

課題番号 2006A0160
実施課題名 LED 用硫化物蛍光体の局所構造解析
Local structural characterizations of sulfide phosphor for LED
実験責任者 三井金属鉱業株式会社 総合研究所 伊東 純一
使用ビームライン BL19B2

LED 用硫化物蛍光体の局所構造解析

鳥取大学 工学部 電気電子工学科 市野邦男, 大観光徳
三井金属鉱業株式会社 総合研究所 伊東純一, 篠倉明日香
(財)高輝度光科学研究センター 本間徹生

1. 研究の背景と目的

現在, 液晶ディスプレイのバックライト用の光源としては, 冷陰極蛍光管が広く用いられている。これは高効率である半面, 水銀の使用, 十分長いとはいえない寿命などの問題がある。発光ダイオード (LED) は, 近年の効率その他の特性の急速な向上から, バックライト用の新しい光源としても大いに期待されている。本研究では, そのような近紫外 LED 励起白色 LED 用の硫化物薄膜蛍光体に注目した。ここでこの薄膜蛍光体は, 最終的には近紫外 LED 上に一体化して形成し, 1 チップで白色 LED を構成することを想定している。このような薄膜蛍光体に要求される特性として, 高い光変換効率 (紫外光の吸収効率および可視光の発光効率), 可視光に対する透明性などが挙げられる。今回, 具体的には青緑色発光 ZnS:Cu,Cl 薄膜蛍光体について, これらの特性の評価・向上の一環として, 結晶学的評価, 光学的評価と合わせ, 発光中心を形成する Cu 原子に関する局所構造解析を行った。

2. 実験方法

試料は, 分子線堆積法により, 石英ガラス基板上に堆積した。原料として単体 Zn, S, CuCl を用い, それぞれ個別に加熱して分子線として基板に供給した。成長 (堆積) 時の基板温度は, ここでは 500°C とし, CuCl の蒸発源セル温度 (T_{CuCl}) を 125°C~200°C で変化させた。作製した試料は, X 線回折, フォトルミネッセンス (PL) スペクトル, フォトルミネッセンス励起 (PLE) スペクトル, 光透過スペクトル測定により評価した。また SPring-8 BL19B2 ビームラインにおいて, XANES, EXAFS 測定を行い, 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。薄膜試料について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により, 参照用の粉末試料については透過法により測定を行った。

3. 結果

図 1 に, ZnS:Cu,Cl 薄膜の PL スペクトルを CuCl セル温度 T_{CuCl} をパラメータとして示す。いずれのスペクトルにおいても, それぞれ 520nm 付近と 450nm 付近にピークを持つ緑色と青色の発光帯が観測された。これらの発光は T_{CuCl} の上昇とともに強くなったが, 200°C で最大強度となり, それ以上では図には示していないが弱くなった。図 1 には代表的な PLE スペクトルもあわせて示

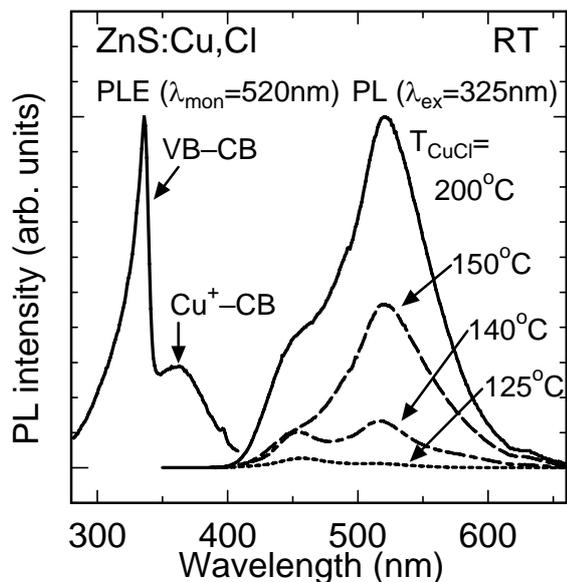


図 1 CuCl セル温度を変化させて作製した ZnS:Cu,Cl 薄膜の PL スペクトル. 代表的な PLE スペクトルも合わせて示す.

