

課題番号 : 2006B0140

課題名 : 電界放出ディスプレイ用無機蛍光体の局所構造

実施者 : 三井金属鉱業(株) 総合研究所 伊東純一* 篠倉明日香

鳥取大学 工学部 電気電子工学科 大観光徳 市野邦男

* 実施責任者

使用ビームライン : BL19B2

1. 研究背景と目的

電界放出ディスプレイ(FED)は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイと同じフラットパネルディスプレイ(FPD)の一つであり、実用化に向けた研究・開発が活発に行われている¹⁾。FEDの発光原理は、ブラウン管(CRT)と同様に蛍光体面への電子線照射によるカソードルミネッセンス(CL)であり、CRTレベルの高画質・高コントラストを再現できるFPDとして、実用化の期待が高まっている。CRTとの違いは、カソード(電子源側)-アノード(蛍光体側)の電極間が狭くなり、加速電圧が低くなることである。

FED用蛍光体は、CRTで使用されてきた表面抵抗が低い硫化物系、化学的に安定な酸化物が研究されている。前者は電子線励起に対する発光効率が優れる、後者は硫黄など電子源表面を汚染する化学物質の飛散を避けられる利点がある。しかし、両者に共通する問題は、加速電圧が低くなるほど電子線の侵入深度が浅くなり効率が低下することである²⁾。この理由は、蛍光体の粒子表面が低効率(不活性)層に覆われるため、その影響は微粒子になるほど比表面積の関係から大きくなる。従って、FEDで高効率の蛍光体を得る条件として、① 蛍光体に導電性の付与が可能なこと、② 化学的に安定なこと、③ 比表面積が小さいこと、が挙げられる。

そこで、著者らは電子線励起に適する硫化物を薄膜化することに着眼した。薄膜なら、蛍光体膜を透明導電膜などで保護することにより化学的安定性が保たれ、また比表面積を小さく抑えられる。薄膜蛍光体の材料は、無機エレクトロルミネッセンス(EL)の分野で実用化されたIIb-S系(ZnS)やIIa-S系(CaS, SrSなど)を母体としたものが第1候補として挙げられる。また、近年では複カチオン化合物の薄膜化も成功している³⁾。薄膜作製プロセスによっては、既存製品の粉末蛍光体と同等の発光強度を示す試料も得られるようになり、今後はFED分野でも大いに期待できる。

本実験では、青色または緑色蛍光体として検討しているSrS:Cu系薄膜についてXAFS測定を行った。その目的は、発光中心であるCuの価数やその近傍の構造を解析し、発光特性との関連を評価することにある。結果として、Cuが発光中心として役割を演じるには、その価数は1価(Cu^+)の状態が存在すべきであるが、2価(Cu^{2+})を多く含んでいることが判明した。即ち、発光輝度の向上を図るためには、Cu1価で安定に保つために電荷補償を考慮した材料組成の最適化も必要であることを示唆した。尚、ZnS:Cu系(青および緑)、 Ba_2ZnS_3 :Mn系(赤)についても測定を行ったが本報告では割愛する。

2. 実験方法

SrS:Cu系薄膜は、スパッタ法により石英ガラス基板上に作製した。ターゲットはSrS, Cu_2S 粉末および添加剤を混合し、ホットプレス法で焼結させたものを使用した。成膜後のサンプルをアニール処理することで発光膜が得られるが、アニールにおける雰囲気や温度条件によって、発光強度、発光色が変化する。ここでは、(1)アニール雰囲気の異なる試料、(2)アニール温度が異なる試料、を用いて、フォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定から発光特性を評価した。また、SPring-8 BL19B2ビームラインでのXAFS測定から発光中心であるCuの価数やその近傍の構造を解析し、発光

特性との関連を検討した。薄膜試料の XAFS 測定は多素子半導体検出器を使用した斜入射配置での蛍光法で行い、また、標準物質として試薬純度 99%以上の Cu_2S (1 価) および CuS (2 価) の粉末を透過法で測定した。

