

# SPring-8 戦略活用プログラム課題報告書

(2005B0895)

EL ディスプレイ用無機蛍光体の局所構造解析  
Local Structural Characterizations of Inorganic Phosphor for EL Displays

三井金属鉱業株式会社 総合研究所 伊東純一, 矢野智泰, 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

## 1 研究背景と目的

無機エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) は、自発光型のフラットパネルディスプレイ (FPD) の一つであり、産業用や医療用計測機器の表示パネル、車載用パネルなどに使用されている。無機 ELD は完全固体デバイスで振動や温度変化に強く、屋外や車室内など厳しい使用環境下でも実用に耐えうる点では最も優れたディスプレイである。また素子を構成する薄膜材料を透明にした透明ディスプレイも実現し、他方式の FPD にない斬新なデザイン設計による魅力ある製品が上市されるようになった。今後は民生用途でも幅広い応用展開が期待される。しかし、市販の無機 ELD は ZnS:Mn 蛍光体による橙色の単色表示であり、さらなる普及には多色化材料の開発が課題となっている。しかし、多元系材料では、付活元素の価数や固溶サイト、またその周囲の格子欠陥など、付活元素近傍における微細な構造の問題が複雑になり、安定かつ優れた発光特性を得るには製造プロセスにおいても高度な制御技術が必要となってくる。本研究では、XAFS 測定による電子状態や局所構造の解析から発光特性との関連性を明らかにし、これまで積み重ねてきた考察の正否を確かめつつ、今後の材料開発のための新しい知見を得ることを目的とした。

多色化 EL 材料として、 $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}^{3+}$  (青)、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}^{2+}$  (赤) などが候補に挙げられる。これら材料の付活元素  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  は、何れも化学的に不安定な価数状態で格子中に存在しなければならず、価数動 (酸化) を起こしやすい。また、 $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  や  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  のような複カチオン組成は、原子間結合におけるイオン性から共有性の多様化、発光中心近傍の欠陥が関与する格子の対称性・異方性の変化、さらには発光中心の固溶サイト (置換位置) の問題も複雑化することが予見される。そこで、XANES、XAFS 測定により、各試料における付活元素の価数やその近傍の局所構造 (原子間距離、原子の数と種類) を解析し、ELD 用蛍光体薄膜の作製における仕込み組成、雰囲気、温度などの各プロセス条件に与える影響を調査した。本書では、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}^{2+}$  薄膜の解析結果について報告する。 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  は 30 年以上前に直流 EL 素子の赤色蛍光体材料として研究されていた。<sup>[1]</sup> また近年では、交流薄膜 EL 素子としても着目されている。<sup>[2,3]</sup> しかし、まだ輝度・発光効率ともに実用レベルには至っておらず、また発光色も制御しきれていない。その原因として、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  薄膜の結晶性が不十分なためと考えられているが、その詳細は明らかにされていない。

## 2 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$ の基礎物性

以下に  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  の基礎物性について述べる。母体である  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  は orthorhombic 構造を有する。図 1 に  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  の結晶構造を示す。格子定数は  $a=12.05\text{Å}$ 、 $b=12.65\text{Å}$ 、 $c=4.21\text{Å}$  である。表 1 に母体格子を構成するカチオンの配位構造のパラメータを示す。 $\text{Zn}^{2+}$  は 4 配位であるのに対し、 $\text{Ba}^{2+}$  は非対称な 7 配位である。配位子はともに  $\text{S}^{2-}$  である。配位子までの距離は、表 1 に示すとおり明確な差がある。発光中心である Mn は、同じ遷移金属でありイオン半径の近い  $\text{Zn}^{2+}$  サイトに置換すると考えられる。また Zn を完全に Mn に置き換えた  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  も化合物として存在する。図 2 に示

すとおろ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  は orthorhombic 構造であるが、格子定数は  $a=8.81\text{ \AA}$ 、 $b=17.05\text{ \AA}$ 、 $c=4.30\text{ \AA}$  であり、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  とは異なる結晶構造を有する。しかし表2を見ると分かるように、 $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  内のカチオン ( $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$ ) の配位構造は、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  のものと非常に近いことが分かる。

