

電子科学研究科:

GD

K

0005500384

R

419

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜蛍光体の作製と

発光特性に関する研究



2004 年 12 月

大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

江 原 摩 美

概 要

現在、情報ディスプレイの中心は、ブラウン管から液晶へと替わりつつあるが、さらにその液晶の欠点を解決する次世代ディスプレイとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの残された課題は、表示のフルカラー化である。現在、それは実現しつつあるが、フィルターレスでRGB発光が得られ、かつ単純な構造の材料が望まれている。

そういった点で $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固容体蛍光体は有望な材料である。SrSとCaSの組成比を変化させて固溶体を作ることによって、SrS:Cuの478nmからCaS:Cuの413nmまで青色発光波長を変化できることが知られている。さらに、発光中心をCeにすると緑色、Euにすると赤色の発光が得られる。そのため、単一母体でフィルターレスのフルカラーELディスプレイを実現できる可能性がある。EL素子への応用には蛍光体の詳細な解析が必要であるため、本研究ではEL素子の作製とともに、蛍光体と薄膜における基礎研究をおこなった。

蛍光体のXRD測定の結果から、面間隔距離は混合比に対してリニアに変化しており、活性炭雰囲気中900°Cで3時間焼成することにより、概ね混合比通りに固溶した固溶体蛍光体を得られることがわかった。PL測定の結果から、CaSの混合比の増加とともに、発光ピーク位置は短波長側にシフトし、474nmから417nmまでの青色領域で、発光ピーク位置が変化することが確認された。低温におけるPL測定の結果からは、長波長成分がCaS:Cuに由来するものと、2つ以上会合した Cu^+ 発光中心に由来するものとの2種あることが示唆された。数種類のスペクトルの成分は、ピーク位置が459, 510, 540, 560nmの少なくとも4つ存在することがわかった。

薄膜のXRDの測定の結果から、電子ビーム蒸着で作製した薄膜においても、面間隔距離は混合比に対してリニアに変化しており、概ね混合比通りに固溶した固溶体薄膜を得られることがわかった。PL測定の結果では、CaSの混合比の増加とともに、発光ピーク位置は短波長側にシフトする傾向があった。ただし、CaSの混合比が0~50%までの範囲では、ピーク位置は近接しており、位置が逆転することもあった。薄膜の結晶性と発光特性はRTAにより向上した。薄膜の組成分析の結果から、Ar気流中のRTA後は薄膜中の硫黄が減少することがわかった。H₂S気流中のRTAをおこなうことにより、薄膜中の硫黄の減少は解消された。しかしH₂S気流中において900°Cで7分以上のアニールをおこなうと、長波長成分の強度が増加した。薄膜が硫黄過剰になると、2つ以上会合した Cu^+ 発光中心の形成が進み、長波長成分の強度が増加することが示唆された。また、SrS:Cu,F薄膜と $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の比較では、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜のほうに、2つ以上会合した Cu^+ 発光中心が多く存在することが示唆された。約310nmと約260nmで励起した場合、310nmで励起するほうが青色成分の強度が増加することがわかった。薄膜においても発光中心は4つ以上存在

することがわかった。

素子の場合、 SrS:Cu,F を発光層に用いたものからは、470nm 前後にピークを持つ輝度 31cd/m^2 、色度座標(0.16, 0.23)の青色の発光が得られたが、それ以外の固溶体あるいは CaS:Cu,F からは、470nm よりも短波長の青色発光を得ることはできなかった。 SrS:Cu,F を発光層に用いた素子が最も高輝度であり、それ以外の固溶体あるいは CaS:Cu,F を用いた素子は輝度も伸びなかった。

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S:Cu,F}$ を用いた EL 素子において、短波長の青色発光が得られにくい原因は、この薄膜中に、緑色領域に発光ピークをもつ発光中心が形成されやすいことにある。また、励起波長のエネルギーの違いによっても、青色成分の強度が増加したり減少したりするのも素子の発光波長を制御しにくい要因のひとつである。EL 素子を発光させる際に発光層に与えられるエネルギーは、緑色成分を強める 260nm(4.8eV) 付近にあることが実験結果より示唆された。325nm (3.8eV) 付近のエネルギーを発光層に与えることができれば、青色成分の増加や、より短波長の青色発光を得られるであろうことも示唆された。

Abstract

At the present time, though the cathode luminescence tube (CRT) as main display turned to liquid crystal display (LCD), moreover inorganic electroluminescence display (ELDs) solve the problem of LCD. The last subject of ELDs is making full-color-display. That subject is solved gradually, however filter-less and simple structure is desirable.

At the point, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ solid solution phosphor is promising material. It is known that the wavelength of PL peak of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}$ solid solution phosphors can be shifted from 413 nm for $\text{CaS}:\text{Cu}$ to 478 nm for $\text{SrS}:\text{Cu}$ by changing compositional ratio of the solid solution. Moreover, SrS and CaS doped with Ce^{3+} and Eu^{2+} , green and red luminescence, respectively. Therefore, full color display based on the single host material is possible. More research and development are necessary for the improvement of color purity, lifetime, etc. of ELDs. In this paper, the basic study on the preparation, structural and luminescent properties of blue-emitting $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ solid solution thin film phosphors is described.

It was shown by the measurement of X-ray diffraction that the $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ solid solution phosphors and thin film phosphors with nearly the same compositional ratio of Sr and Ca as the starting mixture ratio of SrS and CaS could be obtained successfully. It was also shown in luminescent properties that the luminescence spectra of the phosphors and thin film phosphors move depending on the mixture ratio, and the blue emission with a peak at 453 nm could be obtained at $x = 0.5$.

However, in the solid solution thin film phosphors, several emissions in longer wavelength region between 520 to 560 nm in addition to the emission in blue region also appeared. The emission with a peaked around 560 nm is considered to be due to the associated center by Cu^+ ions formed by promotion of incorporation of Cu^+ ions into the host.

Thin-film EL devices with double insulating layer structure by using the above mentioned solid solution thin film phosphors as the emitting layer in the device were fabricated. In the case that the emitting layer was $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ thin film, blue emitting EL with luminance and CIE color coordinates of 31 cd/m^2 and (0.16, 0.23), respectively, were obtained. Whereas, in $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ thin film, the thin-film EL device showed green emission with a peak at about 520 nm. This emission is thought to be due to the associated center. It is thought, moreover, that as defect concentration is high in the solid solution, the excitation of blue center can not be carried out sufficiently. It is concluded from the above results that the optimization of Cu^+ ion concentration and the decrease of the defect density are very important to fabricate the $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ solid solution thin-film EL devices with high performance.

博士論文目次

江 原 摩 美

(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜蛍光体の作製と発光特性に関する研究

目 次

第 1 章 序 論	1
1. 1 本研究の背景と目的	1
1. 2 本論文の構成	5
参考文献	6
第 2 章 EL の基礎	8
2. 1 はじめに	8
2. 2 EL の分類	9
2. 3 薄膜 EL 素子の構造と動作原理	12
2. 4 EL 発光材料の物性	18
2. 4. 1 はじめに	18
2. 4. 2 母体材料の物性	19
2. 4. 3 発光中心	26
2. 4. 4 発光中心の温度依存性	30
2. 5 まとめ	34
参考文献	35
第 3 章 (Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 蛍光体	38
3. 1 はじめに	38
3. 2 蛍光体の作製	38
3. 2. 1 はじめに	38
3. 2. 2 (Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 蛍光体の作製方法	38
3. 2. 3 (Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 蛍光体の評価方法	40
3. 3 蛍光体の評価	40
3. 3. 1 構造特性	40
3. 3. 2 発光特性	41
3. 3. 3 低温における発光特性	41
3. 3. 4 励起スペクトル	42
3. 4 まとめ	55
参考文献	56
第 4 章 電子線蒸着法で作製した(Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 薄膜と EL 素子	57
4. 1 はじめに	57
4. 2 薄膜の作製	57
4. 2. 1 はじめに	57
4. 2. 2 (Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 薄膜の作製方法	58
4. 2. 3 (Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F 薄膜の評価方法	58

4. 3	薄膜の評価	61
4. 3. 1	構造特性	61
4. 3. 2	発光特性	71
4. 3. 3	発光中心	72
4. 4	まとめ	73
4. 5	素子の作製	81
4. 5. 1	はじめに	81
4. 5. 2	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F を用いた薄膜 EL 素子の作製方法	81
4. 5. 3	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F を用いた薄膜 EL 素子の測定方法	82
4. 6	素子の評価	86
4. 6. 1	L-V特性	86
4. 6. 2	発光特性	86
4. 7	素子の解析	90
4. 7. 1	はじめに	90
4. 7. 2	SrS:Cu,F と($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$)S:Cu,F との比較	90
4. 7. 3	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 薄膜の特性における基板依存性	96
4. 8	まとめ	107
	参考文献	108
第5章	H₂S 共蒸着法で作製した($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 薄膜と EL 素子	109
5. 1	はじめに	109
5. 2	SrS:Cu,F 薄膜の作製	109
5. 2. 1	はじめに	109
5. 2. 2	H ₂ S 共蒸着法における薄膜の作製方法	109
5. 2. 3	H ₂ S 共蒸着法における薄膜の評価方法	110
5. 3	SrS:Cu,F 薄膜の評価	112
5. 3. 1	構造特性	112
5. 3. 2	発光特性	112
5. 4	SrS:Cu,F 素子の作製	117
5. 4. 1	H ₂ S 共蒸着における薄膜 EL 素子の作製方法	117
5. 4. 2	H ₂ S 共蒸着における薄膜 EL 素子の評価方法	117
5. 5	SrS:Cu,F 素子の評価	117
5. 6	まとめ	118
5. 7	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 素子の作製	121
5. 7. 1	はじめに	121
5. 8	素子の評価	121
5. 8. 1	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 共蒸着素子の L-V特性	121
5. 8. 2	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 共蒸着素子の発光特性	121
5. 8. 3	輝度、色度、移動電荷量、発光効率	122
5. 9	まとめ	128
	参考文献	129
第6章	総括	130
	謝辞	
	業績リスト	

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

マルチメディア時代を迎え、さまざまな機器のマン・マシン・インターフェイスとしての情報ディスプレイは、不可欠である。情報ディスプレイに求められる性能はますます多様化、高度化している。これまでの情報ディスプレイ装置としては、陰極線管 (Cathode Ray Tube : CRT) が広く用いられてきた。しかし CRT は真空管の一種であるため、かなりの重量と奥行きを必要とするなどの欠点がある。CRT に替わるものとして、薄型・軽量の平面型表示装置 (Flat Panel Display : FPD) が開発され、普及しつつある。現在 FPD としては、液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display : LCD)、プラズマ・ディスプレイ・パネル (Plasma Display Panel : PDP)、フィールド・エミッション・ディスプレイ (Field Emission Display : FED)、有機エレクトロルミネッセント・ディスプレイ (有機 Electroluminescent Display : 有機 ELD、あるいは Organic Light Emitting Diode : OLED)、無機エレクトロルミネッセント・ディスプレイ (Inorganic Electroluminescent Display : IELD) などが研究・開発されている¹⁻¹⁾。本研究で取り上げる無機 EL ディスプレイは、完全な固体デバイスであり、自発光型で高コントラスト、高解像度、広視野角を同時に満たし、また動作速度が速く、動作温度範囲も広いなどの優れた特性を有し、情報ディスプレイに対する要求に答えられる新しいディスプレイとして期待されている。加えて、発光層が多結晶膜であり素子構造も PDP に比べて簡単であるので、大画面化も比較的容易である。無機 EL ディスプレイは、実用化の段階において 10 年間進歩がほとんどなかったと言われていた。しかし、1999 年に、フルカラーディスプレイの実用化の条件を満たすことのできる青色発光材料が開発され、さらにフルカラー無機 EL ディスプレイの試作もなされており 10 年間地道な研究を行ってきた研究者の努力が今花咲こうとしている。現在、LCD, PDP, FED, OLED など情報ディスプレイの開発競争は盛んに行われているが、ここに来てそれぞれが持つ固有の問題により PDP, OLED ともに開発速度が徐々に遅くなってきている。最大の問題が解決されてきつつある無機 EL ディスプレイは、ディスプレイ開発競争に勝ち残るために十分な武器は持ち揃えており、21 世紀の新しい情報ディスプレイとして実用化される日も近いであろう¹⁻²⁾。

EL 現象は 1936 年にフランスの G. Destriau により、ZnS:Cu 蛍光体に交流電圧を印

加したときに発見されたものが始めとされている¹⁻³⁾が、もっとも古い報告としては、1898年のF.BraunによるAl / H₂SO₄水溶液 / Pt系の交流電流の印加による発光の報告がある¹⁻⁴⁾。しかし、この電解セルを用いた電気化学発光は輝度が低いことや発熱など問題点が多く、実用には不向きで、現在ではほとんど研究されていない。Destriauにより発見されたZnS:Cu蛍光体のEL現象を用いた分散型交流駆動EL照明パネルは1950年にシルバニア社により開発されたが、低輝度と短寿命のため実用化には至らなかった。しかし、これがきっかけとなって、世界的規模でELの研究・開発が始まった¹⁻⁵⁾。1968年にアメリカ、ベル研究所のKahngらによって、希土類フッ化物をZnSに導入して発光中心を形成したルモセン(LUMinescence from MOlecular CENTer : LUMOCEN)と呼ばれる薄膜型EL素子が発表され、それまでのELと比べて明るさの点で優れており、新たな発展を期待させるものとして、一時、多くの注目を集めた¹⁻⁶⁾。また、同年Vechtらによって、蛍光体粒子表面をCu⁺イオンで処理することによって、直流動作が可能になった分散型EL素子が発表され¹⁻⁷⁾、第二世代ELの開発が始まろうとする兆しが見出された。そして1974年のSID (Society for Information Display : 米国の情報表示学会)シンポジウムでシャープの猪口らによって、黄橙色発光のZnS:Mnを発光層に用いた二重絶縁構造の薄膜EL素子が発表され¹⁻⁸⁾、第一世代から残されてきた問題点である低輝度と短寿命を一挙に解決したものとして、注目を集めた。そして1983年に同社により、ZnS:Mnの橙黄色のモノクロームELディスプレイ・パネルが量産された。また、英国においては、前記のVechtの発表に引き続いて、分散型直流動作ELに集中した開発が進められ、自動車のダッシュボード用表示パネルなどが商品レベルで試作され、青白色のモノクロームELDではあるものの、カラーフィルターの併用により様々な発光色も得られ、現在では携帯電話や腕時計のバックライトなど、様々な場面で利用されている。しかし依然として、望まれていたのはフルカラー無機ELDである。

1992年に黄橙色発光のZnS:MnにRed/Green(R/G)カラーフィルターを組み合わせたVGAマルチカラー(Red/Yellow/Green)パネルが発表された¹⁻⁹⁾。しかし、フルカラーを実現するためには、光の三原色であるRGB (Red/Green/Blue)の発光が必要となる。そのうち赤色は黄橙色発光ZnS:MnとCdSSe赤色フィルターの組み合わせにより¹⁻¹⁰⁾、緑色はZnS:TbOF¹⁻¹¹⁾あるいはZn_{1-x}Mg_xS:Mn¹⁻¹¹⁾+緑色フィルターにより、それぞれディスプレイ・パネルに要求される実用輝度・効率がすでに得られていた。望ましい青色が得られないことが、長年無機ELのフルカラー化の妨げとなっていたが、1999年に三浦らによって、

BaAl₂S₄:Eu を発光層に用いた高輝度・高色純度の青色 EL 素子が開発され¹⁻¹³⁾、2000 年 2 月にはカナダの iFire 社と TDK 株式会社は提携を結び、TDK は 2001 年 10 月に同材料を使用し、青色カラーフィルターなしで、CIE(Commission International de l'Eclairage)色度座標(0.119, 0.127)で輝度 100cd/m²を超え、半減寿命 3 万時間以上におよぶ青色発光ディスプレイの開発に成功した。また iFire 社は 2003 年 5 月には、同青色材料+フィルターと R と G の色変換材料を併用したカラー・バイ・ブルーのフルカラーディスプレイを発表し、製造の低コスト化、単純化を前面に押し出し、同 6 月には大日本印刷や三洋電機と共同して 34 インチの大画面フルカラー無機 ELD を 2005 年から生産すると発表した¹⁻¹⁴⁾。

上記のように、現在フルカラー無機 ELD の最も有力な発光層材料は、青色発光の BaAl₂S₄:Eu であるが、R と G には色変換材料を使用するため、そのぶんの輝度の低下は避けられない。望ましいのは、フィルターレスのフルカラー無機 ELD である。本研究で使用する、SrS, CaS 系の蛍光体は発光中心を変えることで RGB の 3 原色の発光が得られる。SrS:Cu は古くから粉末青色蛍光体として研究が行われていた¹⁻¹⁵⁾。SrS:Cu の発光メカニズムに関しては、1991 年に SrS:Cu 粉末の PL 特性の励起強度依存性から、SrS 中の Cu⁺は局在型の発光中心であり、3d⁹4s→3d¹⁰遷移により青色発光が生じることが報告された¹⁻¹⁶⁾。その後、Sun らが、スパッタリング法と短時間アニールの組み合わせにより、高輝度かつ色純度の優れた SrS:Cu 青色 EL 薄膜素子の開発に成功した。その素子の性能は、60Hz 駆動において輝度 28cd/m²、発光効率 0.22lm/W、CIE 色度座標(0.15, 0.23)が得られている¹⁻¹⁷⁾。その後も多くの研究機関が SrS:Cu の研究・開発を行っており、1998 年には Ag の添加により更に青色の色純度が改善されたものが発表された。フィルターなしの CIE 色度座標(0.17, 0.13)、60Hz 駆動で 20cd/m²、0.15lm/W が得られている¹⁻¹⁸⁾。また、SrS:Cu/ZnS:Mn 白色 EL ディスプレイも試作されている¹⁻¹⁹⁾。

図 1.1 に山下らによる(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu⁺粉末の PL スペクトルを示す¹⁻²⁰⁾。SrS:Cu(x=0)の試料では 470nm 付近にピークを持つブロードな発光が見られる。これは Cu⁺発光中心の最低励起準位である 3d⁹4s(³E_g)から基底準位 3d¹⁰(¹A_{1g})への遷移によるものである。励起準位である 3d⁹4s 軌道は結晶場の影響を受けるため、Cu⁺の発光スペクトルは母体材料により変化する。(Sr_{1-x}Ca_x)S 混晶母体の場合、Ca の増加とともに Cu⁺の発光ピークは 470nm から 420nm までシフトする。この波長域は青色領域をほぼカバーしており、混晶比を変えることにより任意の青色発光が得られる。一方、4fⁿ-5d - 4fⁿ遷移型発光中心である Eu²⁺や Ce³⁺は、Ca の添加と共に発光スペクトルが長波長側にシフトする。図 2 の色度座標上での変化

から明らかなように、SrS に代わって $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ を用いることにより、 $\text{Eu}^{2+}(\text{R}), \text{Ce}^{3+}(\text{G}), \text{Cu}^{+}(\text{B})$ のいずれの発光色についても、色純度を改善させることが可能である¹⁻²¹⁾。また、同一な母体材料 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ でフルカラー-ELD を構成することにより、次のようなメリットが見込まれる。RGB すべての発光層を同じ成膜条件にて作製できることから、生産性が向上する。ELD の実用上においても、異なる発光層材料を組み合わせたパネルで問題となる輝度劣化による色ズレが生じにくいと思われるので、色ズレ対策のために必要であった駆動回路が簡略化できる。

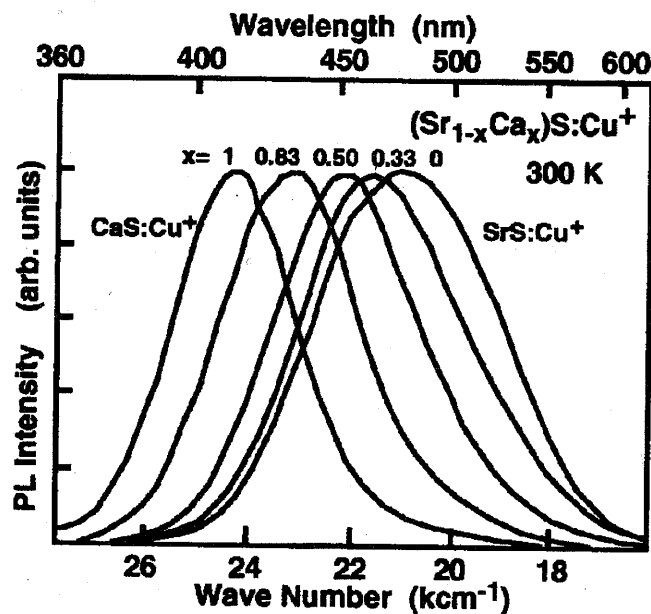


図 1.1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}^{+}$ 粉末試料の PL スペクトル

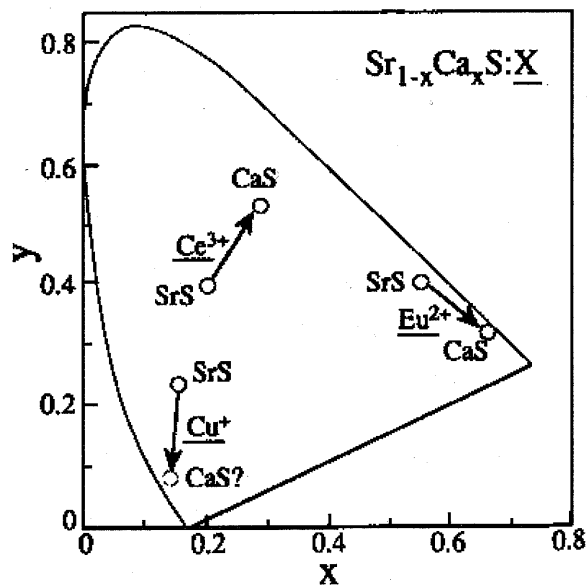


図 1.2 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ 母体中の $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Cu}^{+}$ 発光の CIE 色度座標値

以上のように、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ 母体は、ELD における発光層として、非常に魅力のある可能性を持っている。EL に応用するためには蛍光体の詳細な解析が必要であり、本研究では青色発光の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}$ について、EL 素子の作製とともに、基礎研究として粉末と薄膜における Ca と Sr の固溶比と発光特性の相関について研究をおこなった。

1.2 本論文の構成

本論文は 6 章により構成される。第 1 章では薄膜 EL の背景と研究の目的について述べた。第 2 章では薄膜 EL に関する基礎事項として、EL の分類とその発光原理、薄膜 EL 素子の構造と動作原理、EL 発光層材料の物性、EL 励起機構などをまとめる。第 3 章では $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の構造特性と発光特性について述べる。第 4 章では $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の構造特性と発光特性について述べる。第 5 章では $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜を発光層に使用した無機薄膜 EL 素子の発光特性について述べる。最後に第 6 章で総括を行う。

参考文献

- 1-1) 小林洋志 ; 「発光の物理」 朝倉書店(2000)134.
- 1-2) <http://www.isc.meiji.ac.jp/~nakano/lab/kenkyu/el-4.htm> 明治大学HPより(2003).
- 1-3) G.Destriau ; J.Chem.Phys,33,620 (1936) 620.
- 1-4) F.Braun ; Ann. d. Physik chem.. (neuefolge), 65 (1898) 361.
- 1-5) 猪口敏夫 ; 「エレクトロルミネセントディスプレイ」 産業図書(1991).
- 1-6) D.Kahng ; Appl.Phys.Lett.,13(1968)210.
- 1-7) A.Vecht et al.; Brit.J.Appl.Phys.(J.Phys.D), 1 (1968)134.
- 1-8) T.Inoguchi, M.Takeda, Y.Kakihara, Y.Nakata and M.Yoshida ; Digest of 1974 SID International Symposium (1974)84.
- 1-9) J.Haaranen, R.Tornqvist, J.Koponen, T.Pitkanen, M.Surma-aho, W.Barrow and C.Laakso ; Digest of 1992 SID International Symposium(1992)348.
- 1-10) R.T.Tuenge and J.Kane ; Digest of 1991 SID International Symposium(1991)279.
- 1-11) H.Ohnishi and F.Mohri ; Digest of 1992 SID International Symposium(1992)363.
- 1-12) A.Mikami, I.Yashima, F.Kajikawa; Proc. 8th Int. Workshop on Electroluminescence,(1996)369.
- 1-13) N.Miura, M.Kawanishi, H.Matsumoto and R.Nakano, Jpn.J.Appl.Phys.38 (1999) L1291.
- 1-14) 和途浩一 ; 「月刊ディスプレイ 9月号」 テクノタイムズ社(2003)85.
- 1-15) W.Lehmann and F.M.Ryan ; J. Electrochem.Soc. 118 (1971)477.

1-16) N.Yamashita ; Jpn.J.Appl.Phys.,30(1991)3335.

1-17) S.S.Sun, E.Dickey, J.Kane and P.N.Yocom, Proc.17th Int. Display Research Conf.
(1997)301.

1-18) S.S.Sun ; Extended Abstracts of 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic
Electroluminescence (1998) 183.

1-19) S.S.Sun, J.L.Moehnke, A.Hodges, R.T.Tuenge, S.Pearson, J.Phillips, L.Simonsen
and C.N.King ; Digest of 1999 SID International Symposium (1999)1146.

1-20) N.Yamashita, K.Ebisumori and K.Nakamura ; J.Luminescence,62 (1994)25.

1-21) S.Tanaka and H.Kobayashi, Proc. 18th Int. Display Research Conf.(1999)927.

第2章 ELの基礎

2.1 はじめに

エレクトロルミネッセンス(EL)は物質に電圧(電界)を加えると発光する現象である。蛍光灯やプラズマディスプレイパネル(PDP)では、放電により発生した紫外線で蛍光体を励起した際の発光、すなわち、フォトルミネッセンス(PL)現象を利用している。また、陰極線管(CRT)では、電子線によって蛍光体を励起した際の発光、すなわち、カソードルミネッセンス(cathodeluminescence: CL)現象を利用している。これに対し EL 現象は、物質中で電気エネルギーを直接、光エネルギーに変換することが特徴である。

EL 現象には電界励起型 EL と電流注入型 EL がある。発光ダイオードやレーザーダイオードなどは電流注入型 EL であり、動作原理も異なる。本研究で取り扱うのは電界励起型 EL である。電界励起型 EL の動作電界強度は 10^6V/cm (1MV/cm)程度である。この値は、蛍光灯内部の電界強度、すなわち真空放電で水銀(Hg)のイオン化に必要な電界強度 10V/cm や、雷すなわち空気の絶縁破壊を起こす電界強度 10^3V/cm と比較しても桁違いに大きい。半導体に高い電界強度を印加したときに生じる電流振動現象のひとつであるガン効果を利用したデバイス、いわゆる GaAs ガンダイオードがあるが、その電界強度は $3 \times 10^3\text{V/cm}$ 程度である。また、Si のアバランシュ絶縁破壊は 10^5V/cm 程度の電界で生じ、定電圧ダイオードや、マイクロ波素子(IMPAT ダイオードなど)に利用されている。電界励起型 EL の動作電界(10^6V/cm)は、この値よりさらに 1 桁大きい。集積回路のゲート絶縁膜である SiO_2 には $2.5 \times 10^7\text{V/cm}$ (200\AA の絶縁膜に 5V の電圧を印加したとする)の電界が印加されるが、この場合は絶縁膜として使用されており、電流は流れない。これからのことから、電界励起型 EL は、半導体素子のなかで最も高い電界強度で動作するので、物理現象として興味深い問題を生じるし、また EL デバイスの素子構造を考える際にも重要になる。基礎的な問題として、このような高い電界強度のもとでは、電子は伝導帯内で $3 \sim 4\text{eV}$ 程度のエネルギーまで励起されるが、このときの電子伝導機構が基本的かつ重要な問題となる。しかし、この基本的な問題についても、いまだよく理解されていない。EL 現象を電子デバイスの立場で考えると、問題はこのような高電界をいかに安定に利用できる素子構造にするかということになる。この点に関しては、蛍光体粉末を用いた分散型 EL のように、平均電界を 10^4V/cm 程度に抑え、局所電界としての 10^6V/cm の電界を利用する方法と、本研究で作製

した AC 薄膜 EL 素子のように、平均電界を 10^6V/cm とする代わりに、絶縁破壊を防ぐために絶縁層と組み合わせる考え方がある。いずれの場合も、いかにして 10^6V/cm の高電界を安定して印加するかが重要である^{2-1,2)}。

2.2 EL の分類

図 2.1 に EL の分類を示す²⁻³⁾。使用する材料（無機化合物/有機化合物）、励起機構（電界励起型 / 電流注入型）、使用する材料の形態（粉末 / 薄膜 / 単結晶）、励起の方法（直流あるいは交流励起）により多くの種類に分類できる。一般に、単に EL と言うと、電界励起型の EL を指す場合が多い。

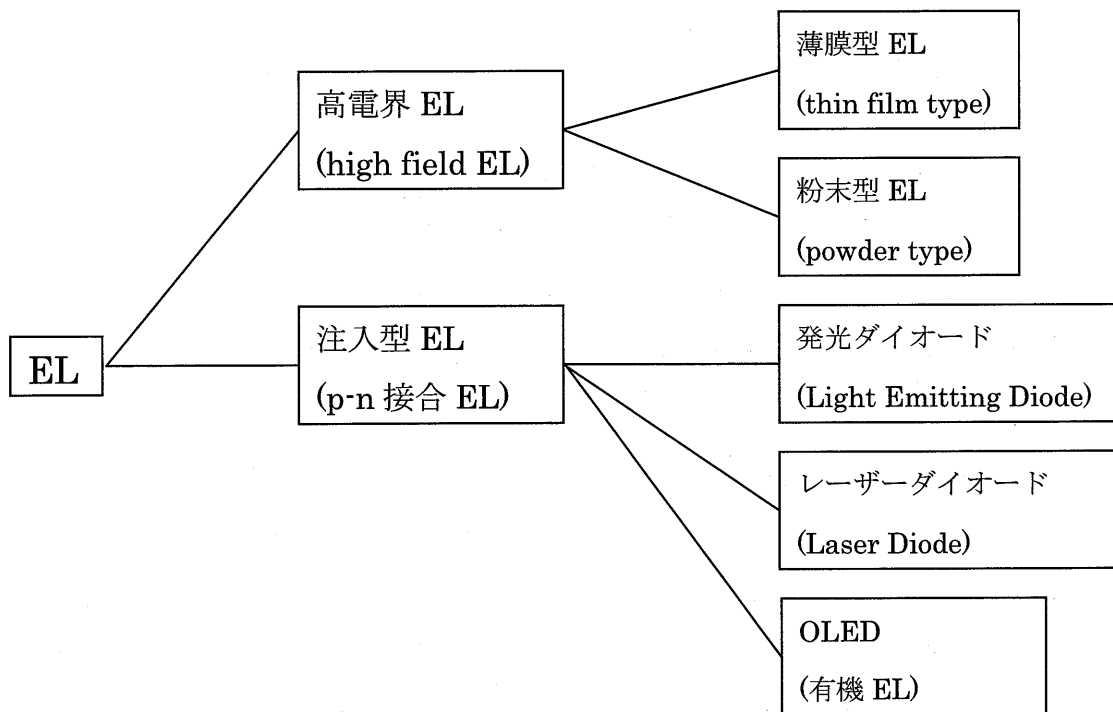


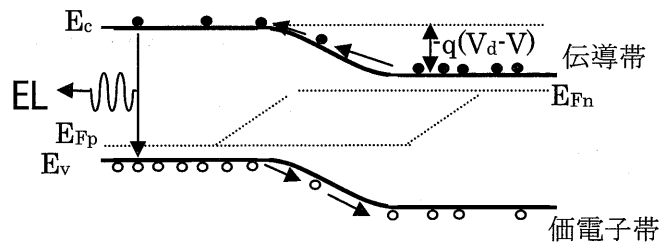
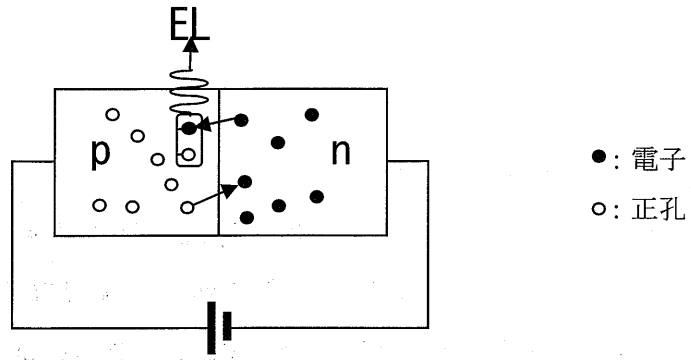
図.2.1 EL の分類

図 2.1 に示すように、EL は大きくは、電界励起型 EL と電流注入型 EL の二つに分類することができる。これらの EL の動作原理を図 2.2 に示す。図 2.2(a)が電流注入型 EL である。半導体の p-n 接合に電圧を加えると、少数キャリアである電子または正孔が注入される。注入された少数キャリアは、直接、あるいはドナーやアクセプター準位を通じて、多数キャリアと再結合し、その際に発光が生じる。p-n 接合に印加される電圧は数 V 以下である。注入された少数キャリアは拡散により流れ、多数キャリアと再結合した際に発光する。このような領域での電界強度は小さく、電界は問題とならない。

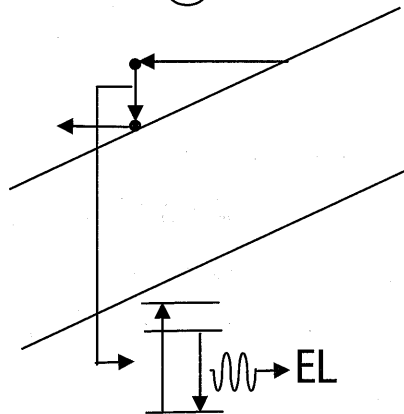
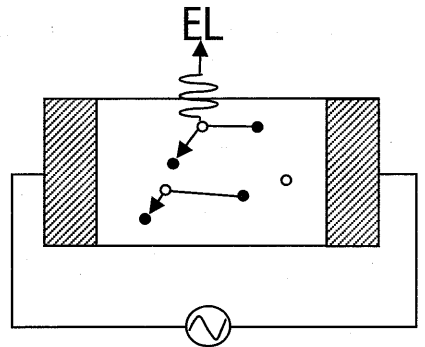
図 2.2(b)に、電界励起型 EL の一例として、本研究で扱う薄膜 EL の動作原理を示す。EL 半導体薄膜に 100~200V の電圧を加える。EL 薄膜は 1 μm 程度と薄いので、 10^6V/cm 程度の非常に高い電界が印加される。すなわち、図に示すようにエネルギーバンドは大きく傾く。すると、半導体中の電子は加速されて高いエネルギーを持つようになり（ホットエレクトロンと呼ばれる）、発光中心に衝突することによって発光中心を励起し、その後発光が生じる。従って電界励起型 EL は多数キャリア・デバイスと考えることができる。

電界励起型 EL には、半導体の微結晶粉末や薄膜を使用する。したがって、比較的容易に大面積のものが出来る。このため、EL ランプなどの面発光光源や、EL ディスプレイ・パネルに応用されている²⁻⁴⁾。一方、電流励起型 EL は半導体単結晶を用いて p-n 接合を作製する。代表的なものは発光ダイオード(Light Emitting Diode ; LED)であり、身近な AV 機器などにもよく使用されている。現在、赤・緑・青色発光のものが全て実用化され、屋外用大型ディスプレイや信号機など、様々な場所で使用されている。近赤外の発光ダイオードは、フォトダイオードと組み合わせたセンサーとして使用されている。また、半導体レーザー・ダイオードも電流注入型 EL の一種であり、光通信のキー・デバイスとして使用されている。また、最近では、光記録メディア（コンパクト・ディスクやレーザー・ディスク）の情報書き込み、読み出し用の光源としても広く利用されている²⁻⁵⁾。

これらの EL は、電界励起型、電流注入型ともに、無機半導体材料の発光を利用したものである。この他に、最近、有機材料を使用した EL が盛んに研究されている²⁻⁶⁾。有機 EL は、蒸着薄膜を使用し、高い電界が加わることから、電界励起型 EL のように思われるが、実際は電流注入型 EL といえる発光機構である。電子と正孔の再結合発光である。発光ダイオードと類似した発光機構であるため、IC 駆動が可能な程度に発光電圧が低い(10V 程度)ことが大きな特徴である。



(a) 電流注入型 EL



(b) 電界励起型 EL

図 2.2 EL の動作原理

2.3 薄膜 EL 素子の構造と動作原理

(1) 薄膜 EL の構造と電気的等価回路

典型的な薄膜 EL パネルの構造を図 2.3 に示す。ガラス基板の上に、ITO(Indium Tin Oxide)透明電極、第一絶縁層、EL 発光層、第二絶縁層、背面電極を積層した二重絶縁構造を有している。各層の膜厚は、絶縁層が 200~500nm、発光層が 200~1000nm 程度である。絶縁層は素子の絶縁破壊を防ぎ、発光層に高電界を安定に印加することを可能にする。絶縁層の材料としては、 SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , BaTiO_3 等や、これらの積層膜、または混合膜が用いられる²⁻⁷⁾。図に示すように、EL パネルは直交した x,y 電極で構成されており、電圧が印加された x,y 電極の交点で発光が生じる。従って x 電極に順次電圧を印加することにより線順次走査を行い、同時に y 電極よりデータ電圧を並列に印加することにより、文字や画像を表示することができる。

このような 2 重絶縁構造の薄膜 EL 素子の動作を電気的等価回路により現すと図 2.4 のようになる²⁻⁸⁾。EL 発光が開始するしきい電圧(threshold voltage: V_{th})以下では、EL 素子は両側の絶縁層の直列容量 C_I (capacitance of insulating layer)と、発光層の容量 C_P (capacitance of phosphor layer)の合成容量 C_{EL} を持つ。また V_{th} 以上では、発光層はアバランシェ状態となって電流が流れる。この動作を双方向性ツェナーダイオードであらわしている。 V_{th} 以上の電圧印加に対して、発光層の電界はほぼ一定値に保持されており(クランプ状態)、上昇分の電圧は絶縁層が支えて素子全体が絶縁破壊するのを防いでいる。その結果として安定な動作が保たれる。

(2) 基本的な動作特性

上で述べたように薄膜 EL 素子は基本的には容量性素子であり、したがって交流電圧により駆動する。図 2.5 に印加電圧 $V(t)$ 、素子に流れる電流 $i_c(t)$ 、EL 発光 $L(t)$ の各波形を示す。印加電圧のピーク値 V_p は通常 200~250V である。また電流波形には、素子全体を充電する電荷に対応した変位電流と、発光層内のみを流れる伝導電流の両方が含まれており、そのうち伝導電流により EL 発光が生じる。

図 2.6 に、図 2.4 の等価回路に基づいた理想的な EL 素子における伝導電荷 ΔQ 、輝度 L 、発光層の電界 f_p の印加電圧 V_p 依存性を示す。 ΔQ は駆動電圧 1 周期の間に流れた伝導電流の時間積分値であり、発光層内を移動した総電荷量を表す。また f_p はピーク電圧を印加し

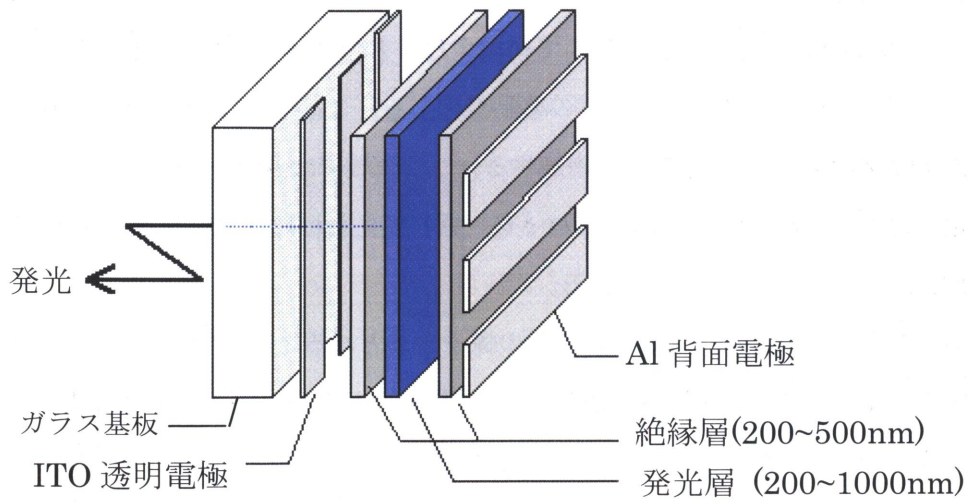


図 2.3 薄膜 EL パネルの構造

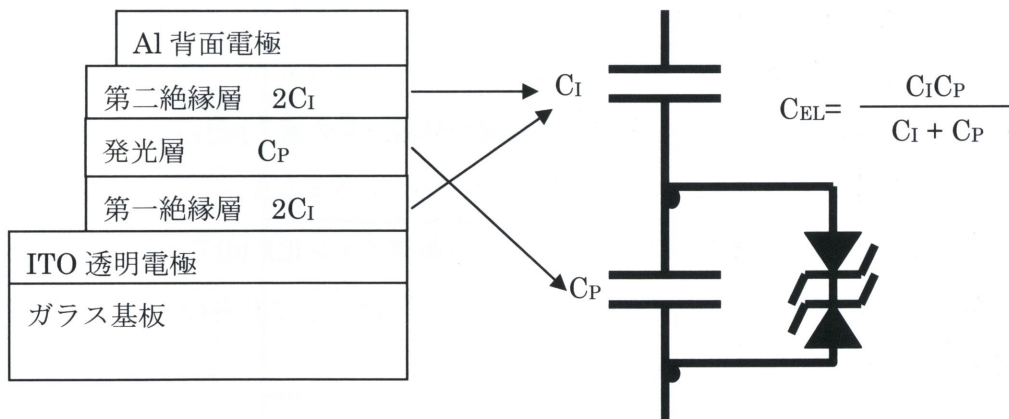


図 2.4 二重絶縁構造の薄膜 EL 素子の電氣的等価回路

ているときの発光層内の電界強度である。 V_p が V_{th} 以下では $\Delta Q=0$ であり、素子は発光しない。この領域では、 f_p は V_p に比例して増加する。さらに V_p を増加させ V_{th} を越えると、発光層がアバランシェ状態となり電荷の移動が起こる。このときの f_p は $1\sim 2\times 10^6\text{V/cm}$ である。 ΔQ は (V_p-V_{th}) にほぼ比例して増加する。この領域では f_p が一定であるため、発光効率も一定値となる。したがって輝度 L は ΔQ 、言い換えれば印加電圧に比例して増加する。通常、EL素子はこの領域で用いられる。

駆動電圧1サイクルにおける電荷の移動の様子をまとめると図2.7のようになる。図には、台形波印加電圧パルス、素子の蓄積電荷量-印加電圧(Q-V)特性、各動作状態におけるEL素子のエネルギーバンド図を示す。Q-V特性とエネルギーバンド図の記号A-Jは、電圧波形のものと対応している。印加電圧の正と負では基本的に同じ現象が起きているので、ここでは正の場合のみを説明する。図(a)は $V_p < V_{th}$ 以下の場合である。この場合は発光層内の電荷の移動はないので、絶縁層と発光層はともにキャパシタとして振る舞う。したがって、Q-V特性は線形であり、その傾きは絶縁層と発光層の直列合成容量 C_{EL} に等しい。図(b)は $V_p > V_{th}$ の場合である。バンド図に示すように陰極側の発光層/絶縁層界面から電子が放出され、発光層内を移動し、陽極側の発光層/絶縁層界面の電子準位に捕獲される(B, C)。捕獲された電子は印加電圧が0の状態でも界面準位から放出されないため、発光層内に分極電荷が残留する(E)。したがって、Q-V特性はヒステリシスを描く。

