

課題番号 2005A0052-NI-np-TU

## 実験課題名

無機エレクトロルミネッセントディスプレイ用蛍光薄膜の局所結晶構造分析

実験責任者所属機関及び氏名 NHK 放送技術研究所 岡本信治

利用ビームライン BL19B2

### 1. はじめに

日本ではBS放送はすでにデジタル化しており、2011年にはこれまでの地上アナログテレビ放送を終了して地上デジタル放送へ移行する予定である。大都市圏を中心にすでに受信できる状況であるが、現在はこの地上デジタル放送を全国あまねく受信できるように準備が進められている。このデジタル放送では鮮明な映像が楽しめるハイビジョン番組やデータ放送によるサービスなどが行なわれるが、ハイビジョン番組を楽しむためにはハイビジョン対応の受像機が必要である。しかも大画面であれば臨場感も高まる。この受像機に大きな変革が現われている。これまで50年以上にも亘って広く使われてきたCRTに代わって薄型や大画面を特長としたLCDやPDPなどのフラットパネルディスプレイへの人気が高まっている。ごく最近では価格もかなり下がっており、この人気は一層高まる様相である。このようにフラットパネルへの人気や需要は今後ますます増加すると思われる。しかし、このフラットパネルディスプレイでは、LCDやPDPのほかにもより高画質、低消費電力あるいは低価格などを唱える無機ELやSEDなども次世代のフラットパネルディスプレイとして市場への参入の機会を狙っている。

無機ELは、自発光型で視野角も広く応答性も速くコントラストも高いなど完全固体型の理想的なディスプレイである。現在市販されているものは黄橙色発光を示すZnS:Mnを用いたディスプレイのみである。最近では発光材料開発やパネル化技術が進展してフルカラーディスプレイの実用化が進められている<sup>/1/</sup>。このフルカラーディスプレイに用いられる発光材料がユーロピウム付活バリウムチオアルミニウム ( $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ) である<sup>/2/</sup>。従来になく高輝度で青色の色純度も高い特性を持つが、その物性は十分明らかにされておらず、詳細な研究が求められている。このため、SPring-8におけるXAFS測定による局所構造の分析を行なうことを試みた。この材料についてのXAFS測定は今回が初めての試みのため、第一段階として測定法の課題を洗い出して測定の手法を確立することを目的とした。

## 2. 無機 EL 素子

### 2. 1 素子構造

厚さ数百 nm の無機蛍光薄膜を誘電体薄膜と電極で挟んだ構造である。電極間に 100 ~ 300V の交流電圧を印加すると誘電体と蛍光薄膜の界面から引き出された電子が電界で加速されて発光中心を励起して発光する。フルカラー表示には数種の方式があるが、青色発光に色変換材料を組み合わせることで緑と赤の発光を発生させる方式（color by blue 方式）を中心に検討されている<sup>1/</sup>。

### 2. 2 蛍光薄膜材料

マンガンや希土類などのイオンを発光中心として付活した II-VI 族化合物が古くから用いられてきた。たとえば、ZnS, CaS, SrS などの二元硫化物が挙げられる。ZnS:Mn では高輝度の黄橙色、ZnS:Tb では緑色、CaS:Eu では赤色、SrS:Ce では青緑色などの発光が得られるが、ZnS:Mn を除いて実用化には至っていない。

近年では二元系から三元系硫化物に展開してきており、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> において EL デバイスによる発光が得られている<sup>3/</sup>。特に、この BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu は高輝度青色発光を実現してフルカラーディスプレイの実用化の牽引役を担っている。

## 3. BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu の結晶構造

結晶構造は、図 1 に示す Pa3 空間群に属する立方晶（格子定数 1.2650(nm)）である。Ba イオンのサイトは二種類あり、その配位数は 12 と 6 である。また、配位子との距離は 0.362~0.359 (nm) である。Eu イオンを添加すると 474nm にピーク波長を持つ発光スペクトルを示し（図 2）、そのスペクトル形状から二価のイオンであること