3. 結果および考察

3-1 SrS:Cu 系粉末の発光特性

図 1 に、ターゲット材に使用する SrS:Cu 系粉末の蛍光スペクトル(PL)および励起スペクトル(PLE)を示す。これら 3 種類(B, BG, G)のスペクトルは、組成や焼成条件がそれぞれ異なる。蛍光スペクトルから算出した CIE 色度座標は、B: (0.14, 0.18), BG: (0.15, 0.25), G: (0.20, 0.54)であった。また、極大発光波長でモニターした励起スペクトルでは、270nm, 310nm, 355nm 付近にピークをもつ励起帯が観測された。但し、355nm 付近の励起帯は緑色発光の試料(G)のみに現れ、青色発光が支配的な他の 2 試料(B, BG)とは異なる特徴を示した。

過去の報告^{4,5)}では、270nm 付近は SrS 母体のバンド間励起、310nm 付近は $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ ($3\text{d}^9 4\text{S}^1 \rightarrow 3\text{d}^{10}$) の内殻遷移に起因する励起、355nm 付近は Cu^+-Cu^+ のような複合中心に起因した励起とされている。従って、緑色発光は複合中心に起因していると考えられる。このように、Cu イオンは多様な結合形態をとるため、成膜過程においてもプロセス条件が変化すれば、発光特性に大きく影響を及ぼされることが予想される。これは、SrS:Cu 系蛍光体における材料本質的な問題であり、励起スペクトルは Cu の結合状態を推測するうえで有力な情報である。さらに、本実験の目的である XAFS 測定による Cu の局所構造の解析が、励起スペクトルと関連づけられると、非常に興味深い研究成果が得られると期待した。

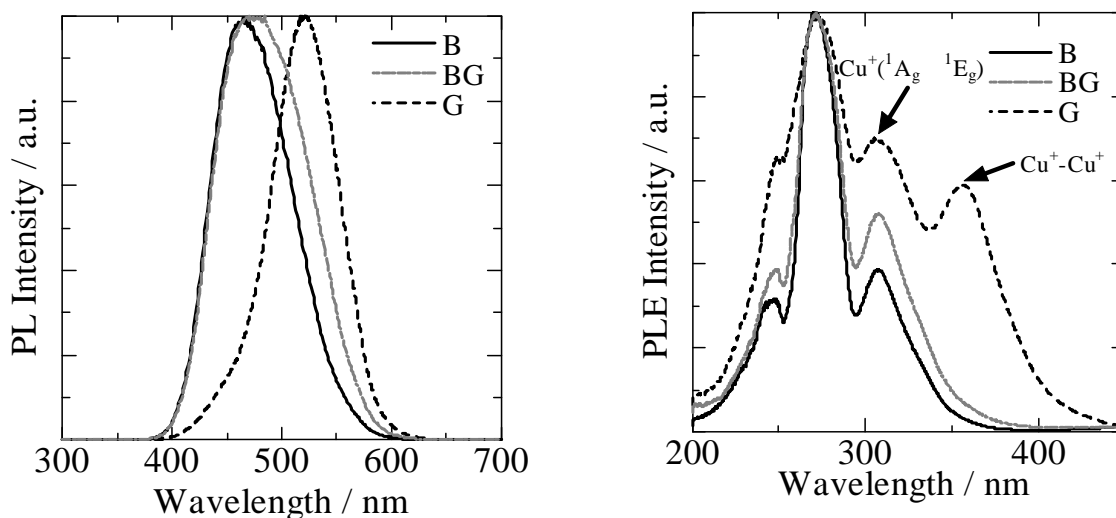


図 1 代表的な SrS:Cu 系粉末の蛍光スペクトル(左図)および励起スペクトル(右図)

3-2 SrS:Cu 系薄膜の発光特性

スパッタ法で作製した SrS:Cu 系薄膜の励起スペクトルを図 2 および図 3 に示す。図 2 はアニール雰囲気「水素 vs. 大気(at 600°C)」が異なる試料、図 3 はアニール温度「650°C vs. 600°C (in H_2 4%-Ar 96%混合ガス)」が異なる試料を比較した。