以上述べてきたEL動作機構について物理的なメカニズムを考える。図2.7において、EL発光はB-Cの間に起こる。この間の過程を図2.8のエネルギーバンド図にまとめる。EL発光の主な過程として、(a)発光層と絶縁層の界面からの電子放出、(b)発光層内の高電界による電子加速(ホットエレクトロンの生成)、(c)ホットエレクトロンによる発光中心の励起(衝突励起)、及び価電子帯原子のイオン化(衝突イオン化)(d)アノード側の発光層/絶縁層界面の界面準位による電子捕獲、の4つが挙げられる。これらのうち、直接EL発光と関係する(a),(b),(c)の過程は2.5において述べる。

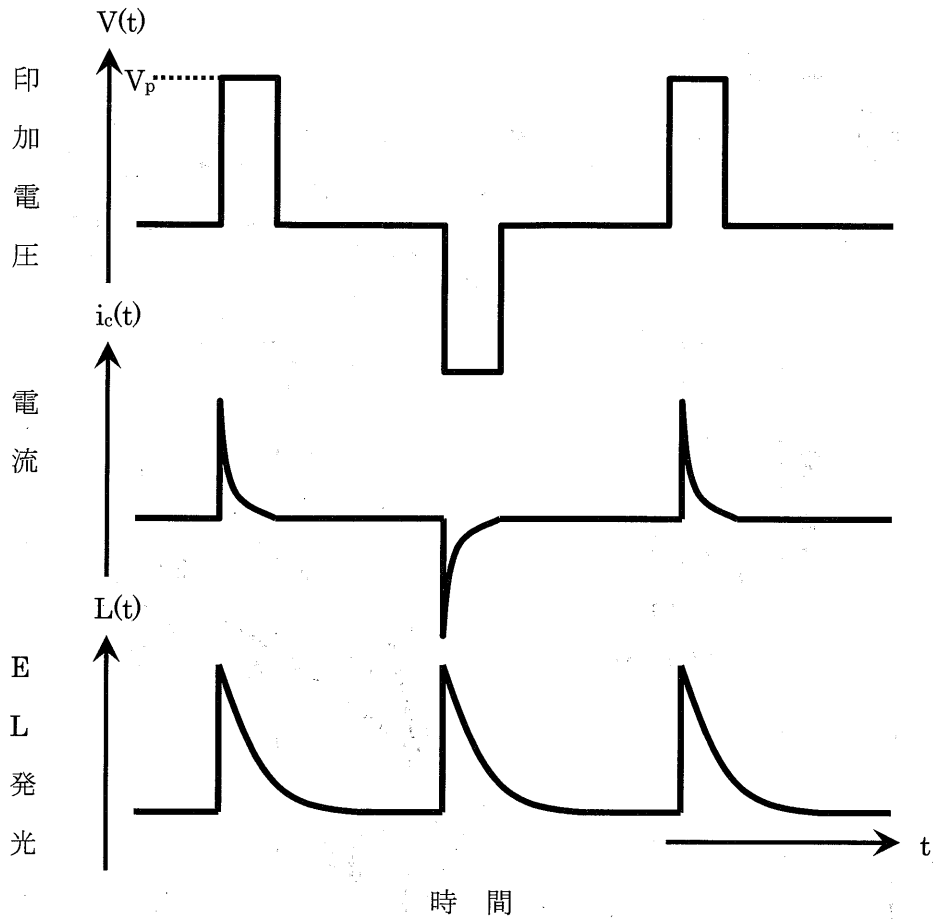


図 2.5 薄膜 EL 素子の電流波形 $i_c(t)$ と EL 発光波形 $L(t)$

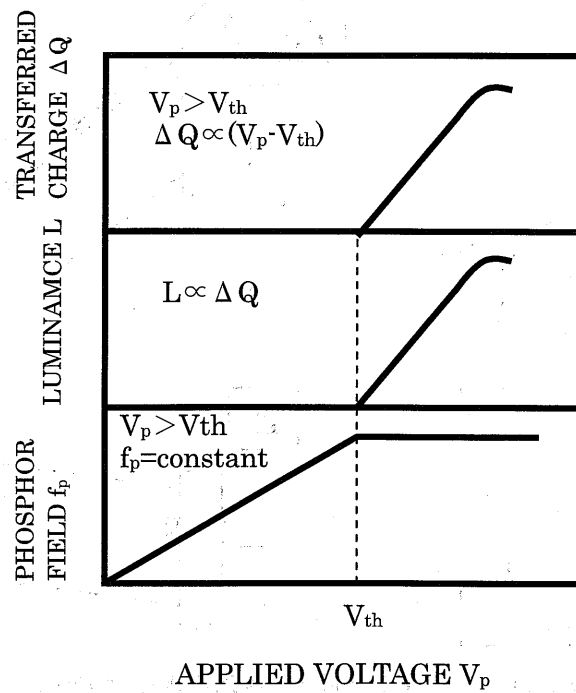
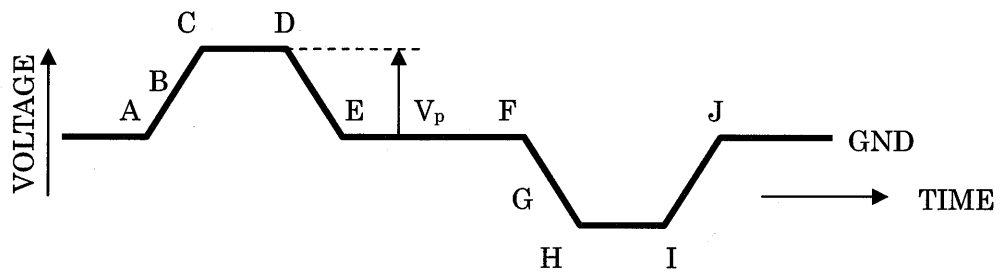


図 2.6 理想薄膜 EL 素子の伝導電荷 ΔQ 、輝度 L 、発光層電界 f_p



(a) $V_p < V_{th}$

(b) $V_p > V_{th}$

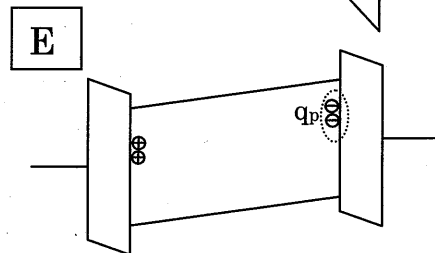
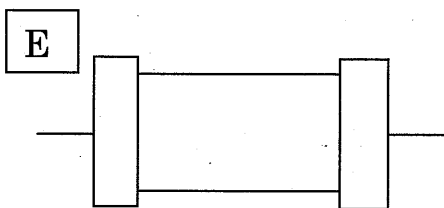
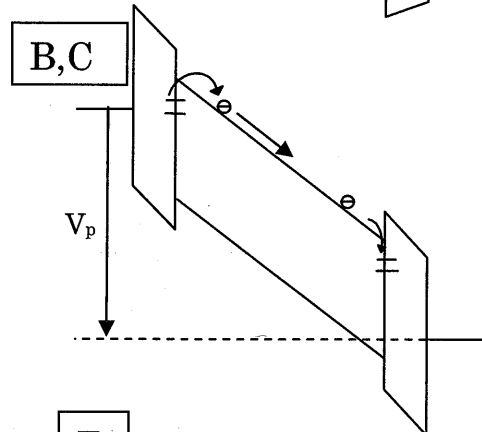
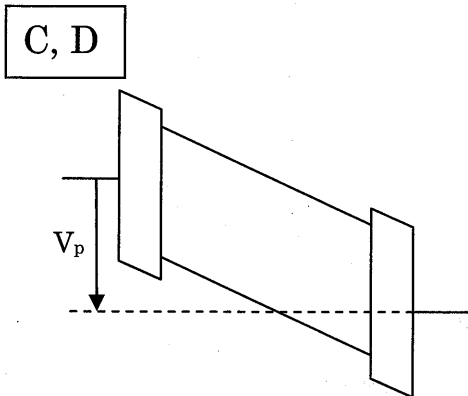
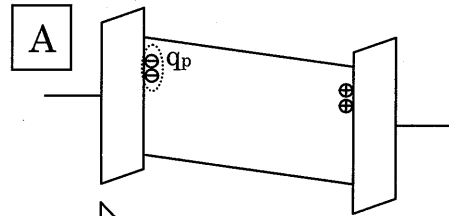
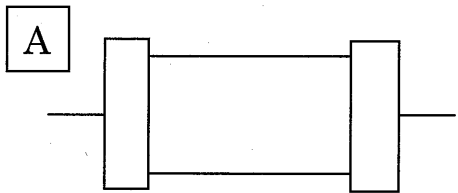
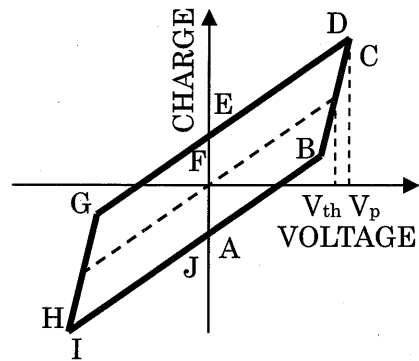
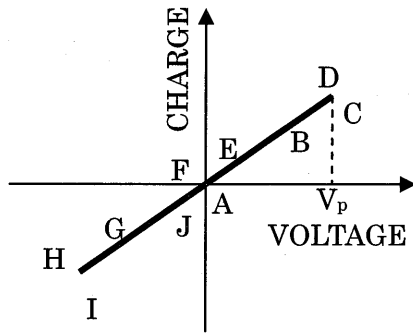


図 2.7 しきい値電圧前後での電荷—電圧特性と、各動作電圧に対する EL 素子のエネルギーバンド図

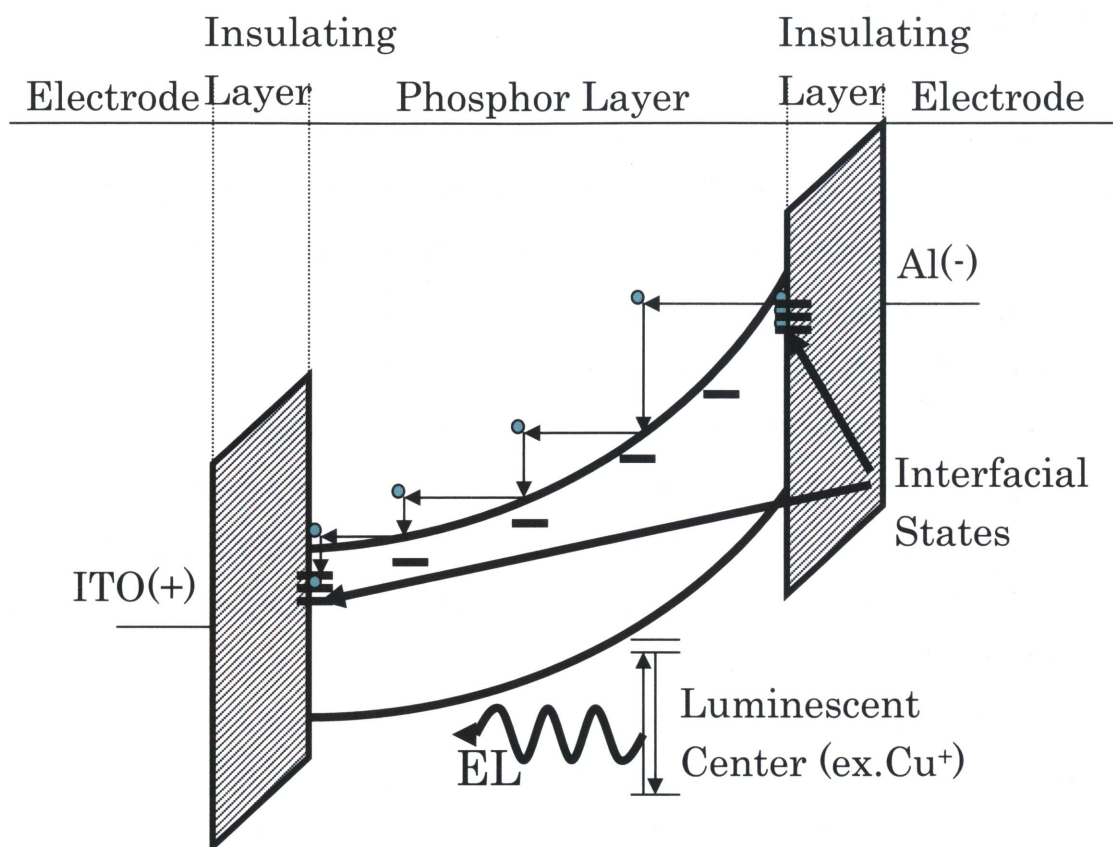


図 2.8 薄膜 EL 素子の動作メカニズム

2.4 EL 発光層材料の物性

2.4.1 はじめに

2.3 で述べたように、電界励起型 EL では、EL 発光は、電界により加速された高エネルギーをもつ電子（ホットエレクトロン）による発光中心の衝突励起により生じる。このような EL 発光の動作機構から、発光層材料として次のような要請が導かれる。

(1) 10^6V/cm 程度の電界を印加できる半絶縁性の半導体であること。

(2) 電界によるイオン化のため、通常の半導体発光デバイス（電流励起型）のような、電子-正孔対の再結合による発光の利用は期待できない。このため、多くの蛍光体材料で発光中心として用いられている遷移金属イオンや希土類イオン（局在型発光中心）の内殻電子の遷移による発光を利用する必要がある。また発光中心の添加のため、母体材料のカチオンの種類を考慮する必要がある。

(3) 10^6V/cm 程度の電界による、界面順位やバルクトラップからのキャリアの発生・注入を利用するため、少数キャリアの注入は必要ではない。すなわち、通常の発光ダイオードやレーザーダイオード用の半導体材料で課題となる電気伝導型の制御や p-n 接合の作製は必要ではない。したがって、EL 素子は多数キャリア・デバイスと考えることができる。

(4) EL 発光層には多結晶薄膜を使用し、単結晶である必要はない。これは、p-n 接合の形成や、電子-正孔対の再結合による発光を利用しないことによる。多結晶薄膜を使用するため、素子面積について本質的な制限はなく、大型（大面積）のディスプレイ・パネルの製作が可能になる。一方、EL 素子の動作を解析するさいには、多結晶薄膜であることによる困難も生じる。

このような条件を満たす薄膜 EL 素子の発光層の母体材料として、IIb-VIb 族化合物の ZnS や IIa-VIb 族化合物の CaS, SrS などが主に研究されてきた。また、1993 年頃には、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}(\text{IIa-IIb}_2\text{-VIb}_4)$ などのチオガレート系の化合物も注目された。これらの材料の物理的な性質を表 2.1 に示す²⁻⁹⁻²⁻¹¹⁾。いずれも、3eV 後半~4eV のバンド・ギャップ・エネルギーを持つ半絶縁性の半導体である。これらのバンド・ギャップは、発光中心の励起に必要なエネルギーに対して十分に大きい。化学的には、発光ダイオードや半導体レーザーとして研究されている GaAs や ZnSe 等に比べるとイオン性が強い。また物性とは直接関係しないが、これらの材料に共通した特徴として、薄膜が柱状の結晶粒を形成するところが挙げられる。つまりこれらの薄膜は多結晶ではあるが、基板に対して垂直方向に強い配

向性を示す。EL 特性と発光層薄膜の形状との関係は現在のところ必ずしも理論的に説明されていないが、EL の動作原理を考慮すると、高電界中のキャリアの加速が有効に行われるためには、キャリアの移動方向に配向した柱状結晶が望ましいと考えられる。

一方、発光中心としては、遷移金属である Mn^{2+} イオンや希土類イオンが用いられている。 Mn^{2+} は $(3d)^5$ 内殻遷移（禁制遷移）による発光を示す。結晶場による $3d$ 準位の分裂が母体により変化するため、 Mn^{2+} の発光は母体材料により変化する。例えば ZnS 中では強い黄橙色発光を、 Zn_2SiO_4 中では緑色発光を呈する。 Cu^+ は $(3d)^9(4s)-(3d)^{10}$ 内殻遷移（禁制遷移）による発光を示す。 Mn^{2+} と同様に母体材料により発光色が変化する。 $\text{SrS}:\text{Cu}^+$ は色純度の優れた青色発光を示す青色 EL 材料の一つである。また、希土類イオンは、 $(4f)^n$ 内殻遷移（禁制遷移）による発光、または $(4f)^n-(4f)^{n-1}(5d)$ 遷移（許容遷移）による発光を示す。 $(4f)^n$ 内殻遷移による発光中心としては、 $\text{Ce}^{3+}((4f)-(5d))$ （発光色は、 $5d$ 順位のエネルギーが結晶場の影響を受けるため、母体により緑から青色まで変わる）と $\text{Eu}^{2+}((4f)^7-(4f)^6(5d))$ （赤～橙色）などがある。発光中心は母体の陽イオンのサイトに入るので、イオン半径の近い組み合わせが良い。表 2.2 に発光中心と母体構成元素のイオン半径を示す²⁻¹²⁾。

2.4.2 母体材料の物性

次に第 3 章以降において議論する $\text{SrS}:\text{Cu}$ 、 $\text{CaS}:\text{Cu}$ の物性を、 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ と比較しながら説明する。図 2.9 に ZnS と SrS 、 CaS の結晶構造を示す。 ZnS は低温で zinc blend、高温では wurtzite 構造になる。図には zincblend 構造のものを示す。一方、イオン性結合性の高い SrS の結晶構造は rock-salt 構造となる。 SrS よりイオン結合性の低い CaS もまた rock-salt 構造である。配位数は、 ZnS が 4、 SrS 、 CaS が 6 である。

図 2.10, 2.11, 2.12 に ZnS と SrS 、 CaS のバンド構造を示す²⁻¹³⁾。 ZnS のエネルギーバンドは次のように構成されている。 Zn の電子配置は $(\text{Ar})(3d)^{10}(4s)^2$ である。そして、このうち $(4s)^2$ の 2 個の電子のみが ZnS 結晶を作るのに寄与する。硫黄 S は $(\text{Ne})(3s)^2(3p)^4$ の電子配置を持ち $(3s)^2(3p)^4$ の 6 個の電子が結晶を作るのに寄与すると同時に、バンド構造の性質も決定する。すなわち、 ZnS は zincblend（閃亜鉛鉱）型の結晶構造を持っているが、その結合には sp^3 混成軌道が寄与している。この sp^3 混成軌道を作るのに際して、 Zn からは $(4s)^2$ 電子が寄与し、硫黄 S からは $(3s)^2(3p)^4$ 電子が寄与する。このため、伝導体の底は Zn の $4s$ 軌道から作られ s-like である。一方、価電子帯の頂上は S の $3p$ 軌道の性質が強く残っており p-like である。 ZnS は伝導体の底と価電子帯の頂上がどちらも Γ 点に位置するの

で、直接遷移型のバンド構造をもち、そのバンド間遷移は許容遷移である。

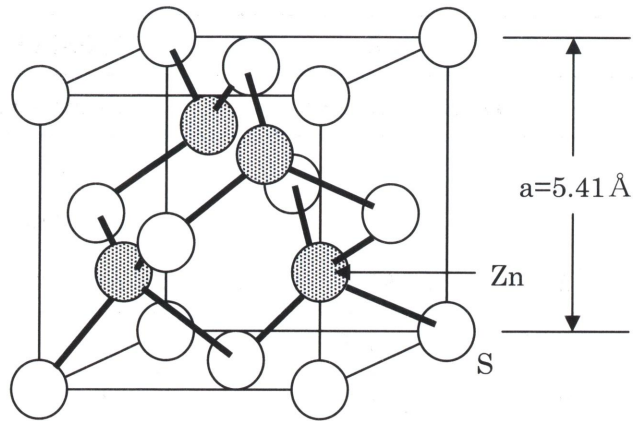
表 2.1 母体材料の物理的な性質

	ZnS	CaS	SrS	CaGa ₂ S ₄	SrGa ₂ S ₄
crystal structure	zincblende	rock-salt		orthorhombic	
lattice constant (Å)	5.409	5.697	6.019	a = 20.09 b = 20.09 c = 12.11	a = 20.84 b = 20.49 c = 12.21
ionicity	0.623	≥0.785			
E _g (eV)	3.83	4.41	4.30	4.2	4.4
dielectric constant	8.32	9.3	9.4	15	14

表 2.2 発光中心と母体構成元素のイオン半径

ionic radius of host(Å)	Zn ²⁺ 0.74		Ca ²⁺ 1.14	Sr ²⁺ 1.32		S ²⁻ 1.70
ionic radius of luminescent center(Å)	Mn ²⁺ 0.80	Tb ³⁺ 1.06	Eu ²⁺ 1.31	Ce ³⁺ 1.15	Cu ⁺ 0.91	—

(a) ZnS

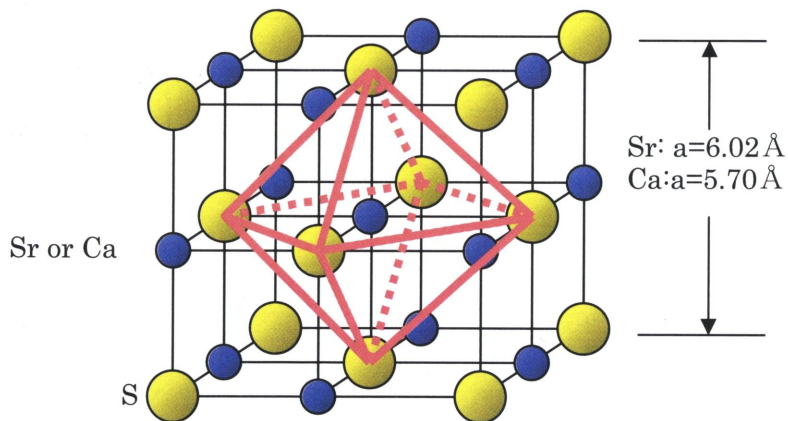


Zincblende

Ionicity 0.623

Band gap 3.83 eV

(b) SrS, CaS



Rocksalt

Ionicity ≥ 0.785 (SrS & CaS)

Bandgap SrS : 4.30 eV

CaS : 4.41 eV

図 2.9 ZnS と SrS, CaS の結晶構造

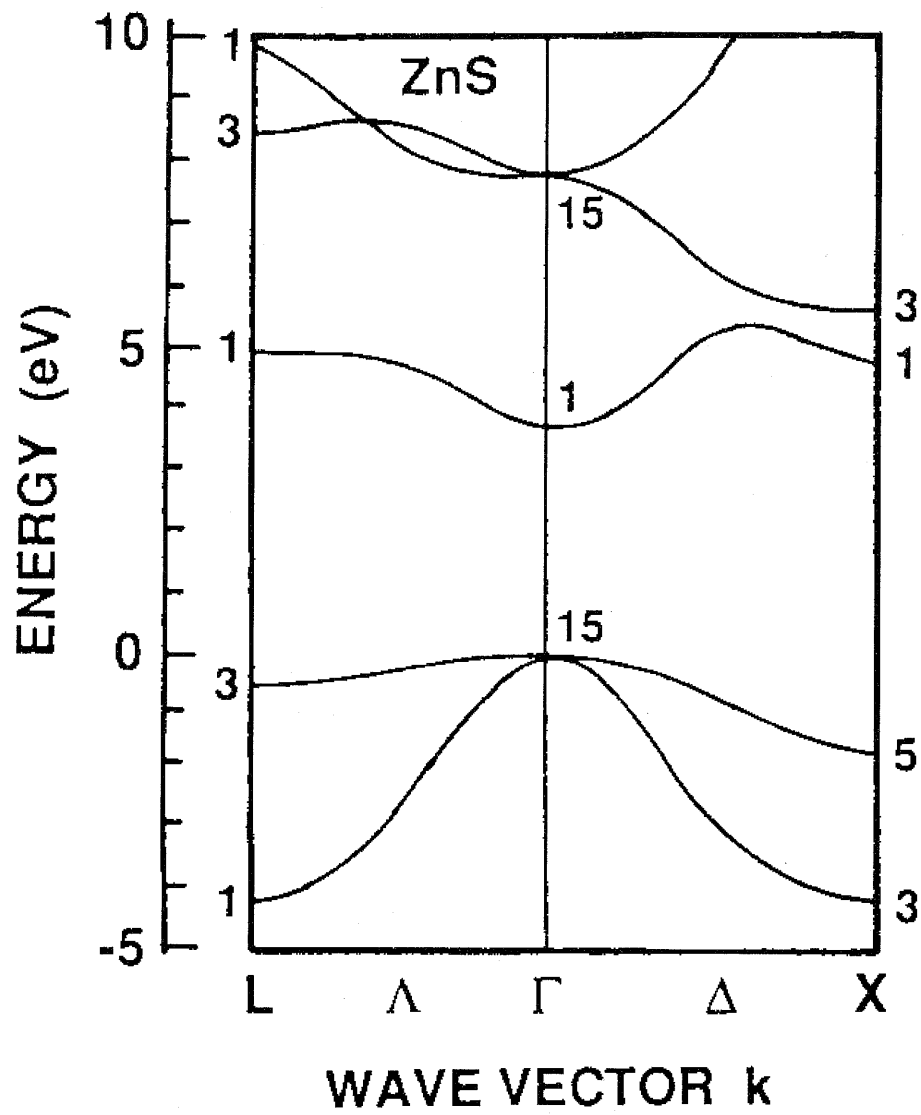


図 2.10 ZnS のバンド構造

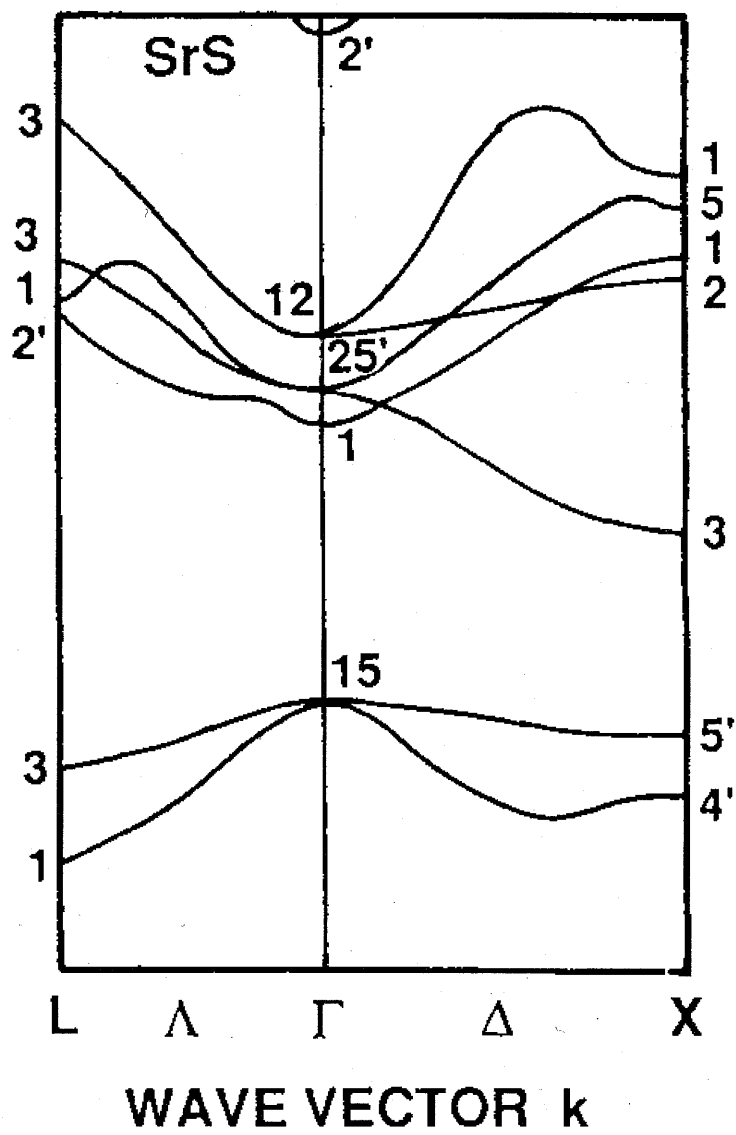


図 2.11 SrS のバンド構造

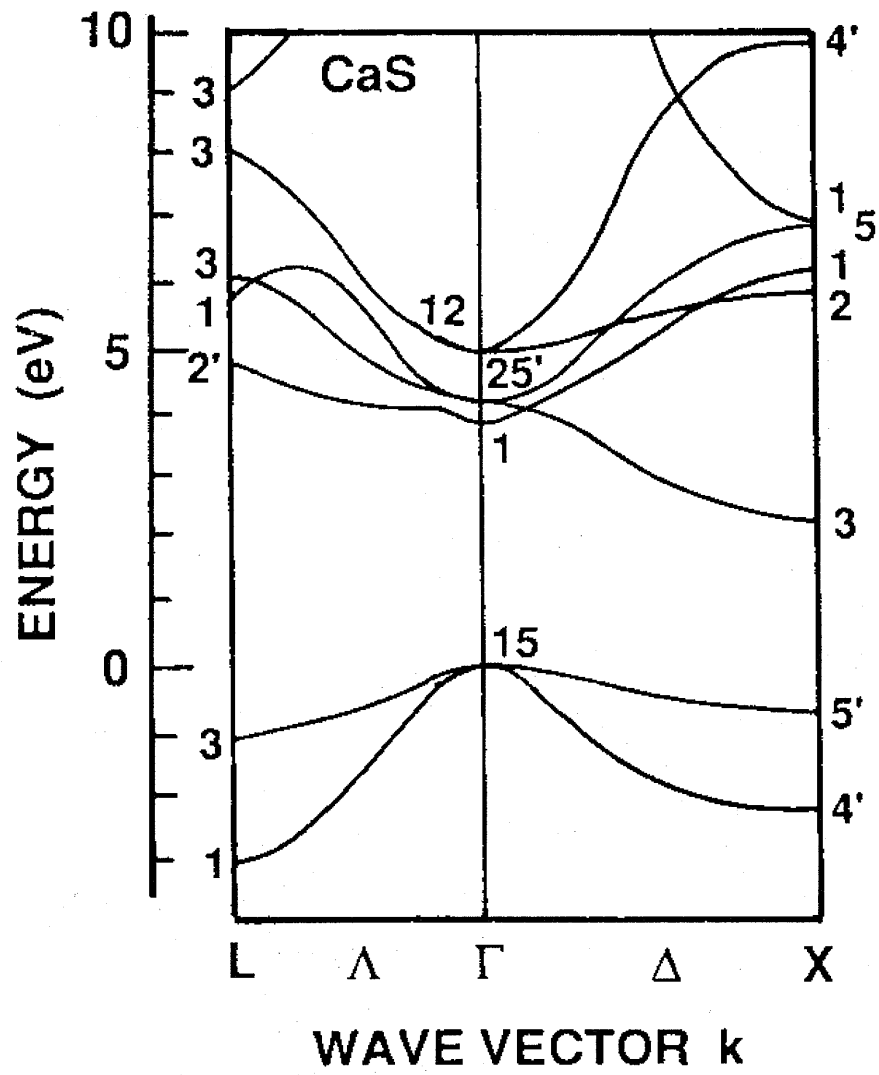


図 2.12 CaS のバンド構造

一方、SrS のエネルギーバンドは、次のように構成されている。Sr は $(\text{Kr})(4d)^0(5s)^2$ の電子配置を持つ。Zn との違いは Sr は 4d 電子を一つも持たないことである。Sr は $(5s)^2$ の 2 個の電子を放出して Sr^{2+} イオンとなる。硫黄 S は $(\text{Ne})(3s)^2(3p)^4$ 電子配置を持ち、Sr から 2 個の電子を受け取り S^{2-} となり Sr^{2+} イオンとイオン結合して結晶を作る。伝導帯の底は Sr の空の(4d)軌道から作られ d-like である。価電子帯は ZnS の場合と同様に S の 3p 電子で特徴づけられ p-like である。その結果 SrS では、価電子帯の頂点は Γ 点に位置し、一方、伝導帯の底は X 点に位置する。従って、間接遷移型のバンド構造を有する。この状況は ZnS と比べると全く異なっている。

2.4.3 発光中心

発光中心の電子準位について考える。まず Mn について述べる。Mn は遷移金属でその電子配置は $(\text{Ar})(3d)^5(4s)^2$ であり、ZnS 結晶中では 4s 軌道の 2 個の電子がとれて 2 価のイオン Mn^{2+} になる。発光に関与するのは 3d 軌道の電子である。結晶中において、 Mn^{2+} イオンの 3d 電子は、まわりの陰イオンから影響を受け分裂する。図 2.13 に四面体対称 (4 配位) の場合の 3d 軌道の分裂を示す²⁻¹⁴。この分裂した 2 つの準位間の遷移、つまり t_2 から e への遷移により発光が生じる。3d-3d 遷移は電気双極子禁制遷移であるので、一般に発光減衰時間が長く、数百 μs ~ 数 ms 程度である。分裂の度合いは結晶場に依存するので、添加する母体材料により Mn^{2+} の発光波長は変化する。ZnS: Mn^{2+} の発光スペクトルを図 2.14 に示す²⁻¹⁵。585nm 付近にピークを持つブロードな黄橙色発光が見られる。ZnS:Mn を EL の母体材料として考えるときには、母体の Zn の $(3d)^{10}$ 電子のエネルギー位置と発光中心である Mn の $(3d)^5$ 電子のエネルギー位置の関係が問題となる。ZnS 格子中の Mn^{2+} 発光中心の $(3d)^5$ 内殻遷移における基底状態のエネルギー準位は、価電子帯の頂点から 3eV ほど低いところに位置すると報告されている²⁻¹⁶。そのため、 Mn^{2+} イオンの $(3d)^5$ 電子はバンド電子から孤立した状態にある。このことから、ZnS 中の Mn^{2+} 中心が主として直接衝突により励起されると考えられている。

次に Cu 発光中心について述べる。種々のアルカリハライド(AH)の中の Cu^+ イオンからの発光は多くの研究者によって研究されており、アルカリイオンを置換した Cu^+ イオン内の発光 (局在中心モデル) として説明されている。図 2-15 に示すように、Payne らは、強磁場中の $\text{NaF}:\text{Cu}^+$ などの蛍光寿命を測定することにより、 Cu^+ の最低励起準位 $^3\text{E}_g$ がヤーン・テラー効果とスピン軌道相互作用によって、二つの順位に分かれることも説明した²⁻¹⁷。

Mn²⁺ luminescent centers

(3d)⁵ d-d transition

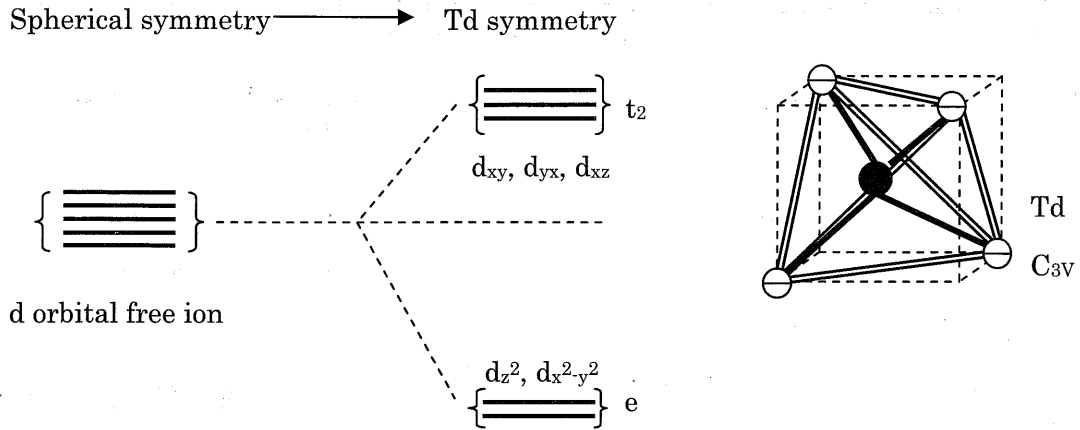


図 2.13 四面体対称の結晶場によって生ずる 3d 軌道の分裂

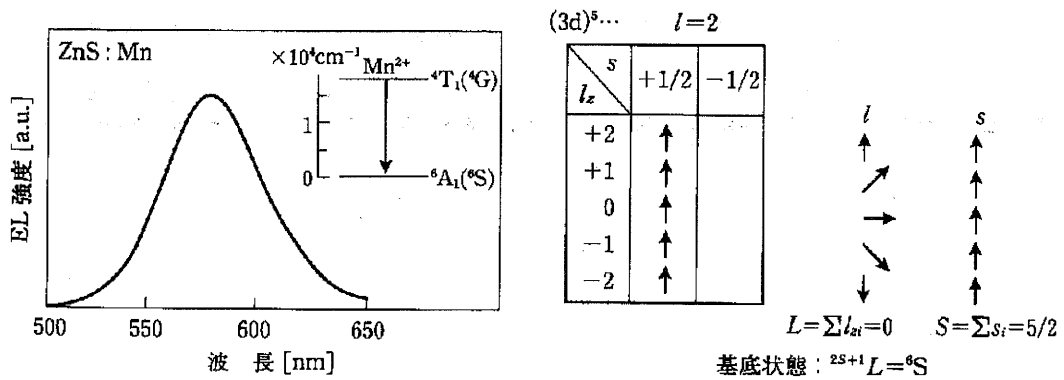


図 2.14 Mn²⁺のエネルギー準位と発光スペクトル

表 2.3 アルカリハライド結晶中の光学的性質²⁻¹⁸⁾

Crystal	Nearest-neighbor distance (Å)	d→s absorption peaks (eV)			Ground-state-position
		${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	R_E/R_T	
LiF	2.014	-	-	-	-
NaF	2.317	4.15	4.49	0.52	Harmonically on center
KF	2.674	4.37	4.82	0.55	On center
RbF	2.815	-	-	-	-
LiCl	2.570	4.88	5.41	0.52	Harmonically on center
NaCl	2.820	4.44	4.79	0.22	Anharmonically on center
KCl	3.147	4.75	5.30	5.1	Deep off center
RbCl	3.291	4.70	5.29	7.6	Off center
LiBr	2.751	-	-	-	-
NaBr	2.989	4.69	5.12	1.5	Shallow off center
KBr	3.298	4.66	5.27	6.0	Deep off center
RbBr	3.445	4.61	4.94	4.7	Off center
LiI	3.000	4.97	5.20	1.2	-
NaI	3.237	4.75	-	-	Deep off center
KI	3.533	4.73	-	-	Deep off center
RbI	3.671	4.64	4.93	7.2	Off center

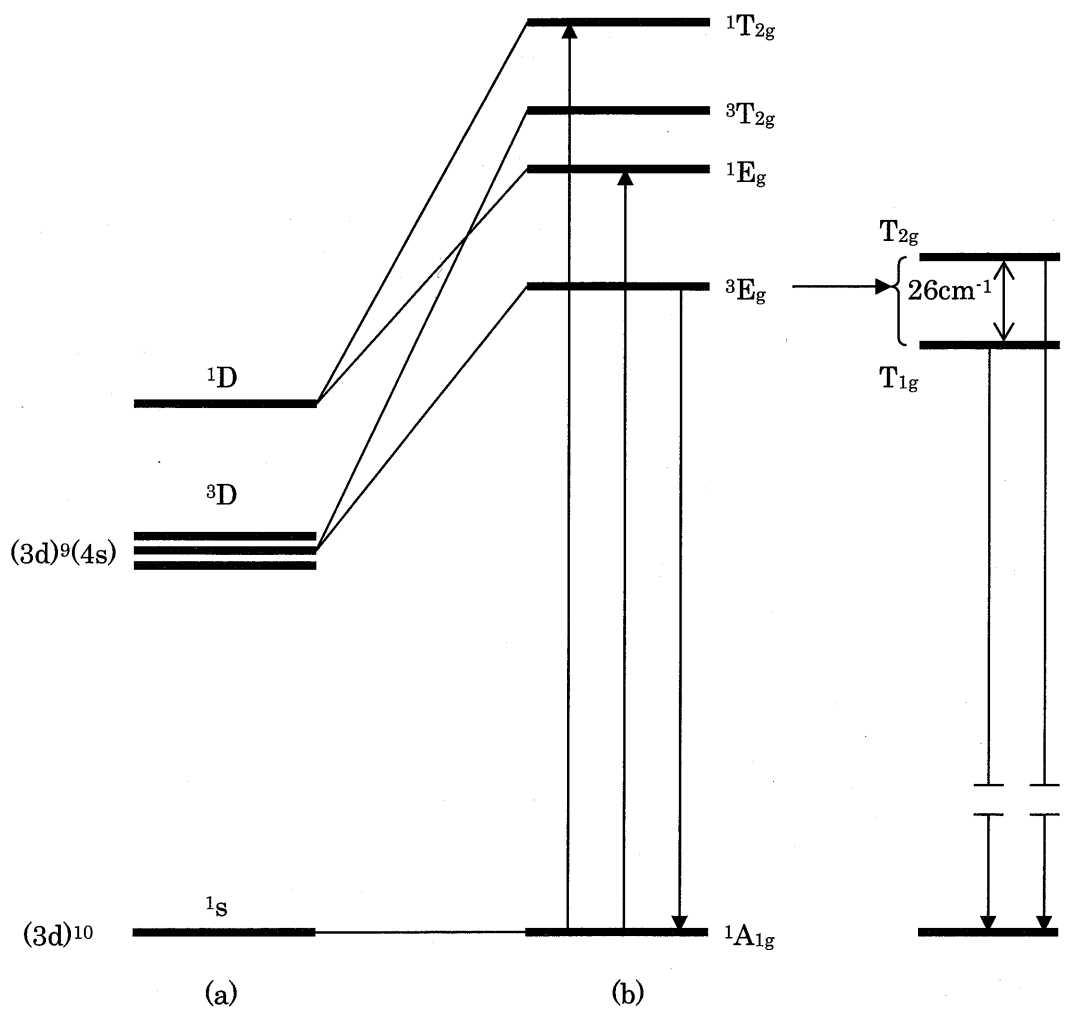


図 2.15 (a)結晶場の中に置かれていない Cu^+ と(b)八面体対称の結晶場の中の Cu^+ の模式図

表 2.3 と図 2-15 に示すように、アルカリハライドの中の Cu^+ による吸収スペクトル（励起スペクトル）は、 Cu^+ イオン内の $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ および $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ 遷移に相当する 2 つの吸収帯が観測される（発光スペクトルは $^3\text{E}_g \rightarrow ^1\text{A}_{1g}$ 遷移に相当する）。また、アルカリハライドでは、 Cu^+ イオンがアルカリイオンを置換するとき、格子点の位置(On-center)に配置する場合と、格子点からわずかにずれた位置(Off-center)に配置する場合があるという議論がある(2-18)。

Cu^+ で活性化されたアルカリ土類硫化物(MgS , CaS , SrS および BaS) の発光については多くの報告がある(2-19~29)。しかし、それらの結果の整合性は悪い。例えば、 $\text{SrS}:\text{Cu}^+$ の発光ピークは 459, 490, 510, 528, 530, 534, 540, 544nm にあるという報告があり、一致はきわめて悪い。この主な原因は、母体の純度に由来すると思われるが、 Cu^+ 濃度も関係していると考えられる。付活剤の Cu_2S の濃度を 0.05mol% から 0.5mol% まで高くしていくと、発光のピークが長波長にシフトする。また、比較的高濃度 (0.5mol%) の Cu_2S を添加した試料において、励起波長を変えると、発光帯はさらに長波長にシフトする。これらの発光帯を観測して得られる励起スペクトルには、310nm 付近に見られる $^1\text{E}_g$ 励起帯の長波長側の 340, 350, 410nm 付近に、それぞれ新たに三つの励起帯が観測される。これらの励起帯はそれぞれ、340nm 付近が $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ ダイマー発光中心に起因するもの、350nm 付近が $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+$ トライマーに起因するもの、410nm 付近が $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+$ テトラマーに起因するものと考えられている(2-30)。

