

(Srl-xCax) S:Cu,F
薄膜蛍光体の作製と発光特性に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 江原, 摩美 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1191

氏名・(本籍)	江 原 摩 美 (神奈川県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 270 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学
学位論文題目	($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 薄膜蛍光体の作製と発光特性に関する研究
論文審査委員	(委員長) 教授 天 明 二 郎 教授 下 平 美 文 教授 中 本 正 幸 教授 中 西 洋 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

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 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$)S:Cu,F 固溶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で、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が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 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,F 薄膜の比較では、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})S:Cu,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/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 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。

(Sr_{1-x}Ca_x)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。

論文審査結果の要旨

現在、情報ディスプレイは、ブラウン管から各種ディスプレイへ替わりつつあるが、その中で、次世代ディスプレイとして、エレクトロルミネッセントディスプレイ(ELD)がある。近年、ELDのフルカラー化が実現しつつあるが、フィルターレスでRGB発光が得られ、かつ単純な組成の材料が望まれている。その観点で、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 固溶体蛍光体は $\text{SrS}:\text{Cu}$ の478 nm から $\text{CaS}:\text{Cu}$ の413 nm まで青色域を変化させることができるので有望な材料である。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。従って、単一母体でフルカラー EL ディスプレイを実現できる可能性がある。本研究ではこのような EL ディスプレイの実現を目指して、蛍光体と薄膜における基礎研究を行った。

蛍光体の構造特性の評価から、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蛍光体を得られることがわかった。また、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474 nm から417 nm 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 $\text{CaS}:\text{Cu}$ 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。

薄膜蛍光体の構造特性の評価から、蒸着し、熱処理した薄膜においても、概ね混合比通りに固溶した薄膜が得られることが示された。一方、CaS の混合比の増加とともに、発光は短波長側にシフトしたが、CaS の混合比が0~50%の範囲では、ピーク位置は近接していた。薄膜の組成分析の結果から、 $\text{Ar}+1\%\text{H}_2\text{S}$ 気流中の熱処理により、化学量論組成が改善された。しかし、薄膜が硫黄過剰になると、複数個の会合した 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された。

薄膜 EL 素子の場合、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$ を発光層に用いたものからは、470 nm 前後にピークを持つ輝度 31 cd/m^2 、色度座標 (0.16, 0.23) の青色の発光が得られたが、それ以外の固溶体や $\text{CaS}:\text{Cu},\text{F}$ からは、470 nm より短波長の青色発光を得ることはできなかった。 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Cu},\text{F}$ 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、 Cu^+ 会合中心の存在にあると思われる。EL 素子を励起す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260 nm (4.8eV) 付近にあることが実験結果より示唆された。325 nm (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可能性が示唆された。

以上、本研究の成果は $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}$ 同一母体によるフルカラー薄膜 EL ディスプレイの形成に有益な指針を与えるものであり、工学上の寄与は大きい。よって本論文は博士(工学)を授与するに十分な内容を有すると認める。