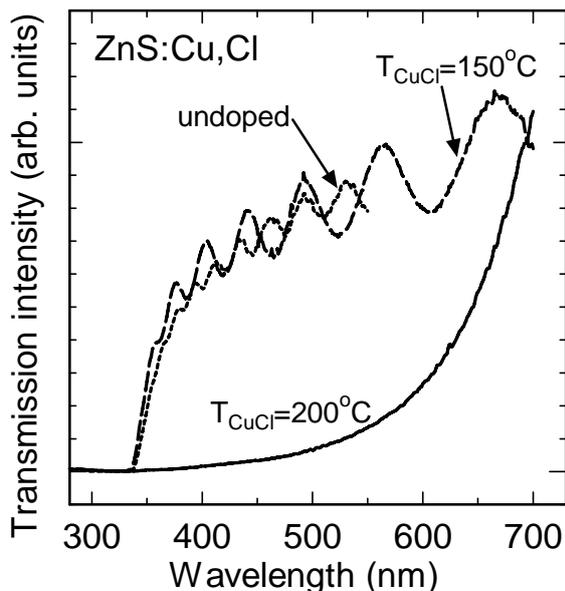


図 2 CuCl セル温度 150°Cと 200°Cで作製した ZnS:Cu,Cl 薄膜の透過スペクトル. 無添加 ZnS の透過スペクトルもあわせて示す.

す. PLE スペクトルには 2 つの励起帯がみられ, ひとつは 336nm 付近がピークになっている価電子帯-伝導帯間の電子遷移による吸収, もうひとつは 350-390nm にかけてみられる Cu⁺アクセプタから伝導帯への遷移[1]によるものである. 近紫外 LED 励起の場合は, 後者による励起を想定している.

図 2 に ZnS:Cu,Cl 薄膜の光透過スペクトルを示す. 参考のため, 無添加 ZnS についても示す. T_{CuCl}=200°C で作製したものは, 可視光域の広い範囲にわたって透過率が低い, すなわち何らかの吸収が存在するということがわかった. 実際, これらの薄膜は目視でも着色していた. このことは, LED 用途を考えた場合, 他の蛍光体の発光や自身の発光を吸収してしまうので望ましくない. 一方, T_{CuCl}=150°C で作製したものについては, 無添加 ZnS に近いスペクトルであり, 可視光域における吸収の存在は認められなかった. また, 膜内の光の反射による干渉がみられており, 膜が平坦であると考えられる. しかし, 近紫外域 (350-390nm) における吸収もほとんど無く, これは Cu の濃度が低いと思われるが, 近紫外 LED による励起効率が低いことを示唆している.

ここまで述べたように, CuCl セル温度 T_{CuCl}=200°C では, 発光強度がもっとも大きい, 可視光の吸収があり, 一方, T_{CuCl}=150°C では, 可視光に対する薄膜の透明性は高いが, 近紫外光の吸収効率が低いということがわかった. 両方の長所のみを兼ね備えるものが望ましいが, それを実現するにはまず, 何が問題であるのかを明らかにする必要がある.

そこで, Cu K 吸収端についての XAFS 測定を行った. XAFS 測定に用いた ZnS:Cu,Cl 薄膜蛍光体薄膜は, (a) 低 Cu 濃度 (T_{CuCl}=150°C) で緑色発光, (b) 高 Cu 濃度 (T_{CuCl}=200°C) で青緑色発光, (c) 高 Cu 濃度 (同) で青色発光, の各試料である. また, 参照のために, 市販の ZnS:Cu,Al 緑色発光粉末蛍光体, Cu₂S (1 価), CuS (2 価) 各粉末についても測定した.