2.4.4 発光中心の温度依存性

紫外線や電子線の刺激によって与えられたエネルギーが最終的にルミネッセンスによる発光に変わる場所は、固体の場合、その物質の中に含まれている微量の不純物原子（イオン）や結晶欠陥とそれを取り巻く原始集団であり、これを発光中心(luminescent center)と呼ぶ。

蛍光体中では、励起状態のエネルギーが格子振動の熱となって失われる。このような非発光遷移による緩和過程は自然遷移と競合するので、その確率を W_{NR} とすると、励起状態 m の寿命 τ_m と遷移 $m \rightarrow n$ の発光効率 η_{mn} は次のようになる(図 2.16 参照)。

$$\tau_m = \left(\sum_{j < m} W_{mj} + W_{NR} \right)^{-1} \quad (2.1)$$

$$\eta_{mn} = \frac{W_{mn}}{\sum_{j < m} W_{mj} + W_{NR}} \quad (2.2)$$

発光中心の励起状態（準位）の中で実際の発光遷移の始状態となるのは、多くの場合、一つの励起準位であり、励起停止後のその発光中心の減衰時定数は式(2.2)で与えられる。蛍光体では、当然、非発光遷移確率 W_{NR} が小さいので、減衰時定数は自然寿命に近い値になり、発光効率も大きくなる。低温では、励起状態のエネルギーが格子振動の熱となって失われることも少なくなるので、発光効率はなおさら大きくなる。

発光中心の中で、励起、緩和、輻射などの遷移が起きるときは、原子の位置は互いに変わり、その影響で電子状態のエネルギーも変化する。そのような発光中心の励起状態と基底状態の電子エネルギーの変化の過程を図 2.17 のように表したものを、配位座標と呼ぶ。

配位座標モデルは、発光中心内の原子の配位を一つの基準座標（多くの場合、全対称振動モード）であらわし、その変位の大きさを横軸に、縦軸に発光中心のエネルギーを与える。図 2.17 の 2 本の曲線はそれぞれ基底状態と励起状態の電子エネルギーを表し、その極小値（安定点）付近は 2 次曲線で近似できる（多くの原子の基底状態と励起状態のバンド図の場合は、それぞれの極小値の位置を水平に伸ばした線分で表される）。光吸収や発光の遷移はそれぞれ垂直の直線 $a \rightarrow b$, $e \rightarrow f$ で表される。 $b \rightarrow e$, $f \rightarrow a$, $c \rightarrow a$ はフォノンを放出し、 $e \rightarrow c$ はフォノンを吸収する熱的過程である。

図 2.17 のように励起状態と基底状態の極小値の座標がズレているときには、光吸収遷移 $a \rightarrow b$ は発光遷移 $e \rightarrow f$ よりも遷移エネルギーが大きいので、吸収波長は発光波長より短波長である。これをストークスシフト(stokes shift)と呼ぶ。

熱緩和による非発光遷移は図 2.17 の $e \rightarrow c \rightarrow a$ の過程であり、式(2.2)のようにこの非発光過程と発光過程 $e \rightarrow f$ との比が、発光中心の発光効率 η を与える。一般に、励起エネルギーが発光とならずに終わることを消光と呼ぶが、熱緩和による消光は $e \rightarrow c$ の過程を熱エネルギーによって上るので、その確率は温度依存性が大きい。高温では、この過程が盛んになり発光効率が低下する。これを温度消光と呼ぶ²⁻³¹⁾。

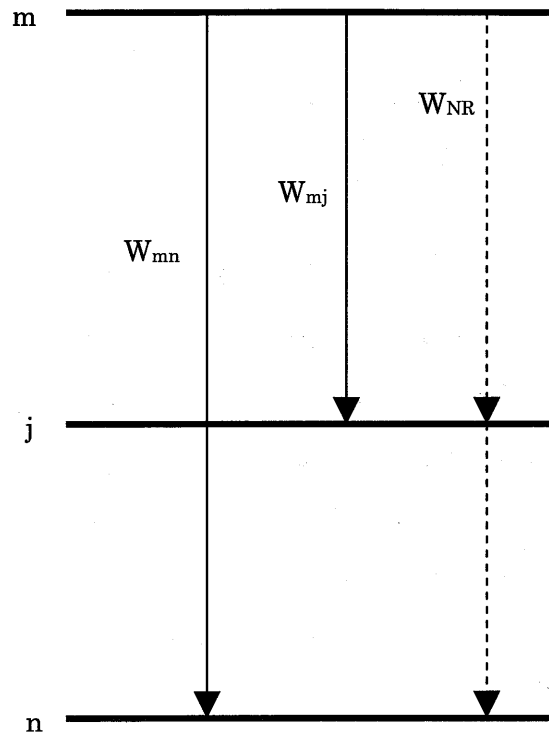


図 2.16 エネルギー準位間の遷移

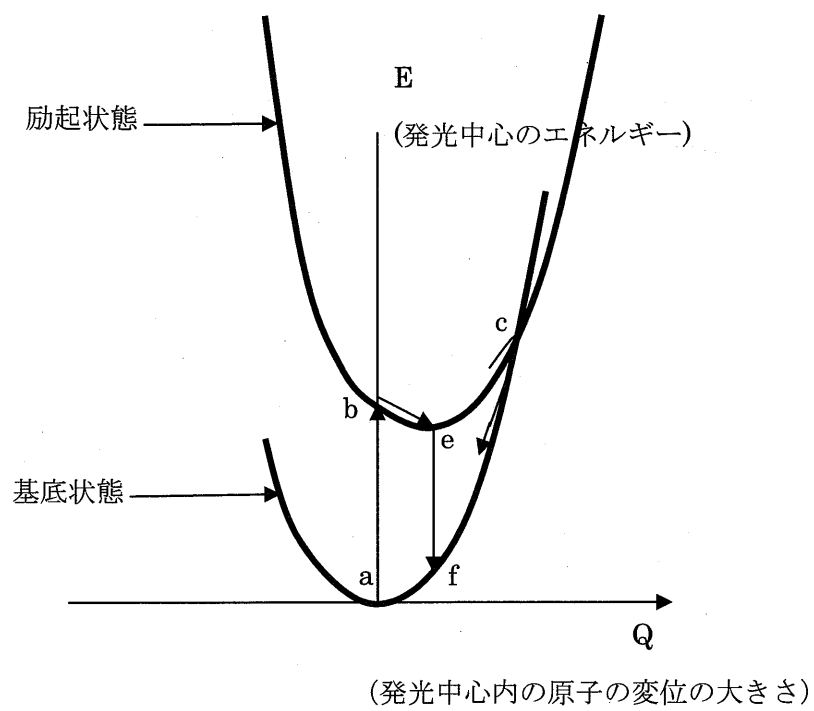


図 2.17 発光中心の配位座標モデル

2.5 まとめ

本章では薄膜 EL 素子に関する基本的な事項を述べた。薄膜 EL 素子は発光層の両側を絶縁層で挟んだ二重絶縁構造を有しており、その主な発光過程は、電子放出、高電界による電子加速、発光中心の励起からなることを説明した。SrS:Cu, CaS:Cu の物性的な特徴として、母体 SrS, CaS が間接遷移型のバンド構造を有すること、発光中心 Cu⁺が $^3E_g \rightarrow ^1A_{1g}$ 遷移により発光することを示した。また、蛍光体の温度消光について説明した。

参考文献

- 2-1) 小林洋志 ; 「発光の物理」 (朝倉書店, 2000)152.
- 2-2) 「理化学辞典第 5 版」 (岩波書店, 1998)283.
- 2-3) H.Kobayashi ; Proc.SPIE, 1910(1993)15.
- 2-4) 猪口敏夫 ; 「エレクトロルミネセントディスプレイ」 (産業図書, 1991).
- 2-5) 野々垣三郎、山元明 ; 「ディスプレイ材料」 (大日本図書, 1995)
- 2-6) 筒井哲夫 ; ディスプレイアンドイメージング, 3(1994)237.
- 2-7) Y.Fujita, J.Kuwata, M.Nishikawa, T.Tohda, T.Matsuoka, A.Abe and T.Nitta ; Proc. 3rd International Display Research Conference, Japan Display '83, Kobe, (1983)76.
- 2-8) 猪口敏夫、鈴木忠二 ; 日経エレクトロニクス,95(1974)84.
- 2-9) S.Tanaka, V.Shanker, M.Shiiki and H.Kobayashi ; Digest of 1985 SID International Symposium, Orland, Florida, (1985)218.
- 2-10) S.Tanaka, H.Deguchi, Y.Mikami, M.Shiiki and H.Kobayashi ; Digest of 1986 SID International Symposium, San Diego, CA,(1986)29.
- 2-11) W.A.Barrow, R.E.Coover, E.Dickey, C,N,King, C.Laaks, S.S.Sun, R.T.Tuenge, R.Wentross and J.Kane ; Digest of 1993 SID International Symposium, Seattle, Washington, (1993)761.
- 2-12) Y.A.Ono ; in Encyclopedia of Applied Physics, Vol.5, ed. G.L.Trigg(VCH Publishers, Inc., American Institute of Physics, Weinheim and New York, 1993)p.295; in 1993 SID Seminar Lecture Notes, Vol. II, F-1(1993)F-1/1 ; in Progress in Information

Display Technology, Vol.1, H.L.Ong and S.Kobayashi(eds.)(World Scientific Publishing Co.,Singapore, 1995) Chap.2.

2-13) Y.A.Ono ; "Electroluminescent Display", World Scientific (1995)45.

2-14) 上村洸、菅野暁、田辺行人 ; 「配位子場理論とその応用」裳華房(1969)

2-15) 小林洋志 ; 「発光の物理」朝倉書店(2000)49.

2-16) D.W.Langer, J.C.Helmer and N.H.Weichert ; J. Lumines., 1/2(1970)341.

2-17) S.A.Payne , R.H.Austin and D.S.McClure : Phys. Rev. 29(1984)32.

2-18) S.A.Payne ; Phys.Rev. B36(1987)6125.

2-19) W.Lehmann ; J.Electrochem.Soc.117(1970)1389.

2-20) A.Wachtel ; J.Electrochem.Soc.107(1960)199.

2-21) M.Avinor, A.Carmi and Z.Weinberger ; J.Chem.Phys. 35 (1961)1978.

2-22) D.Sharma and A.Singh ; Ind.J.Pure & Appl.Phys. 9 (1971)810.

2-23) N.Singh, G.L.Marwaha and V.K.Mathur ; Phys. Status Solidi a.66(1981)761.

2-24) A.K.Uppal, S.N.Charurvedi and N.Nath ; Ind.J.Pure & Appl. Phys.25(1987)72.

2-25) Y.Nakanishi, K.Natsume, Y.Fukuda, G.Shimaoka, H.Tatsuoka, H.Kuwabara and E.Nakazawa ; J.Cryst. Growth 101(1990)462.

2-26) F.Urbach, D.Pearlman and H.Hemmendinger ; J.Opt.Soc.Am.36 (1946)372.

2-27) A.Vrcht, M.Waite, M.H.Higton and R.Ellis ; J.Lumin. 24/25 (1981)917.

2-28) V.L.Rabotkin an T.N.Stroganova ; Bull. Acad. Sci. USSR, Phys.Ser.(USA)30(1966)1575.

2-29) M.-L.Yu.Allsalu, E.P.Efanova, A.I.Lebedeva, V.V.Lebedeva, V.V.Mikhailin,

E.Yu.Pedak and A.A.plachev ; J.Appl.Spectros. 31(1979)1441.

2-30) N.Yamashita, K.Ebisumori and K.Nakamura ; Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)3486.

2-31) 中澤叡一郎、鎌田憲彦 「光物性・デバイス光学の基礎」培風館(1999)

第3章 青色発光($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 蛍光体の作製と評価

3.1 はじめに

本章では、青色蛍光体である($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F の組成比と発光特性について評価する。最初に蛍光体の作製方法について述べる。次に構造特性を XRD 測定で評価する。発光特性は、室温におけるフォトルミネッセンス(PL)測定、低温における PL 測定、室温における励起スペクトル(PLE)測定により評価する。

3.2 蛍光体の作製

3.2.1 はじめに

SrS:Cu⁺、CaS:Cu⁺蛍光体は、実験室での作製も可能である。たとえば SrS 粉末は、以下のように合成できる。

まず、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を出発材料に、 SrCO_3 粉末を精製し、これに H_2S を温度 1000°C で 50 分間反応させると SrS 粉末が得られる。



しかし、本論文では、SrS, CaS 粉末は市販のものを用いて蛍光体を作製した。SrS:Cu⁺, CaS:Cu⁺蛍光体を得るには、SrS, CaS 粉末に微量の Cu 付活剤 (Cu_2S , CuCl_2 など) 及び F 共付活剤 (SrF_2 または CaF_2) を混合し、 900°C 以上の高温で加熱・焼成する。

3.2.2 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 蛍光体の作製方法

蒸発源として使用する($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 蛍光体の作製に用いた材料を表 3.1 に示す。これらの材料 (SrS, CaS, Cu_2S , SrF_2 , CaF_2) を乳鉢中で 30 分間乾式混合した後、ステンレス製の錠剤成型器で約 2g(約 $10\phi \times 10\text{mm}$)の円柱状ペレットにし、酸化を防ぐために活性炭雰囲気中で、 900°C で 3 時間焼成することによって蛍光体を得た。温度昇降の詳細は、3 時間で室温から 900°C まで温度を上げ、そのまま 3 時間 900°C を保ち、加熱をやめて約 40 分後 (焼成を開始してから 6 時間 40 分後) に 500°C になったところで、マッフル炉の扉を全開にして約 30 分で一気に室温まで温度を下げた。 500°C から急冷した理由は、Cu⁺発光中

表 3.1 蛍光体作製に用いた材料 (すべて粉末)

材料	製造会社名	純度(%)
SrS	(株)高純度科学研究所	99
CaS	(株)高純度科学研究所	99
Cu ₂ S	(株)高純度科学研究所	99
SrF ₂	(株)高純度科学研究所	99
CaF ₂	(株)高純度科学研究所	99

心を分散させたまま固定させるためである。ゆっくり温度を下げると、たとえば SrS:Cu,F の場合、発光色が 500nm 付近の緑がかった青となる。上記のように急冷すると、470nm 付近の発光が得られる。温度下降の速度が遅いと、長波長の発光が見られるのは、冷却されるまでの間に Cu⁺発光中心が凝集(会合)するためと思われる。

SrF₂,CaF₂は電荷補償剤として加えた。蛍光体の表記は SrS:Cu,F となっているが、ここでの F(フッ素)は、ドナーやアクセプターの役割ではなく、電荷補償剤である。そのため Fが入ってなくても発光する。しかし、一価の陽イオン Cu⁺と一価の陰イオン F⁻は対になって電荷の過不足を打ち消しあい、SrS 格子中への Cu⁺の添加を促進させると考えられる。Cu の添加量は SrS,CaS 母体に対して 0.3at%であり、これは SrS:Cu,F について当研究室で最適化された値である。F の添加量は 10at%とした。Cu に比べて F の量が多いのは、F のほうが Cu よりも蒸発しやすく、蒸着時に基板表面での F の再蒸発が考えられるためである。

900°C以上の高温で焼成することにより、Cu⁺が、岩塩型構造の SrS,CaS の Sr,Ca サイトに入り込むと、例えば SrS:Cu⁺では 460~470nm 付近にピークを持つ理想的な発光が得られる。

3.2.3 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 蛍光体の評価方法

蛍光体の構造特性の評価は、X線回折(XRD)測定装置(理学電気製 RAD-II A型)を用いておこなった。発光特性の評価は浜松ホトニクス社製マルチチャンネルアナライザ PMA-50を用いた測定によりおこなった。

3.3 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 蛍光体の評価

3.3.1 構造特性

図 3.1 に、蛍光体の XRD 測定の結果を示す。図に示されているように、回折ピーク的位置は混合比に依存して連続的に変化していることがわかり、構造上において固溶体蛍光体が得られたことがわかる。図 3.2 に(200)面と(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性を示す。また、図中には混合比に基づいた回折ピーク位置の計算値を実線で示した。図に示されているように、ピーク位置はほぼ理論曲線に一致していることから、概ね混合比どおりの固溶比を持つ固溶体蛍光体が得られたことがわかる。しかし、x=0.75 のもの

$(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ だけは、900°Cの焼成では完全に固溶せず、1200°Cの焼成で完全に固溶したが（図 3.2 中の△）、その理由ははっきりしない。

3.3.2 発光特性

図 3.3 に蛍光体の PL スペクトルの混合比依存性を示す。励起源は He-Cd レーザーの 325nm である。励起源は He-Cd レーザーの 325nm である。発光ピークの位置は、x の増加と共に 473nm から 417nm まで短波長側にシフトした。

中島の報告³⁻²⁾で、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に使用した EL 素子においては Cu^+ の濃度が 0.3at% の時に最も色純度の良い青色発光を示すことから、本論文では、全ての蛍光体において Cu^+ の濃度を 0.3at%に固定したが、山下らの報告においては、 Cu^+ の濃度が 0.2at%(0.1mol%)以上から $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ ダイマーによる緑色領域の発光が観測されている³⁻³⁾。

3.3.3 低温における発光特性

図 3.4 ~ 3.8 に蛍光体の温度を低温から室温まで変化させて測定した PL スペクトルを示す。励起源はおなじく He-Cd レーザーの 325nm である。図 3.4 の $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体では、11K から 290K まで温度上昇に伴い、PL スペクトルのピーク位置は 520nm から 478nm まで変化した。これは山下の結果と良く一致している³⁻⁴⁾。CaS が 25%入ったもの（図 3.5）では、温度上昇によるピーク位置の短波長シフトは見られず、むしろ長波長にシフトしている。図 3.6 の SrS と CaS の組成が 1 対 1 のもの $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ も同様である。図 3.7 の $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ もまた同様に温度上昇によるピーク位置の短波長シフトは見られない。SrS: Cu,F 以外の蛍光体においては 130K を越えるあたりから、長波長成分のピークが目立たなくなってくる。図 3.8 の $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$ では、低温と室温とで、長波長成分と短波長成分の強度の逆転がみられる（室温になると長波長成分の強度のほうが大きくなる）。

図 3.9~3.13 には、以上の温度変化におけるスペクトルのピーク位置と強度の変化を示す。温度上昇とともに、ピーク波長が短波長シフトするのは $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ のみだが（図 3.9(a)）、2 成分の波長がはっきりと現れた蛍光体では、温度上昇とともに長波長成分(PEAK2)のピーク位置が短波長シフトしている(図 3.12, 3.13 (a))。山下らの報告において³⁻³⁾、 $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+$ などの会合した発光中心からの発光ピークは 80K の低温において、4 章で論じる本論文で室温において測定した発光ピーク位置よりも長波長シフトしていることから、温度変化とともに移動する成分は Cu^+ の会合した発光中心に由来するものと考えられる。し

かし、SrS:Ceの光学特性については、Srの空孔がバンドギャップの4.3eV(約288nm)の光を吸収し、530nm付近で発光するという報告もあるので、SrS:Cu系蛍光体でも長波長成分にはSrS母体由来のものも含まれると思われる³⁻⁵⁾。また、図3.9(b)のSrS:Cu,FのPL強度が、3回測定して3回とも30Kでいったん弱くなったのだが、その原因は分かっていない。Payneらの論文の中に、Cu⁺の発光寿命が4Kから70Kの間で大きく下降するとあるので、その事とも関連しているのかもしれない³⁻⁶⁾。低温においてPL強度が大きいのは、温度消光によって説明できる。すなわち、低温では非発光再結合の起こる確率が高温に比べて低いので、発光効率が上がり、発光強度が増すと言える。

3.3.4 励起スペクトル

図3.14に(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,Fの励起スペクトルを示す。図中の上向きの矢印で示したのは、母体吸収およびCu⁺内の¹E_g励起帯に同定できる。高エネルギー側が母体の吸収スペクトルに相当し、低エネルギー側が結晶場におかれたCu⁺の¹A_{1g}→¹E_g遷移に相当する。図中の2から3にかけて、すなわち(Sr_{0.25}Ca_{0.75})S:Cu,Fから(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,Fの組成の変化の間で、母体吸収の位置が大きく変化している。こういった母体吸収の変化の大きさに比べ、Cu⁺の内殻遷移に相当する吸収エネルギーの母体の違いによる変化は小さい。

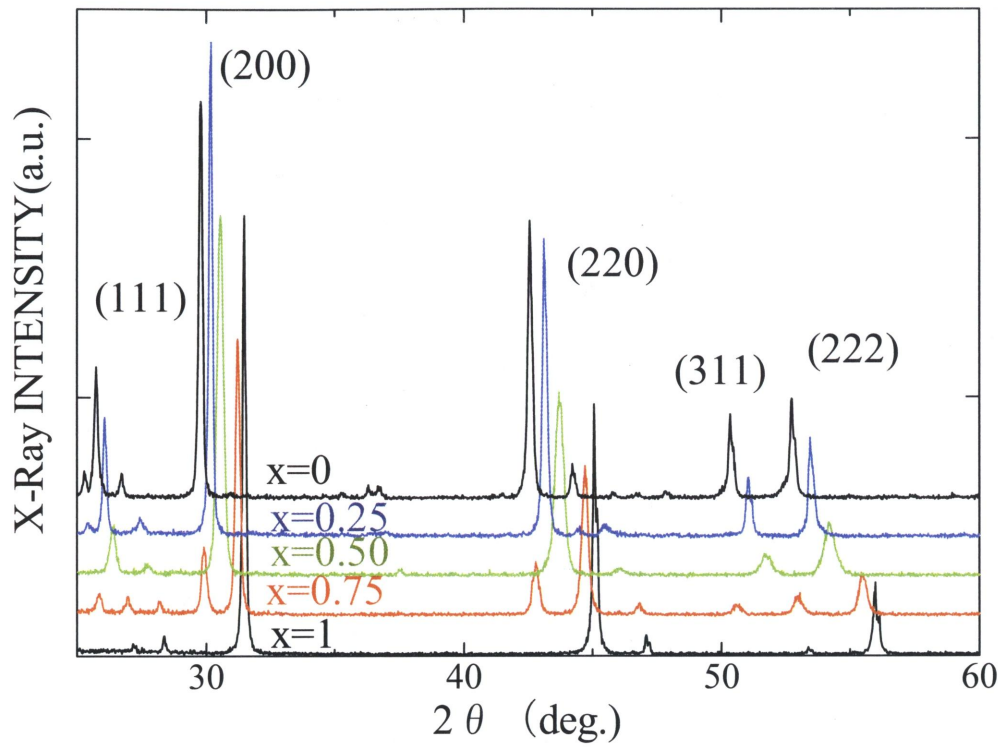


図 3.1 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の XRD 曲線の x 依存性

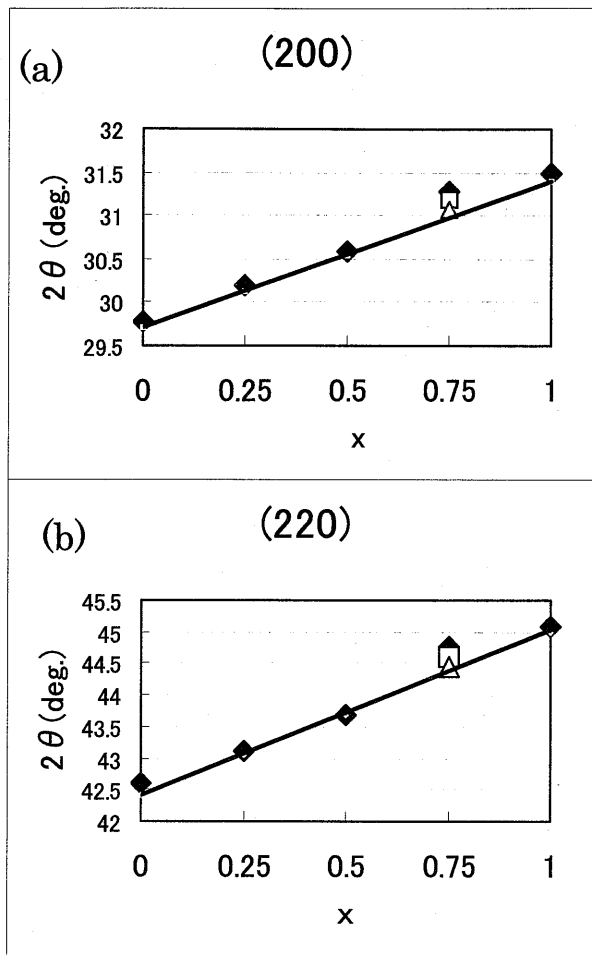


図 3.2 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 蛍光体の(200)面と(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性

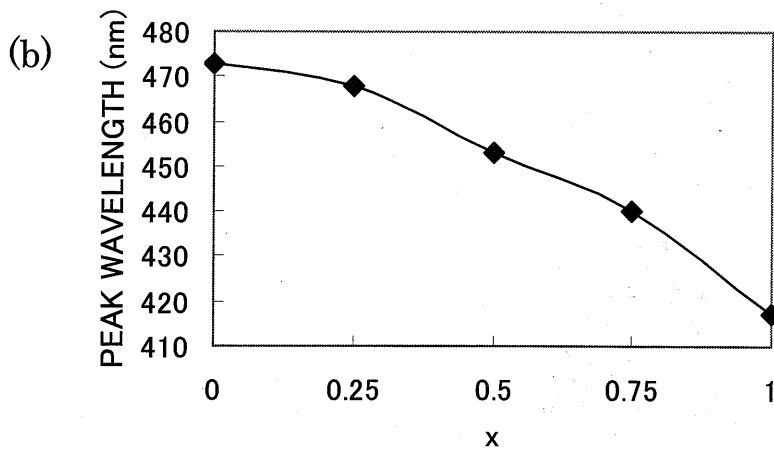
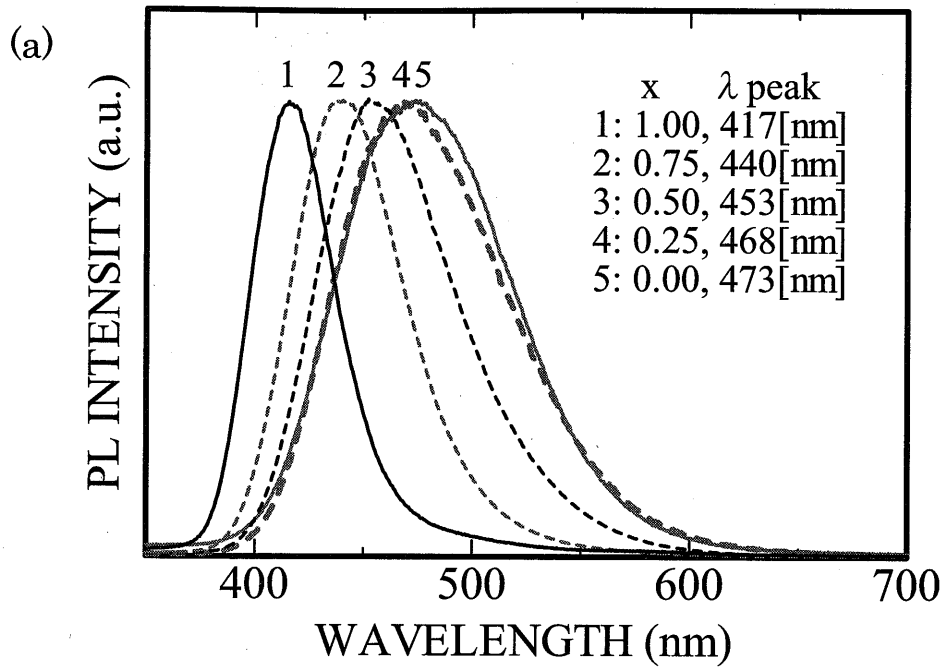


図 3.3 (a) 蛍光体の PL スペクトル, (b) (a) のピーク位置の固溶比依存性

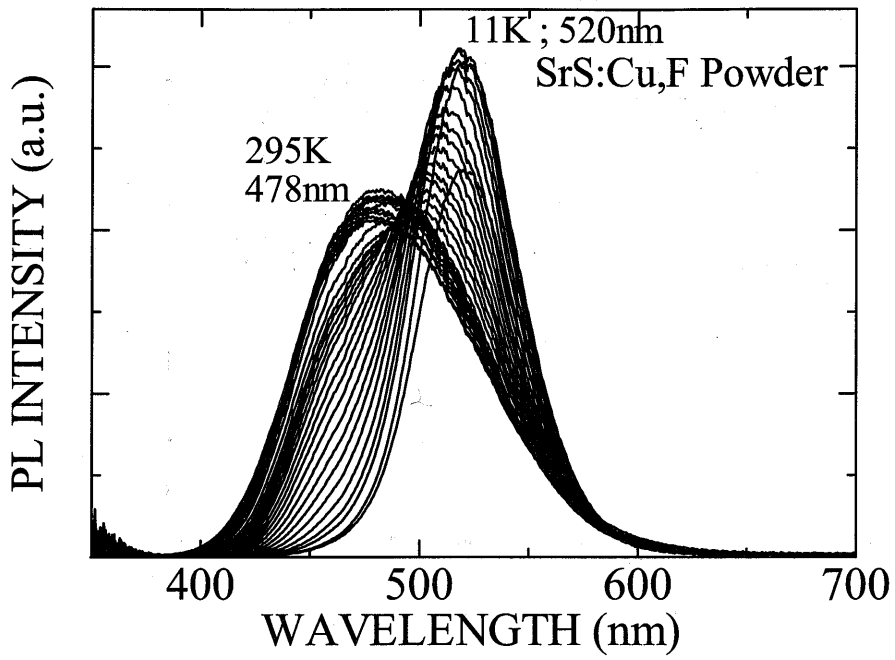


図 3.4 SrS:Cu,F 蛍光体の PL スペクトルの温度依存性

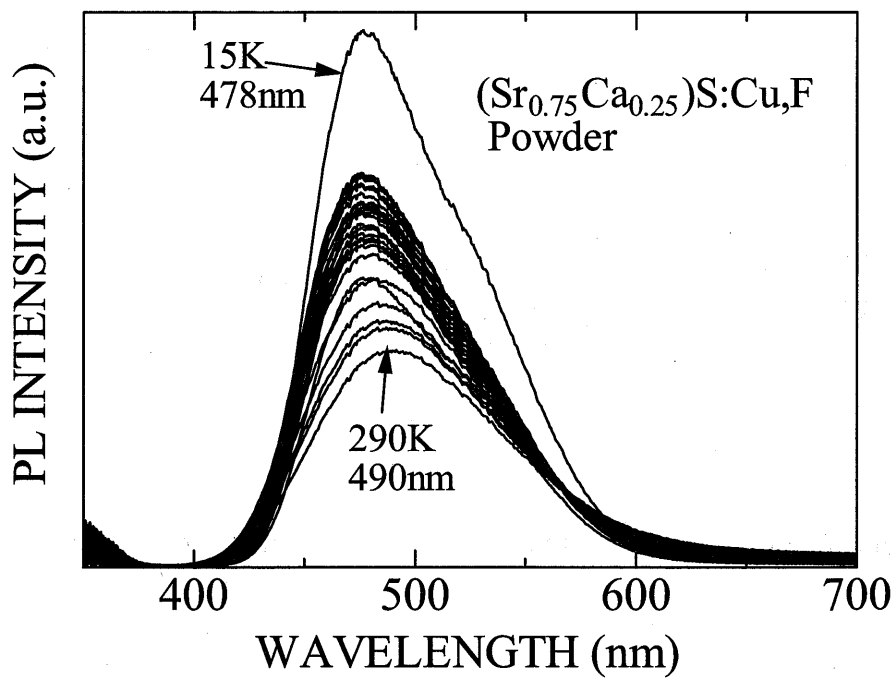


図 3.5 (Sr_{0.75}Ca_{0.25})S:Cu,F 蛍光体の PL スペクトルの温度依存性

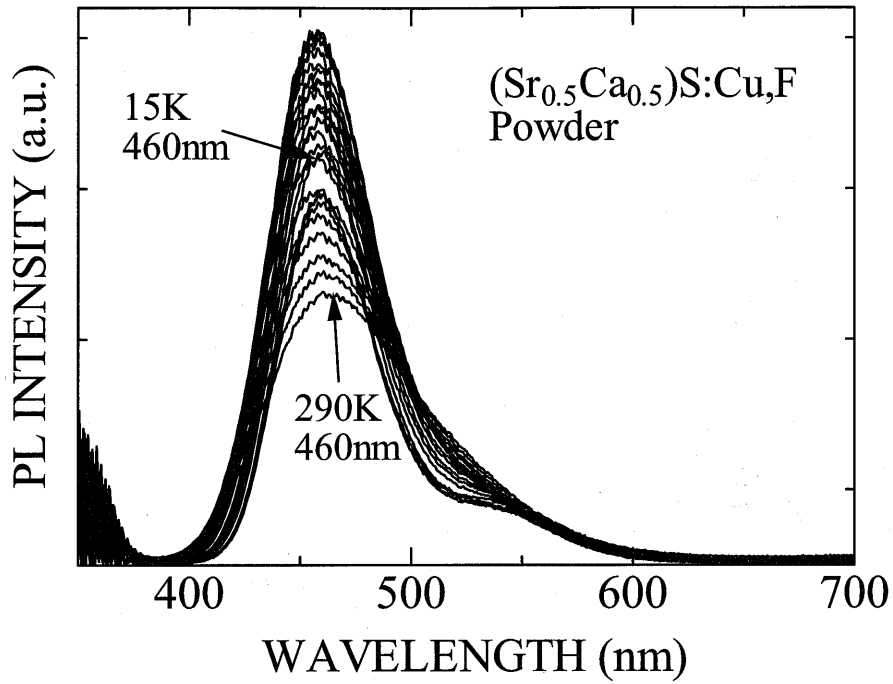


図 3.6 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}:\text{Cu},\text{F}$) 粉末の低温 PL スペクトルの温度依存性

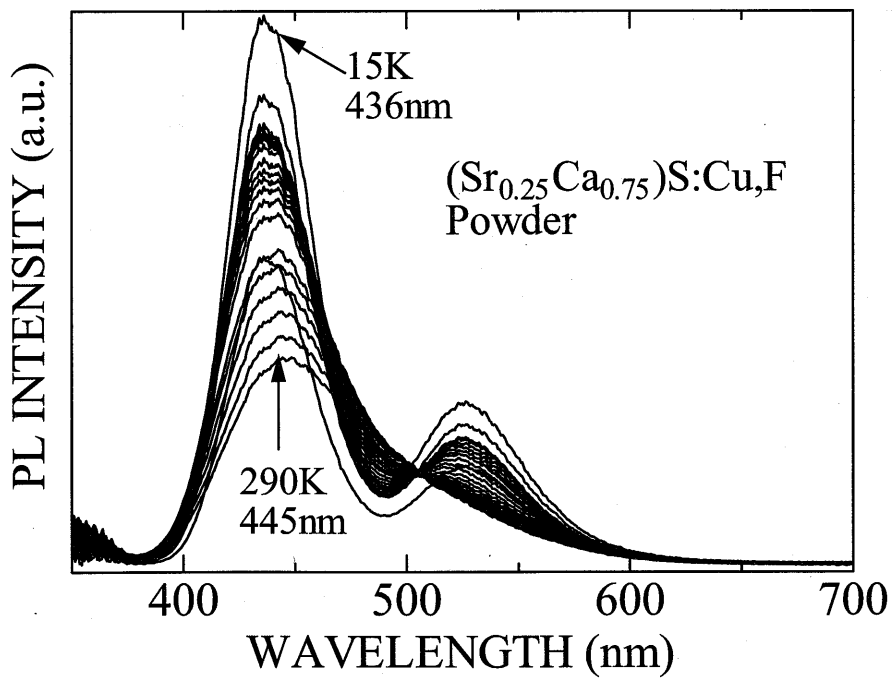


図 3.7 ($\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}:\text{Cu},\text{F}$) 蛍光体の低温 PL スペクトルの温度依存性

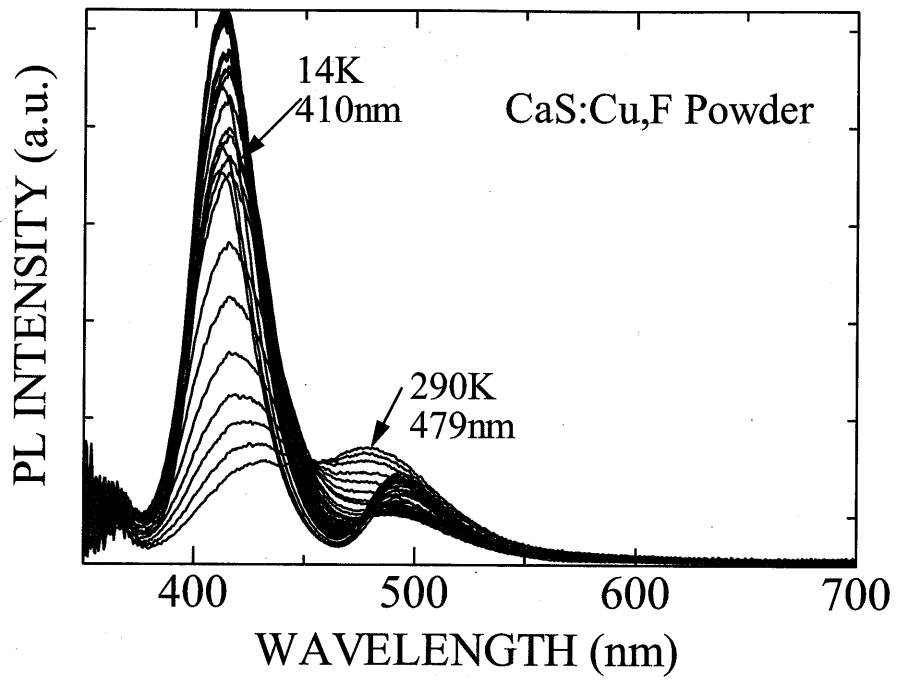


図 3.8 CaS:Cu,F 蛍光体の PL スペクトルの温度依存性

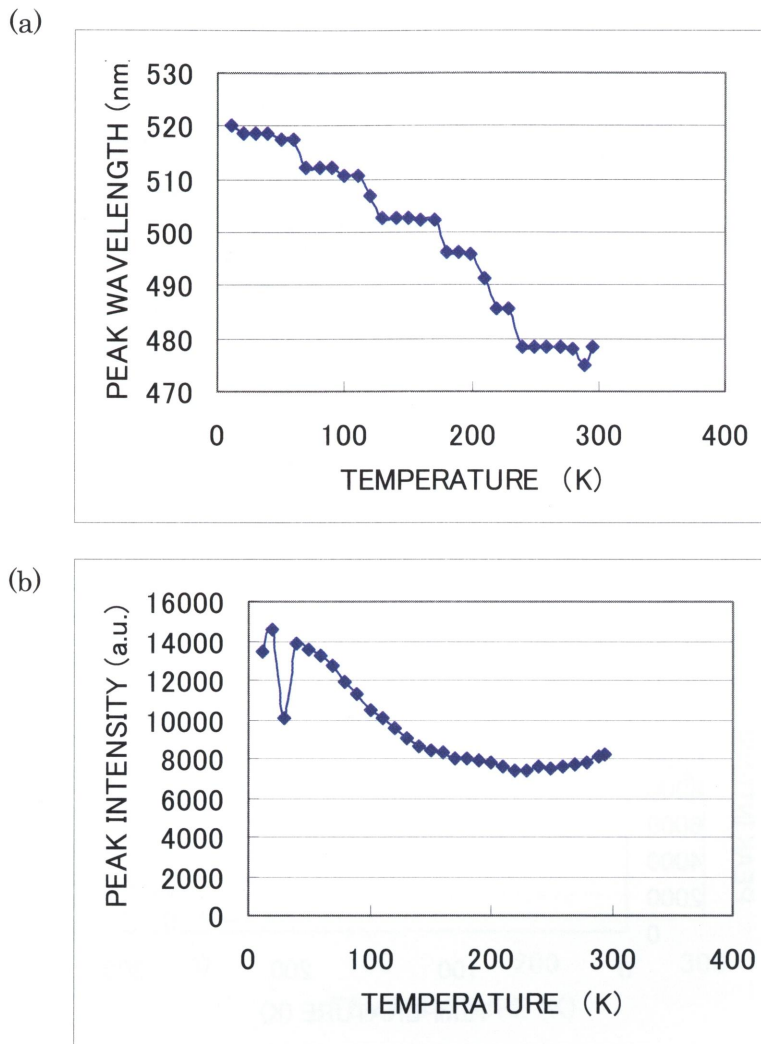


図 3.9 SrS:Cu,F 蛍光体の(a)発光ピーク位置の温度依存性と
(b)発光強度の温度依存性

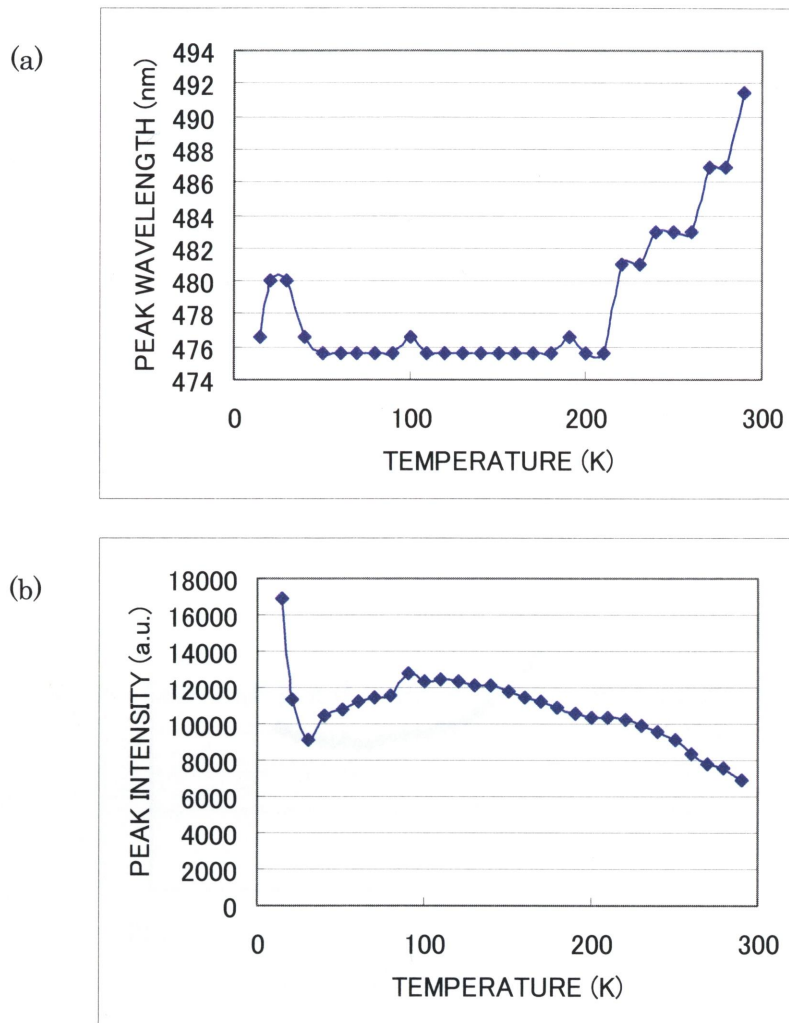


図 3.10 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の(a)発光ピーク位置の温度依存性と(b)発光強度の温度依存性