$\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  は 630 nm 付近にピークを持つブロードな赤色発光を示すことが知られている。この発光は、 $\text{Mn}^{2+}$  の  $3d^5-3d^5$  遷移によるものである。その他、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  の光学特性に関するデータは非常に少なく、光学バンドギャップエネルギーが 3.3-3.5 eV (375-355 nm) と報告されているのみである。<sup>[4]</sup>

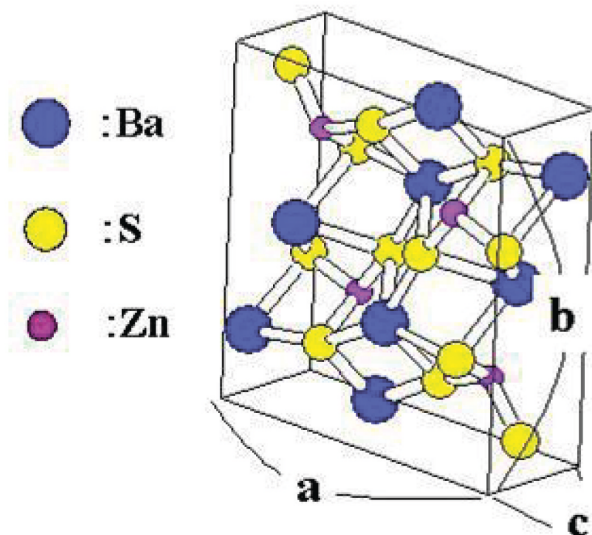


図1  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  の結晶構造

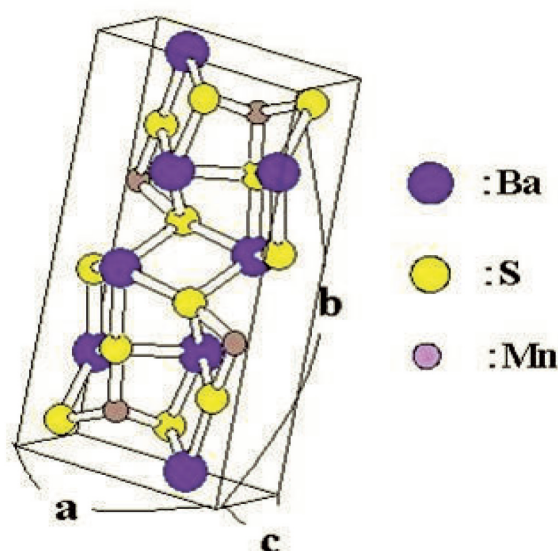


図2  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  の結晶構造

表1  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  のカチオン ( $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$ ) の配位構造

Cation	Coordination Number	Ligand	Distance (Å)
$\text{Ba}^{2+}$	7	$\text{S}^{2-}$	3.147 - 3.257
$\text{Zn}^{2+}$	4	$\text{S}^{2-}$	2.328 - 2.451

表2  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  のカチオン ( $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$ ) の配位構造

Cation	Coordination Number	Ligand	Distance (Å)
$\text{Ba}^{2+}$	7	$\text{S}^{2-}$	3.082 - 3.282
$\text{Mn}^{2+}$	4	$\text{S}^{2-}$	2.391 - 2.487

### 3 評価試料 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$ 薄膜の作製、ならびに同薄膜試料の結晶学特性、光学特性

評価試料である  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  薄膜は、電子線蒸着法により、厚さ 1 mm の石英ガラス基板に作製した。成膜中の基板温度を 250℃ に保った。蒸着源ペレットは、 $\text{BaS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MnS}$  の混合粉末を焼成し、その後、静水圧下で圧縮成型することにより作製した。蒸着源ペレット中の  $\text{Ba}/\text{Zn}$  比を 1.0-2.0 の範囲で変化をさせた。発光層の成膜後、 $\text{Ar}$  雰囲気中で 600℃、1 時間のアニール処理を行った。上記薄膜試料の他に、リファレンスとして  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  蛍光体粉末も準備した。 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3:\text{Mn}$  粉末蛍光体は、原料粉末に  $\text{BaS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{MnS}$  を用い、化学量論比で混合し、 $\text{Ar}$  雰囲気中で 850℃、2 時間の焼成を行うことで作製した。 $\text{Mn}$  添加濃度は 1.0 mol% である。

