文審査結果の要旨

視認性に優れたエレクトロルミネッセント (EL) 素子は次世代の平面型ディスプレイとして期待されている。しかし、フルカラーディスプレイとして利用する場合には青色及び赤色発光素子の輝度が低い、あるいは駆動電圧が高いなどの問題点が残されている。本論文はホットウォール法による ZnS : Mn, CdSSe : Mn : SrS : Ce 薄膜及び超格子構造の作製と評価を行うと共に、青色及び赤色二重絶縁構造 EL 素子を試作し、高輝度化・低駆動電圧化について研究したものである。

本文は5章からなり、第1章は序論で、ELディスプレイの利点および上記問題点を指摘するとともに、その解決策としてII-VI族化合物半導体超格子を用いた薄膜EL素子の提案を行っている。

第2章では、ホットウォール法によるCdSSe, ZnS : Mn, SrS ; Ce薄膜および超格子構造薄膜の成長方法並びにEL素子の製作及び評価方法について述べている。

第3章では、高効率赤色発光ELを目指し、ZnS : Mn系薄膜及び超格子のホットウォール法による成長および評価を行っている。Mn添加により薄膜の結晶性は向上し、Mn添加量を最適化したZnS : Mn薄膜EL素子では最大輝度 $3200\text{cd}/\text{m}^2$ 、 $1.31\text{lm}/\text{W}$  (1kHz正弦波駆動)を示している。また、ガラス基板上に作製したCdS-ZnS : Mn超格子をフォトルミネッセンス (PL) 及び透過電子顕微鏡像により評価し、多結晶膜においても超格子構造が形成できることを立証している。また、EL素子に超格子構造を採用することにより約30Vの低駆動電圧化を実現している。

CdSSe : Mn-ZnS超格子EL素子では、PL及びELスペクトルがZnS : Mn素子よりも長波長側にシフト (レッドシフト) し、色純度が向上した。このレッドシフトは電子スピン共鳴法及びEL発光緩和時間の測定から、Mnクラスタによるものではなく大きく歪んだCdSSe層中のMnの対称性の低下によるものと推定している。

第4章では、青色発光EL素子として有望なSrS : Ce薄膜及び試作EL素子の評価を行っている。ホットウォール法により作製したSrS薄膜の(100)配向性及び結晶性は非常に優れており、作製したSrS : Ce薄膜EL素子の最大輝度は $680\text{cd}/\text{m}^2$  (1kHz正弦波駆動)に達し、良好なEL特性が得られている。

また、 $\text{CdS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ -SrS : Ce超格子EL素子を提案している。SrS : Ceでは観察されない約420nmにピークをもつ発光帯が認められ、EL緩和時間の測定結果から量子井戸準位間の発光が得られていると推定している。

第5章は総括で、研究成果を纏めている。

本論文はZnS : Mn, SrS : Ce薄膜多結晶EL素子に超格子構造を導入することにより、駆動電圧が低く、高輝度で色純度のよい赤色および青色EL素子実現の方向性を示したものであり、博士(工学)の学位を授与するに十分な内容をもつものと認定する。