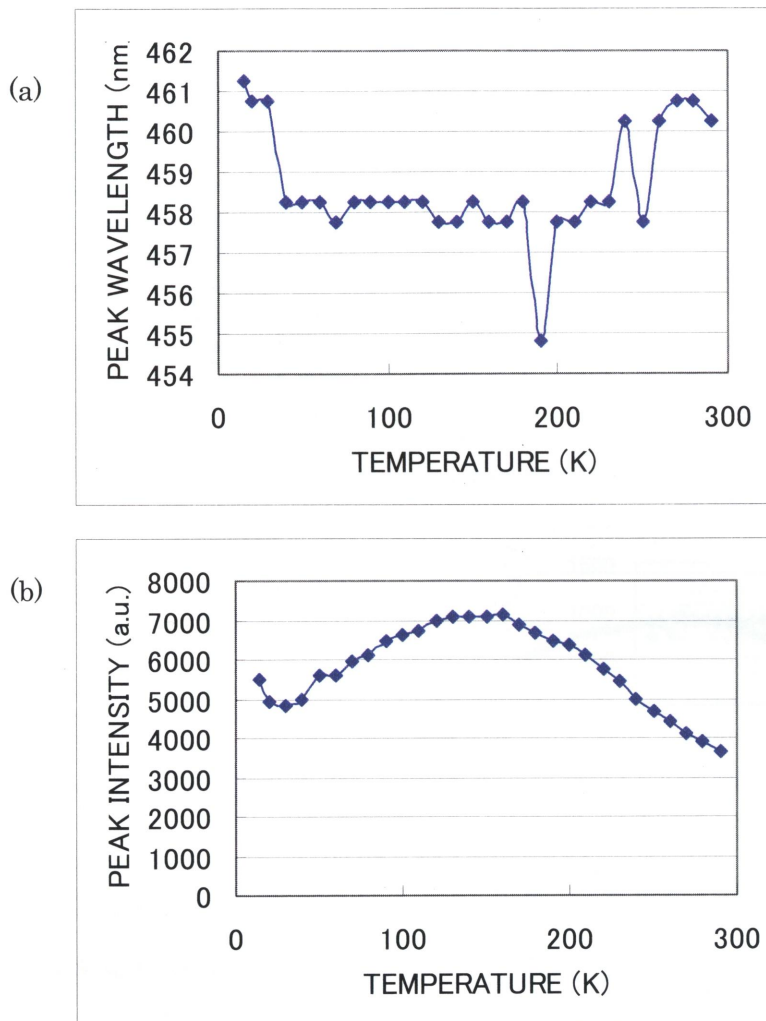


図 3.11 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 蛍光体の(a)発光ピーク位置の温度依存性と(b)発光強度の温度依存性

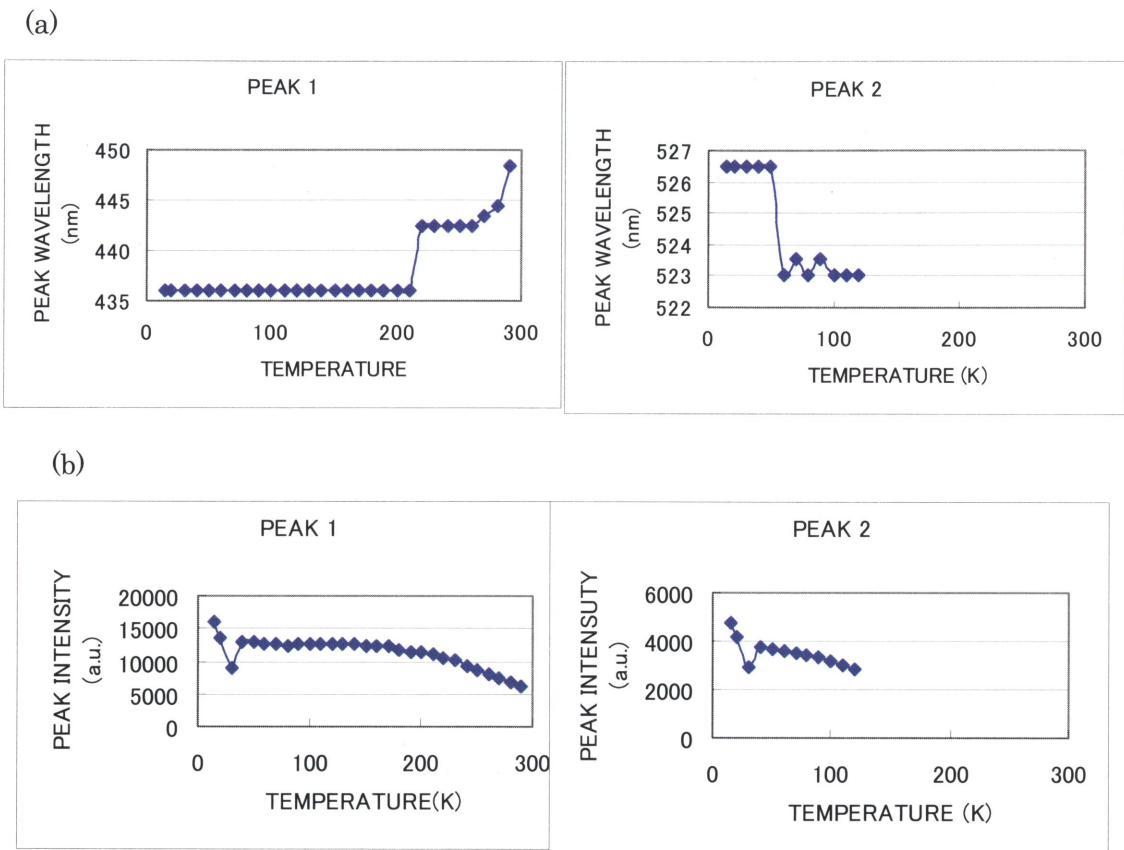
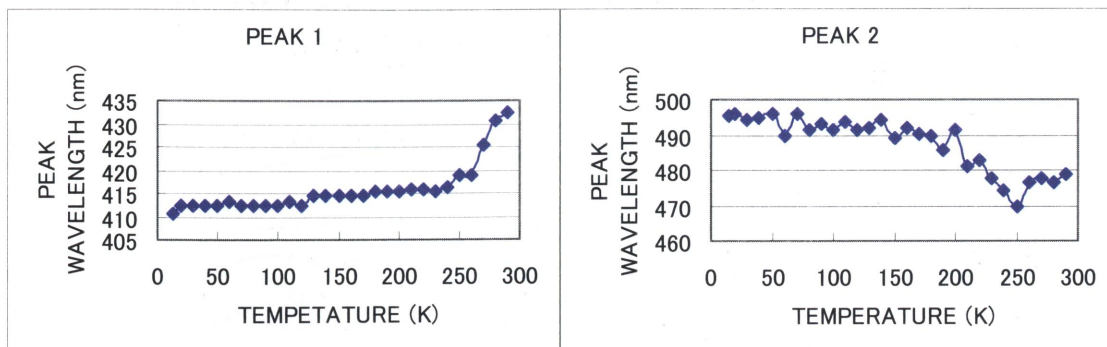


図 3.12 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の(a)発光ピーク位置の温度依存性と(b)発光強度の温度依存性 PEAK1 は短波長成分を、PEAK2 は長波長成分をそれぞれ示す

(a)



(b)

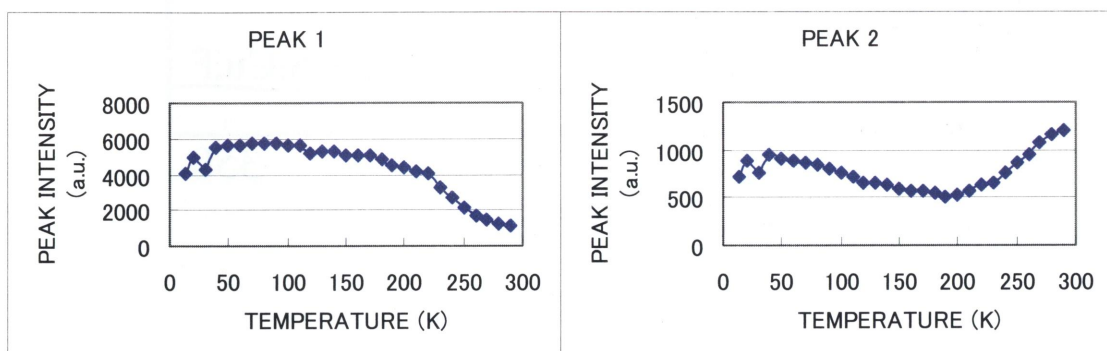


図 3.13 CaS:Cu,F 蛍光体の(a)発光ピーク位置の温度依存性と(b)発光強度の温度依存性。PEAK1 は短波長成分を、PEAK2 は長波長成分をそれぞれ示す

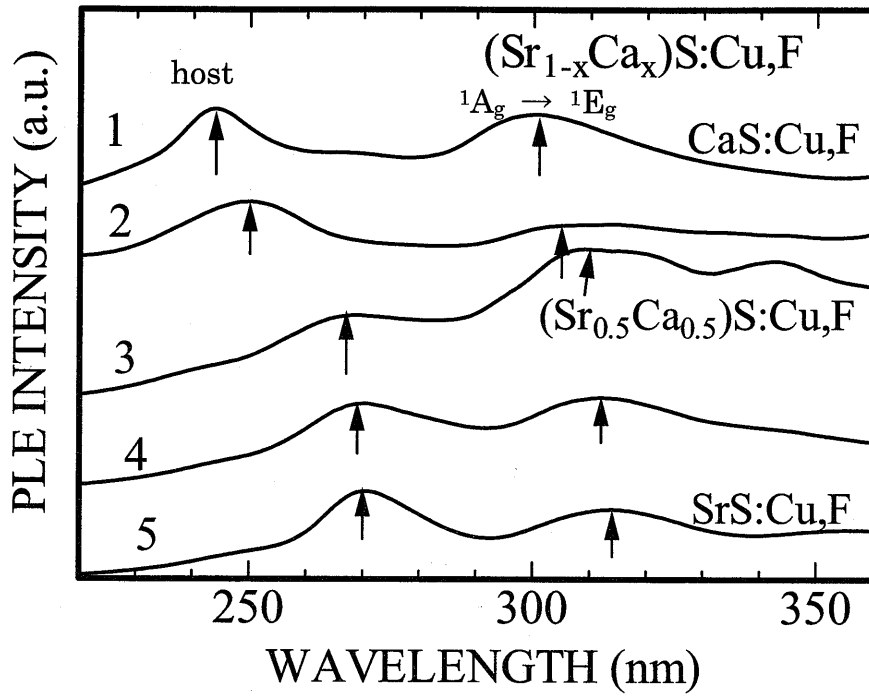


図 3.14 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の励起スペクトル

1; $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$, 2; $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, 3; $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, 4;
 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, 5; $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$

λ moni ; 1=482m, 2=470nm, 3=520nm, 4=527nm, 5=524nm

3.4 まとめ

本章では、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の作製方法について述べた。蛍光体の XRD 測定における回折ピークの位置は混合比に対して直線的に変化し、ほぼ理論曲線に一致していることから、概ね混合比どおりの固溶比を持つ固溶体蛍光体を得られたことが分かった。蛍光体の PL 測定では、概ね x の増加とともにピーク位置は短波長側にシフトし、混合比を変化させることで 473nm から 417nm の青色領域で、様々な PL 発光を得られることが確認できた。低温 PL 測定においては、PL 測定における長波長成分の由来が、二つ以上会合した Cu^+ 発光中心によるものであることが示唆された。励起スペクトル測定からは、母体吸収と Cu^+ 発光中心の $^1\text{A}_g \rightarrow ^1\text{E}_g$ 遷移に相当する励起帯が観測された。

参考文献

- 3-1) 山下信彦 ; 日本学術振興会光電相互変換第 1 2 5 委員会 EL 分科会第 1 9 回研究会資料(1998)6.
- 3-2) 中島徹 ; 「青色発光 SrS:Cu,F 薄膜 EL 素子の研究」 修士論文 静岡大学(2001)
- 3-3) N.Yamashita, K.Ebisumori and K.Nakamura ; Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3486.
- 3-4) N.Yamashita ; Jpn.J.Appl.Phys. 30(1991)3335.
- 3-5) 八島勇 ; 「金属」 70(2000)623.
- 3-6) S.A.Payne, R.H.Austin and Donald S. McClure ; Phys. Rev. B29(1984)32.

第4章 電子線蒸着法で作製した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜と EL 素子

4.1 はじめに

本章では、3章で作製した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体を蒸発源に用いて、電子線蒸着法で作製した薄膜の組成比と発光特性について評価する。最初に薄膜の作製方法について述べる。次に構造特性を XRD 測定、原子間力顕微鏡(AFM)観察、オージェ電子分光法(AES)で評価する。発光特性は、PL 測定、励起スペクトル(PLE)測定で評価する。

さらに、3章で作製した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体を発光層に用いて、電子線蒸着法で作製した EL 素子の特性について評価する。最初に素子の作製方法について述べる。次に EL 特性を輝度-印加電圧(L-V)特性の測定及び EL スペクトル測定で評価する。

その後、PL と EL の相違点を考察する。

4.2 薄膜の作製

4.2.1 はじめに

現在、無機 EL 素子の発光層薄膜は、電子線蒸着法(Electron Beam(EB) evaporation)、多元蒸着法(Multi Source Deposition : MSD)、原子層エピタキシー法(Atomic Layer Epitaxie : ALE)、スパッタリング法などの方法により作製されている。使用される薄膜は、半導体・絶縁体・導体と材質も様々であり、膜構造も単結晶・多結晶・非晶質と様々で、それぞれの用途に適した薄膜製法が選択されている⁴⁾¹⁾。本章では電子線蒸着法により、薄膜を作製する。この蒸着法は、加熱されたフィラメントから放出される電子線すなわち電子ビームを蛍光体蒸発源に照射し、蒸着を行うものである。特徴としては、抵抗加熱に比べて電子ビームを用いることで、制御性に優れていることである。電子ビームの電流密度を制御することで、早いレスポンスで正確に蒸着速度を制御できる。また、るつぼ内の原料のみに電子ビームを照射し加熱することができるので、るつぼ以外からの不純物の混入が少ないことも長所としてあげられる。

図 4.1 に本章で使用した電子ビーム蒸着装置の構成を示す。排気は大阪真空社製 ターボ分子ポンプ (MODEL TH520)と榎山工業 (株) 製ロータリーポンプとの併用によりおこなった。

基板加熱は、ステンレス製の基板ホルダの上部に取り付けられたタングステン線の輻射熱によりおこなった。また、クロメル-アロメル熱電対を基板付近に固定し、(株)チノー製デジタルプログラム調節計により温度制御を行った。

蒸着速度および膜厚は、インフィコン社製蒸着制御器により水晶振動子膜厚計をモニターすることで制御した。

4.2.2 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の作製方法

基板には 10mm×10mm の透明石英ガラスを用いた。基板表面の脱脂を目的としてトリクロロエチレンで 20 分間、次にアセトンで 20 分間、最後にメタノールで 10 分間の超音波洗浄を行った。この基板と蒸発源 ((Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F ペレット) をセットした後、排気を行った。真空度が約 2×10^{-6} Torr となったところで、基板温度を毎分 10°C の速度で 500°C まで上昇させた。このときの真空度は約 1×10^{-5} Torr であった。この真空度で蒸着を行った。終了後、毎分 5°C の速度で基板温度を降下させた。

蒸着後、薄膜の結晶性の向上、および発光中心の形成を目的としてアニールを行った。アニール時の薄膜の酸化防止を目的とし、Ar 雰囲気中でアニールを行った。本研究で用いたアニール装置の概略図を図 4.2 に示す。(株)サーモ理工製均温自動熱処理装置 GTB-4050 を使用し、チノー(株)製 KP1000 で温度制御を行った。まず、試料をアルミナ製のポートに乗せ、図 4.2 に示す石英管内の位置にセットした。石英管内の空気を置換するため、アルゴンガスを 50cc/min で約 30 分流した後、炉を設定温度まで上昇させ、設定温度に達してから試料を石英管ごと電気炉内まで移動させた。この時の時刻を 0 としてアニール時間を計測し、設定時間に達したら試料を石英管ごと電気炉外に移動させ、室温下で自然冷却した。

4.2.3 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の評価方法

薄膜の構造特性の評価は、X線回折(XRD)測定装置(理学電気製 RAD-II A 型)を用いておこなった。発光特性の評価には浜松ホトニクス社製マルチチャンネルアナライザ PMA-50 を用いて測定した。

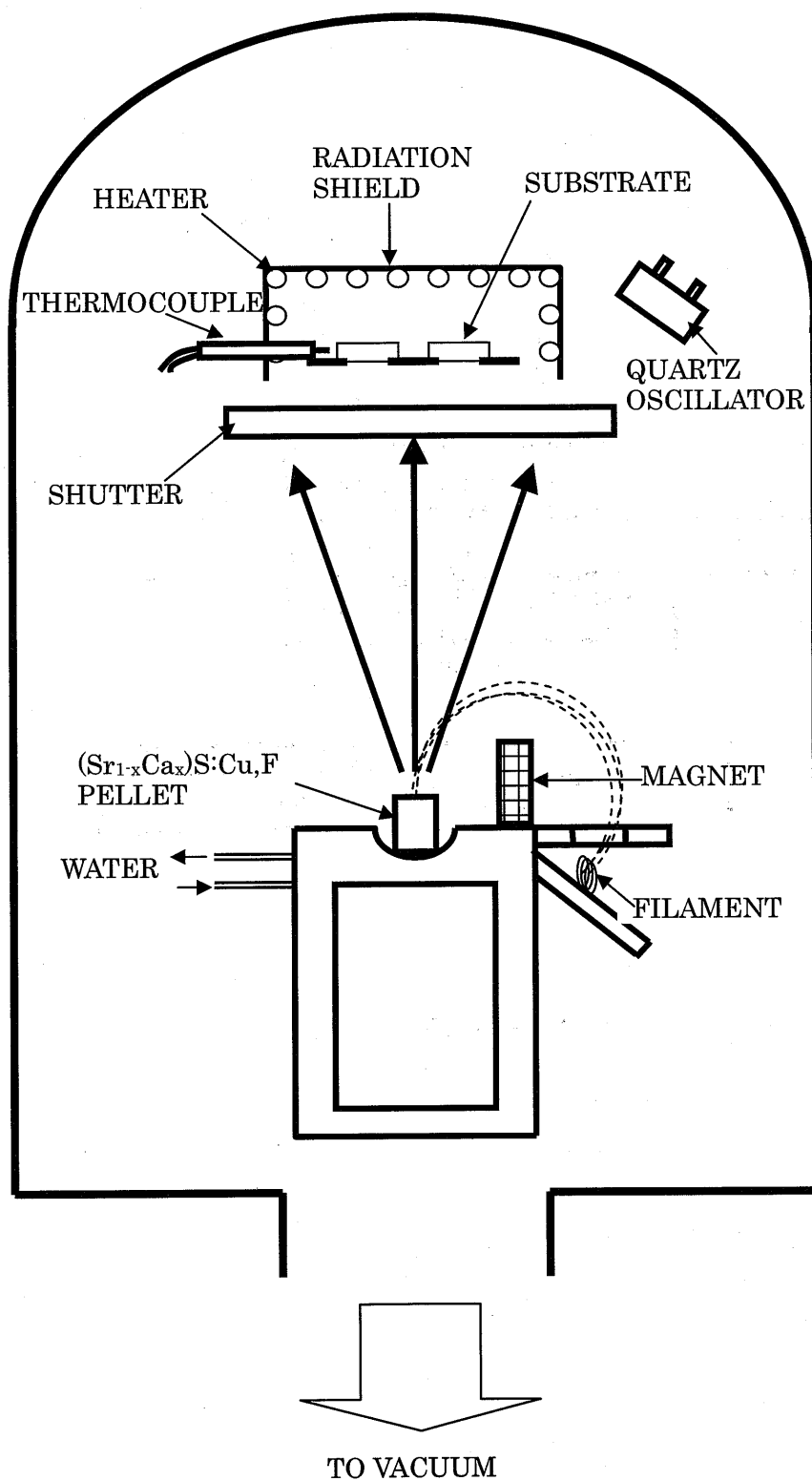


図 4.1 電子ビーム蒸着装置の概略図

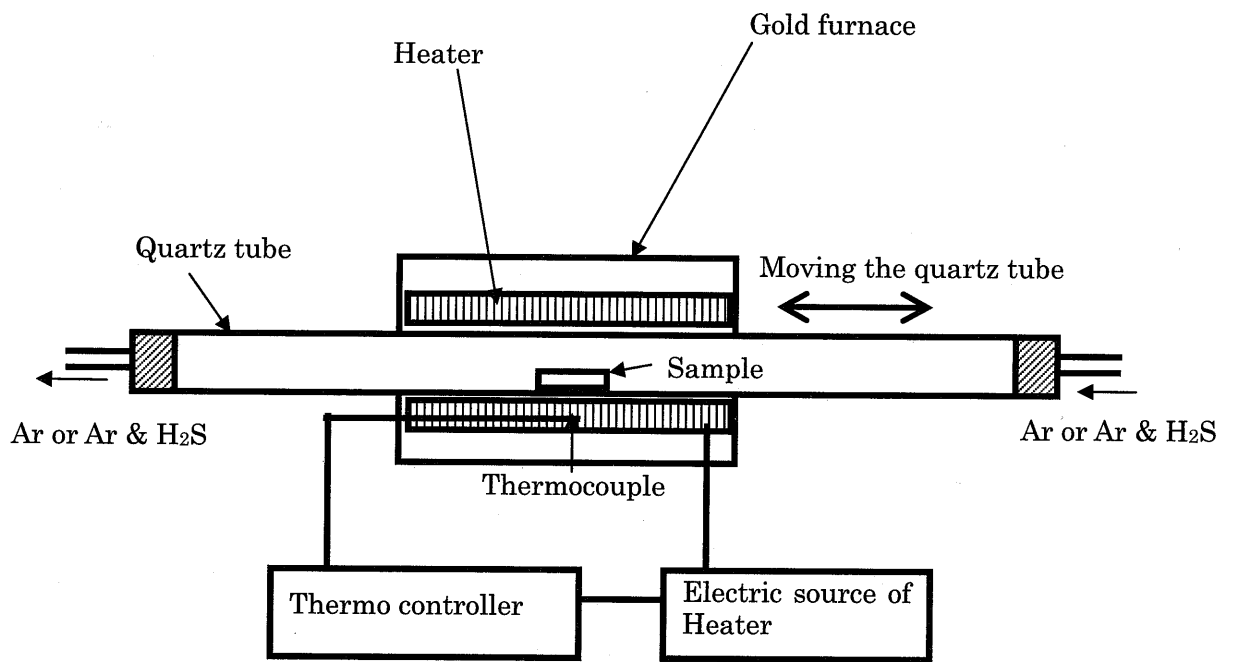


図 4.2 熱処理装置の概略図

4.3 薄膜の評価

4.3.1 構造特性

図 4.3 に蒸着後の熱処理をおこなわない薄膜(以下 as-depo)の XRD 測定の結果を示す。これらの薄膜は膜厚 500nm である。図に示されているように、回折ピークの位置は混合比に依存して連続的に変化していることがわかり、構造上において固溶体薄膜が得られたことがわかる。図 4.4 に(200)面と(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性を示す。また、図中には混合比に基づいた回折ピークの位置の計算値を実線で示した。図に示されているように、ピーク位置はほぼ理論曲線に一致していることから、概ね混合比どおりの固溶比を持つ固溶体薄膜が得られたことが分かる。しかし、図 3.2 の固溶体蛍光体と比べると、理論曲線との一致は良くない。これはもともと、薄膜は単一物質であっても応力による伸び縮みがあるので、それによるずれもある。本実験でも $x=0, 1$ では圧縮応力によって(200)及び(220)の面間隔が小さくなっている。そのことを考慮すると、薄膜の組成比は混合比より CaS が少ない傾向にあると考えられる。そうなる原因としては、蒸着時における SrS と CaS の蒸気圧の差による影響 (Sr と Ca では Ca の蒸気圧がより小さいことから、CaS のほうが蒸気圧は小さく、蒸発しにくいと考えられる)、S (硫黄) 不足による化学量論比からのずれが考えられる。また、これら as-depo の薄膜は He-Cd レーザーの 325nm で励起しても、ほとんど発光しなかった。

薄膜中の S (硫黄) が不足しているために粉末時よりも XRD における理論値からのずれが大きくなったのだと仮定し、その S 不足を補うために、薄膜を作成後、硫化水素(H_2S)雰囲気中でアニールをおこなった。図 4.5 に Ar 中と H_2S 中で $900^{\circ}C$ 、8 分間のアニールをおこなった場合の薄膜の XRD 測定の結果を示す。図 4.5 の(200)面の回折ピークの位置をプロットしたものを、図 4.6 に示す。図から H_2S 中でのアニールのほうが Ar よりも理論値に近いことが分かる。このことは、 H_2S 中でアニールをおこなうことにより、S 不足がある程度補われたことによるのではないかと考えられる。

H_2S 中でアニールをおこなったことにより実際に薄膜中の S の量が変わったのかを確かめるために、オージェ電子分光(AES)測定により、薄膜中の組成比を測定した。表 4.1 に、 $(Sr_{0.25}Ca_{0.75})S:Cu,F$ 薄膜の AES 測定の結果を示す。as-depo では硫黄が 55.7%、酸素が 3.0%であったのに対し、Ar 中にて $900^{\circ}C$ で 5 分間のアニールをおこなったものは、硫黄 53.6%に減少し、酸素は 4.4%に増加していた。一方 H_2S 中にて $900^{\circ}C$ で 5 分間のアニールをおこなったものは、硫黄は 59.9%に増加し酸素は 0.9%に減少していた。AES 測定値の信頼性に

については単結晶のような標準試料を同時に測定するなどの手段を持たなければならないが、S や O の分析値のアニール依存性から、図 4.6 に見られた Ar 中及び H₂S 中におけるアニール後の回折ピーク位置の理論値からのずれの差は、薄膜中の硫黄の化学量論比からのずれの差を、あるていど反映しているものと考えられる。すなわち、H₂S 中でアニールをおこなうことにより、薄膜中の硫黄の化学量論比からのずれをあるていど改善できると考えられる。

図 4.7 に Ar 中でアニールをおこなった(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の AFM 像を示す。これらは、アニール時間を 5, 10, 15, 20 分と変化させたときの表面構造変化である。図 4.7 の左から右に行くに従って、すなわちアニール時間の増加とともに、粒径が大きくなって行く事がわかる。また、SrS と CaS が固溶している 3 種類の薄膜の表面形状は SrS または CaS 単一の薄膜のそれと異なっており、結晶半径が比較的小さいことがうかがわれるが、この原因は明らかでない。CaS:Cu,F で 5 分間のアニールをおこなった薄膜の表面形状は、針状の突起が密集しているように見える。これは F (フッ素) によるものだと言われている。実際、F を入れずに CaS:Cu の薄膜を作製するとわずかではあるが、表面形状がなめらかになった (図 4.8)。

図 4.9 に Ar 中でアニールをおこなった(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の XRD 曲線のアニール時間依存性を示す。図には as-depo の薄膜と、900°C で 6 分から 9 分まで、熱処理をおこなった後の薄膜の XRD 測定の結果を示してある。回折ピーク的位置のみに注目すると、違いは認められないが、強度は (200) 面、(220) 面とも同様に、熱処理時間が増加するにしたがって減少している。アニール時間 8 分あたりから、(200) 面の回折ピークの付近に、新たなピークが現れているのがわかる。熱処理による副生成物として考えられるのは、Sr,Ca の酸化物、フッ化物、チオ硫酸塩(Sr,Ca(S₂O₃))、硫酸塩(Sr,Ca(SO₄))、硫化水素塩(Sr,Ca(HS)₂)などであるが、JCPDS からは同定できなかった。しかし、この結果から、Ar 雰囲気中 900°C の熱処理で、結晶性の良い薄膜を得るには 7 分以内の熱処理に留めておいたほうが良い事が分かった。

図 4.10 に H₂S 中でアニールした(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の XRD 曲線のアニール時間依存性を示す。H₂S アニールでは、6, 7, 8, 9 分と、アニール時間を長くして行ってもピークが減少したりするようなことは起こらず、概ね純粋な固溶体のピークとなった。このことは、AES の結果とも良く対応し、硫化水素中のアニールでは、薄膜の硫黄不足などによる結晶性の低下が起こりにくいことが分かった。

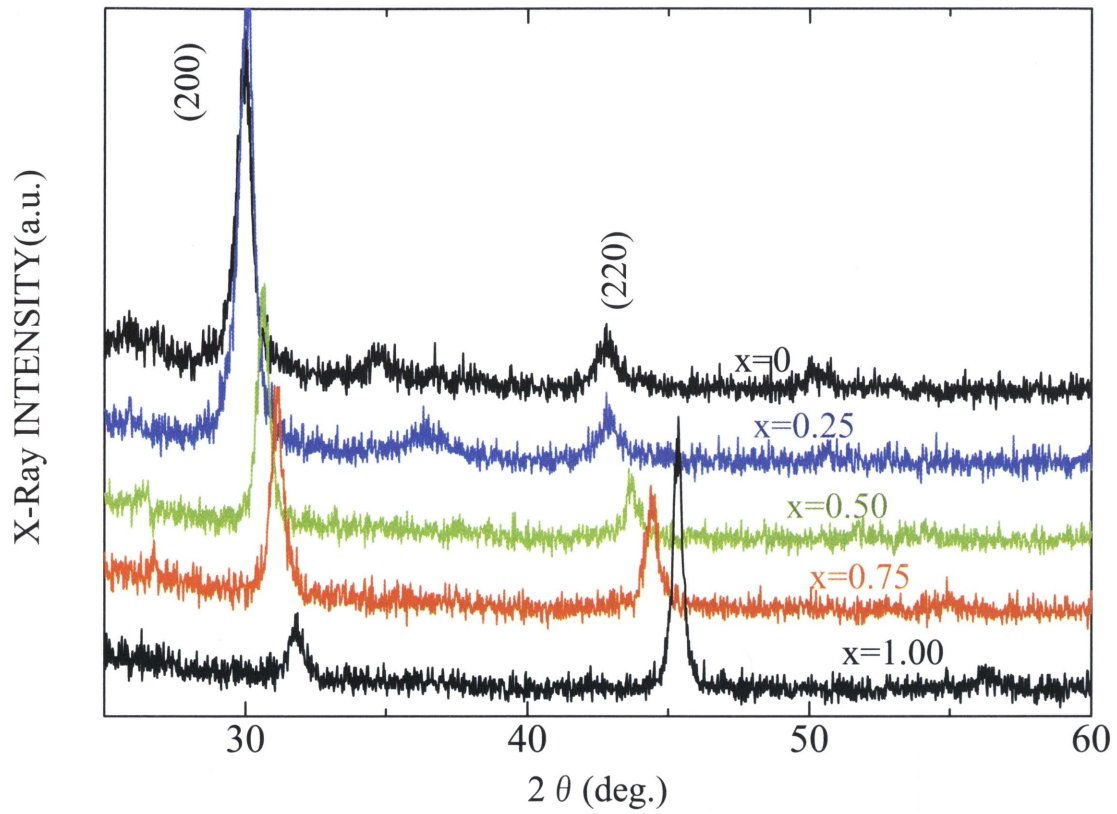


図 4.3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 (as-depo) の XRD 曲線における x 依存性
いずれも基板温度 500°C 、膜厚 500nm で蒸着

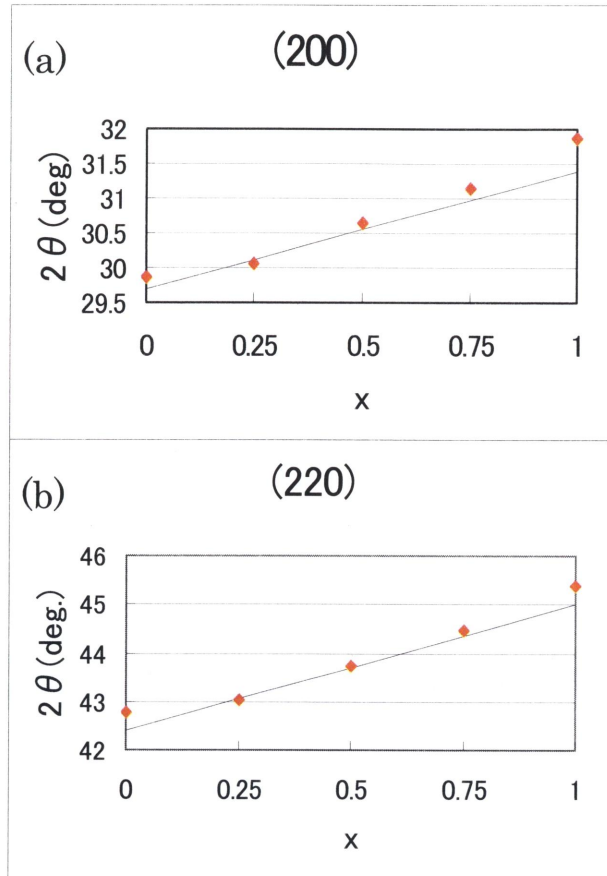


図 4.4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の(200)面と(220)面の回折ピーク位置における混合比依存性 (as-depo)
いずれも基板温度 500°C 、膜厚 500nm で蒸着

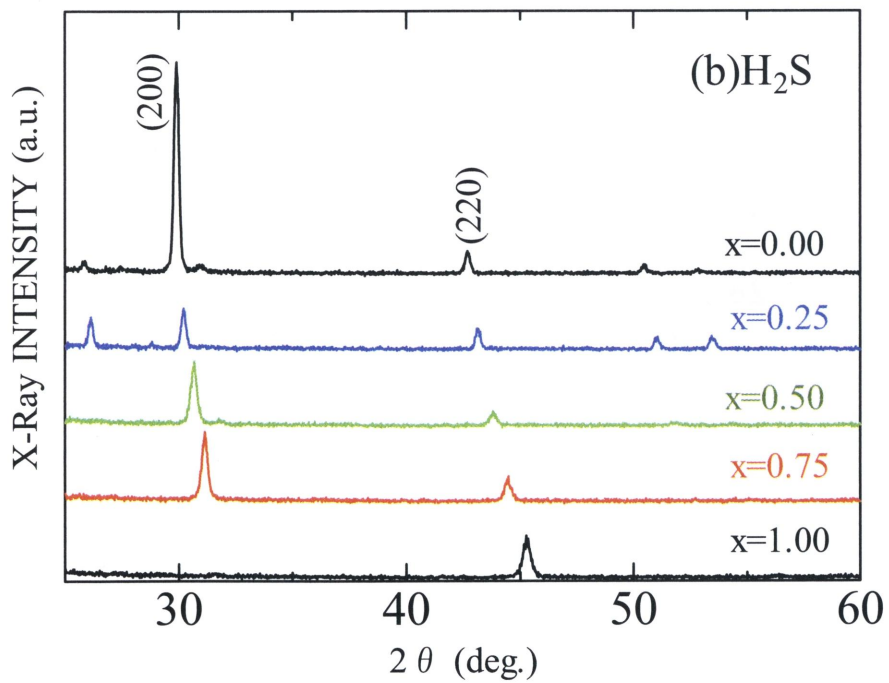
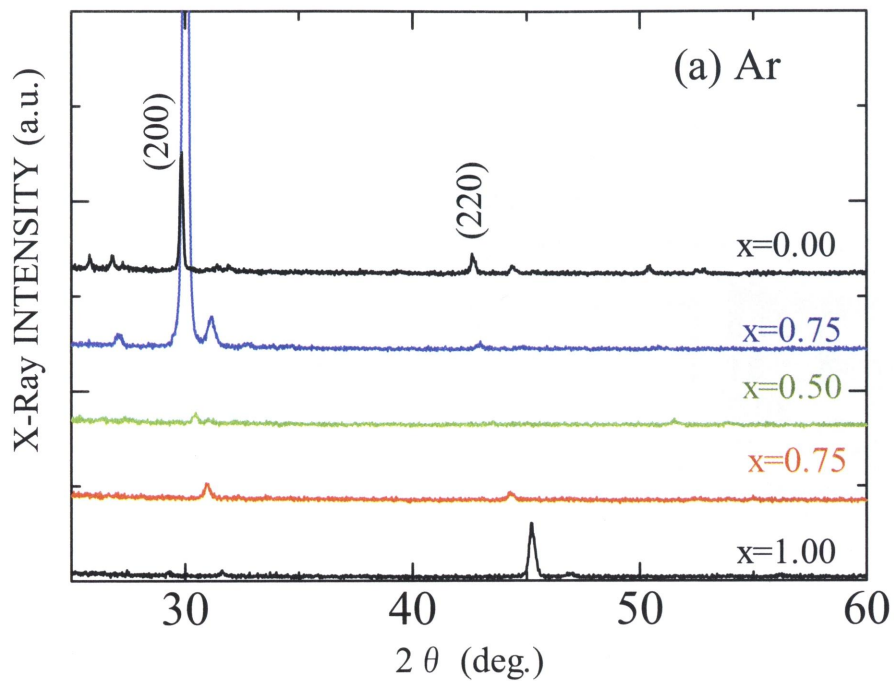


図 4.5 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の XRD 曲線における x 依存性
 (a) Ar 中、900°C で 8 分アニールを行なったもの
 (b) H₂S、900°C で 8 分アニールを行なったもの
 いずれも基板温度 500°C、膜厚 500nm で蒸着

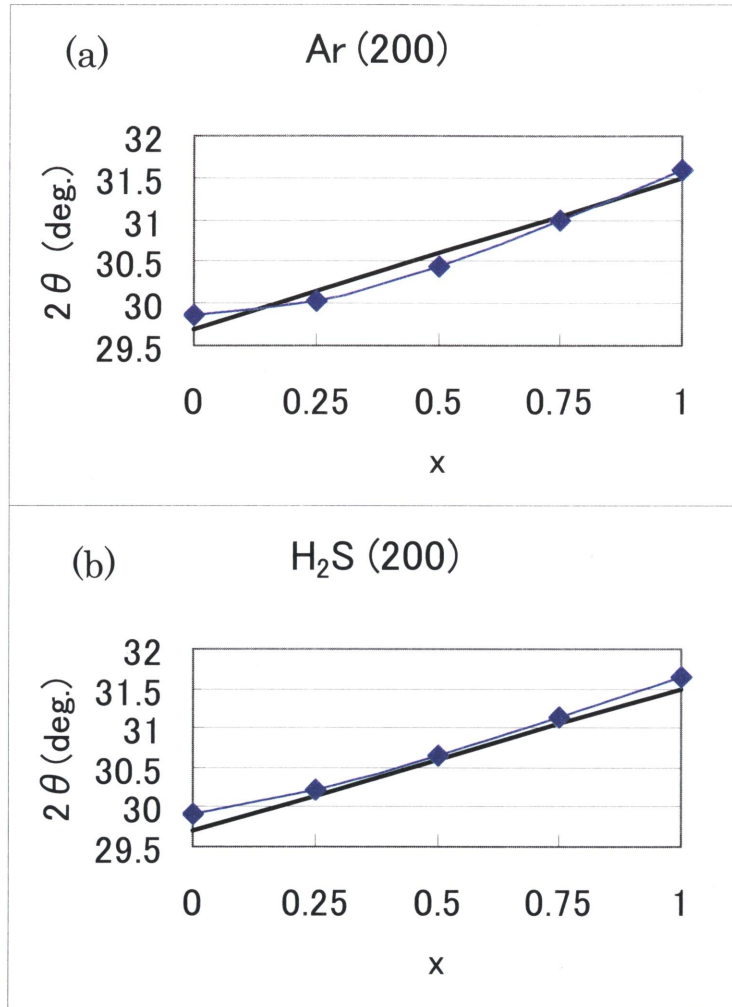


図 4.6 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の(200)面の回折ピーク位置における混合比依存性
 (a)Ar 中、900°Cで8分アニールを行なったもの
 (b) H₂S、900°Cで8分アニールを行なったもの
 (いずれも基板温度 500°C、膜厚 500nm で蒸着)

表 4.1 (Sr_{0.25}Ca_{0.75})S:Cu,F 薄膜の AES 測定の結果

アニール温度 900°C、アニール時間 5 分、膜厚 500nm

	S(%)	O(%)
as-depo	55.7	3.0
Ar	53.6	4.4
H ₂ S	59.9	0.9

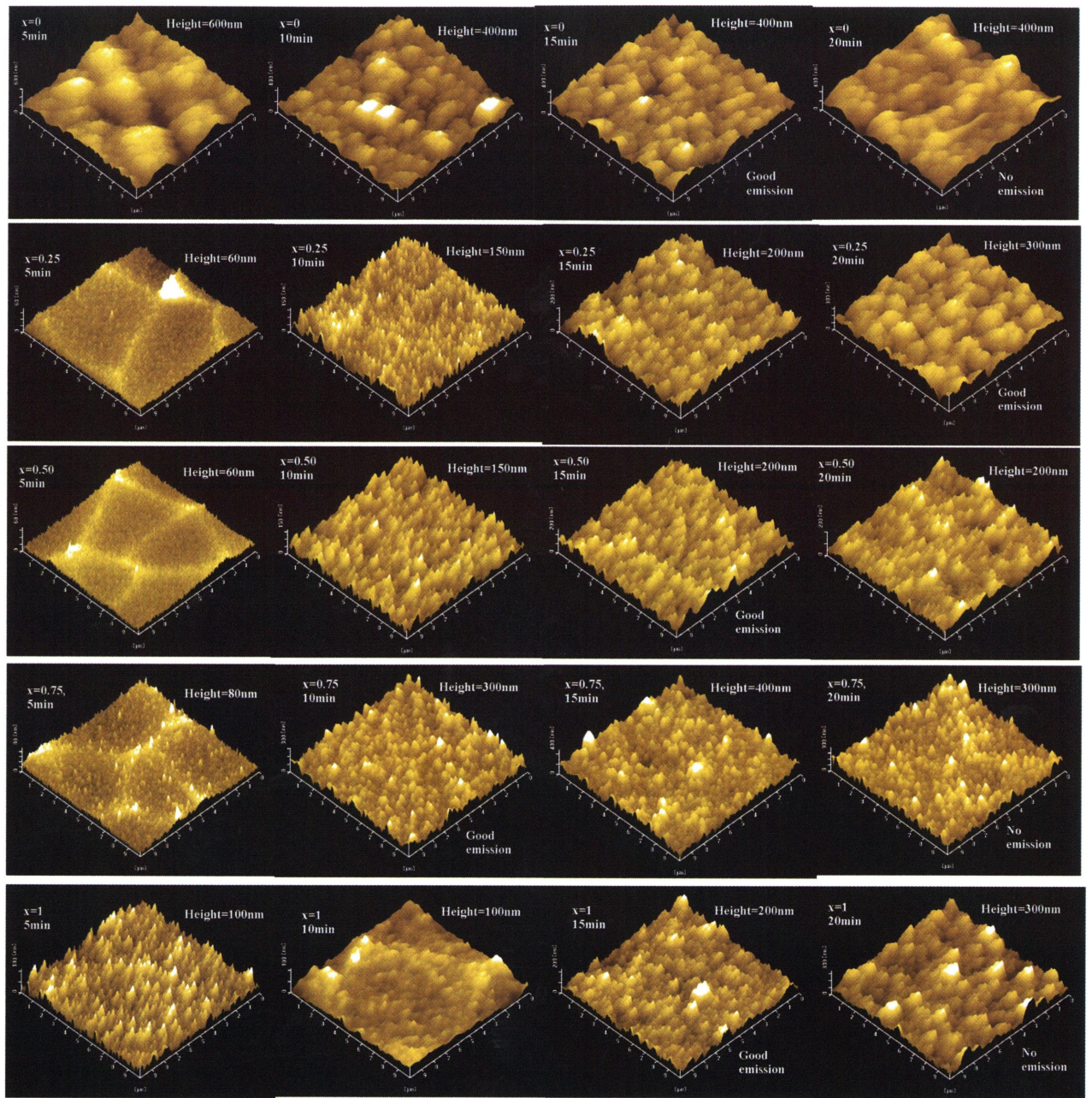
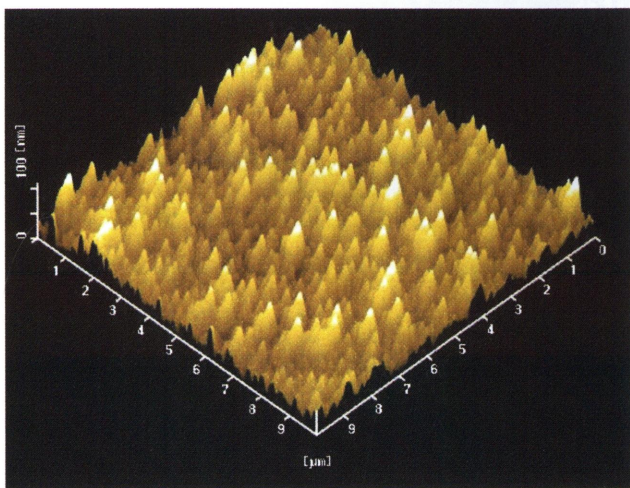
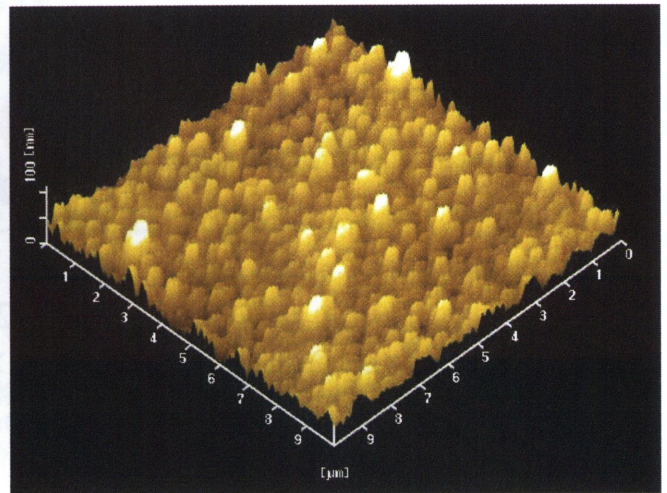