図 3 に, Cu K 吸収端を測定した XANES スペクトルを示す. Cu₂S, CuS のスペクトルの違いに見られるように, 一般に Cu の価数により吸収端のエネルギーが異なる. 低 Cu 濃度の ZnS:Cu,Cl

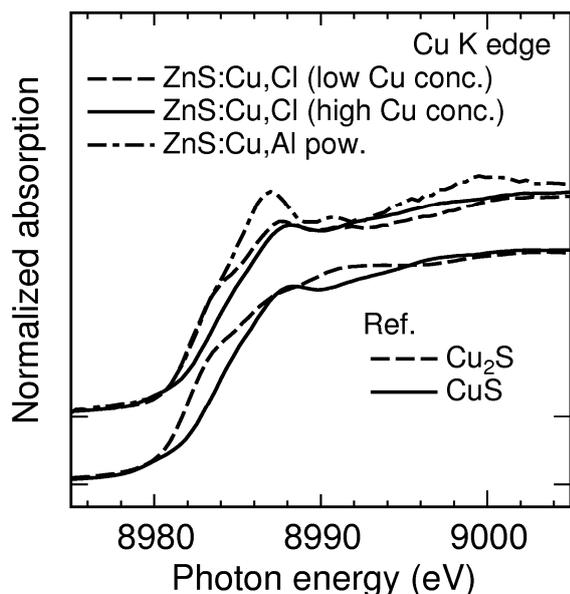


図3 ZnS:Cu,Cl 薄膜の Cu K 吸収端の XANES スペクトル. 市販の ZnS:Cu,Al 蛍光体粉末, Cu₂S, CuS 粉末のスペクトルも合わせて示す.

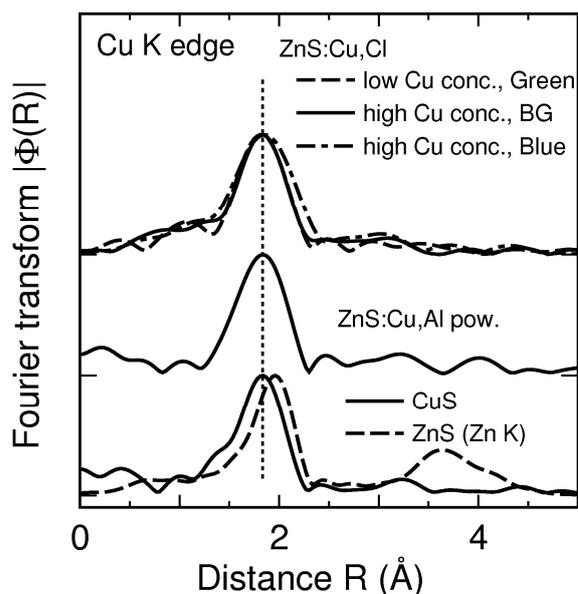


図4 Cu K 吸収端の動径構造関数. ZnS:Cu,Cl 薄膜および参照用各試料について示す.

薄膜および ZnS:Cu,Al 粉末蛍光体では Cu₂S, すなわち 1 価 Cu⁺の状態に近いが, 高 Cu 濃度の ZnS:Cu,Cl 薄膜では逆に CuS のスペクトルに非常によく似ている, すなわち 2 価 Cu²⁺の状態が主であることがわかった. なお, これは, 発光色の違いには依存しなかった.

図 4 に, Cu K 吸収端の EXAFS 測定から得られた動径構造関数を示す. 図よりすべての ZnS:Cu,Cl 薄膜において, 最近接原子位置がほとんど同じであることがわかった. また, そのピークの距離 (約 1.8Å) は, ZnS:Cu,Al 粉末, さらには CuS と一致している. これらはピークの幅も近いが, 高 Cu 濃度・青色発光の試料だけは, ピークの幅が大きかった. なお, 純粋な ZnS 中の Zn と比較すると, ピーク位置はやや短距離側にずれており, また, ZnS 中の Zn では約 3.6Å にみられる第 2 近接原子のピークがいずれもはっきりとは見られないことがわかった.

4. 検討

以上の結果より, まず緑色発光中心を形成する Cu の状態は, 1 価 Cu⁺の状態であり, 基本的には ZnS の Zn 格子位置を置換してアクセプタとなっているという従来のモデル[1]は妥当と思われる. ただし, 図 4 より, 完全な置換位置ではなく, 歪を伴っていると考えられる.

