

氏名・(本籍)	なかにし よういちろう 中 西 洋 一 郎
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博乙第 12 号
学位授与の日付	昭 和 61 年 2 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	<b>Zns 薄膜の構造と発光特性に関する研究</b>
論文審査委員	(委員長) 教 授 山 田 祥 二
	教 授 島 岡 五 朗                      教 授 山 本 達 夫
	教 授 萩 野                              教 授 助 川 徳 三
	教 授 熊 川 征 司                      教 授 藤 安                      洋

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年 ZnS:Mn 薄膜 EL 素子が実用レベルの明るさを示すに至って、薄膜 EL 素子が次代の平面形ディスプレイ用の素子と考えられ、高輝度化、フルカラー化、低電圧駆動化等を目指して活発な研究が行われている。本研究はこのような背景のもとで、機能的な ZnS 薄膜発光素子を作製するための基礎的諸条件、特に薄膜の基板の表面状態、薄膜の作製条件、薄膜の構造及び構造と発光特性との関係を明らかにすることを目的とする。

得られた結果は次の通りである。

(1) 反射高速電子回析 (RHEED) ) 及び X 線回析を用いて ZnS:Mn 蒸着膜の構造及び蒸着時基板温度による構造の変化過程を明らかにした。ZnS:Mn 蒸着膜の構造は基板温度が約 200°C のとき閃亜鉛鉱型構造で、[1 1 1] 軸を表面に垂直な繊維軸とする繊維構造となり、200°C より低い基板温度では表面にある角度で交った二つの [1 1 1] 繊維軸で合成された二重の繊維構造で、2本の繊維軸間の角度は基板温度の低下と共に増大した。

このような ZnS:Mn 薄膜を Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜ではさんだ二重絶縁構造の EL 素子を作製し、その発光特性と ZnS:Mn 薄膜の構造との関係を調べた。この EL 素子は 580~600nm にピークを持つ黄橙色の発光を示すが、その強度は基板温度の低下と共に減少した。EL は膜厚方向の電界によって生じるので、基板温度の低下による発光強度の低下の原因の一つは薄膜の膜厚方向の結晶性の低下と結晶粒界の増加によることがわかった。更に ZnS:Mn 薄膜の電子スピン共鳴測定から、ZnS:Mn 薄膜中の発光中心である Mn<sup>2+</sup> の濃度が基板温度の低下と共に減少することがわかった。従って EL 強度の基板温度依存性は薄膜の構造及び Mn<sup>2+</sup> の濃度の変化によるものであることが初めて明らかとなった。

(2) ディスプレイのフルカラー化にあたっては、現状では青色 EL 素子の開発が急務である。本研究では、薄膜作製と熱処理の2段階のプロセスにより、Cl をドナ、Ag をアクセプタとする D-A ペア形青色発光 ZnS 薄膜の作製に成功した。それには ZnS 薄膜を発光中心形成のための不純物を高濃度を含む ZnS 粉末中に置き、不純物を薄膜中に拡散させる方法を用いた。ZnS を蒸着する際、Ag も所定量同時蒸着し、この膜を Cl を含む ZnS 粉末中で 650~700°C の温度で熱処理することにより、膜面の平坦性を損うことなく紫外線励起により約 450nm にピークを持つ青色発光 ZnS 薄膜を作製することができた。

(3) 結晶性を低下させることなく薄膜を薄くし、EL 素子の駆動電圧を低くするための効果的な方法は単結晶基板上にエピタキシャル薄膜を成長させることである。また薄膜の結晶性を優れたものにするにより、青色発光を示す EL 素子等の発光特性が著しく改善されることが期待できる。本研究では、ZnS (立方晶) と類似の結晶構造を持ち、しかもミスフィットが約 0.4% と非常に小さい Si 単結晶を基板に用いた。希フッ酸により化学エッチングした Si (1 1 1) 基板上に  $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$  Torr の高真空中で、200~300°C の基板温度で、極少量の  $\{1\ 1\ 1\}$  微双晶を含むが、エピタキシャル ZnS 薄膜を得ることに成功した。方位関係は  $(1\ 1\ 1)$ ,  $[1\ \bar{1}\ 0]$  ZnS //  $(1\ 1\ 1)$ ,  $[1\ \bar{1}\ 0]$  Si であった。この際使用した Si 基板表面は RHEED によれば完全な単結晶であり、また X 線光電子分光 (XPS) 測定によれば、酸化皮膜等が殆んど存在せず、ZnS 薄膜のエピタキシャル成長に適した表面状態であることがわかった。

またこの薄膜の作製過程で、蒸着直前及び蒸着中 500V 程度の低速の電子線を基板に照射することにより、ZnS 薄膜のエピタキシャル性が著しく改善されることを見出した。この場合の最適の電子線照射密度は約  $1 \times 10^{13}$  electrons/cm<sup>2</sup>·sec であった。

(4) 従来真空蒸着法により作製することが困難であったエピタキシャル ZnO 薄膜を Si 基板上に固相反応を用いることにより作製することができた。作製過程は次の通りである。Si (1 1 1) 基板上に基板温度 200°C で真空蒸着により ZnS 薄膜をエピタキシャル成長させ、ひき続いてその上に Cu を蒸着した。蒸着後試料を Ar 気流中で 600°C 1 時間の熱処理を行うことによりエピタキシャル ZnO 薄膜を作製した。方位関係は  $(0\ 0\ 0\ 1)$ ,  $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$  ZnO //  $(1\ 1\ 1)$ ,  $[1\ \bar{1}\ 0]$  ZnS であった。即ち Cu 膜が室温で酸化されて Cu<sub>2</sub>O となり、ZnS との固相反応によりエピタキシャル ZnO 薄膜が生成されたものと考えられる。このエピタキシャル ZnO 薄膜は約 500nm にピークを持つ高輝度の青緑色の発光を示し、この方法により新しい興味ある薄膜発光素子として期待できる。

以上の結果はいずれも従来の EL 素子の開発研究で明らかにされていなかったものであり、従って今後の EL 素子の開発研究のために有益な寄与をなすものと考えられる。