図 4.7 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の AFM 像 (Size : $10 \times 10 [\mu\text{m}]$)

※いずれも 900°C でアニールをおこなった薄膜である。図中の時間はアニール時間を示す。Good emission と書いてあるものは同組成 (横の列) 中で PL 測定時に発光強度が最も大きかった薄膜で、No emission と書いてあるものは PL 測定時に全く発光しなかった薄膜である。



(a) CaS:Cu,F



(b) CaS:Cu

図 4.8 CaS:Cu の AFM 像 (Size : 10×10[μ m])

(a) F が入っているもの、(b) F を除いたもの

※いずれも Ar 雰囲気中 900℃で 5 分間アニールをおこなった薄膜である

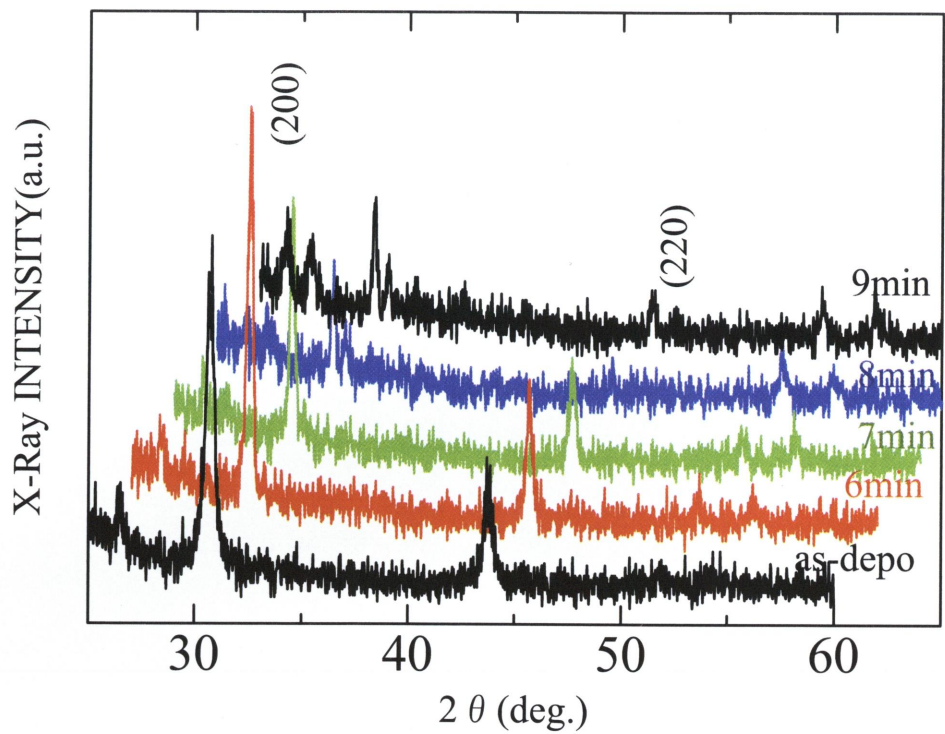


図 4.9 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の XRD 曲線におけるアニール時間依存性
Ar 雰囲気中 900°C、膜厚 500nm

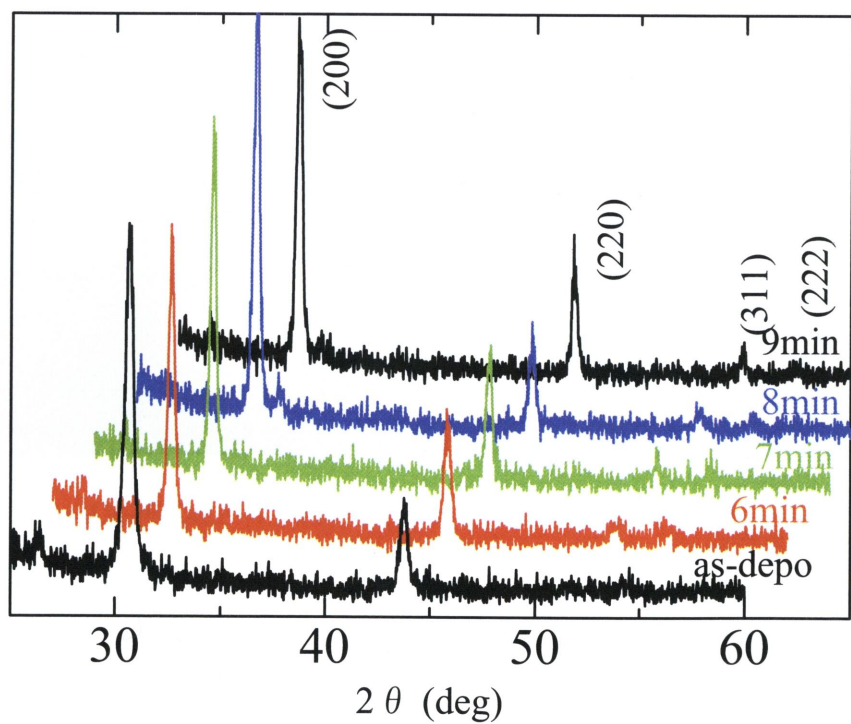


図 4.10 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の XRD 曲線におけるアニール時間依存性

4.3.2 発光特性

as-depo の薄膜は、He-Cd レーザーの 325nm で励起しても、ほとんど発光しなかった。いずれの薄膜も 900°C で 5 分以上のアニールをおこなうことによって発光した。図 4.11 に Ar 雰囲気中、900°C で 10 分のアニールをおこなった薄膜の PL スペクトルの組成比依存性を示す。図に示すように、 $x=0.5$ の場合を除けば、 x の増加と共に短波長シフトしていることが分かる。このことから、薄膜でも SrS と CaS が固溶し、その結果として内殻遷移による Cu^+ イオンの発光スペクトルもシフトすることがわかる。

図 4.12 に Ar 中と H_2S 中で、900°C で 8 分アニールを行った薄膜の PL スペクトルの組成比依存性を示す。図からわかるように、 H_2S 中では 500 から 550nm にかけて新たな発光中心が形成されていることがわかる。特に $x=0.25$ 及び 0.5 では 530 - 540nm の発光が強い。これは、 H_2S 中で薄膜をアニールすることにより、薄膜中で S が過剰になり、 Cu^+ イオンが過剰に取り込まれ、 Cu^+ 同士が近距離で存在するようになり、 $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ ダイマーなどが形成され、長波長側に新たな発光が生じたのではないかと考えられる⁴⁾³⁾。近距離の $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ としては例えば図 4.13 に示すように隣り合う Sr 格子点を置換した $\text{Cu}^+\text{Sr-Cu}^+\text{Sr}$ や、Sr 格子点の Cu^+Sr と格子間の Cu^+ が考えられる。Sr 欠陥の形成については、 SrS:Ce において、 H_2S 流量の増加により、S が過剰になり Sr 欠陥が生じやすくなることが報告されている⁴⁾²⁾。

$x=0.25$ 及び $x=0.5$ で示された長波長側の発光について詳細に調べるために $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S:Cu,F}$ 薄膜について H_2S 中にて 900°C で 6 分から 9 分までアニールを行ない、PL スペクトルのアニール時間依存性を測定した。その結果を図 4.14 に示し、図 4.15 には、それらを波形分離したスペクトルを示す。スペクトルは主として 458.5nm, 510nm, 540nm, 560nm にピークを持つ 4 つのスペクトルに分離できた。それらを、それぞれ α 、 β 、 γ 、 δ バンドと名づける。図から分かるように、アニール時間が 8 分、9 分と長くなるにしたがって、長波長成分である β 、 γ バンドの発光強度が大きくなっている。これらは、それぞれ $\beta=\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ ダイマー発光中心、 $\gamma=\text{Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+$ トライマー発光中心に対応していると考えられ⁴⁾³⁾、アニール時間が長くなるにしたがって、 Cu^+ 発光中心の会合が進んでいることがわかる。

図 4.16 に、この薄膜の励起スペクトルを示す。図から分かるように、アニール時間 8 分と 9 分のものには、360nm 付近に新たにピークが見られる。これは、 $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+$ ダイマー発光中心に対する励起ピークと言われており⁴⁾³⁾、PL スペクトルの結果と一致する。

4.3.3 発光中心

4.3.2 節では、F（フッ素）が入っていない場合の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}$ 蛍光体について、 Cu^+ 発光中心の会合状態を述べた。本研究の蛍光体には電荷補償剤として F を添加したので、F を添加しない場合と、添加した場合について、 Cu^+ の会合について考察する。

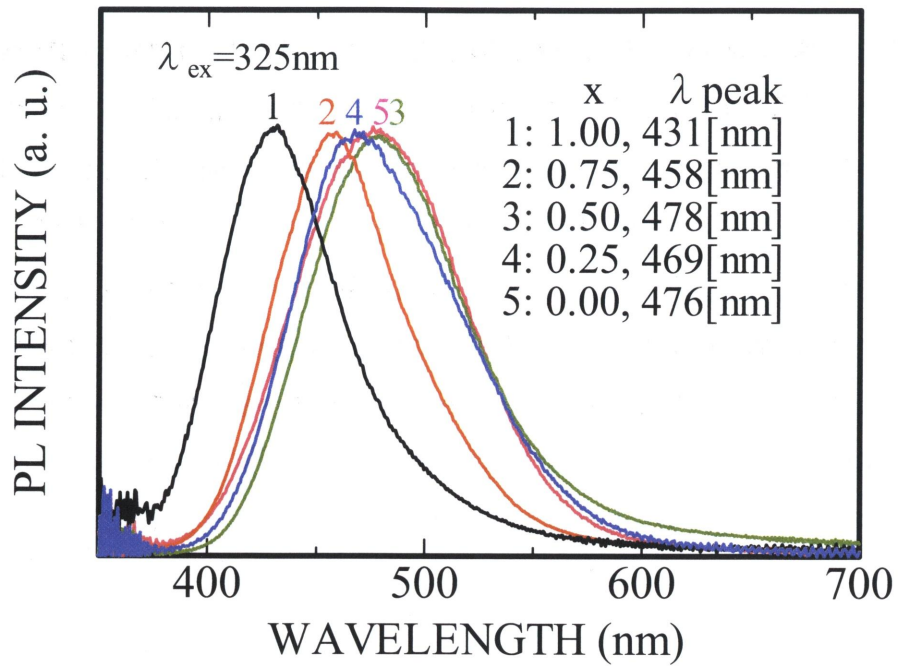
図 4.17 に(a), (a)' $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}$ 蛍光体と、(b), (b)' $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 蛍光体の 2 次元模式図を示す。これらは実際のイオン半径とほぼ同じ比率で作図した。F が入った場合の近接しあう Cu^+ としては、図 4.17(b) Cu^+ と対になった F⁻が斜めに隣接する場合や、(b)' Cu^+ と対になった F⁻が横一列に隣接する場合などが考えられる。図 4.17 からわかるように、F のイオン半径が S に比べて小さいので、F がいないもの ((a), (a)') に比べて、F を添加したもの ((b), (b)') は Cu^+ 同士の相互作用が強くなる傾向にあると考えられる。

こういった考えのもとでは、電荷補償剤として添加する一価の陰イオンは、 S^{2-} とイオン半径が同じくらいか大きいもの、たとえば Cl⁻などを入れるほうが、 Cu^+ 同士の会合を防げたのではないかと考えられる。 Cu^+ の濃度は固定して、電荷補償剤のイオン半径と長波長成分の強度の関係について調査するのは、興味深いところである。

4. 4 まとめ

本章前半では、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の作製方法について述べた。薄膜の XRD 測定における回折ピークの位置は混合比に対して直線的に変化し、ほぼ理論曲線に一致していることから、構造上では概ね混合比どおりの固溶比を持つ固溶体薄膜が得られたことが分かった。薄膜の PL 測定では、 x の増加とともにピーク位置は短波長側にシフトしたが、 $x=0$ から 0.5 の範囲では、ピーク位置は近接しており、新たな発光ピークの形成も示された。 H_2S 中のアニールでは、薄膜の硫黄不足は補えたが、アニール時間が 7 分を越えるあたりから、長波長成分の強度が大きくなることが分かった。 H_2S 中での長時間アニールによる薄膜の硫黄過剰が示唆された。

(a)



(b)

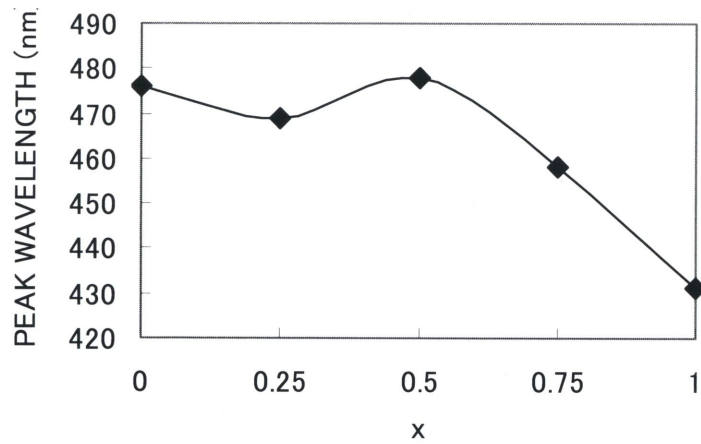


図 4.11 (a) $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の PL スペクトル

(b) ピーク波長の x 依存性、Ar 中 900°C 、10 分アニール。膜厚 500nm

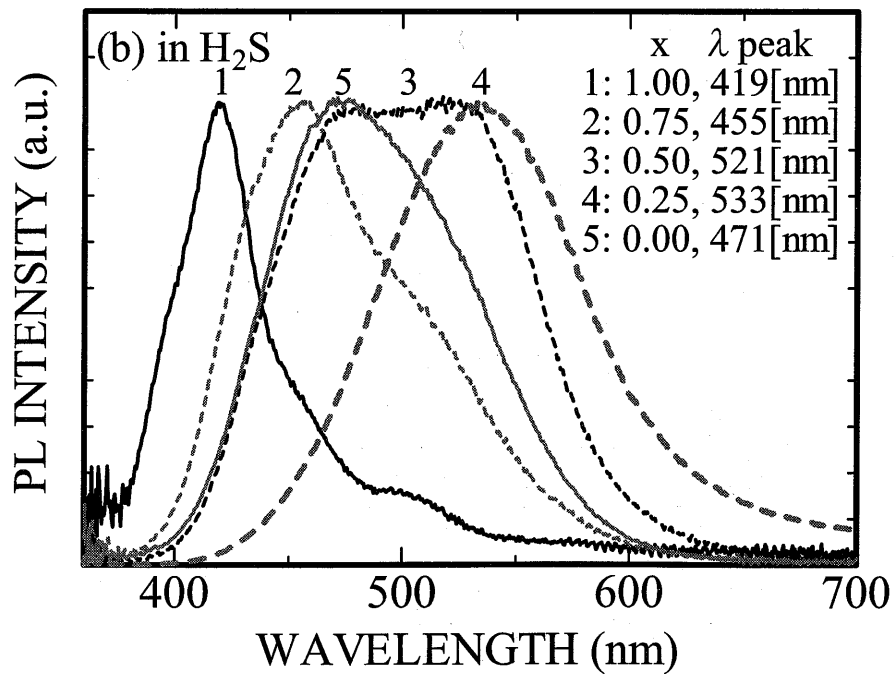
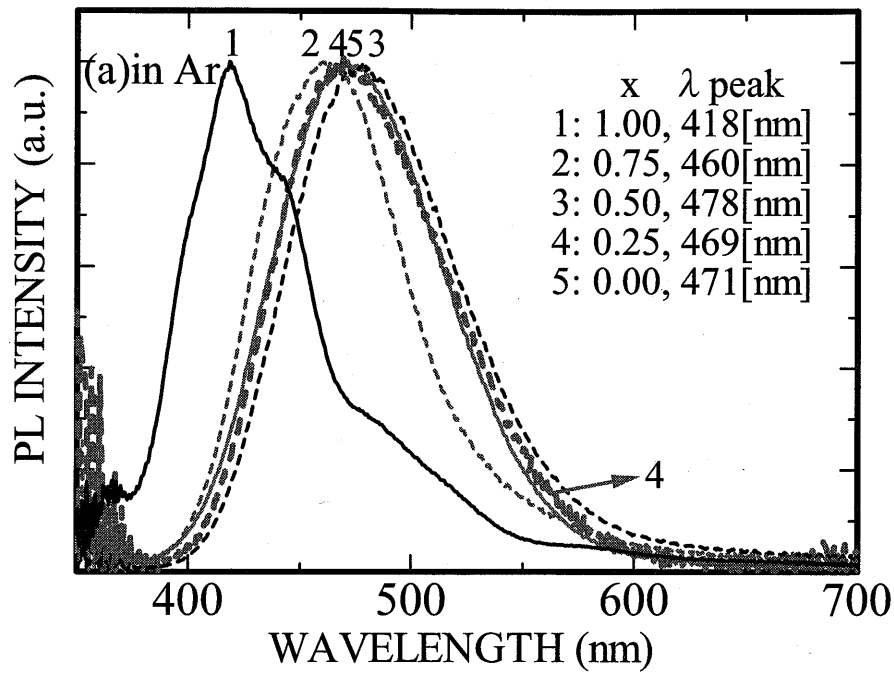
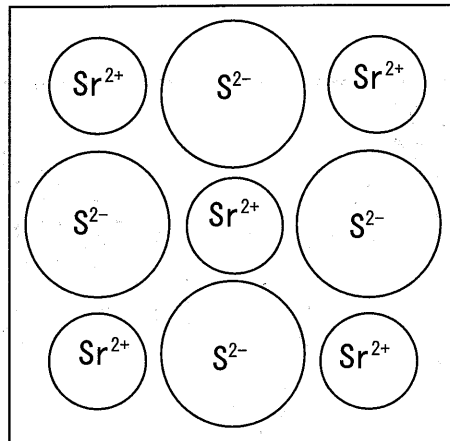
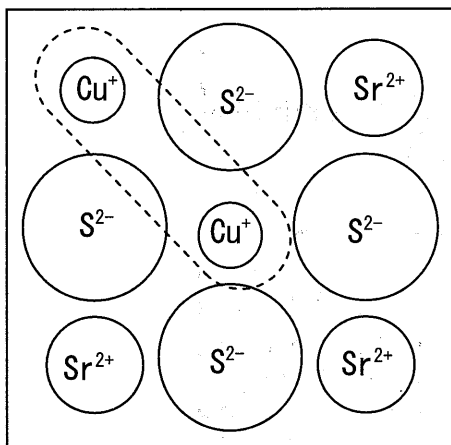


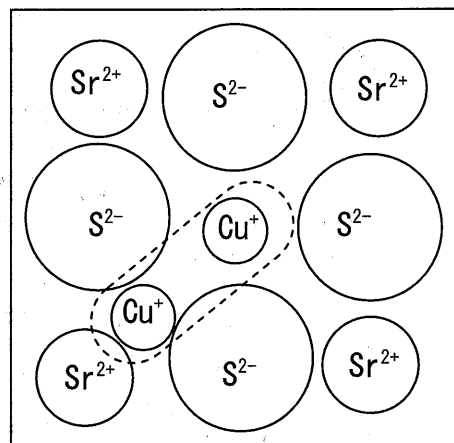
図 4.12 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の PL スペクトルにおける x 依存性
 900°C で 8 分アニール (a) Ar 雰囲気中 (b) H₂S 雰囲気中、 $\lambda_{ex}=325\text{nm}$



(a)



(b)



(c)

	ionic radius (Å)
Sr^{2+}	1.18
Ca^{2+}	1.00
Cu^+	0.77
S^{2-}	1.84

図 4.13 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}^+$ 蛍光体の 2 次元模式図 (図には $\text{SrS}:\text{Cu}^+$ の場合のみ示してあるが、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}^+$ の場合は、 Ca^{2+} が Sr^{2+} の位置に固溶比に応じて入り込む)

(a) 単なる (蛍光体でない) SrS の場合

(b) 隣り合う Sr 格子点を置換した $\text{Cu}^+_{\text{Sr}}\text{-Cu}^+_{\text{Sr}}$ 発光中心

(c) Sr 格子点の Cu^+_{Sr} と格子間の Cu^+ の $\text{Cu}^+_{\text{Sr}}\text{-Cu}^+$ 発光中心

* $\text{Cu}^+\text{-Cu}^+\text{-Cu}^+$ 発光中心の場合は (b) や (c) の状態が立体的に重なる

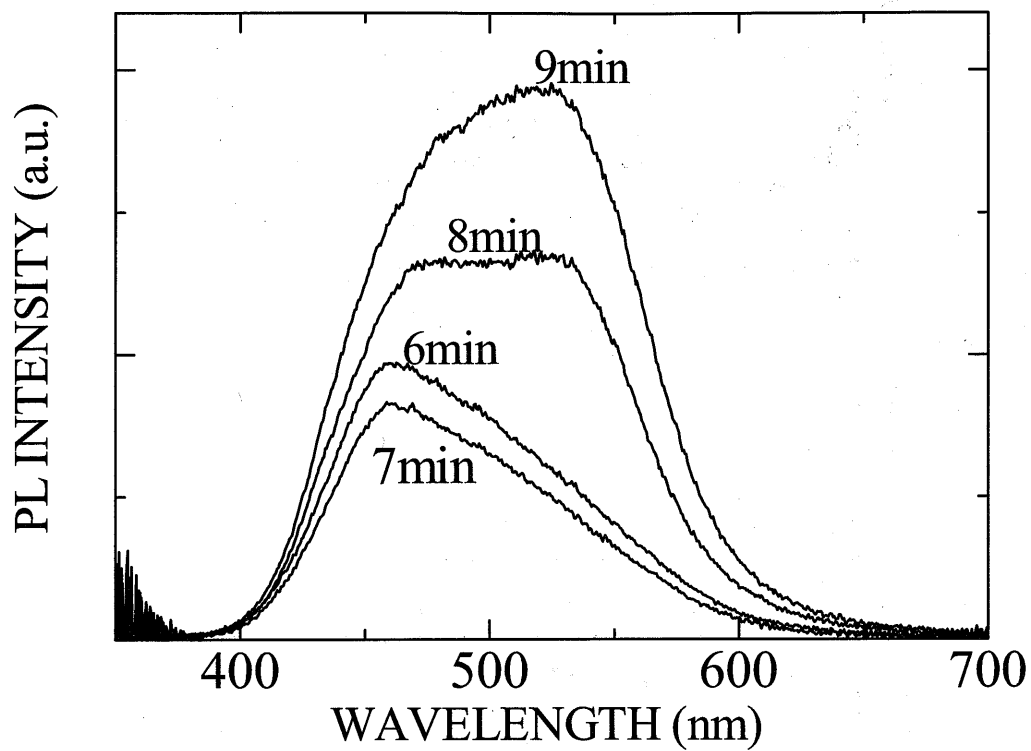


図 4.14 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の PL スペクトルにおけるアニール時間依存性
 H_2S 雰囲気中、 900°C 、膜厚 500nm

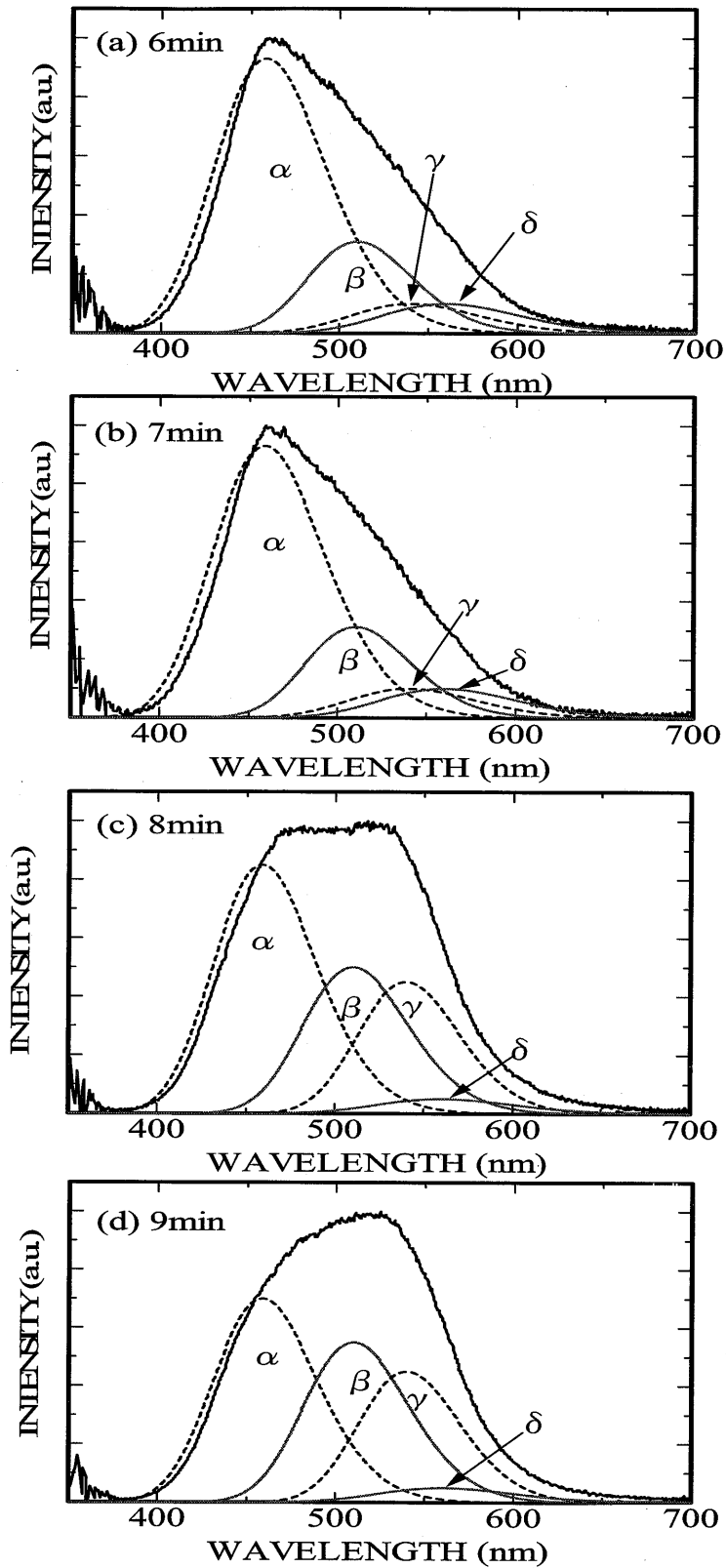


図 4.15 図 4.13 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の PL スペクトルにおけるアニール時間依存性を波形分離したもの
 H₂S 雰囲気中、900°C、膜厚 500nm

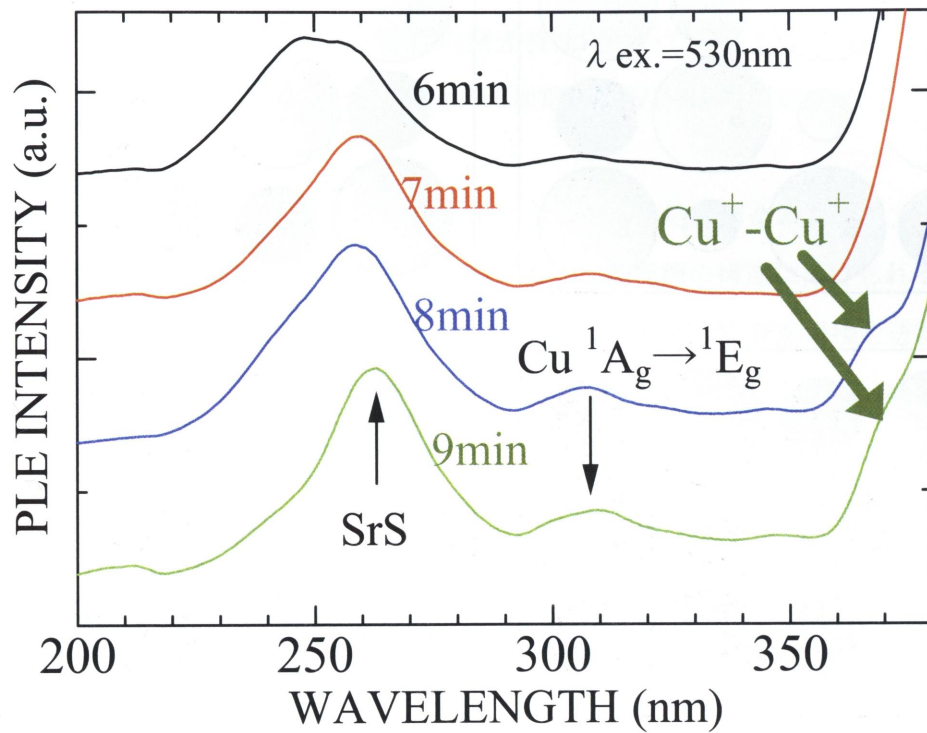


図 4.16 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の励起スペクトルにおけるアニール時間依存性
H₂S 雰囲気中、900°C、膜厚 500nm

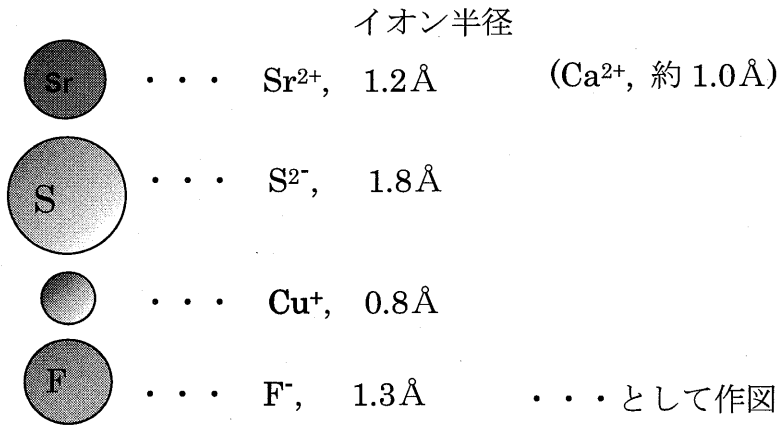
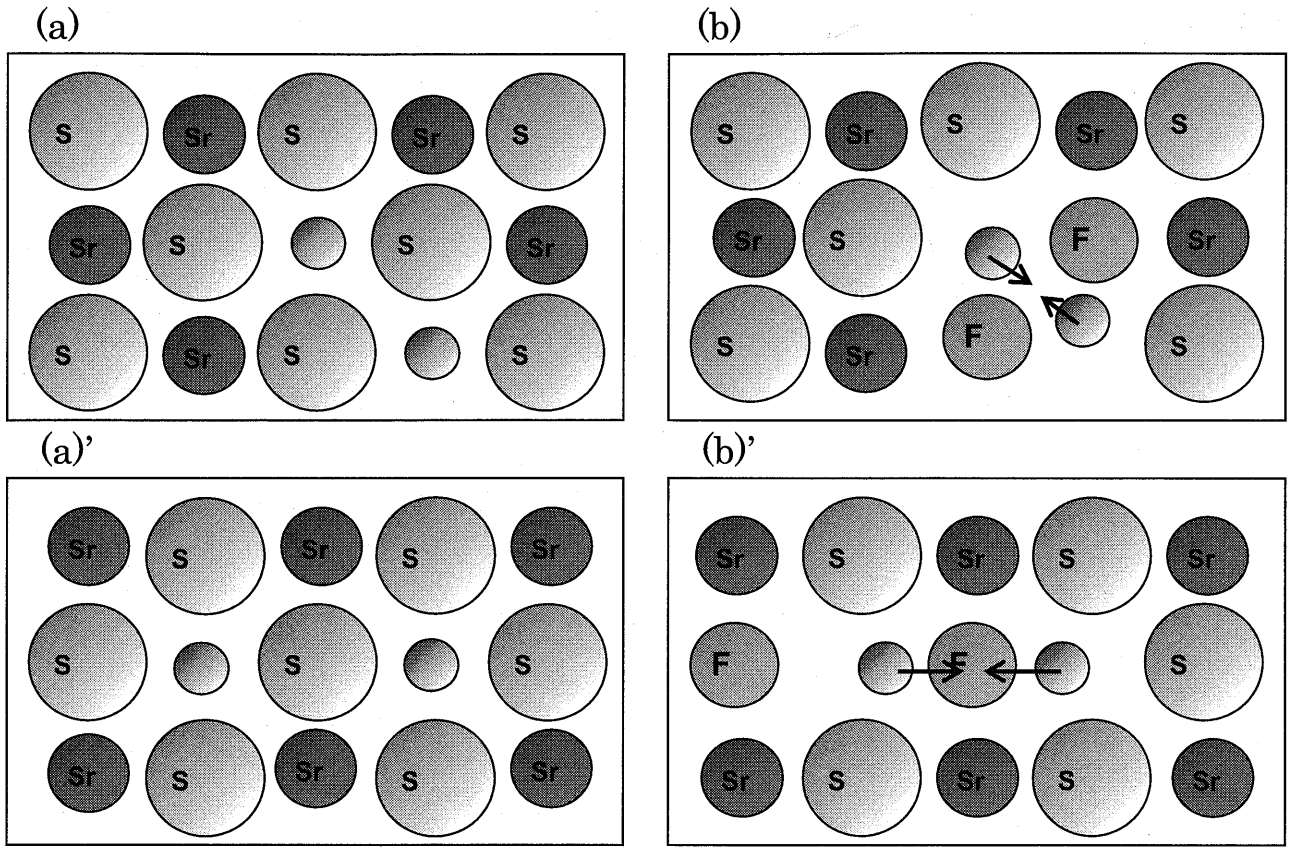


図 4.17 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}^{+},(\text{F}^{-})$ 蛍光体の 2 次元模式図 (図には $\text{SrS}:\text{Cu}^{+},(\text{F}^{-})$ の場合のみ示してあるが、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu}^{+},(\text{F}^{-})$ の場合は、 Ca^{2+} が Sr^{2+} の位置に固溶比に応じて入り込む)
 (a), (a') F (フッ素) が入っていない場合
 (b), (b') F (フッ素) が入っている場合
 F のイオン半径が S (硫黄) に比べて小さいので、(b), (b') のように F が入ることで Cu^{+} 同士が相互作用を起こしやすくなり、 $\text{Cu}^{+}\text{-Cu}^{+}$ 発光中心など、より多くの会合した発光中心が生成する。

4. 5 素子の作製

4. 5. 1 はじめに

ここでは、本章前半で評価した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜を発光層に用いて作製した薄膜 EL 素子(Thin Film EL 素子 : TFEL 素子)の発光特性について評価する。最初に素子の作製方法について述べる。次に EL 特性を輝度-印加電圧(L-V)特性の測定及び EL スペクトル測定で評価する。

現在、無機 TFEL 素子といえば、図 2.3 に示した二重絶縁構造のものが主流である。二重絶縁構造の無機 TFEL 素子も電極材料等によって数種類の構造に分けられる。図 2.3 に示したものが、(a)従来の二重絶縁構造であるが、(b)図 2.3 の Al 背面電極を透明電極に代えた両面発光型無機 TFEL 素子、(c)図 2.3 の基板を金属板、磁器板に代え、Al 背面電極を透明電極に代えた反転型無機 TFEL 素子⁴⁴⁾、(d)基板をセラミックに代え、第一絶縁層を厚膜高誘電体絶縁層に代え、Al 背面電極を透明電極に変えた反転型ハイブリッド構造(図 4.18)⁴⁵⁾などがある。本章で作製したものは(a)二重絶縁構造のものである。

4. 5. 2 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 EL 素子の作製方法

図 4.19 に素子構造を示す。基板には 10mm×10mm の市販の ITO つきパイレックスガラスを用いた。基板表面の脱脂を目的としてトリクロロエチレンで 20 分間、次にアセトンで 20 分間、最後にメタノールで 10 分間の超音波洗浄を行った。絶縁層には Y_2O_3 を用いた。また、 Y_2O_3 と発光層 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の間には、発光層の酸化防止の目的で ZnS バッファ層を用いた。さらに、蒸着時に ITO と Y_2O_3 の剥離を防止する目的で ITO 上に最初に SiO_2 薄膜を蒸着した。これら Y_2O_3 、ZnS、 SiO_2 に薄膜の蒸着条件等は表 4.2 にまとめて示した。

図 4.20 に素子作製終了までの基板温度の変化を示す。チャンバー内での昇降温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。これは EL 素子が異なる材料からなる多層構造であるため、急激な温度変化は各材料の熱膨張係数の違いから各層間での剥離を生じさせる恐れがあるためである。まず、洗浄後の ITO 付きガラス基板上に基板温度 200°C で $\text{SiO}_2(100\text{nm})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3(300\text{nm})$ 、ZnS(100nm)を EB 法により蒸着した。ここで一度チャンバーを開け、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ ペレットをセットし、基板温度 500°C で $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}(800\text{nm})$ を堆積した。その後取り出した試料を、図 4.2 に示したアニール装置で Ar 雰囲気中 900°C 5 分間のアニールをおこなった。再び試料をチャンバー内にセットし、基板温度 200°C で ZnS(100nm)、 $\text{Y}_2\text{O}_3(300\text{nm})$

を蒸着した。最後に抵抗加熱法により、室温下で直径 1.7mm の Al 電極を蒸着した。本素子作製における各層の蒸着条件を表 4.3 にまとめる。

4. 5. 3 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜 EL 素子の測定方法

EL 特性の測定は、主に大気中、室温下でおこなった。素子の EL スペクトル、輝度、色度の測定には、周波数 1kHz の交流電圧を使用して行った。EL スペクトルの測定には、浜松ホトニクス社製マルチチャンネルアナライザ PMA-50 を用いて測定した。輝度の測定には TOPCON 社製色彩輝度計 BM-5A を用いた。

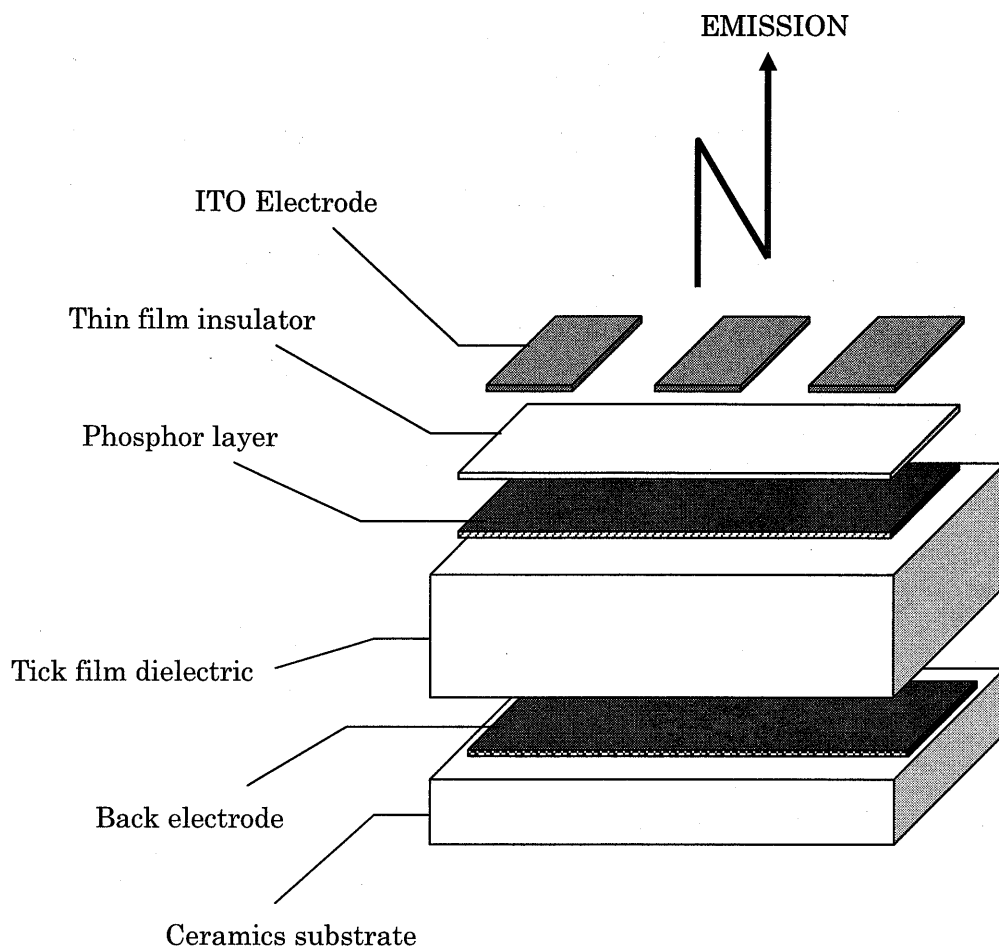


図 4.18 反転型ハイブリッド EL 素子構造

表 4.2 絶縁層作製に用いた蒸発源と蒸着法

蒸発源材料	製造会社名	純度 (%)	形状	蒸着法
Y_2O_3	フルウチ化学(株)	99.99	pellet	電子ビーム
ZnS	フルウチ化学(株)	99.9	pellet	電子ビーム
SiO_2	(株)高純度化学研究所	99.99	pellet	電子ビーム