図3にBa<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜(Ba/Zn比:1.6、1.8、2.0)のX線回折パターンを示す。図にはBa<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>、Ba<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub>のICSDパターンも示す。作製した全ての試料でorthorhombic構造に特有のBa<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>による回折ピークが確認できる。しかし、Ba/Zn=1.6の試料からは、不純物相(◆:other)によるピークも確認された。図より、この不純物相による回折パターンは、Ba<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub>のICSDパターンを高角度側へシフトしたものに類似していることが分かる。このことから、不純物相はBa<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub>を持ち、Mn<sup>2+</sup>サイトにMn<sup>2+</sup>(0.80Å)よりイオン半径の小さいZn<sup>2+</sup>(0.74Å)が置換したようなものと推察される。このような結晶は、Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn粉末では報告がないことから、非熱平衡状態で蒸着/アニールした薄膜のみで生成されるものと思われる。一方、Ba/Zn=1.8の試料では、不純物相によるピークは殆ど見られない。ZnSによる非常に弱い回折ピークが見られるのみである。またBa/Zn=2.0の試料では、BaSによる強い回折ピークが新たに現れている。

図4に上記Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn薄膜のPLスペクトルのBa/Zn比依存性を示す。図中には、参考としてBa<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn粉末のPLスペクトルも示す。Ba/Zn=1.6の試料の時、617 nmにピークを持つスペクトルが得られた。これは上述の不純物相に付活されたMn<sup>2+</sup>による発光ではないかと考えられる。発光ピーク波長はBa/Zn比が増加するに従い長波長側へシフトし、Ba/Zn=1.8の試料において、粉末と同じ630 nmにピークを持つスペクトルが得られた。しかし、610、670 nm付近に粉末には見られないショルダーが見られた。また、x=2.0の試料では625 nmにピークを持つスペクトルが得られた。以上の結果より、Ba/Zn=1.8の蒸着源ペレットを用いて作製した薄膜が、現時点では最も結晶学特性、光学特性ともに優れていることが分かる。参考までに、この薄膜を発光層に用いて作製したEL素子では、最高輝度250 cd/m<sup>2</sup> (1kHz 駆動)の赤橙色発光が得られている。<sup>[5]</sup> この値は、まだ実用レベルには達しないが、Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn薄膜EL素子としては世界最高値である。