次に, 高 Cu 濃度の試料で, 2 価 Cu²⁺の状態が主である原因について, いくつかの可能性が考えられるが, 一つには, 過剰な Cu が異なる結晶相として, 例えば CuS などとして存在することが考えられる. 図 3 において, 高 Cu 濃度の ZnS:Cu,Cl 薄膜と CuS の XANES スペクトルが非常によく似ていることは, この考えを支持するようにも思われるが, X 線回折パターンにおいて, 観測されるのは閃亜鉛鉱構造の ZnS のピークのみであり, そのような異相は観測されていない. しかし, CuS の X 線回折ピークが検出限界強度以下であるという可能性はあるので, CuS 結晶相の存在の可能性を否定することはできない.

ところで、ZnS の Zn 位置を置換した Cu はアクセプタとなり、イオン化（ホールを放出）した状態で Cu^+ ($3d^{10}$)、中性（ホールを捕獲）した状態で Cu^{2+} ($3d^9$) となるとされている[1]。したがって、Cu アクセプタと等量のドナー（Al, Cl 等）が存在すれば、完全に電荷補償がなされてイオン化し、 Cu^+ として存在する。一方、もし Cu アクセプタが過剰に存在すれば、そのアクセプタ準位は深いので、ほとんどが中性状態となり、 Cu^{2+} となる。

このような、同じ結晶構造（閃亜鉛鉱構造）におけるアクセプタの荷電状態の違いを XANES スペクトルから観測できるとすれば、図 3 および図 4 の結果は、Cu の濃度によって結晶構造は変わらないが荷電状態が変わる ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) ことを示していると考えられる。すなわち、現在の結晶成長条件では、Cu の濃度が高いときにはドナー（Cl）が不足し、電荷補償が不十分になっていると考えられる。そしてそれは、発光効率の低下や、価電子帯から Cu^{2+} への遷移による赤外・可視光域の吸収[1]などを引き起こす。実際、図 2 で示したように $T_{\text{CuCl}}=200^\circ\text{C}$ で作製した試料では、可視光域に吸収が見られた。したがって、現状の成長法のように Cu と Cl を CuCl から同時に供給するのではなく、それぞれ独立に制御することにより、高 Cu 濃度の場合にも電荷補償を確実にすれば、吸収・発光特性をより向上させられるのではないかと考えられる。

最後に、発光色（緑, 青）との関連について、今回、XANES や EXAFS との関連はあまり見られなかったが、唯一、青色発光が支配的な試料において、図 4 の動径構造関数のピークの幅がかなり広いことがわかった。青色発光には、格子間位置の Cu が関与するとされているが、格子位置と格子間位置の 2 種類の Cu からの信号の重なりにより幅広いピークとなっているということが、可能性としては考えられる。しかし、これについてはさらなる検証が必要である。

5. まとめ

近紫外 LED 励起白色 LED 用の蛍光体として、青緑色発光 ZnS:Cu,Cl 薄膜蛍光体を作製し、光学的特性と Cu 発光中心局所構造等との関連を検討した。基本的な光学特性として、高 Cu 濃度 ($T_{\text{CuCl}}=200^\circ\text{C}$) の場合には発光強度は大きい可視光域に吸収があり、一方、低 Cu 濃度 ($T_{\text{CuCl}}=150^\circ\text{C}$) では可視光域の透明性は高いが光変換効率は低いことがわかった。Cu K 吸収端の XANES, EXAFS 測定より、緑色発光中心を形成する Cu は主として 1 価の Cu^+ の状態と考えられるが、Cu が高濃度の場合には、 Cu^{2+} の状態が多数を占めること、しかしその場合も Cu 原子から最近接原子までの距離はほとんど変化がないことが明らかになった。

これらの結果は、一つには、過剰な Cu が CuS のような異なる結晶相を形成していることによる可能性が考えられる。別の可能性として、現状の結晶成長方法において Cu の高濃度化に伴い Cu に対する電荷補償が不十分になる結果、同じ結晶相において Cu の荷電状態が変化する ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) ことを示している可能性が考えられる。その場合、適切な電荷補償により、さらに吸収・発光特性の向上が可能と考えられる。

参考文献

[1] A. Suzuki and S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan, 31, p. 1455 (1971).