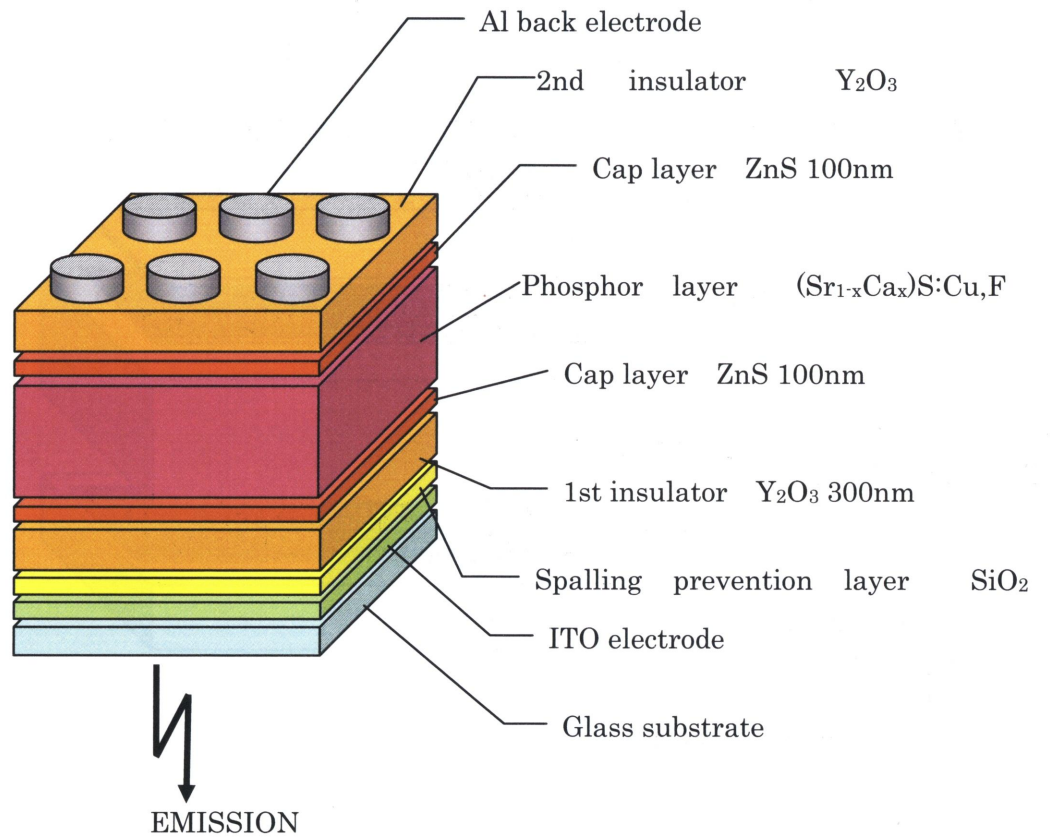


図 4.19 二重絶縁構造の $(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F$ 薄膜 EL 素子の模式図

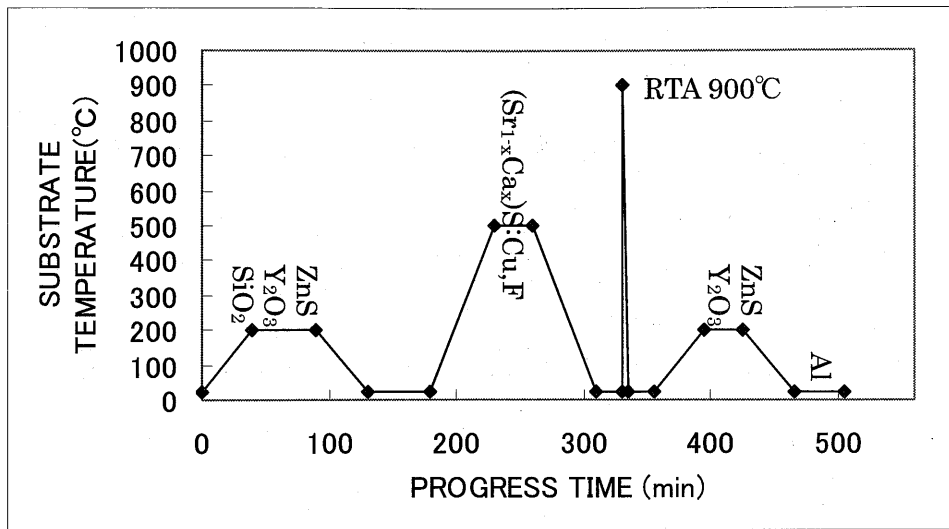


図 4.20 EL 素子作製における基板温度の時間変化

表 4.3 薄膜作製条件

		基板温度(°C)	蒸着速度(nm/min)	膜厚(nm)	真空度(Torr)
SiO ₂	(剥離防止層)	200	30~40	100	2~10×10 ⁻⁶
Y ₂ O ₃	(第一、第二絶縁層)	200	20~30	300	
ZnS	(第一、第二バッファ層)	200	30~40	100	
(Sr _{1-x} Ca _x)S:Cu,F	(発光層)	500	30~50	800	

4. 6 素子の評価

4. 6. 1 L-V 特性

図 4.21 に素子の L-V 特性を示す。これらは発光層堆積後 900°C で 5 分間アニールを行った素子である。ただし、CaS:Cu だけは、電荷補償剤であるフッ素が入っていない。図から分かるように、(a)SrS:Cu,F と (c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F の素子は比較的発光開始電圧が低く輝度も伸びたが、それ以外の素子((b), (d), (e))は、いずれも 150V_{rms} 以上でないと発光が認められず、輝度も伸びなかった。(a)SrS:Cu,F の素子について、ここでは最高輝度 31cd/m² 程度と低めだが、もともと SrS:Cu,F を発光層に使用した素子は BaAl₂S₄:Eu が発表されるまでは青色 EL 素子の有望な材料であり、当研究室でも 82cd/m² ⁴⁻⁶⁾ や 319cd/m² ⁴⁻⁷⁾ の輝度のものが得られている。CaS が含まれている素子は発光が弱いものが多く ⁴⁻⁸⁾、CaS が含まれている中で、(c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F の素子だけが良く発光した理由は分かっていない。

4. 6. 2 発光特性

図 4.22 に (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 素子の EL スペクトルを示す。ただし、スペクトルが測定できるほど発光したのは (a)SrS:Cu,F と (c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F の 2 種だったので、その 2 種のみを示す。但し、CIE 色度座標は全て測定できたので、これらの値、発光色等を表 4.4 にまとめ、色度座標を図 4.23 に示した。図 4.22 から分かるように、青色発光を目的としたにもかかわらず (a)SrS:Cu,F が 476nm 付近にピークを持つ青色発光であるのに対し、(c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F は 530nm 付近にピークを持つ緑色の発光となった。4.3.2 節で言及したように、H₂S 中でアニールをおこなった (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の PL スペクトルは主として 458.5nm, 510nm, 540nm, 560nm にピークを持つ 4 つのスペクトルに分離できた (それぞれ α 、 β 、 γ 、 δ バンド)。そのことから、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜中には長波長成分の発光中心が存在しやすく、EL スペクトル測定時は膜中の長波長成分を主に励起し、ブロードな緑色成分中心のスペクトルになったと思われる。また、PL のように十分な青色成分が得られないのは既に述べたように固溶体では欠陥濃度が大きく、ホットエレクトロンの平均自由行程が小さいため、青色発光中心の励起に必要なエネルギーを持つホットエレクトロンの生成が行われなかったためとも考えられる。(a)SrS:Cu,F と (c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 以外は、表 4.4 と図 4.23 に示すように、白色に近い発光を示した。

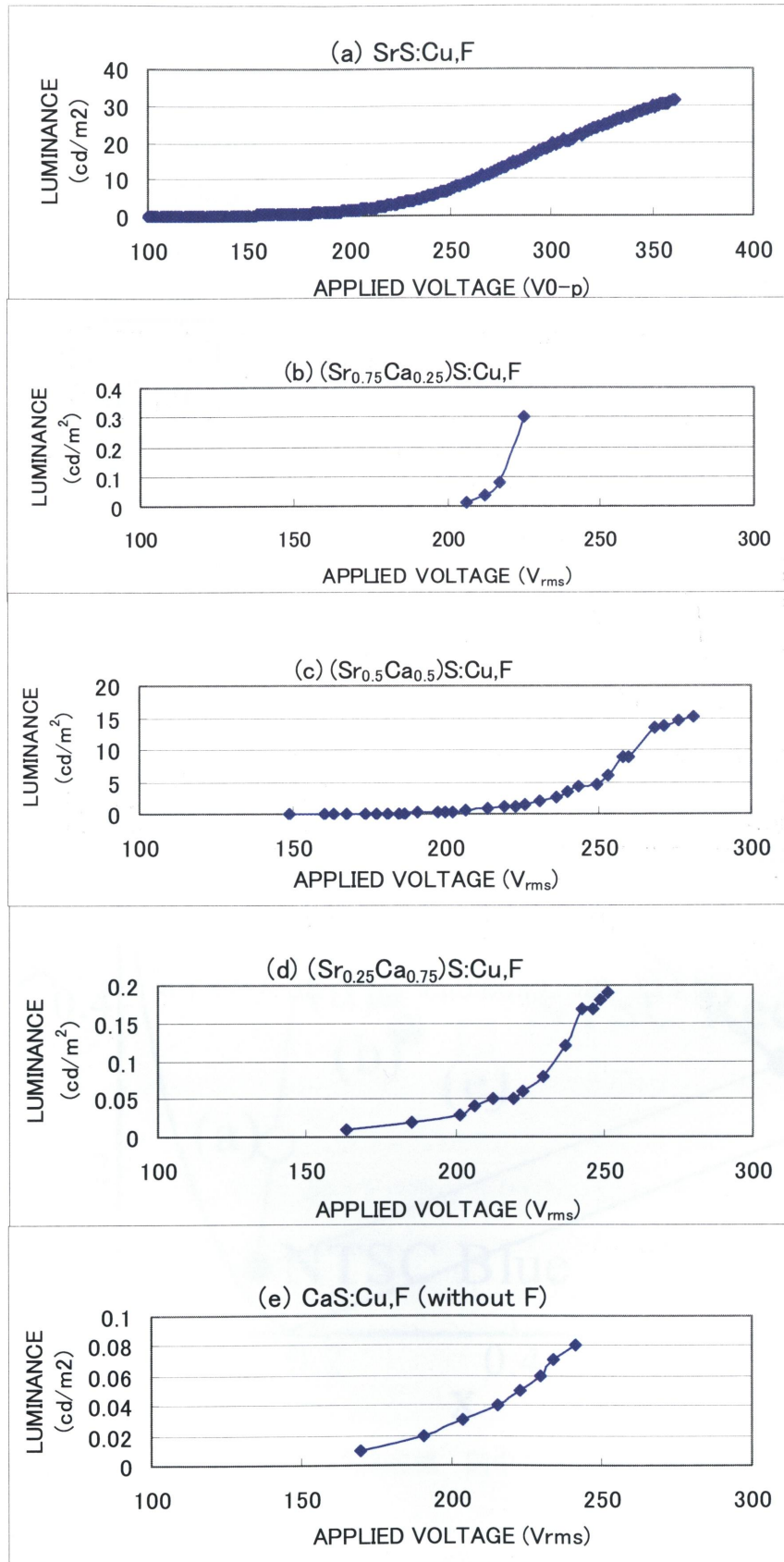


図 4.21 二重絶縁構造(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 素子の L-V 特性

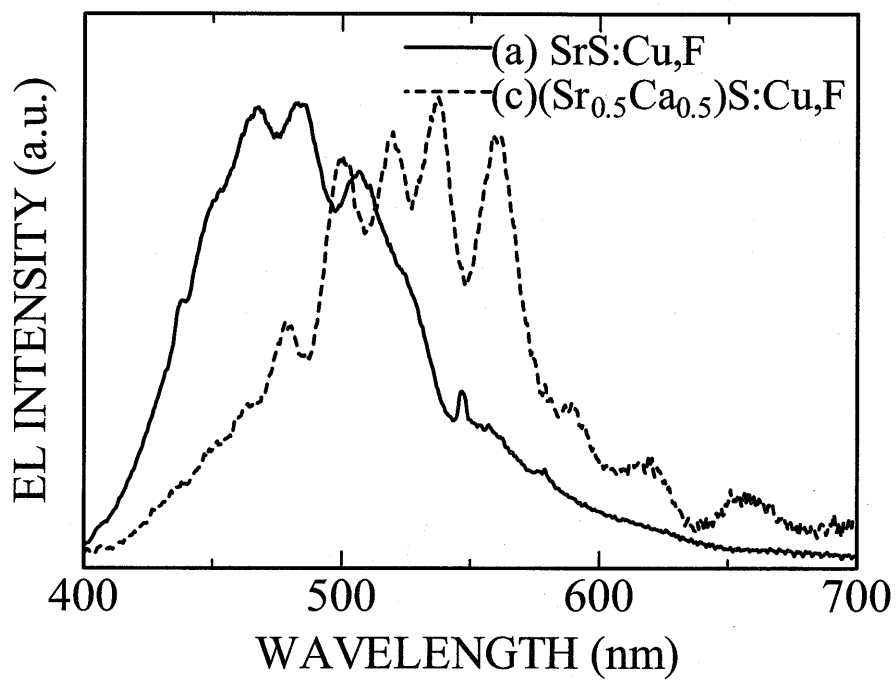


図 4.22 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の EL スペクトル

表 4.4 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の EL 特性

x	Composition	Applied Voltage(V)[1kHz]	Luminance (cd/m ²)	Color Coordinates	Color
(a) 0	(SrS)	361	31.3	(0.16,0.23)	Blue
(b) 0.25	(Sr _{0.75} Ca _{0.25} S)	225	0.3	(0.29,0.37)	Bluish green
(c) 0.5	(Sr _{0.5} Ca _{0.5} S)	281	15.3	(0.28,0.48)	Green
(d) 0.75	(Sr _{0.25} Ca _{0.75} S)	251	0.2	(0.27,0.41)	Green
(e) 1	(CaS)	241	0.08	(0.36,0.36)	White

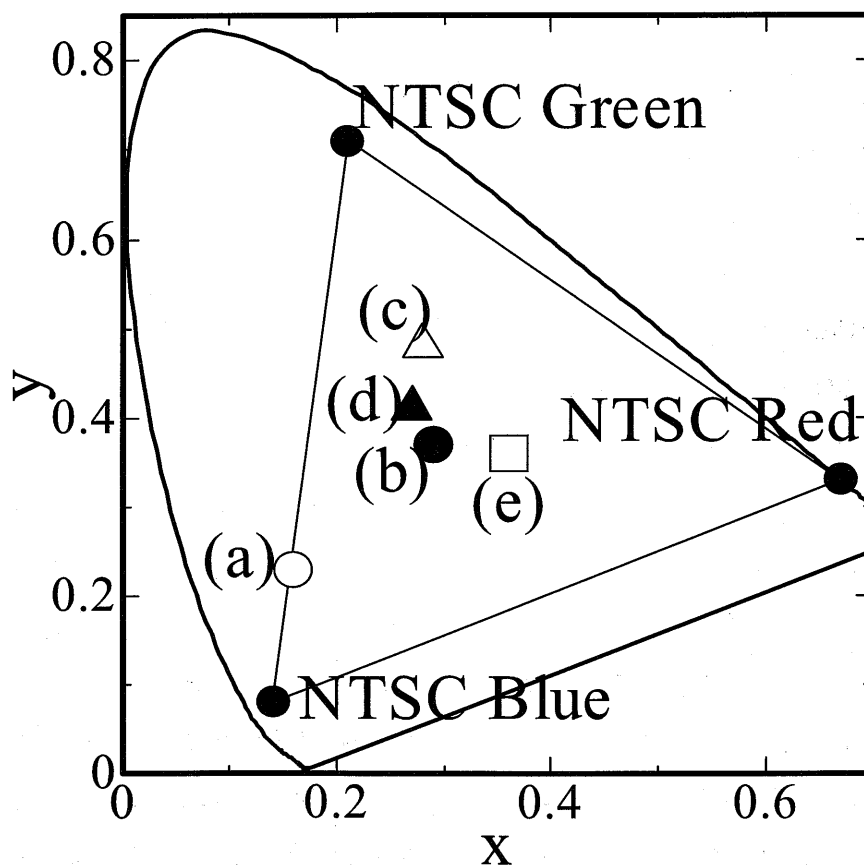


図 4.23 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の色度座標 図中の(a) - (e)は表 4.4 と対応している

4. 7 素子の解析

4. 7. 1 はじめに

素子の発光特性からわかるように、PL では発光のピーク波長位置に大きな差のなかった SrS:Cu,F と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F であるが、EL では青(約 476nm)と緑(約 530nm)というように発光のピーク波長位置に大きな差が出た。その原因を調べるために、4.7.2 節では SrS と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜に関して 2 つの励起帯で励起した PL スペクトルを測定し、波形分離をして EL スペクトルと比較し、発光中心の由来を検討する。また、4.7.3 節では、PL と EL に差が出た原因が、蛍光体薄膜の下地基板に由来するのではないかという考えから、従来の薄膜測定用の石英基板と、ITO つきガラス基板の上に絶縁層を堆積した基板の 2 種の基板上に薄膜を作製し、薄膜の特性における基板依存性を測定する。

4. 7. 2 SrS:Cu,F と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F との比較

図 4.24 に 460nm 付近でモニターした SrS:Cu,F と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の励起スペクトルを示す。305nm 前後のピークは、Cu⁺の ¹A_{1g} → ¹E_g に相当し、260nm 前後のピークは、SrS、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S 母体に由来する。Cu⁺の ¹A_{1g} → ¹T_{2g} に相当するピークは 280nm 前後に現れるが、ここでははっきりとは現れていない。図 4.25 にそれらの薄膜の PL スペクトルを示す。SrS:Cu,F は、どちらの励起帯で励起しても、PL スペクトルに大きな差はないが、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F のほうは、260nm 前後の励起帯による母体励起では長波長成分の強度が大きくなった。0 ≤ x ≤ 0.5 では PL スペクトルのピーク位置に大きな変化は認められなかったが、励起スペクトルでは母体励起のピーク波長が x=0 の 270nm から x=0.5 の 259nm へシフトしており、XRD の結果でも固溶体薄膜の形成を示している。また Cu⁺の ¹A_{1g} → ¹E_g 励起も若干ではあるが、母体への依存性を示している。一方、発光の方ではピーク位置のシフトが殆ど認められず、新たな発光中心の形成という形で反映された。このことに関して、図 4.25 の上段(A)図を波形分離したものを、図 4.26 に示す。図から分かるように、SrS:Cu,F は 3 成分の発光中心から構成されているのに対し、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F は、4 成分の発光中心からなり、560nm にピークを持つ δ 成分が増加した。また、510nm の β 成分、540nm の γ 成分の強度も大きい。β, γ 及び δ 成分の発光の起源は明らかではないが、SrS:Cu,F に比べ、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F は、薄膜中に格子欠陥の形成が促進され、そのために Cu⁺-Cu⁺ダイマーのような凝集状態が形成されやすいことに起因しているのではないかと考えられる。また、図 4.27 にはこれら 260nm 前後の波長で励起した PL スペクトルと、

4.6.2 節で測定した EL スペクトルの比較を示す。この図 4.27 においては PL スペクトルと EL スペクトルは共通点が多く、EL における発光機構が、薄膜の母体励起(260nm 前後の波長による励起)に近いことが示唆された。

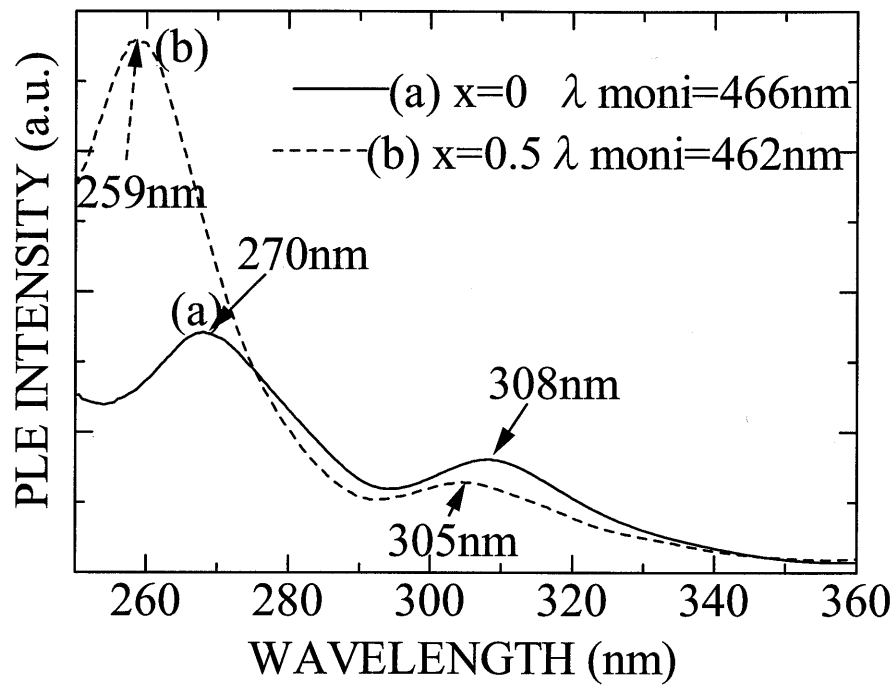


図 4.24 SrS:Cu,F と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F の励起スペクトル

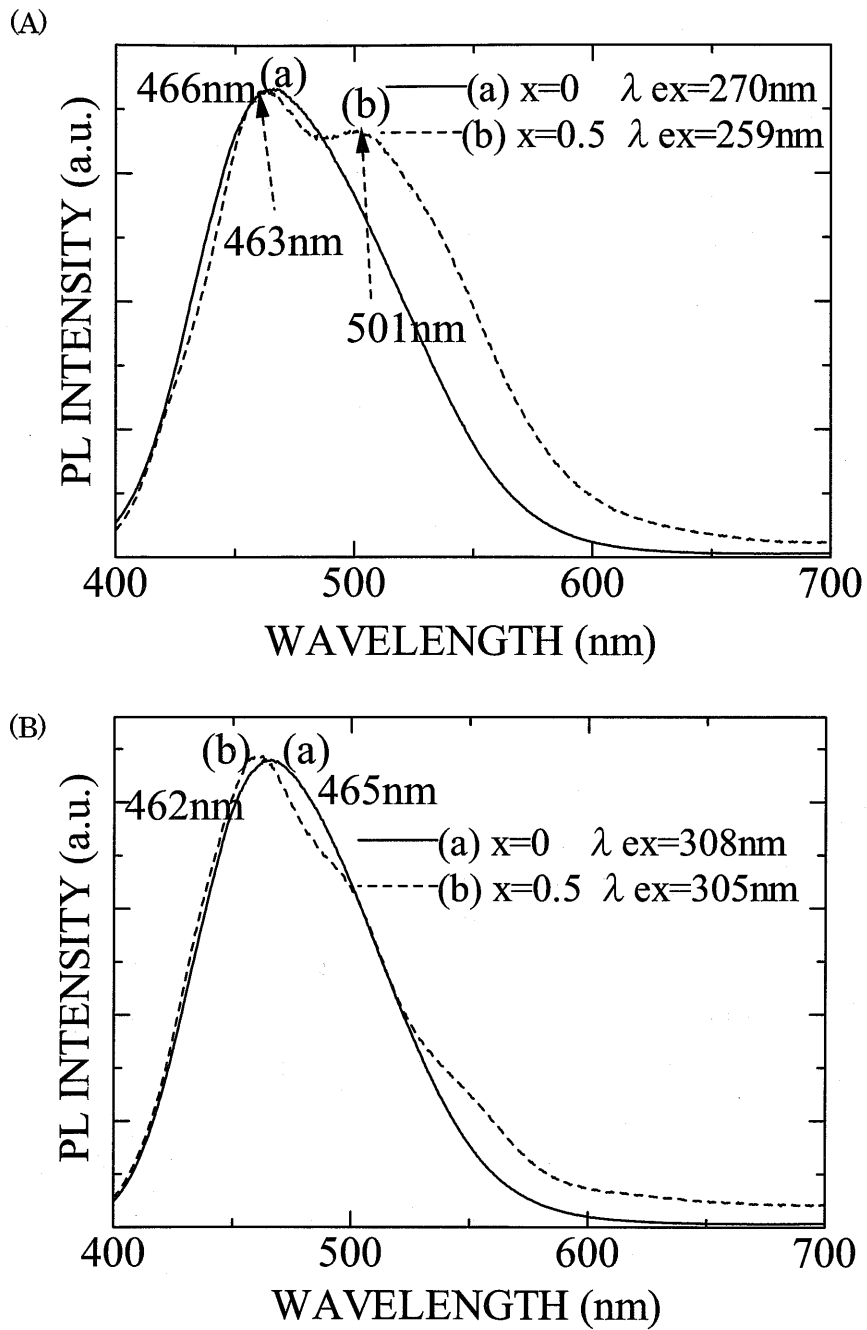


図 4.25 SrS:Cu,F (実線) と(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F (破線) の PL スペクトル、ここで(A)は母体励起、(B)は Cu⁺の ¹A_{1g} → ¹E_g 励起の場合を示す。

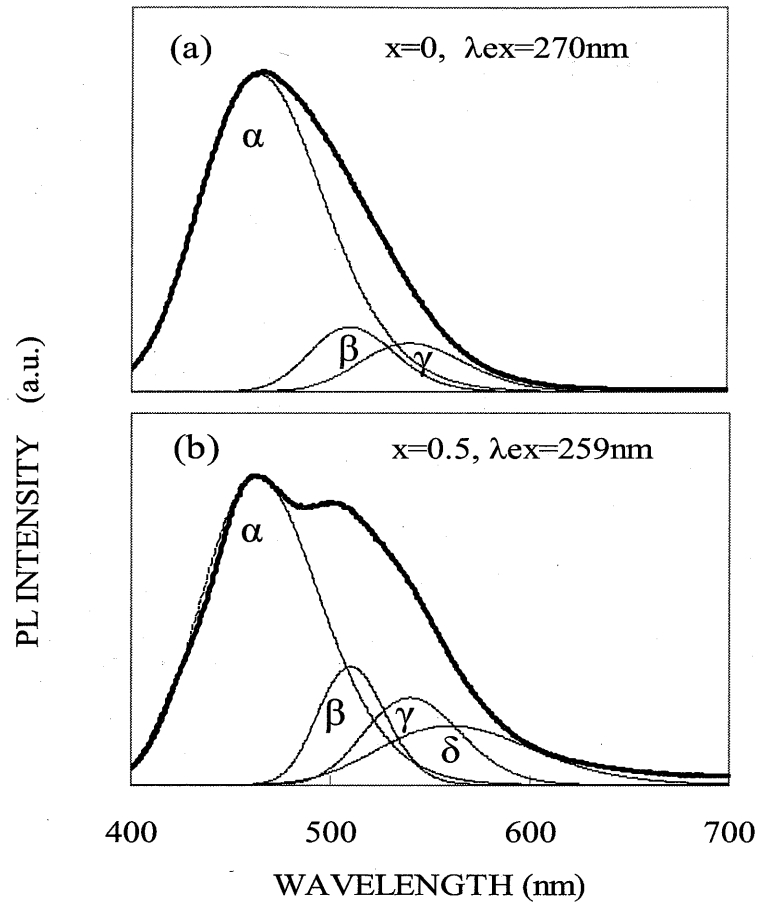


図 4.26 図 4.24(A)を波形分離したもの (a)SrS:Cu,F と(b)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F の PL スペクトル

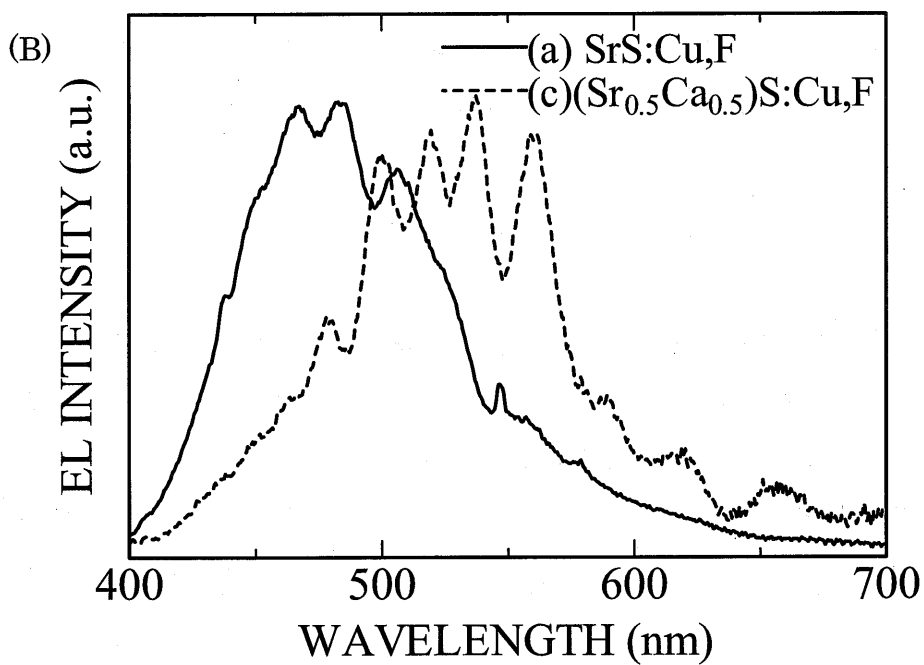
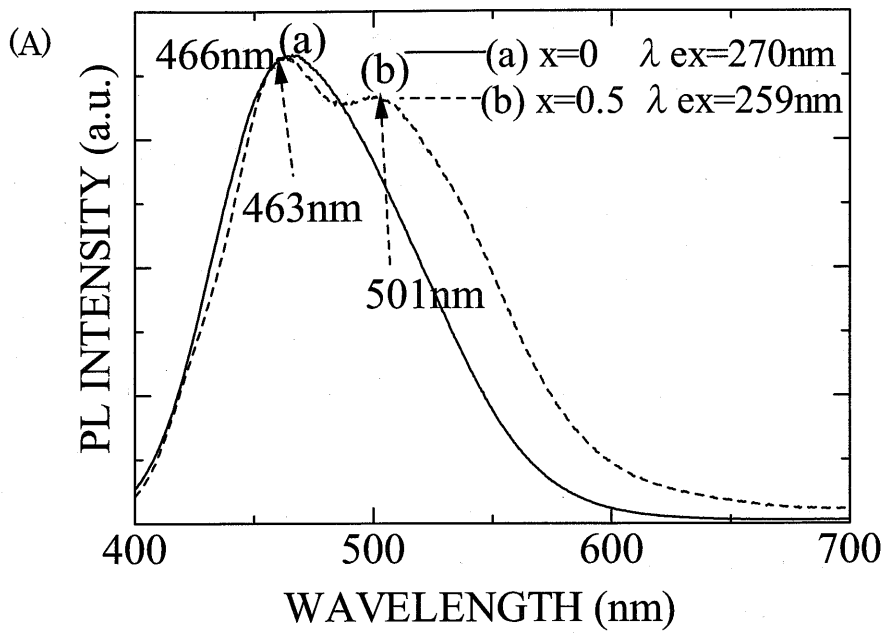


図 4.27 SrS:CuF (実線) と $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ (破線) の (A) PL スペクトル
 と (B) EL スペクトル

4. 7. 3 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜の特性における基板依存性など

従来、蛍光体薄膜の評価は石英基板上に作製しておこなっているが、EL 素子への応用を考えた評価であれば、素子と同じ絶縁層上に作製した薄膜を評価するほうが適切である。そういった考えから、素子と同じ絶縁層の上に蛍光体薄膜を作製し、評価をおこなった。図 4.28 に石英ガラス基板上の膜及び積層膜の断面積を示す。

また、素子への応用を考えたもう 1 点として、ガラスが軟化しない 650°C における低温でのアニールを試みた。青色発光を得るには高温アニールが必要であるとされているが（当研究室においては 900°C）、高温では基板のガラスが軟化してしまうので、実用的な温度とは言えない。

そのほか、蛍光体に比べ、薄膜の組成比における理論曲線からのずれが大きい理由のひとつとして、蒸着時の再蒸発が考えられるので、従来基板温度を 500°C でおこなっていた蒸着を 200°C でおこない、理論曲線との差を比較した。

さらに、蛍光体の低温 PL 測定において、SrS:Cu,F だけが異なる挙動を示し、CaS が 25 - 100% 入った蛍光体は似通った挙動を示していたため、CaS がわずかでも SrS に入ると性質が変化するのかどうかを観察するために、SrS に CaS を少しずつ混合していった。すなわち、(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F において $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲で、 $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.5$ の 8 種類の蛍光体を用いて薄膜を作製し、どの段階で性質が変化するのかを観察した。

4. 7. 3. 1 構造特性

図 4.29、4.30 に、XRD 測定における(200)面と(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性を示す。ここでは、基板温度 200°C の場合と 500°C の場合に分けた。以下、この節で、ITO と記述しているのは、図 4.28(b) に示した絶縁層つき ITO 基板の場合を示す。全体として ITO 上に作製した薄膜のピーク位置のほうが、理論値及び石英上よりも、より低角度にピークをもつ傾向があることが分かった。X 線回折は下記のブラッグ条件によって生じる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

ここで、 d は格子面の間隔、 θ は x 線の入射角（ただし XRD 測定で検出されるピークは 2θ ）、 λ は x 線の波長（ここでは Cu K α で $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ ）、 n は正の整数である（ここでは $n=1$ ）

として計算)。回折が低角度にシフトするということは上式から面間隔 d は大きくなることを意味する。したがって、石英上と ITO 上とでは、ITO 上に堆積した薄膜のほうが格子面の間隔が大きくなっていることを意味する。即ち ITO 上薄膜には引っ張り応力が働いていることを意味する。(111)配向した ZnS 上に堆積する場合と、アモルファスの石英ガラス上に堆積する場合とでは、(100)配向した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ はアモルファス上に堆積することにより引っ張り応力が少なくなるといえる。図 4.31 に基板温度変化による比較がしやすいようにプロットした XRD 測定における(200)面と(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性を示す。図 4.31(a)の 650°Cアニールのほうは、基板温度 200°Cのほうが、やや理論地に近づいたようにも見えるが、XRD 測定において基板温度 200°Cと 500°Cにおける大きな違いは見受けられなかった。また、アニール条件の差による違いも見受けられなかった。

4. 7. 3. 2 発光特性

図 4.32 に 650°Cで1時間アニールした薄膜の PL スペクトルを示す。図 4.32(A-1)と(B-1)が ITO 上の絶縁層の上に堆積した薄膜なので、絶縁層による干渉がところどころ現れている。しかし ITO と石英では PL に差は現れなかった。

図 4.33 には 900°Cで5分アニールした薄膜の PL スペクトルを示す。図 4.33 (A-1)と(B-1)が ITO 上の絶縁層の上に堆積した薄膜なので、絶縁層による干渉がところどころ現れている。しかし ITO と石英では PL に差は現れなかった。

図 4.34 にこれらの PL ピークの位置変化をプロットしたグラフを示す。図から分かるように、 $x=0 \sim 0.5$ の範囲では、ピーク位置は x の増加とともにシフトしていない。また、図 4.34(b)の基板温度 500°Cで ITO 上に蒸着したものは、アニール後のピーク位置のばらつきが見られ、薄膜に発光中心が理想的に形成されていないことが分かる。

4. 7. 3. 3 基板依存性などの考察

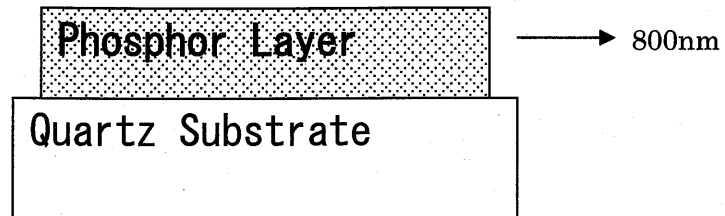
基板の違いにより、構造特性には少々違いが認められた。石英上に堆積した薄膜に比べ、絶縁層上に堆積した薄膜のほうに、より大きな応力がかかっており、それが発光特性にも影響するのではないかと考えたが、発光特性の差は認められなかった。しかし、膜の組成比により PL スペクトルにおいて、干渉縞が発現しやすいものとそうでないものがあった。これは、蛍光体薄膜の平坦性に依存しており、固溶体のほうに干渉が現れやすいのは、固溶体薄膜のほうに平坦だからであり、AFM 像とも一致していると思われる。また絶縁層上

に堆積した SrS:Cu,F 薄膜と $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S:Cu,F}$ 薄膜では $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S:Cu,F}$ 薄膜の PL スペクトルに干渉が多く見られ、EL スペクトルにもそれが反映されていると思われる (図 4.35)。

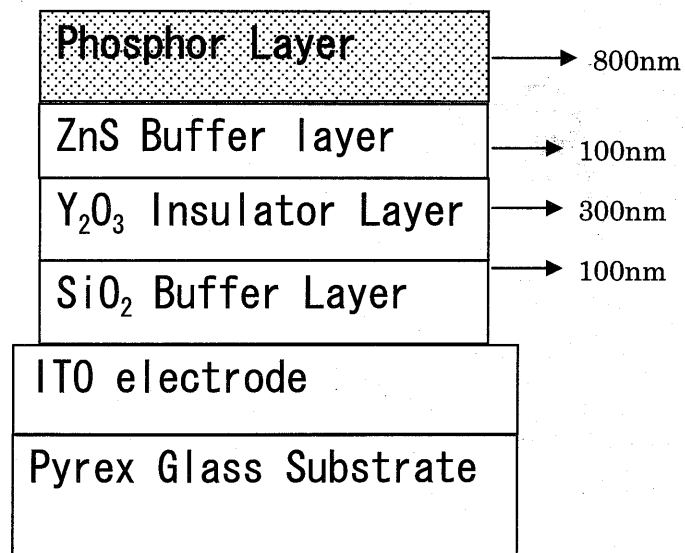
また 650°C という低温のアニールにおいても 1 時間アニールをおこなうことにより、 900°C で 5 分のアニールと大きな差のない発光を得ることに成功した。

また、蒸着時の基板温度は 200°C でも 500°C でも発光特性や構造特性に大きな差は現れないことがわかった。

また、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S:Cu,F}$ 薄膜において $x=0 \sim 0.5$ の間では、室温において発光特性、構造特性とも大きな変化は見受けられなかった。



(a)



(b)

図 4.28 (a)従来の発光層評価用の基板と(b)EL 素子への応用を考えた発光層評価用基板の模式図

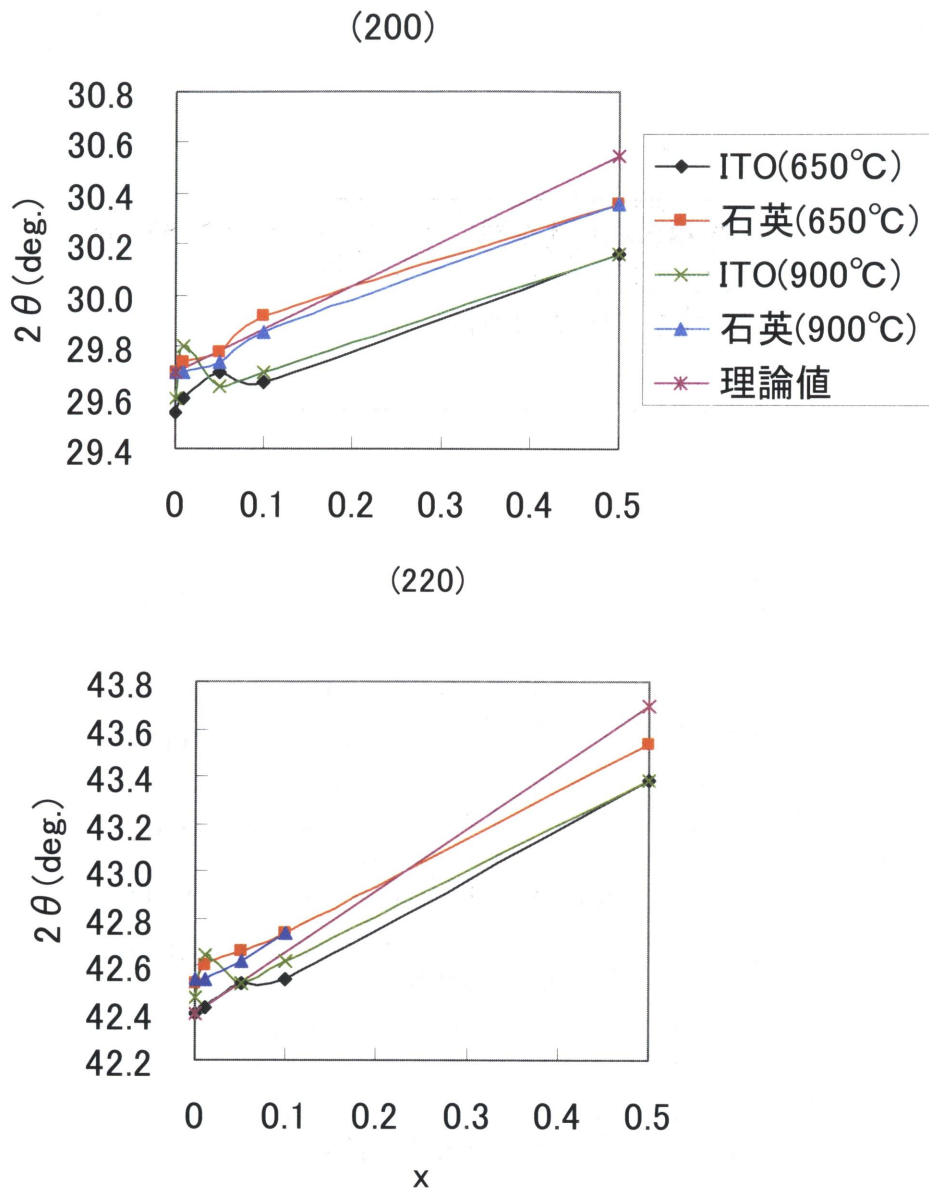


図 4.29 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の(200)面、(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性。
基板温度 200°C で蒸着後、アニールをおこなった