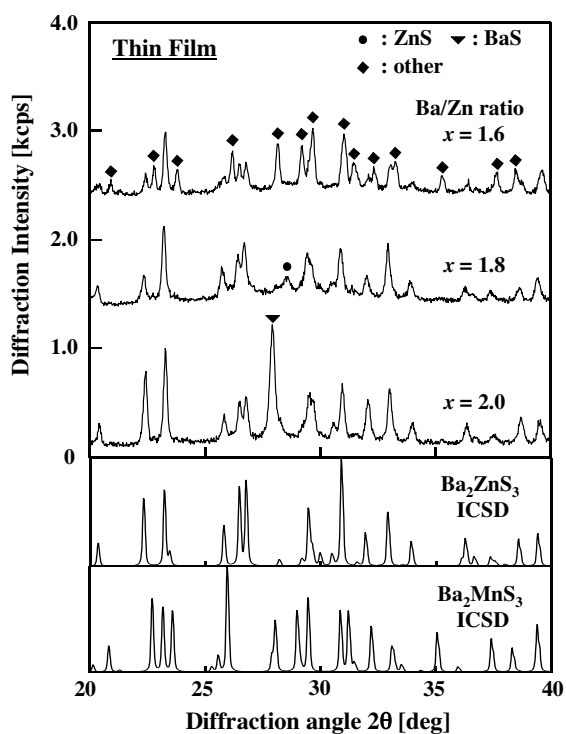


図3 Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜のXRDパターンのBa/Zn比依存性

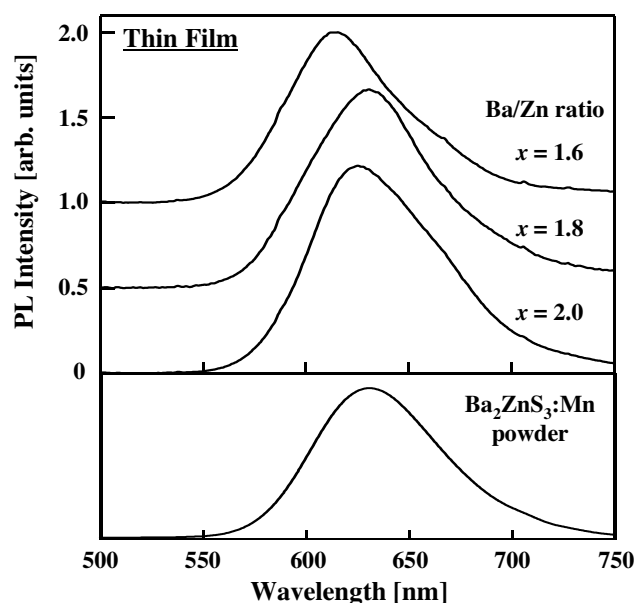


図4 Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜のPLスペクトルのBa/Zn比依存性

#### 4 XANES、XAFS による Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜における Mn<sup>2+</sup>近傍の局所構造解析

前述の Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜のうち、最も膜質の優れている Ba/Zn 比=1.8 のペレットを用いて作製した薄膜と、不純物相が混在する Ba/Zn 比=1.6 のものについて、XANES、XAFS による Mn<sup>2+</sup>近傍の局所構造の解析を行った。薄膜試料の寸法は約 10 mm×20 mm、膜厚は約 0.8 μm である。測定は、BL19B2 ラインにて、多素子半導体検出器を使用し、斜入射配置での蛍光法により行った。

図 5 に Mn K 吸収端を測定した XANES の規格化スペクトルを示す。(a)は Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜試料、(b)は同粉末試料、(c)は価数を同定するためのリファレンス粉末試料(2 価:MnO、3 価:Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、4 価:MnO<sub>2</sub>)である。図より、薄膜試料、粉末試料ともに吸収端は 6540 eV 付近にあり、MnO のものと近い。従って、全ての試料において、Mn は主に 2 価として存在していると思われる。

図 6 (a)に、同薄膜試料の XAFS の解析結果(Mn K 吸収端の動径構造関数)を示す。図 6 (b)には Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> 粉末試料の Zn K 吸収端、Ba K 吸収端の結果を示す。図より、いずれの薄膜とも約 2.0 Å にピークが見られ、これが第一近接の S<sup>2-</sup>によるものと思われる。ピーク位置は、粉末試料の Zn K 吸収端のものとはほぼ一致している。これより薄膜中の Mn は Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> 格子の Zn サイトを占めているものと考えられる。また、2つの薄膜試料の結果に顕著な差は見られない。これは、Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> と Ba<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub> 構造を有する不純物相の配位構造に差がない事とも矛盾しない。さらに、PL 特性で短波長側に発光ピークを示す Mn の起源として、Ba<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub> 型の結晶構造を持ち、Mn サイトに Zn が置換した結晶相によるものと帰着した推論を強く支持する結果と言える。