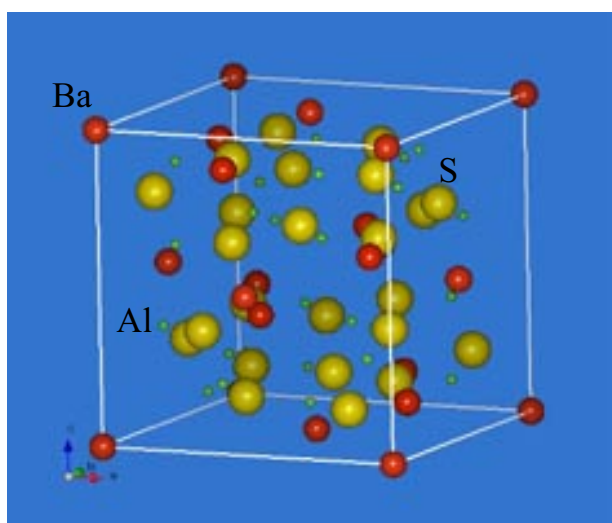


図 1 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の結晶構造

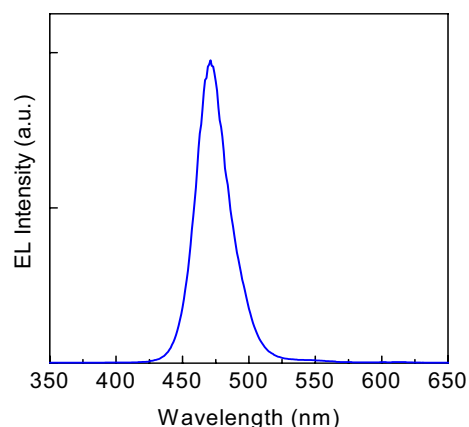


図 2 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu の EL スペクトル

が判る。その置換サイトとして価数が同じ二価イオンの Ba サイトが考えられるが、

現実にそうなのか、さらに、二種のサイトがあるためどちらのサイトを優先的に占めるかなど詳細な特性は不明である。また、この材料は非常に酸化されやすく、大量の酸素を含む<sup>4,5/</sup>。そのため、Ba, Al, Sの各イオン、さらに不純物として添加するEuイオンの周辺の局所構造は複雑に変化していると予想される。

#### 4. XAFS 測定

測定試料は、BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euの青色蛍光体薄膜（試料1：試料作製条件が異なったもの数種類）と粉末（試料2）、標準試料としてEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eu<sup>3+</sup>)（試料3）、SCA (Eu doped strontium Cl-apatite : Eu<sup>2+</sup>)（試料4）とBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（試料5）である。BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜は、二源電子ビーム蒸着法<sup>2/</sup>とMBE装置<sup>6/</sup>を用いた多元蒸着法によって作製したものである。試料はすべて大気中にて測定を行った。

試料1, 2, 3, 4について、Euの価数と局所構造について評価するためにEu L<sub>3</sub>吸収端におけるXAFS測定を行った。また、Euの置換サイトがBaサイトかどうか検討するために、試料1, 2, 5について、Ba K吸収端におけるXAFS測定を行った。

#### 5. 結果と評価

MBE装置<sup>6/</sup>を用いた多元蒸着法によって作製したBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜（J27, J29, J31）および粉末（Eu4, Eu7）とEuの価数が2価及び3価の標準試料（Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SCA）のEu L<sub>3</sub>吸収端のXANESスペクトルを図3に示す。薄膜試料はas-grown膜である。Eu濃度は4mol%(Eu4), 7mol%(Eu7), 3.7mol%(J27), 2.1mol%(J29), 7.2mol%(J31)である。薄膜のフォトルミネッセンススペクトルは、ほぼピーク波長が474nmであるが、J31では500nm付近の長波長側のすそが大きくなる傾向であった。粉末では470nm付近にピークを持つ青色発光を示した。図3においてEu4とEu7のスペクトルを比較すると、粉末でEu濃度が多いと3価の割合がかなり増えている。この傾向は7mol%といった高濃度の薄膜（J31）にもあるように見受けられる。Eu濃度の違いによってEuの2価、3価の割合が変化することがわかったが、酸化されやすいため十分信頼性のある

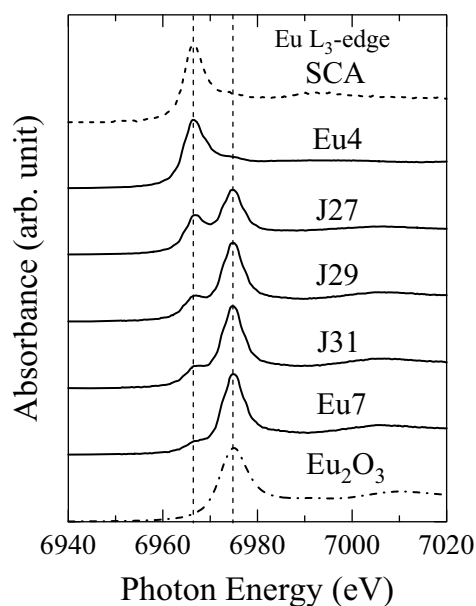


図3. MBE装置を用いた多元蒸着法によって作製したBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu薄膜と標準試料のEu L<sub>3</sub>吸収端におけるXANESスペクトル