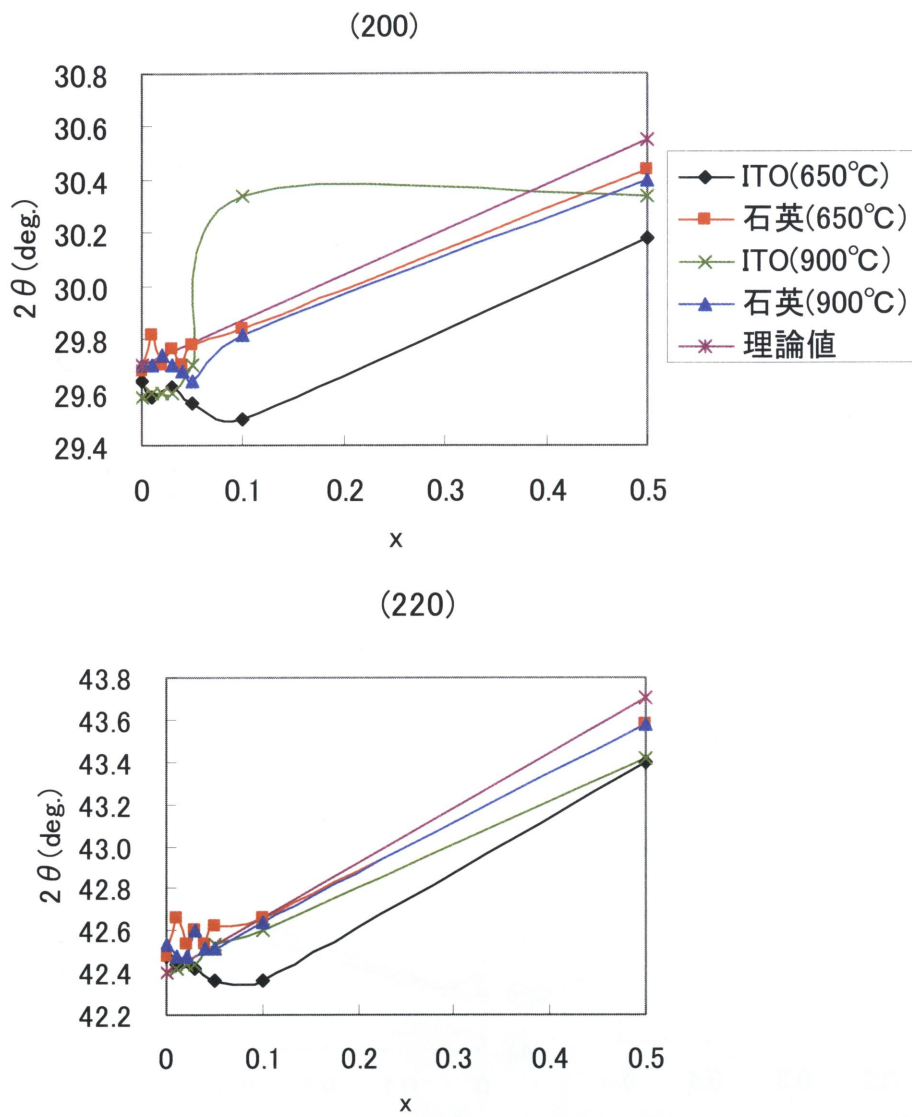
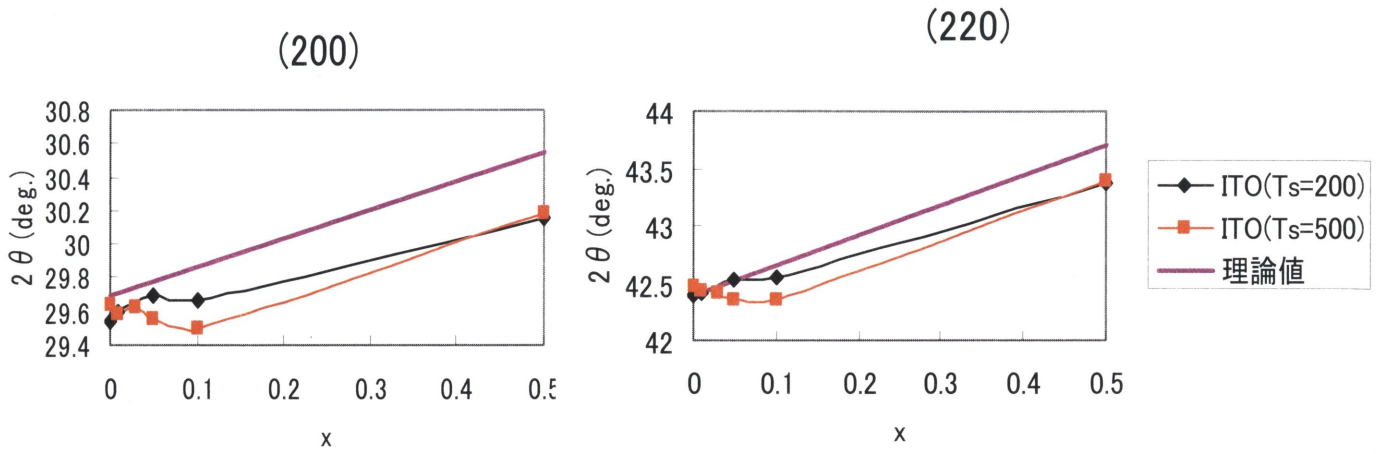


図 4.30 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の(200)面、(220)面の回折ピーク位置の混合比依存性。
基板温度 500°C で蒸着後、アニールをおこなった

(a) 650°Cアニール



(b) 900°Cアニール

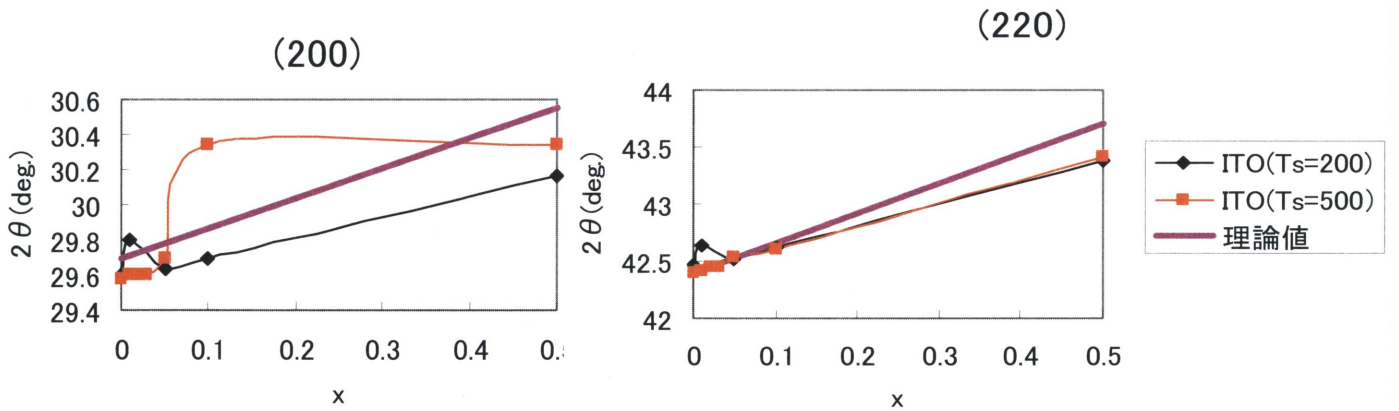


図 4.31 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の(200)面、(220)面に対する回折ピーク位置の混合比依存性

(a) 基板温度 650°C で 1 時間アニールをおこなったもの

(b) 基板温度 900°C で 5 分アニールをおこなったもの

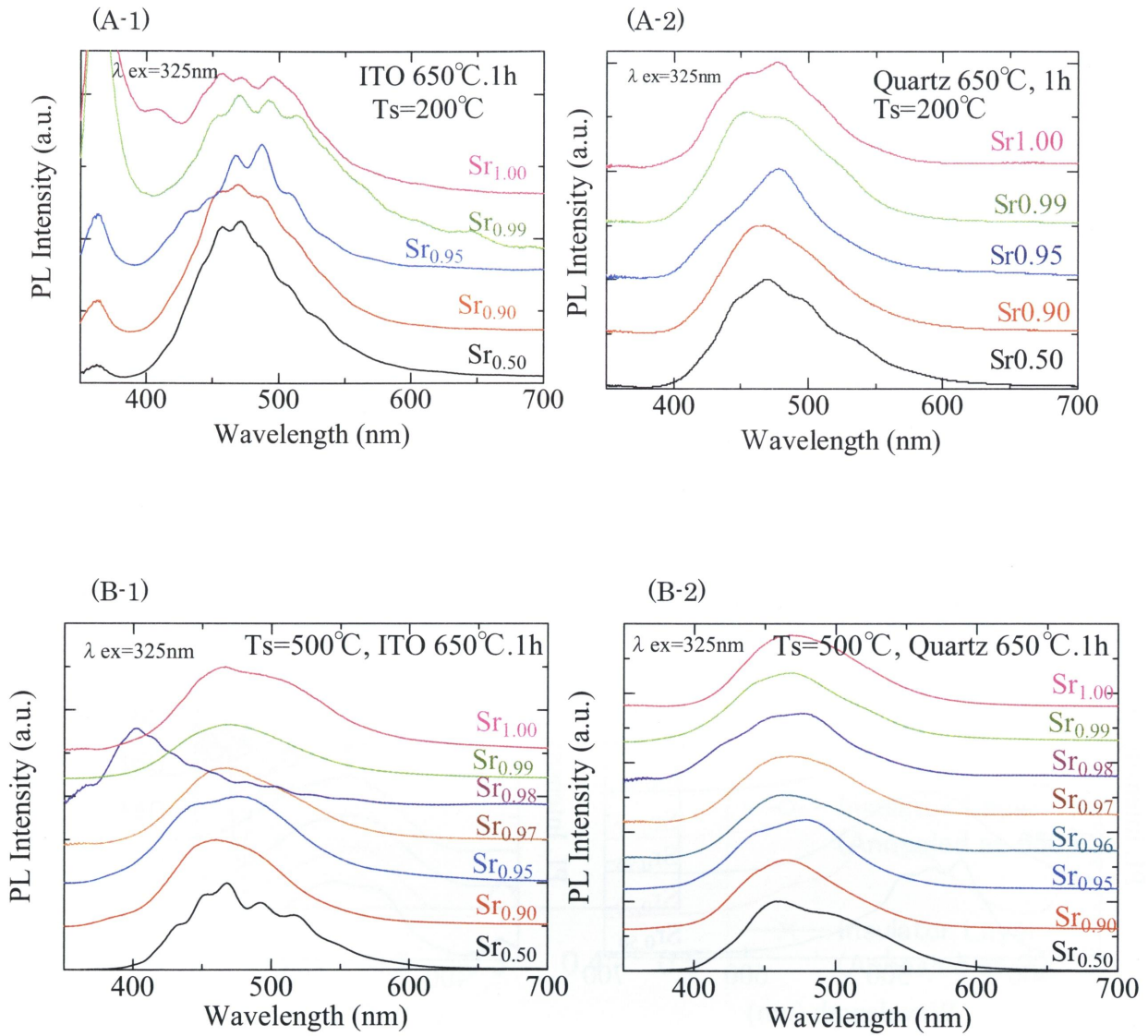


図 4.32 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F の PL スペクトル Ar 中 650°C で 1 時間アニールしたもの
 (A-1) ITO 上、基板温度 200°C、(A-2) 石英上、基板温度 200°C
 (B-1) ITO 上、基板温度 500°C、(B-2) 石英上、基板温度 500°C

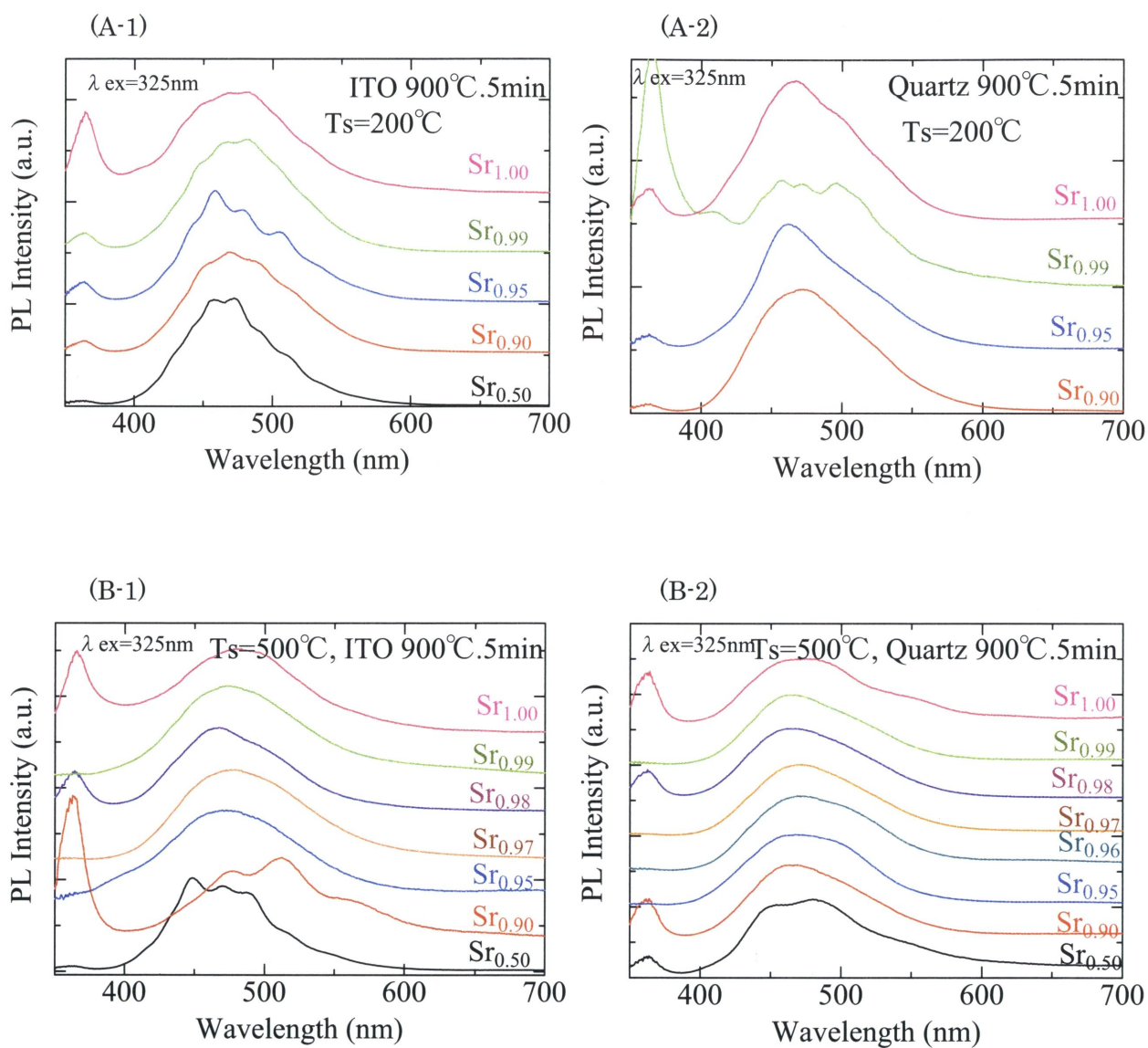
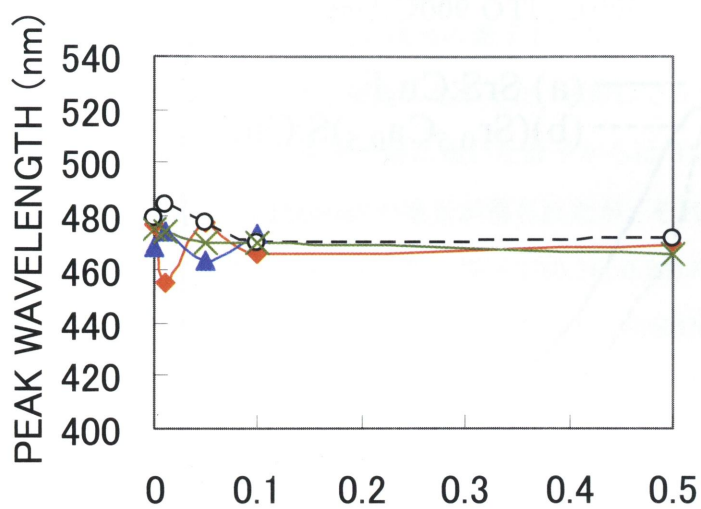


図 4.33 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の PL スペクトル Ar 中 900°C で 5 分アニールしたもの
 (A-1) ITO 上、基板温度 200°C、(A-2) 石英上、基板温度 200°C
 (B-1) ITO 上、基板温度 500°C、(B-2) 石英上、基板温度 500°C

(a) $T_s=200^\circ\text{C}$



(b) $T_s=500^\circ\text{C}$

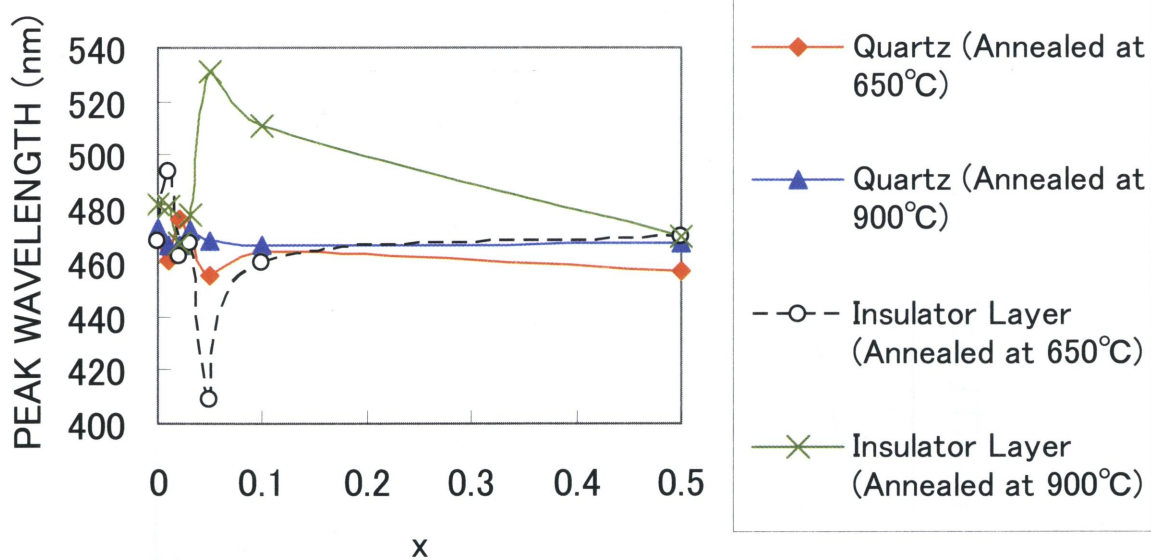


図 4.34 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の PL ピーク位置の混合比(x)依存性

(a) 基板温度 200°C で蒸着後アニールをおこなったもの

(b) 基板温度 500°C で蒸着後アニールをおこなったもの

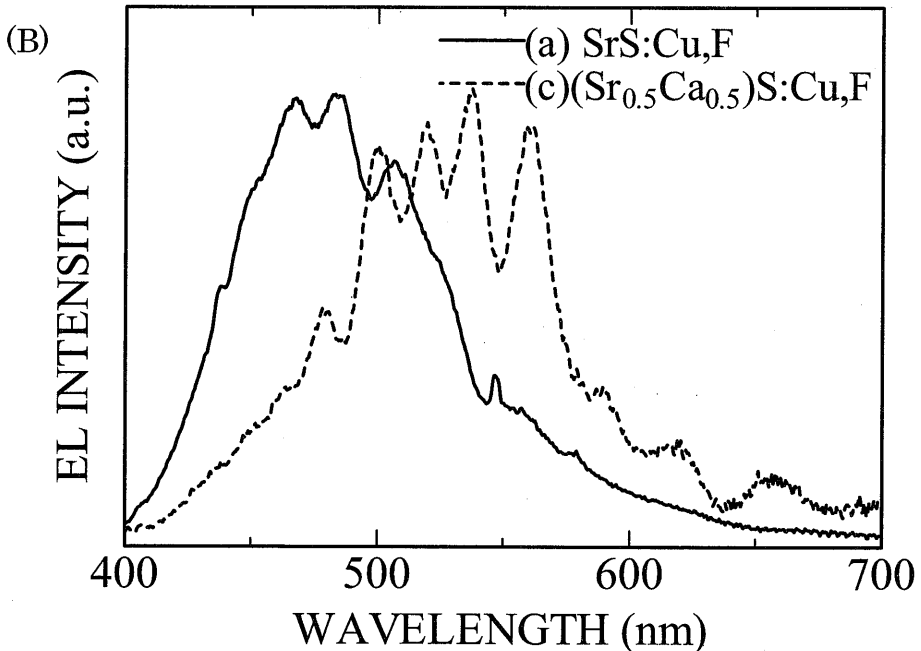
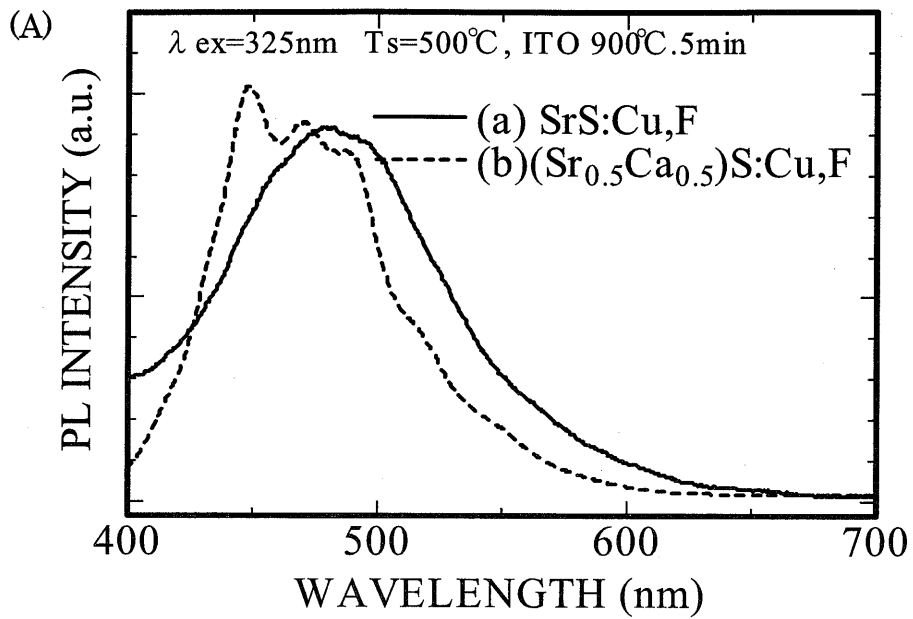


図 4.35 SrS:CuF (実線) と $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ (破線) の (A) PL スペクトルと (B) EL スペクトル

4. 8 まとめ

本章後半では、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 EL 素子の作製方法について述べた。素子は背面電極に Al を使用した二重絶縁構造の素子を作製した。

素子は as-depo では全く発光しなかった。900°C で 5 分アニールをすることにより、発光が得られた。 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いた素子からは 31cd/m²、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いた素子からは 15cd/m² の発光が得られたが、それ以外の素子は 1cd/m² 以下の発光であった。EL 発光色は、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ の素子が(0.16, 0.23)の青色、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の素子が(0.28, 0.48)の緑色であった。それ以外の素子も、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ よりも青色の色味が増したものは無かった。

$\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いた素子の EL スペクトルは 478nm 付近にピークを持ち、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いた素子は 530nm 付近にピークを持っていた。このような差が現れた理由として、固溶体薄膜である $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ のほうに母体欠陥が多く、発光中心が会合しやすく、長波長成分が多く存在することが示唆された。

また、石英上に作製した薄膜よりも、絶縁層上に作製した薄膜のほうが、より欠陥が多く発光特性が悪いのではないかと推測したが、構造上では絶縁層上の薄膜により大きな応力がかかっていることが示唆されたが、発光特性には大きな差はでなかった。

蒸着時の基板温度は 200°C でも 500°C でも差はないことがわかった。650°C という低温のアニールでも 1 時間アニールをおこなうことにより、900°C で 5 分アニールした薄膜と変わらない青色発光を得ることに成功した。

参考文献

- 4-1) 猪口敏夫 ; 「エレクトロルミネセントディスプレイ」産業図書(1991)119.
- 4-2) 木村隆弘、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志 ; 信学技報 EID2001-48(2001)37.
- 4-3) N.Yamashita, K.Ebisumori and K.Nakamura ; Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3486.
- 4-4)猪口敏夫 ; 「エレクトロルミネセントディスプレイ」産業図書(1991)21.
- 4-5)X.Wu ; Proc.10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, (2000)3.
- 4-6)中島徹 ; 「青色発光 SrS:Cu,F 薄膜 EL 素子の研究」修士論文 静岡大学(2001)
- 4-7)袴田新太郎、江原摩美、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式 ; 信学技報 EID2002-12(2002)5.
- 4-8) S.S.Lee, S.Lim, H.J.Chang and G.K.Chang ; Proc.5th Int. Display Workshops, Kobe, Japan,(1998)617.

5.1 はじめに

4章で作製した TFEL 素子において長波長成分が現れた理由として母体欠陥が示唆されたため、母体欠陥すなわち硫黄不足を補うため H₂S 中でのアニールを試みた。しかしながらアニール時間の制御が難しく、かえって長波長成分を増加させる結果となった。そこで、本章では4章でおこなった以外の薄膜への硫黄供給法として、蒸着時に H₂S を供給する H₂S 共蒸着法をもちいて薄膜の硫黄不足を補い、薄膜および素子を作製する。

5.2 SrS:Cu,F 薄膜の作製

5.2.1 はじめに

現在、無機 EL 素子の発光層薄膜は、電子線蒸着法(Electron Beam(EB) evaporation)、多元蒸着法(Multi Source Deposition : MSD)、原子層エピタキシー法(Atomic Layer Epitaxie : ALE)、スパッタリング法などの方法により作製されているが、本章で使用する方法は電子線蒸着法である。ただし、基板に H₂S を吹きつけながら電子線蒸着をおこなう H₂S 共蒸着法である。

5.2.2 H₂S 共蒸着法における薄膜の作製方法

薄膜の作製には3章の方法で作製した SrS:Cu,F 蛍光体のペレットを使用しておこなった。装置の関係から1つ約20g,高さ約10mm,直径25mmのペレットが必要であったので、ペレットの成型は三井金属におこなって頂いた(蛍光体粉末の混合と焼成は当研究室でおこなった)。基板には絶縁層としてATO(Al₂O₃/TiO₂積層)のついた25mm×25mmのITOつきパイレックスガラスを用いた。この基板は(株)デンソーに提供していただいた。図5.1に、H₂S 共蒸着に用いた電子ビーム蒸着装置の概略図を示す。装置は、主に成長チャンバーとEB蒸着用電子銃室(E-gun)、基板交換室から構成される。基板や蒸着ペレットの交換時にチャンバー内が汚染されるのを防ぐため、成長チャンバー及びE-gun室と基板交換室の間にゲートバルブを設けてある。蒸着源にはSrS:Cu,Fの焼成ペレットを用いた。薄膜を堆積する際にH₂Sを吹きつけながら蒸着をおこなった。H₂Sの流量は0, 0.5, 5, 15cc/minの4種類とした。成膜時の基板温度は500℃とした。薄膜の厚さは800~1000nmとした。

これら共蒸着の実験は鳥取大学でおこなって頂いた。

5.2.3 H₂S 共蒸着法における薄膜の評価方法

薄膜の構造特性の評価は、X線回折(XRD)測定装置(理学電気製 RAD-II A型)を用いておこなった。発光特性の評価には浜松ホトニクス社製マルチチャンネルアナライザ PMA-50 を用いて測定した。

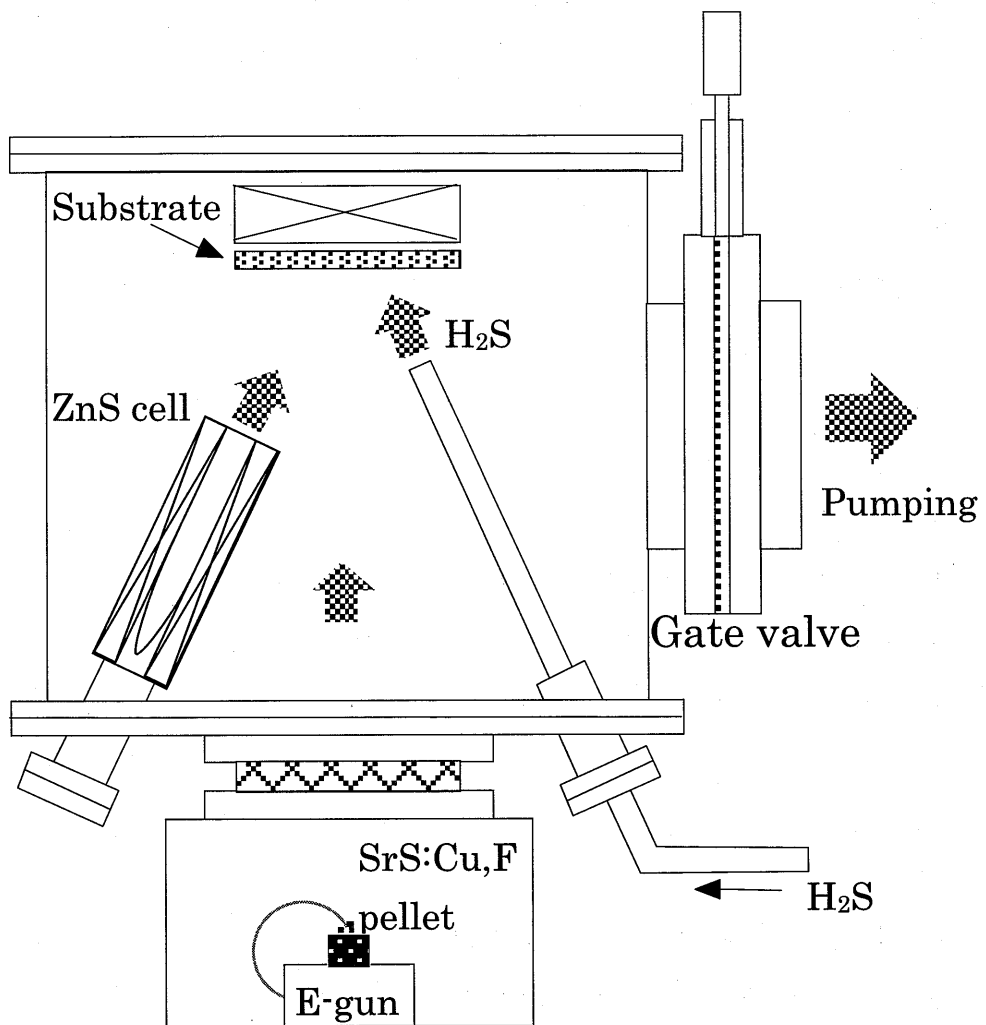


図 5.1 H₂S 共蒸着装置の模式図

5.3 SrS:Cu,F 薄膜の評価

5.3.1 構造特性

図 5.2 に H₂S 共蒸着法で作製した as-deposited の SrS:Cu,F 薄膜の XRD 測定の結果を示す。(220)面の半値幅に注目すると、H₂S 流量が増加するにしたがって半値幅の値が減少していることがわかる。すなわち、H₂S 流量が増加するにしたがって、結晶性が良くなっている。また、H₂S を流していないもの(図 5. 2 (a))は、(200)配向しているが、H₂S の流量が増加するにしたがって、膜の配向性が失われることがわかる。

図 5. 3 には 650°C において 1h のアニールをおこなった薄膜の XRD 測定の結果を示す。この場合は半値幅に注目すると 5cc/min のもの(図 5. 3 (c))の薄膜の半値幅が一番小さい値を示した。その理由ははっきりしないが、おそらく薄膜の結晶化の促進において硫黄の量に過不足がなかったのだと思われる。いずれの薄膜も図 5. 2 の as-deposited の薄膜と比較すると、半値幅が減少した。650°C、1 h のアニールにより、結晶性が向上したのだと思われる。

図 5. 4 には 900°C において 5 分のアニールをおこなった薄膜の XRD 測定の結果を示す。この場合は H₂S 流量と半値幅に大きな相関はなく、全体的に 650°C、1h のアニールとも大きな違いは見受けられなかった。as-deposited の薄膜と比較するといずれの薄膜も半値幅が減少した。すなわち、900°C、5 分のアニールにより結晶性が向上したのだと思われる。

5.3.2 発光特性

図 5. 5 に H₂S 共蒸着法で作製した SrS:Cu,F 薄膜の PL スペクトルを示す。図 5. 5 (A) の as-depo の薄膜はいずれも発光が弱く、積層膜による干渉スペクトルが目立つ。図 5.2 の XRD の結果で、as-depo の回折ピークの半値幅が大きく、結晶性が低いことと対応している。図 5. 5 (B) の Ar 中、650°C で 1 時間のアニールをおこなった薄膜は、いずれも 467nm 付近の青色領域にピークをもっており、青色成分の発光中心の形成が進んだことがわかる。同様に図 5. 5. (C) の 900°C で 5 分のアニールをおこなった薄膜に関しても、いずれもアニールをおこなうことにより、467nm 付近の青色領域の発光が得られた。

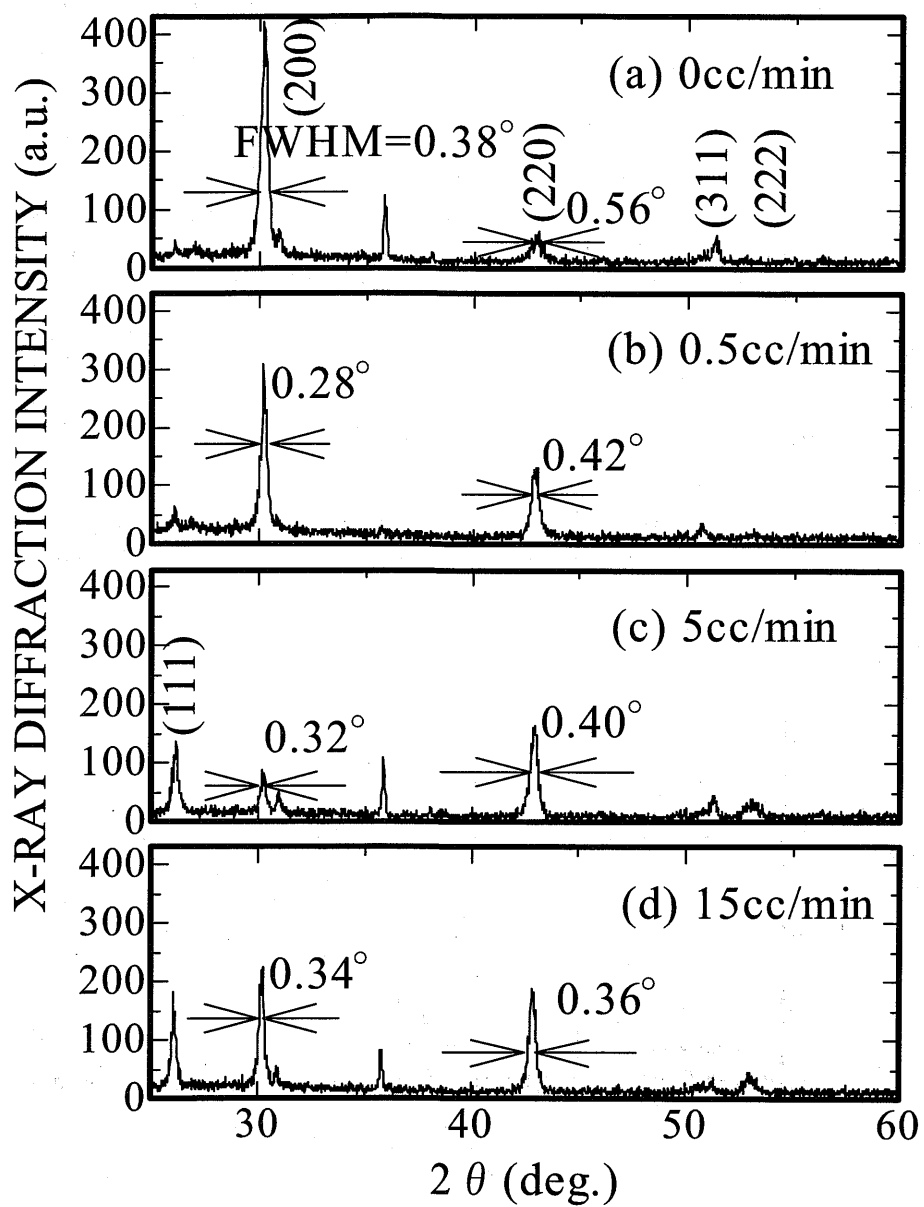


図5. 2 H_2S 共蒸着における as-deposited $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の XRD の H_2S 流量依存性、(a) H_2S 流量 0cc/min, (b)0.5cc/min, (c)5cc/min, (d)15cc/min

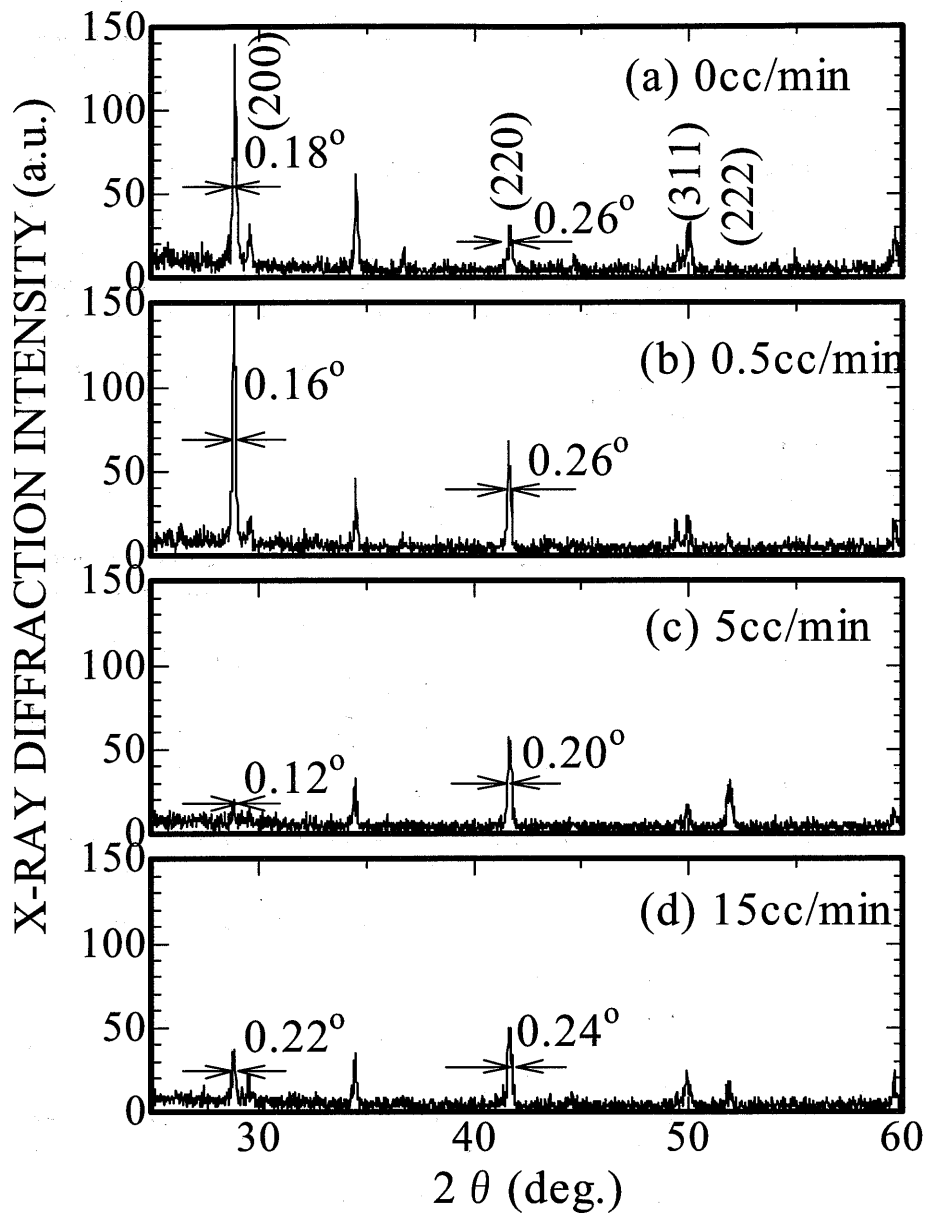


図5. 3 H_2S 共蒸着における 650°C , 1h アニールの $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の XRD の H_2S 流量依存性、(a) H_2S 流量 0 cc/min , (b) 0.5 cc/min , (c) 5 cc/min , (d) 15 cc/min

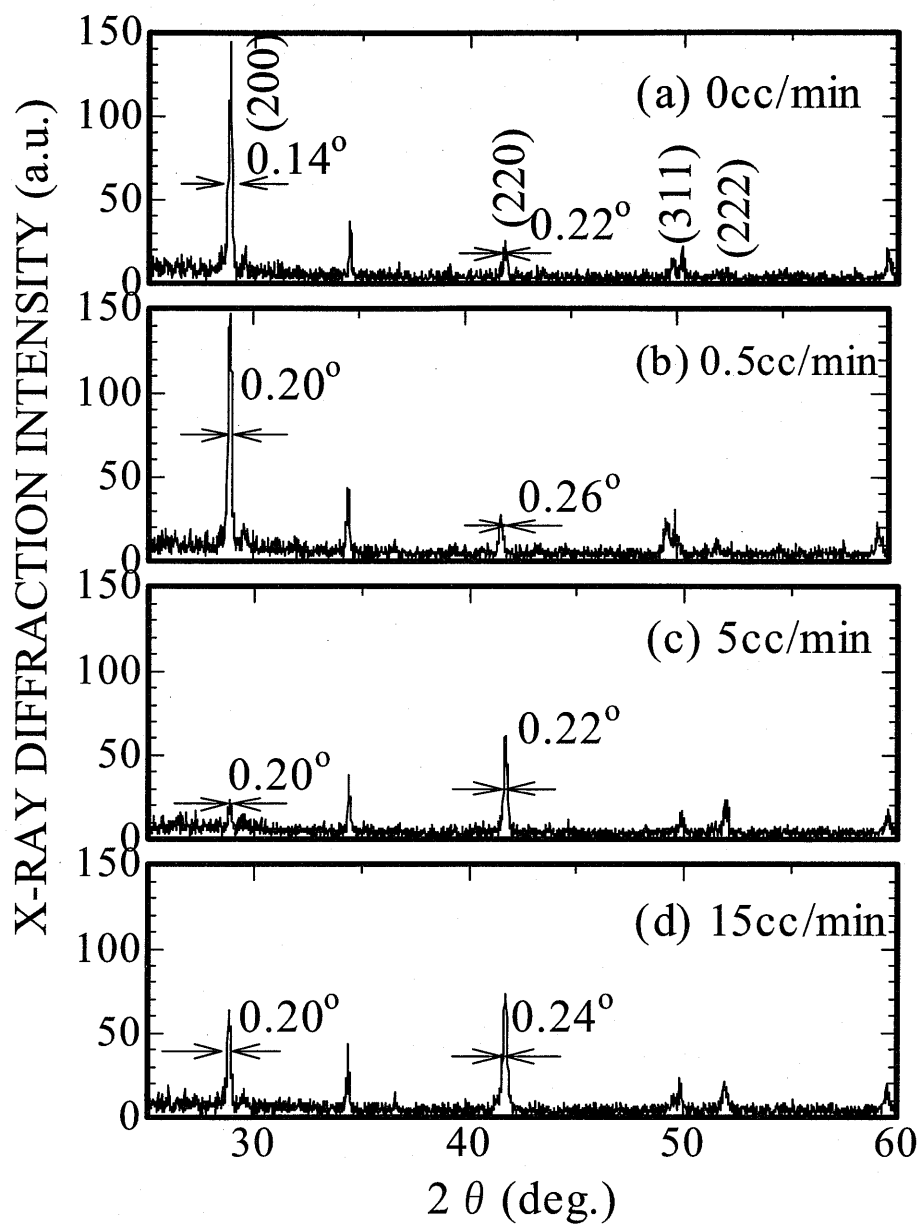


図5. 4 H_2S 共蒸着における 900°C , 5min アニールの $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の XRD の H_2S 流量依存性、(a) H_2S 流量 $0\text{cc}/\text{min}$, (b) $0.5\text{cc}/\text{min}$, (c) $5\text{cc}/\text{min}$, (d) $15\text{cc}/\text{min}$