アニール雰囲気は、励起スペクトル 310nm 付近に示される Cu^+ の内殻遷移 $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ に起因する励起帯に強く影響を与えることが判明した(図 2)。即ち、水素アニール試料では、270nm 付近に観測

される母体励起帯のほか、310nm 付近に Cu^+ の ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ 遷移による直接励起帯が顕著に観測された。それに対して、大気アニール試料では、310nm 付近のピーク強度は弱く母体励起帯が支配的であった。水素アニールおよび大気アニール試料の蛍光スペクトルから求めた CIE 色度は、それぞれ水素: (0.18, 0.26), 大気: (0.18, 0.20) であった。蛍光スペクトル強度は、Cu 直接励起帯が明瞭に現れる水素アニールの方が高くなった。

アニール温度についても、 Cu^+ の内殻遷移 ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ に起因する励起帯に影響が現れていた(図 3)。高温 650°C でアニールした方が、310nm 付近の励起帯がより明瞭になった。さらに、270nm 付近のピークが長波長側にシフトしているように見えるが、これは本来 280nm 付近に位置する Cu^+ の ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ 内殻遷移に起因する励起帯⁴⁾が顕在化したためと考えられる。一方、これら両試料の CIE 色度は、650°C: (0.17, 0.27), 600°C: (0.18, 0.20) であった。こちらも、 Cu^+ 直接励起帯が強く見られる 650°C アニールの方が蛍光スペクトル強度も高くなった。

ここに示していない他の材料と比較しても、母体のバンド間励起帯(270nm のピーク)に対する Cu 直接励起帯(310nm のピーク)の相対強度が高いほど、Cu 帰属の発光が強くなる傾向を示した。従って、雰囲気や温度といったアニール条件によって発光強度や色度が影響され、Cu の局所的構造に由来することを示唆した。これについて、次に述べる XAFS 測定の解析から検証した。

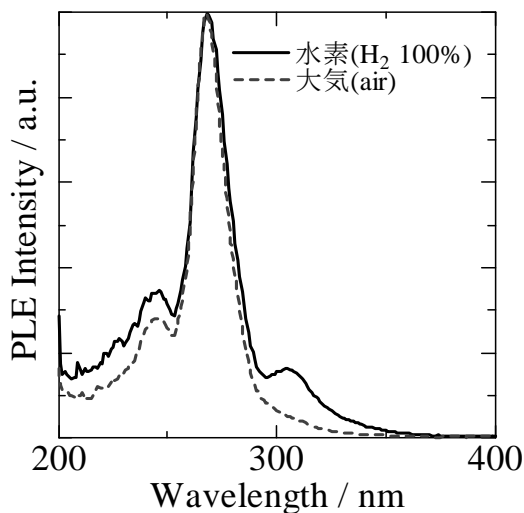


図 2 SrS:Cu 系薄膜の励起スペクトル
アニール雰囲気「水素 vs. 大気」

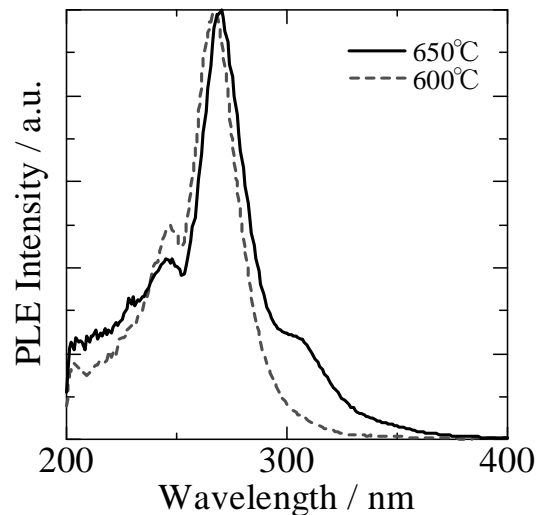
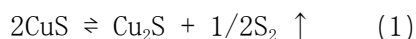