結果であるかどうかさらに分析する必要がある。

二源電子ビーム蒸着法<sup>2)</sup>によって作製した BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜と Eu の価数が 2 価及び 3 価の標準試料 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SCA) の Eu L<sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトルを図 4 に示す。薄膜試料は、アニール処理されたものであり、それぞれの Eu 濃度は、05A37 が 4mol%, 05A40 が 1mol% である。フォトルミネッセンススペクトルのピーク波長は、05A37 が 473nm, 05A40 が 470nm である。いずれも Eu の濃度によらず価数はほぼ 2 価であり、3 価は数パーセント程度であった。ただし、Eu 濃度の高い 05A37 の試料の方がわずかに 3 価が多い結果となった。

Eu L<sub>3</sub> 吸収端における XANES の結果をまとめると、発光中心である Eu の価数について評価した結果、Eu 濃度と価数、試料作成条件と価数との間に相関があることがわかった。Eu の濃度は 4mol% 程度が最も 2 価の割合が高いという結果が得られた。また、試料作製条件の違いによって Eu の価数が異なることから、Eu L<sub>3</sub> 吸収端における XANES 測定から Eu の価数を評価することによって、最適な作製条件の検討が可能であることがわかった。

Eu の置換サイトを検討するために、比較として BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜と粉末試料の Ba-K 吸収端における EXAFS を測定した。しかし、再現性のある結果を得ることが出来なかった。その原因として大気中で試料調整と測定を行ったために試料が劣化したためと推測される。

## 6. まとめ

Eu L<sub>3</sub> 吸収端の XANES 測定は、EL ディスプレイ用青色蛍光体 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜の発光中心 Eu の価数を評価できる強力な手法であることが確認できた。しかし、今回行った大気中での測定は、試料の安定性に問題があり、測定方法を再検討する必要があることがわかった。今後、不活性ガスを充填した試料ホルダーを作成し、試料が大気にさらされることのない条件で再実験を実施したい。次回は、EXAFS による局所構造解析から発光特性と Eu の局所構造との相関についても検討し、実用レベルの発光特性が得られるような蛍光体薄膜開発の指針を得ることを目標とする。

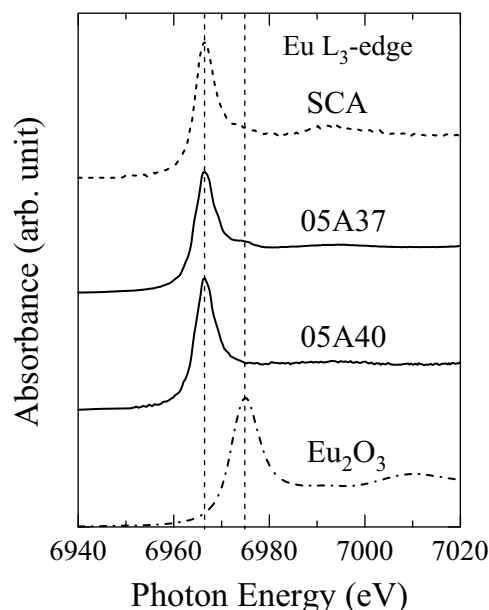


図 4. 二源電子ビーム蒸着法によって作製した BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 薄膜と標準試料の Eu L<sub>3</sub> 吸収端における XANES スペクトル

## 参考文献

1. X. Wu, A. Nakua, D. Cheong: Proc. of IDW'03(2003)pp.1109-1112
2. N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto, and R. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1291 (1999)
3. 三浦, 松本, 中野: 応用物理 第74巻, 第5号(2005)p.617
4. I. Tanaka, Y. Inoue, K. Tanaka, Y. Izumi, S. Okamoto, M. Kawanishi, N. Miura, H. Matsumoto and R. Nakano, J. of Luminescence Vo. 96(2002)pp.69-74
5. Y. Inoue, I. Tanaka, Y. Izumi, S. Okamoto, M. Kawanishi, D. Harada, N. Miura, H. Matsumoto and R. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.40(2001)pp.2451-2455
6. 田中他 : 第 52 回応用物理学関係連合講演会(2005)30p-YH-17