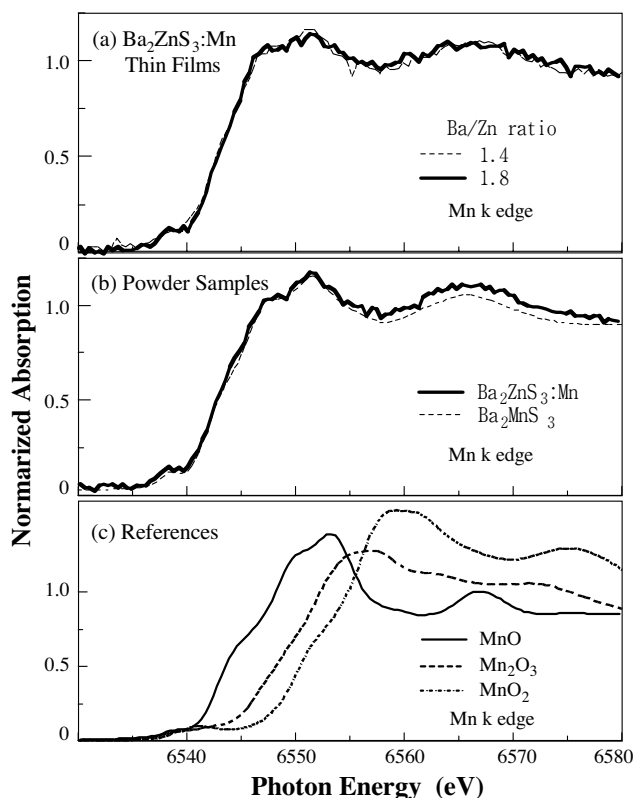


図 5 XANES の規格化スペクトル

- (a) Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜試料
- (b) Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 粉末試料
- (c) MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> 粉末

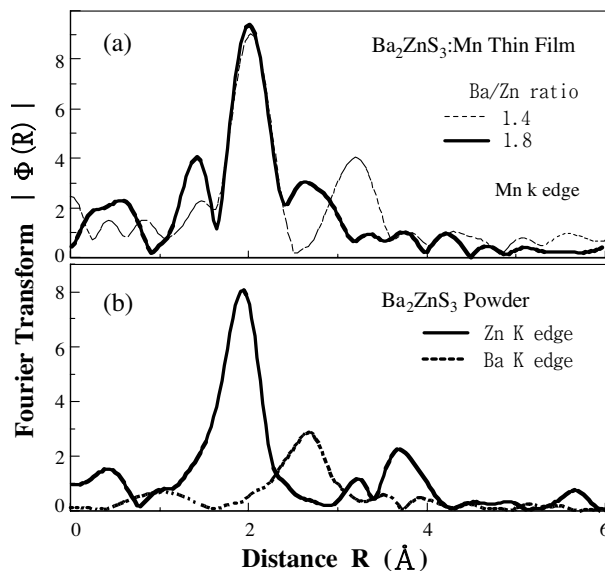


図 6 XAFS の解析結果

- (a) Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>:Mn 薄膜試料
- (b) Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub> 粉末試料



## 5 まとめ

赤色 ELD 用蛍光体として注目されている  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3\text{:Mn}$  薄膜の XANES、XAFS 測定を行い、付活元素である Mn の価数やその近傍の局所構造を解析した。薄膜中の Mn は  $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3$  格子の Zn サイトを占めていることが確認された。さらに、本来の 630 nm よりも短波長側に PL 発光ピークを示す蒸着薄膜における発光起源として、X 線回折の結果より  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  型の結晶構造を持ち Mn サイトに Zn が置換した結晶相内の Mn によるものと推察したが、今回の XANES、XAFS 解析はそれを強く支持する結果となった。XANES、XAFS 測定は、 $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3\text{:Mn}$  に限らず、多元硫化物蛍光体の材料ならびに応用素子の研究・開発を加速する上で非常に有効な手段であり、今後も積極的に活用するべきと考える。

## 参考文献

- [1] A. Vecht: J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 789.
- [2] R.Nakagawa, Y. Kinoshita, M. Kawanishi, N. Miura, H. Matsumoto and R.Nakano: Proc. 11th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Ghent, Belgium, 2002 (Ghent University, Ghent, Belgium, 2002) p.61.
- [3] N. Miura: Dig. 2004 SID Int. Symp., Seattle (Society for Information Display, San Jose, 2004) Book II, p.1142.
- [4] B. H. Megson: M. Sc. Thesis, Thames Polytechnic, London, 1971.
- [5] K. Ohmi, K. Hara, M. Yamasaki, Y. Ouchi and H. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) L1535.