図 3 SrS:Cu 系薄膜の励起スペクトル
アニール温度「650 vs. 600」

3-3 SrS:Cu 系薄膜の XAFS 測定

図 4 に、アニール雰囲気が異なる薄膜試料における Cu K 吸収端の XANES スペクトルを示す。強還元性の水素ガス中でアニールした試料は、膜中に含まれる Cu の多くが 1 価(Cu^+)で存在していた。一方、大気中でアニールした試料でも Cu 1 価の存在は認められるが、相対的に 2 価(Cu^{2+})が多く存在した。これは、還元力の強い水素ガス(H_2 100%)でアニールすることで、 Cu^{2+} の形成が抑えられたものと解釈できる。水素アニールによって発光強度が増したのは、SrS 結晶内に Cu イオンは 1 価の状態に拡散し、より効率的に発光中心 Cu^+ として母体に取り込まれたためと考えられる。また、発光色が緑色シフトしたのも、SrS 結晶内の Cu^+ 濃度が高まり、 Cu^+-Cu^+ のような複合中心を形成しやすい状態になったためと予想されるが、先に示した励起スペクトルにその影響が明瞭に表れていないため、今回の結果のみでは結論づけられない。

図5に、アニール温度が異なる試料におけるCu K吸収端のXANESスペクトルを示す。ここでは、650°Cと600°Cでアニールした試料に加え、アニール前(as-depo, 非発光)の試料も含めて比較した。アニールは混合ガス(H₂ 4%-Ar 96%)中で施した。温度条件の違いによっても、僅かであるがCuイオンの価数変化が認められ、高温650°Cでアニールした方がCu 2価の生成が抑えられていた。また、‘as-depo’では、先のアニール試料よりCu 2価の存在が少ない結果になった。XANESスペクトルと発光特性の関係は、as-depo膜を除いて前述と同じ傾向であった。ここでは、温度によって価数に変化する理由について熱力学的計算から考察した。例えば、次式に示す硫化銅の反応では、平衡温度(ΔG=0)は569°Cであった。



つまり、低温(569°C未満)では平衡が左側に傾き、2価がより安定であるという計算結果を得た。従って、図5のXANESスペクトルは妥当な結果といえる。Cu 1価の生成を促進させるためにも、600°Cを超える温度でアニールすることが好ましい。

ところで、as-depo膜はCu 1価が存在するにもかかわらず非発光であった。その理由をCuの局所構造の解析から明らかにした。図6にEXAFS測定から得られた動径構造関数を示す。as-depo膜の波形は、標準物質Cu₂S(1価)とほぼ一致していることがわかる。従って、大部分のCuイオンはCu₂Sの状態、SrSの微結晶粒界に分布している可能性が高い。SrS結晶内にCuイオンを拡散させるためにアニールが不可欠であることを示すものであり、as-depoの状態でも発光を示すEuやCeイオンの固相拡散とは拡散挙動が異なるものと推測される。また、アニール膜(650°C in H₂ 4%-Ar 96%)のEXAFS測定の結果を見ても、僅かに波形の変化は散見されるが、標準物質のCuS(2価)と概ね一致した。添加したCuイオンの多くは粒界に析出しており、現状では結晶内へのドーピングは効率的に起こっていないことが判明した。それ故、Cu添加量の最適化が不十分であることが示唆された。