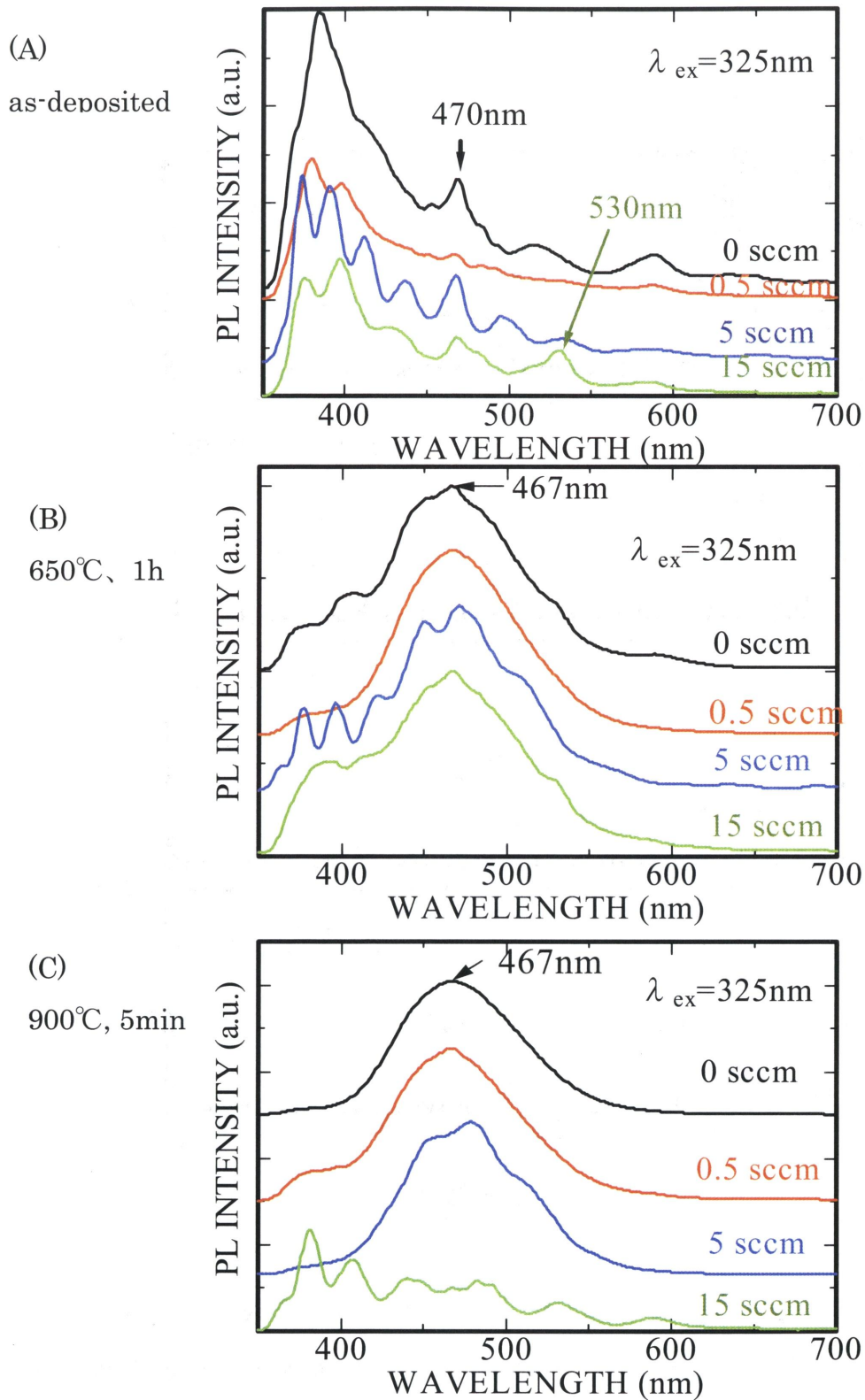


図5. 5 H₂S 共蒸着における SrS:Cu,F 薄膜の PL スペクトルの H₂S 流量依存性
 (A) as-deposited のもの、(B) 650°C、1h のアニールをおこなったもの、(C) 900°C、5min のアニールをおこなったもの (いずれの薄膜も ITO/ATO 積層膜上に作製しているため、干渉スペクトルが観察されているものもある)

5. 4 SrS:Cu,F 素子の作製

5. 4. 1 H₂S 共蒸着における薄膜 EL 素子の作製方法

図 5.6 に素子構造を示す。基板には 50mm×25mm の ITO つきパイレックスガラスを用いた。絶縁層には ATO(Al₂O₃/TiO₂ 積層)を用いた。SrS:Cu,F 発光層と ZnS バッファ層は鳥取大学の電子ビーム蒸着装置で作製して頂いた。発光層蒸着時に H₂S 共蒸着をおこなった。蒸着装置は薄膜を作製したのとおなじ、図 5. 1 に示した装置である。上部および下部の ITO 透明電極、ATO 絶縁層は (株) デンソーにて作製して頂いた。

H₂S の流量は 0, 0.5, 5, 15cc/min の 4 種類とした。成膜時の基板温度は 500°C とした。発光層の厚さは 800~1000nm とした。ZnS はキャップ層として抵抗加熱により蒸着した。ZnS の厚さは約 150nm とした。上部 ITO 電極まで堆積後、Ar 気流中 650°C で 1 時間、または 900°C で 5 分のアニールをおこなった。

5. 4. 2 H₂S 共蒸着における薄膜 EL 素子の評価方法

EL 特性の測定は、主に大気中、室温下でおこなった。素子の EL スペクトル、輝度、色度、発光効率の測定には、周波数 1kHz の交流電圧を使用して行った。EL スペクトルの測定には、浜松ホトニクス社製マルチチャンネルアナライザ PMA-50 を用いて測定した。輝度の測定には TOPCON 社製色彩輝度計 BM-5A を用いた。

5. 5 SrS:Cu,F 素子の評価

図 5. 7 に H₂S をそれぞれ 0, 0.5, 5, 15cc/min 流して作製した SrS:Cu,F 素子の EL スペクトルを示す。図 5. 7 (A) に示すように、この素子は as-depo でも発光した。しかしながら、全体に 570nm 付近の長波長成分の強度が大きく、ブロードな緑がかった白色に近い発光であった。図 5. 7 (B) に示すように、これら(A)の素子に Ar 雰囲気中 650°C で 1h のアニールをほどこすことによって、H₂S 流量 0.5 と 15 cc/min のものは 463nm 付近の青色領域の発光強度が増大した。特に 0.5cc/min の素子の発光スペクトルはこの 4 種のなかでは輝度・色純度ともに最も良い性能を示した。

900°C において 5 分のアニールをおこなった素子は、いずれも発光が得られなかった。高温のアニールにより、薄膜や電極の剥離および破壊がおこったのだと思われる。

5. 6 まとめ

H₂S 共蒸着法を用いて、SrS:Cu,F 薄膜および素子を作製した。XRD の結果から、共蒸着をおこなった素子は、as-depo においても結晶性が良いことがわかった。しかし、純度の良い青色の PL を薄膜において得るには 650°C で 1h、あるいは 900°C で 5 分のアニールが必要であった。

素子は as-depo でも発光したが、色純度はよくなかった。アニールをおこなうことにより、一部発光特性が向上した。とくに発光特性が向上した素子は、H₂S 流量 0.5cc/min で素子を作製し、650°C で 1h のアニールをおこなった素子であった。900°C で 5 分のアニールをおこなった素子からは発光が得られなかった。

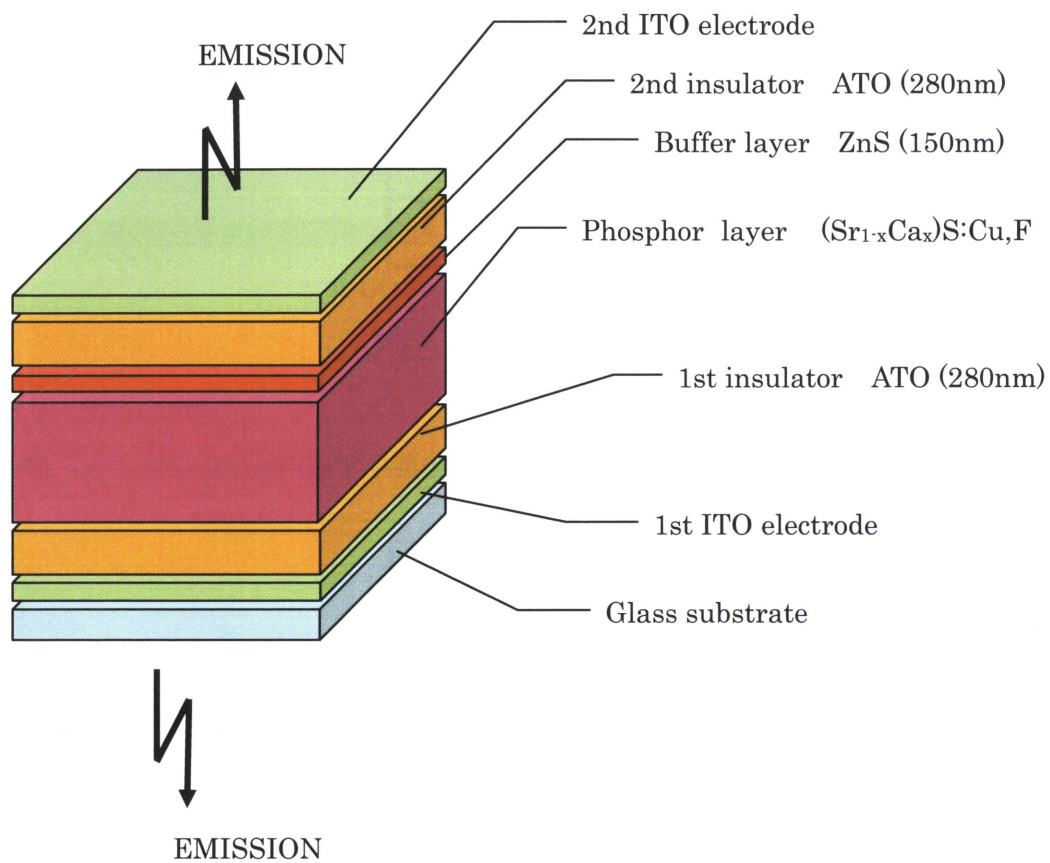
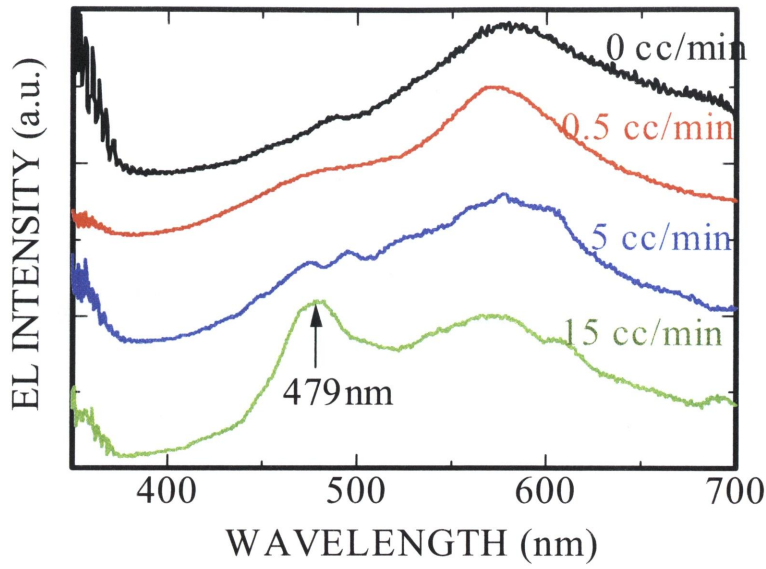


図 5.6 二重絶縁構造の透明 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 EL 素子の模式図

(A)

as-deposited



(B)

650°C, 1h

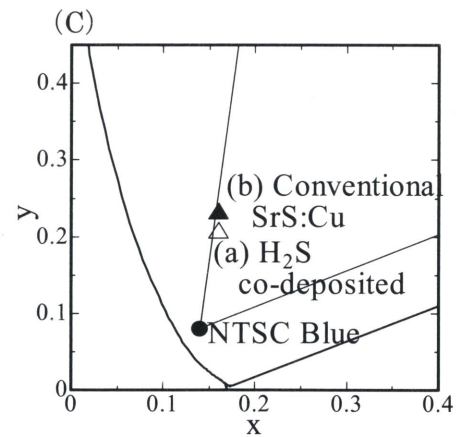
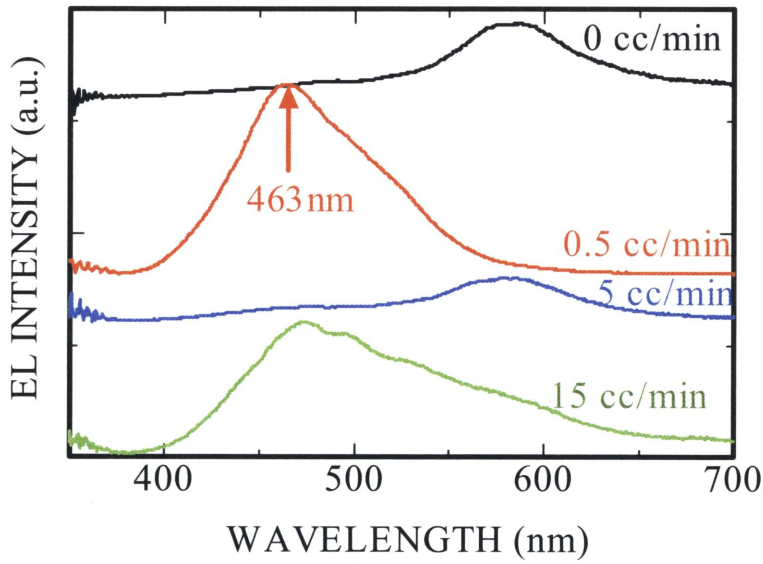


図 5.7 H₂S 共蒸着における SrS:Cu を発光層に用いた EL 素子の発光スペクトル (A)as-deposited の素子、(B)650°C、1h のアニールをおこなったもの
右下 (C) には、(B) の 463nm にピークをもつ H₂S 共蒸着の EL 素子の色度座標(a)と、共蒸着をおこなわない EL 素子の色度座標を比較のため示した。

5. 7 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 素子の作製

5. 7. 1 はじめに

5. 4 節において SrS:Cu,F を発光層に用いて H₂S 共蒸着で作製した薄膜 EL 素子の発光特性は、H₂S 流量が 0.5cc/min のものが最良であったので、ここでは H₂S 流量を 0.5cc/min に固定して、(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 薄膜を発光層に用いて H₂S 共蒸着で素子を作製する。素子の作製方法は 5. 4. 1 節で述べているのと同じである。ただし H₂S 流量は変動させず、0.5cc/min に固定した。素子の評価は輝度-印加電圧(L-V)特性の測定及び EL スペクトル測定、輝度、色度、発光効率でおこなう。

5. 8 素子の評価

5. 8. 1 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 共蒸着素子の L-V 特性

これら共蒸着の透明素子はアニールを行わなくても発光したので、図 5.8 に as-depo の素子の L-V 特性を示す。これらは H₂S 流量 0.5cc/min で蒸着したものである。図から分かるように、いずれも発光が認められた電圧が 150V_{0-p} 付近あるいはそれ以上と高く、輝度も低かった。ただし、この両面から発光が取り出せる透明 EL 素子の場合、金属背面電極を使用した素子より、発光の取り出し効率は 40%程度落ちると言われている。

図 5.9 に、図 5.8 の素子を Ar 気流中 (流量 50cc/min) 650°C で 1 時間アニールした素子の L-V 特性を示す。220V_{0-p} において、(c)(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F と (e)CaS:Cu,F はアニール後の輝度が低下したが、全体としてはアニール後に輝度が上昇する傾向にあった。大幅な輝度の向上とは言えないがアニールにより、若干でも結晶性の向上や発光中心の形成がなされたと考えられる。また、図 5.8、5.9 とも、CaS の含有量の増加とともに発光開始電圧が上昇する傾向があった。

900°C で 5 分のアニールをおこなった素子からは、いずれも発光が得られなかった。高温により、薄膜や電極の剥離および破壊がおこったと思われる。

5. 8. 2 (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 共蒸着素子の発光特性

図 5.10 に as-depo の素子の EL スペクトルを示す。図に示すように(a)SrS:Cu,F を発光層に用いた素子以外は全て 520~630nm あたりの緑色領域にもスペクトルをもつ、ブロードな発光となった。図 5.11 に、図 5.10 の素子を Ar 気流中 (流量 50cc/min) 650°C で 1 時

間アニールした素子の EL スペクトルを示す。図 5.10 の as-depo の素子と比べると、全体に青色領域である 460~490nm あたりの発光強度が大きくなった。アニールにより、青色に発光する発光中心の形成が促進されたためと思われる。しかしながら、(b)~(e)の CaS を含んだ素子は、いずれも緑色領域の成分が残ったままであった。従来、CaS が関係した薄膜 EL はいずれもブロードな発光の緑色が勝った EL となっている⁵⁻¹⁾。酸化や格子欠陥などの要因が考えられる。もともと Cu⁺は熱処理などによって移動しやすく、凝集しやすいといわれている。格子欠陥の位置のみならず、CaS の含有量が増加するとともに薄膜の密度が減少し、結晶-結晶間の隙間が広くなるにしたがって、その隙間に凝集する Cu⁺の量が増え、緑色発光の原因とされる Cu⁺-Cu⁺発光中心などの量が増加していくのではないかと推測される。そして、それら Cu⁺-Cu⁺発光中心などの緑色成分を強く発光させるのは、4.7.2 節で述べたように 260nm 付近のエネルギーすなわち約 4.8eV のエネルギーである。本研究で作製した EL 素子を駆動する際には、発光層は 4.8eV 前後のエネルギーで励起されて発光していると思われる。波長 325nm の He-Cd レーザーで励起した薄膜からは、比較的短波長の青色発光が得られるので、325nm 付近のエネルギーすなわち約 3.8eV のエネルギーを素子駆動の際に発光層に与えられれば、青色成分の強い発光が EL 素子から得られるのではないかとと思われる。

5. 8. 3 輝度、色度、移動電荷量、発光効率

表 5.1 に、この H₂S 共蒸着の透明 EL 素子の特性をまとめた。650°C、1 時間のアニールをすることにより、輝度の向上、色度の青色方向シフト、移動電荷量の減少、発光効率の向上、という傾向が見られた。輝度の向上は、熱処理によって発光中心の形成が進んだためだと考えられる。色度の青色方向シフトは、熱処理によって、青色発光の原因となる発光中心が増加したためと考えられる。移動電荷量の減少は、熱処理によって絶縁層と発光層の結晶化が進んだためと推測される。発光効率の増加は、熱処理による発光中心の増加によると考えられる。

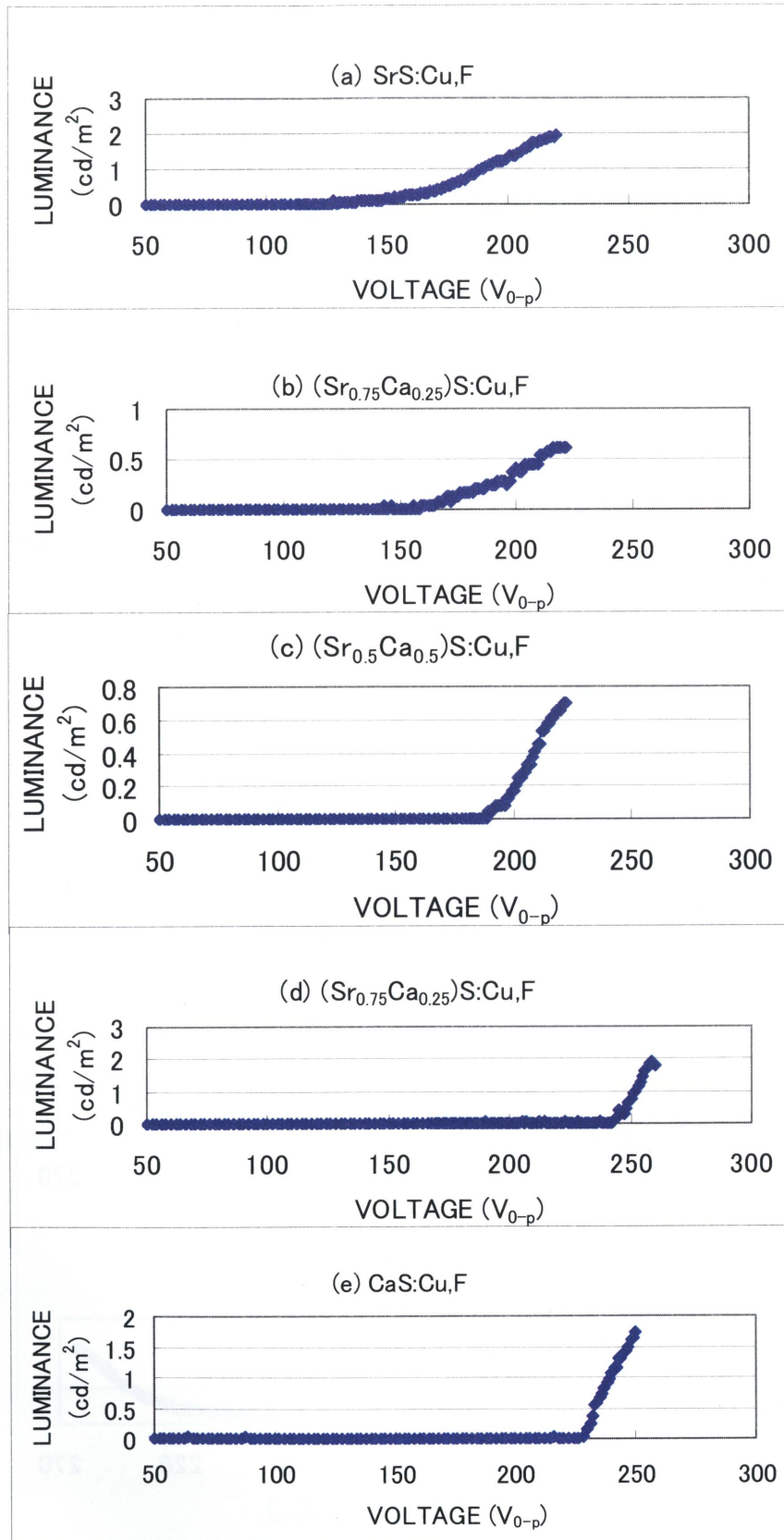


図 5.8 共蒸着 $(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F$ TFEL 素子の L-V 特性 (as-depo)

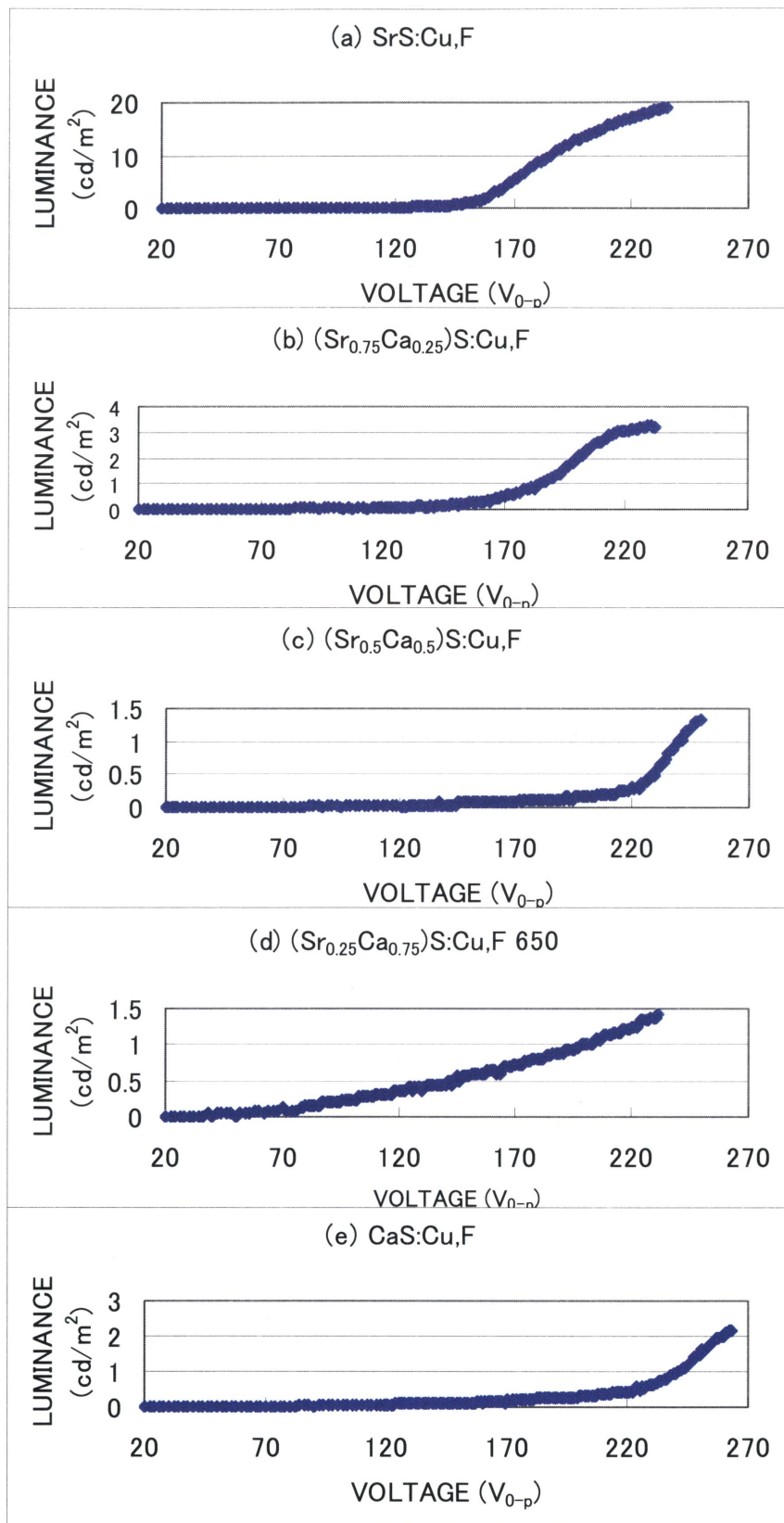


図 5.9 共蒸着(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F TFEL 素子の L-V 特性 (650°C、1 時間アニール)

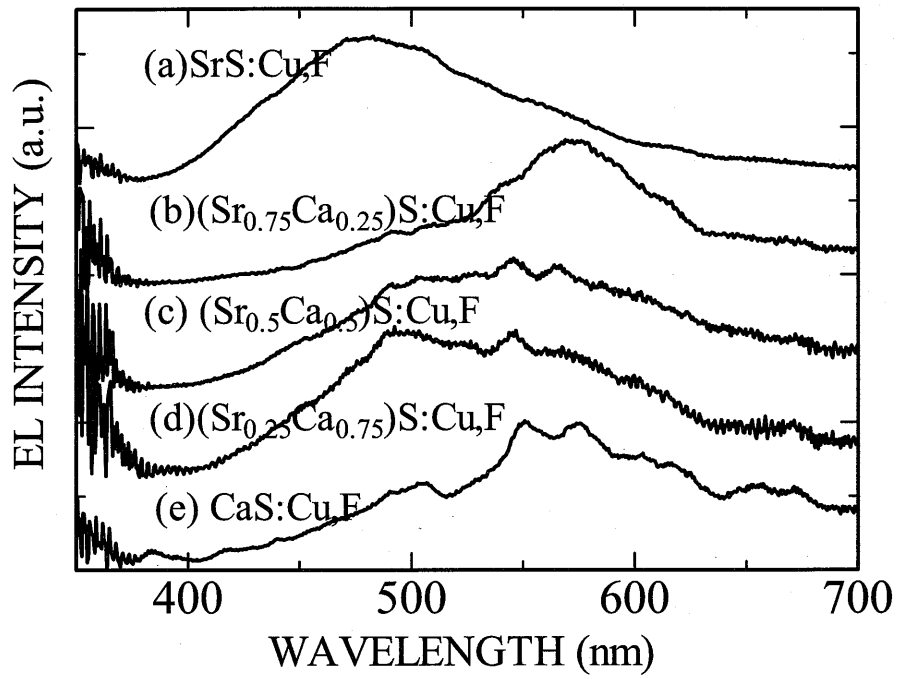


図 5.10 透明 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の EL スペクトル (as-depo)

(a) $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$, (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, (c) $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$,

(d) $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, (e) $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$

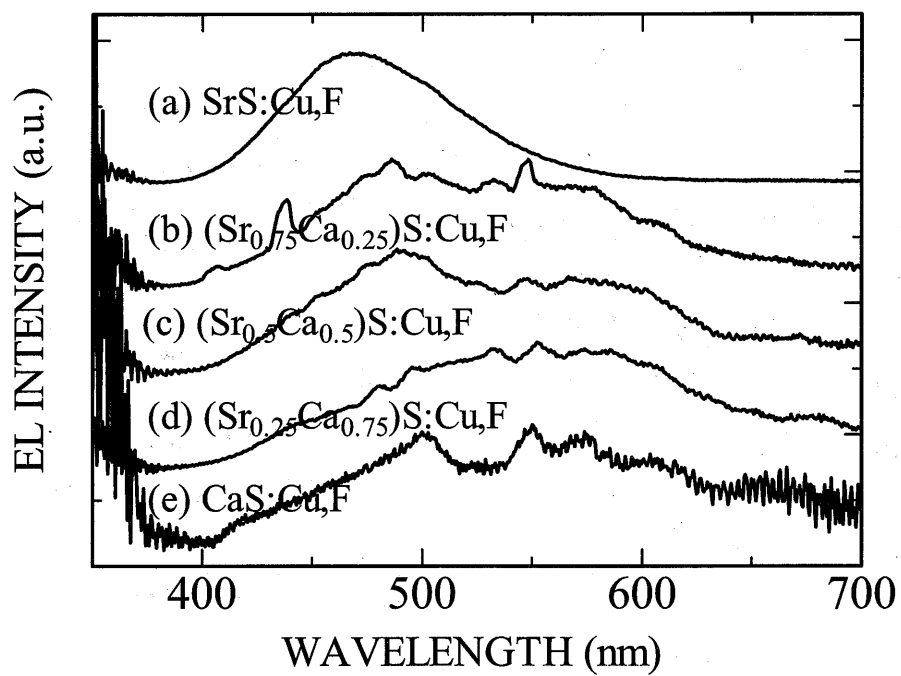


図 5.11 透明 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の EL スペクトル (650°C、1 時間アニール)

(a) $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$, (b) $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, (c) $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$,
 (d) $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$, (e) $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$

表 5.1 透明($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 素子の EL 特性

(a) SrS:Cu,F, (b) ($\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}$)S:Cu,F, (c) ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$)S:Cu,F, (d) ($\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}$)S:Cu,F, (e) CaS:Cu,F,
1: as-depo, 2: 650°C、1 時間アニール

	輝度 220V _{0-P} (cd/m ²)		色度		移動 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 電荷量		発光 (lm/W) 効率	
	1:	2:	1:	2:	1:	2:	1:	2:
	as-depo	650°C、1h	as-depo	650°C、1h	as-depo	650°C、1h	as-depo	650°C、1h
(a) SrS:Cu,F	1.962	17.2	(0.23, 0.28)	(0.17, 0.23)	0.47	0.9087	0.00468	0.01917
(b) ($\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}$)S:Cu,F	0.613	3.068	(0.42, 0.47)	(0.27, 0.35)	2.131	1.911	0.00028	0.001626
(c) ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$)S:Cu,F	0.695	0.323	(0.35, 0.43)	(0.29, 0.33)	0.533	0.533	0.00114	0.0004531
(d) ($\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}$)S:Cu,F	0.776	1.25	(0.33, 0.41)	(0.34, 0.39)	2.193	0.658	0.00023	0.003977
(e) CaS:Cu,F	1.716	0.444	(0.37, 0.44)	(0.36, 0.38)	0.094	0.0783	0.0127	0.004239

5. 9 まとめ

本章では、 H_2S 共蒸着で作製した $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜および EL 素子について述べた。

この方法で作製した $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜は基板温度 500°C において H_2S を $15\text{cc}/\text{min}$ 流しても、薄膜の長波長成分が増大することはなかった。as-depo の状態でも H_2S を流しながら蒸着したものは XRD 測定の結果において回折ピークの半値幅が小さくなっており、 H_2S 共蒸着により薄膜の結晶性が向上することがわかった。共蒸着で作製した素子は as-depo でも発光し、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の結果では、 H_2S の流量は $0.5\text{cc}/\text{min}$ が最適であった。

$\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 素子の結果をふまえ、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 素子は H_2S 流量を $0.5\text{cc}/\text{min}$ に固定して作製した。これらの素子も、as-depo で発光したが 650°C で 1 時間アニールをおこなうことにより、概ね EL 特性は向上した。また、これらの素子は、 CaS の含有量の増加とともに、発光開始電圧が上昇する傾向があった。もっとも高輝度であったのは $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いた素子であり、その輝度は $17\text{cd}/\text{m}^2$ であった。 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の素子からは $3\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が得られたが、それ以外の素子から得られた発光は $1\text{cd}/\text{m}^2$ 強あるいはそれ以下であった。

H_2S 共蒸着により長波長成分の発光強度を増大させることなく、薄膜の結晶性を向上させられることがわかったので、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の各薄膜における H_2S 流量を最適化したり、アニール条件の最適化、絶縁層の最適化、などさまざまな条件を最適化していくことで、 H_2S 共蒸着法を利用した、より性能の良い EL 素子を作製することが可能になると思われる。

参考文献

5-1) D.Wauters, D.Poelman, R.L.Van Meirhaeghe and F.Cardon ; Extd. Abs. of 5th Int. Conf. on Sci. and Technol. of Display Phosphors ,San Diego, CA, (1999)165.

第6章 総括

本論文は青色発光無機 EL 素子の有望材料である $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ の基礎的な性質を、蛍光体、薄膜および素子、 H_2S 共蒸着で作製した薄膜および素子、について検討した。それぞれの実験結果については、各章の最後にまとめてあるが、それらを要約すると以下のとおりである。

1. 蛍光体

蛍光体の面間隔は、混合比に対してリニアに変化し、活性炭雰囲気中 900°C で 3 時間焼成することにより、概ね混合比どおりに固溶した固溶体蛍光体が得られることがわかった。また、PL 測定では、 CaS の混合比の増加とともに、発光ピーク位置は短波長側にシフトし、 473nm から 417nm までの青色領域で、発光ピーク位置を変化できることが確認できた。また、低温における測定からは PL スペクトルによる長波長成分の由来が、二つ以上会合した Cu^+ 発光中心に由来するものであることが示唆された。発光中心は、ピーク位置をそれぞれ $458.5, 510.0, 540.0, 560.0\text{nm}$ に持つ 4 つ以上の発光中心が存在することがわかった。

2. 薄膜および素子

電子ビーム蒸着で作製した薄膜においても面間隔は、混合比に対してリニアに変化し、概ね混合比どおりに固溶した固溶体薄膜が得られることがわかった。また、PL 測定では、 CaS の混合比の増加とともに、発光ピーク位置は短波長側にシフトする傾向にあったが、 CaS の混合比が $0\sim 50\%$ までの範囲では、ピーク位置は近接しており、位置が逆転することもあった。薄膜の発光特性は 900°C における RTA により向上した。薄膜の組成分析から、 Ar 気流中の RTA 後は、薄膜中の硫黄が減少することがわかった。 H_2S 気流中の RTA をおこなうことにより、薄膜中の硫黄の減少は解消された。しかし H_2S 気流中において 900°C で 7 分以上のアニールをおこなうと、長波長成分の強度が増加することがわかった。薄膜が硫黄過剰になると、 Sr , Ca 空格子が増加し、その部分に二つ以上会合した Cu^+ 発光中心の形成が進み、長波長成分の強度が増加することが示唆された。また、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜と $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の比較では、 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜のほうに母体欠陥が多く存在し、二つ以上会合した Cu^+ 発光中心も多く存在することが示唆された。また約 310nm と約 260nm の 2 種の波長で励起した場合、 310nm の低エネルギーの波長で励起するほうが、青

色成分の強度が増加することがわかった。薄膜においても発光中心は、ピーク位置をそれぞれ 458.5, 510.0, 540.0, 560.0nm に持つ 4 つ以上の発光中心が存在することがわかった。

SrS:Cu,F を発光層に用いた素子からは、470nm 前後にピークをもつ、輝度 31cd/m²、色度座標(0.16, 0.23)の青色の発光が得られたが、それ以外の固溶体あるいは CaS:Cu,F のみを用いて 470nm より短波長の青色発光を得ることはできなかった。素子では薄膜以上に、薄膜中に見られた母体欠陥に由来する二つ以上会合した Cu⁺発光中心などの長波長成分の発光強度が大きくなる傾向があった。SrS:Cu,F を発光層に用いた素子が最も高輝度であり、それ以外の固溶体あるいは CaS:Cu,F のみを用いた素子は輝度も伸びなかった。

3. H₂S 共蒸着で作製した薄膜および素子

H₂S 共蒸着法で作製した SrS:Cu,F 薄膜は基板温度 500°Cにおいて H₂S を 15cc/min 流しても、薄膜の長波長成分が増大することはなかった。as-depo の状態でも H₂S を流しながら蒸着したものは XRD 測定の結果において回折ピークの半値幅が小さくなっており、H₂S 共蒸着により薄膜の結晶性が向上することがわかった。共蒸着で作製した素子は as-depo でも発光し、SrS:Cu,F 素子の結果では、H₂S の流量は 0.5cc/min が最適であった。

SrS:Cu,F 素子の結果をふまえ、(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 素子は H₂S 流量を 0.5cc/min に固定して作製した。これらの素子も、as-depo で発光したが 650°Cで 1 時間アニールをおこなうことにより、概ね EL 特性は向上した。また、これらの素子は、CaS の含有量の増加とともに、発光開始電圧が上昇する傾向があった。もっとも高輝度であったのは SrS:Cu,F を発光層に用いた素子であり、その輝度は 17cd/m²であった。(Sr_{0.75}Ca_{0.25})S:Cu,F の素子からは 3cd/m²の発光が得られたが、それ以外の素子から得られた発光は 1cd/m²強あるいはそれ以下であった。

H₂S 共蒸着により長波長成分の発光強度を増大させることなく、薄膜の結晶性を向上させられることがわかったので、(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F の各薄膜における H₂S 流量の最適化や、アニール条件の最適化、絶縁層の最適化、などさまざまな条件を最適化していくことで、H₂S 共蒸着法を利用した、より性能の良い EL 素子を作製することが可能になると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始適切なご指導や激励をして頂きました静岡大学電子工学研究所 中西洋一郎教授に衷心より感謝申し上げます。本論文をまとめるにあたり、丁寧なご指導を頂いた静岡大学電子工学研究所 天明二郎教授、静岡大学電気・電子工学科 下平美文教授および静岡大学電子工学研究所 中本正幸教授に感謝申し上げます。また適切なご助言を頂きました愛知工科大学 畑中義式教授、静岡大学電子工学研究所 喜多尾道火見助教授に深く感謝申し上げます。更に、本研究の諸測定において多大なるご協力を頂きました静岡大学電子工学研究所 小南裕子助手ならびに青木徹助教授に深く感謝申し上げます。

共蒸着をおこなうにあたり、多大なるご協力、ご助言、ご指導を頂きました鳥取大学工学部電気電子工学科 田中省作教授、大観光徳助教授、深田晴己博士、ならびに鳥取大学工学部電気電子工学科の学生の皆様に深く感謝申し上げます。

本研究内容について、電子メールにおける数々のご助言、ご指導、激励、および郵送における数々の参考資料の提供をして下さいました岡山大学教育学部 山下信彦教授に深く感謝申し上げます。また、本研究に取り組むきっかけを作ってください、激励、ご助言、ご指導を賜りました徳島文理大学工学部環境システム工学科 小林洋志教授に深く感謝申し上げます。さらに本研究内容について激励、ご助言、ご指導を賜りました明治大学理工学部電気通信工学科 三浦登助教授、iFire Technology Inc. Dr. Xingwei Wu に厚く御礼申し上げます。

加えて、静岡大学電子工学研究所アクティブディスプレイ分野の在籍学生および卒業生の皆様に心より感謝申し上げます。

業績リスト

論文

- 1) Y. Nakanishi, T. Nakajima, H. Kominami, M. Ehara and Y. Hatanaka:
“Luminescent Properties of Blue-Emitting SrS:Cu,F Thin-Film EL Devices”
phys. stat. sol. (b) 229, [2] (2002)1011-1014.
- 2) 江原摩美、袴田新太郎、深田晴己、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：
“(Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F 固溶体薄膜 EL 素子の作製と発光特性”
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第 24 号(2003)43 - 48
- 3) M. Ehara, S. Hakamata, H. Fukada, K. Ohmi, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka
“Effect of H₂S Treatment for Structural and Luminescent Characteristics of Blue-emitting (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F Thin Films”
Jpn. J. Appl. Phys. : Vol. 43(2004) pp.7120-7124

国際会議

- 1) M. Ehara, S. Hakamata, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Luminescent Characteristics of Blue-emitting (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F Solid Solution TFEL Devices”
Proc. of 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Display and Lighting, Gent, Belgium, (2002)351-354.
- 2) M. Ehara, S. Hakamata, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Effect of H₂S for Luminescent Characteristics of Blue-emitting (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F TFEL Devices”
Proc. of 9th International Display Workshops, Hiroshima, (2002)971 -974.
- 3) M. Ehara, S. Hakamata, H. Fukada, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Dependence of Structural and Luminescent Characteristics of (Sr_{1-x}Ca_x)S:Cu,F Solid Solution Thin Films on Mixture Ratio”
Proc. of 23rd International Display Research Conference, Phoenix, AZ, USA

(2003)278-281.

4) M. Ehara, S. Hakamata, H. Fukada, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Structural and Luminescent Characteristics of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ TFEL Devices”
Proc. of 10th International Display Workshops, Fukuoka (2003)1121-1124.

5) S. Hakamata, M. Ehara, H. Fukada, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Fabrication of $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ Thin-Film EL Devices with MOS Structure on Si Substrate”
Proc. of 10th International Display Workshops, Fukuoka (2003)1177-1180.

6) M. Ehara, S. Hakamata, H. Fukada, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka:
“Dependence of Structural and Luminescent Characteristics of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ Solid
Solution Thin Films on H_2S Treatment”
Proc. of 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu
(2004)315.

国内学会発表

1) 江原摩美、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“青色発光 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固溶体薄膜の作製”

2001年秋季 第62回応用物理学会学術講演会、14a-P14-7, 愛知工業大学(2001)

2) 江原摩美、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固溶体薄膜の発光特性と組成比との関係”

電子情報通信学会技術研究報告、電子ディスプレイ EID42-48, 鳥取大学(2001)31-36.

3) 中西洋一郎、中島徹、江原摩美、袴田新太郎、小南裕子、畑中義式：

“ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜の作製と発光特性 —青色 EL を目指して—”

日本学術振興会光電相互変換第125委員会 EL 分科会 第24回研究会資料、東京
(2001)20-25.

4) 江原摩美、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“青色発光 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固溶体薄膜のアニール雰囲気依存性”

2002年春季 第49回応用物理学会学術講演会、29p-YF-8, 東海大学(2002)

5) 袴田新太郎、江原摩美、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“Si 基板上への $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 EL 素子の形成”

電子情報通信学会技術研究報告、EID2001-94,(2002)73-78.

6) 江原摩美、袴田新太郎、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“Luminescent Characteristics of Blue-emitting $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ Solid Solution TFEL Devices”

日本学術振興会光電相互変換第 125 委員会 本委員会第 178 回・EL 分科会第 25 回合同研究会資料、金沢工業大学(2002)18-21.

7) 江原摩美、袴田新太郎、深田晴己、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“青色発光 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 薄膜 EL 素子の発光特性における H_2S の効果”

電子情報通信学会技術研究報告、EID2002-86 ~ 104, 静岡大学(2003)33-36.

8) 江原摩美、袴田新太郎、深田晴己、小南裕子、中西洋一郎、畑中義式：

“ $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固溶体薄膜の構造及び発光特性 (I)”

2003 年春季 第 50 回応用物理学会学術講演会、29p-ZC-8, 神奈川大学(2003)