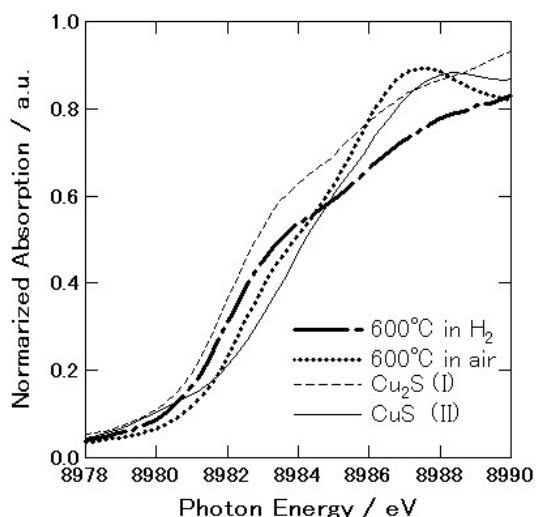


図4 SrS:Cu系薄膜のXANESスペクトル
アニール雰囲気「水素 vs. 大気」

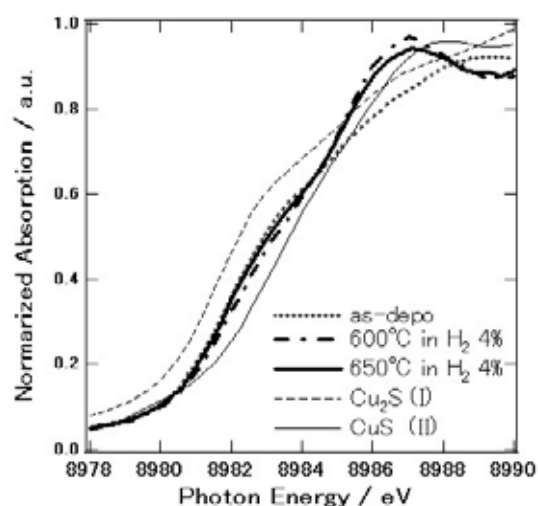


図5 SrS:Cu系薄膜のXANESスペクトル
アニール温度「650 vs. 600」

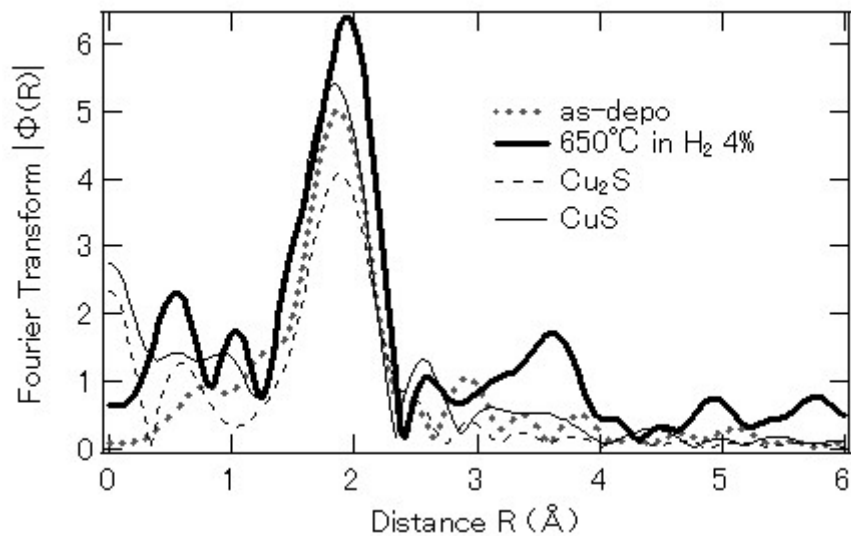


図6 SrS:Cu系薄膜のEXAFS解析

4. まとめ

本実験では、SrS:Cu系薄膜について発光中心Cuの価数や局所構造の解析を行い、発光特性との関連性を評価した。その結果、発光強度を向上させるためには、先ず発光中心となるCuイオンの価数($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)を制御しなければならない。現状では、薄膜中にCuイオンは2価の状態が多く存在している。さらに、Cuイオンの局所構造解析から、薄膜中のCuイオンの大部分がSrS結晶内に取り込まれておらず、結晶粒界に析出していることが判明した。

今後について、Cuの価数制御を容易にするために、アニール条件だけでなく電荷補償も考慮した材料組成の検討も必要と思われる。

参考文献

- 1) P. Shinyeda, IDW'98, (1998) 7.
- 2) L.Ozawa and H. N. Hersh, J. Electrochem. Soc., **121** (1974) 894.
- 3) K. Ohmi, K. Hara, M. Yamasaki, Y. Ouchi and H. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) L1535.
- 4) S.A.Payne, Phys. Rev. **36**, (1987) 6125.
- 5) N. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1991) 3335.