

課題番号 2005B0531

実験課題名 フラットパネルディスプレイ用無機 EL 材料の結晶構造分析

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

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^{/1/}。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^{/2/}。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、前回 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、測定法を確立するための課題を明らかにした。その中でもっとも重要なことは、この材料が酸化されやすいために輸送や測定中に品質が変化して正確な測定データを得られにくいことであった。今回はその課題に対応するために特別な試料ホルダーを設計・試作して XAFS 測定に臨んだ。

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て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/1/.

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, SrGa₂S₄, CaGa₂S₄, BaAl₂S₄ において EL デバイスによる発光が得られている/3/. 特に, この BaAl₂S₄: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. BaAl₂S₄: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物性は不明である。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/4,5/. 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。

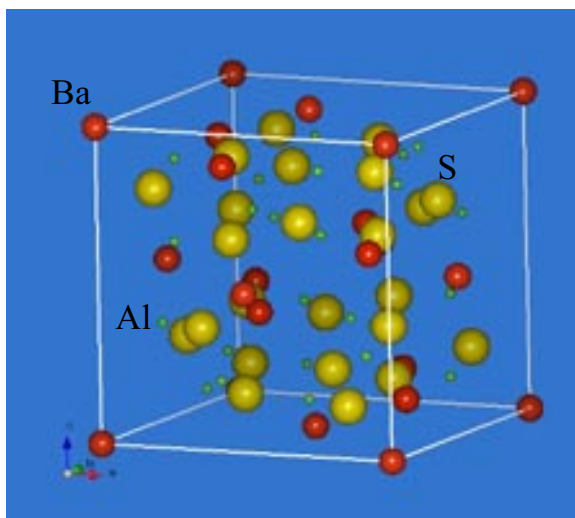


図 1 BaAl₂S₄ の結晶構造

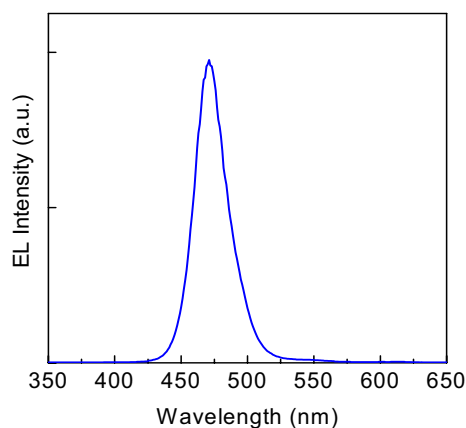


図 2 BaAl₂S₄:Eu の EL スペクトル

4. XAFS 測定

測定試料は、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の薄膜（試料 1）、標準試料として Eu_2O_3 (Eu^{3+})（試料 2）、SCA (Eu doped strontium Cl-apatite : Eu^{2+})（試料 3）と EuS （試料 4）である。 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜は、二源電子ビーム蒸着法^{2/}と MBE 装置を用いた多元蒸着法^{6/}によって作製したものである。今回はできるだけ試料が酸化されずに測定するため、特別な試料ホルダーを準備した。試料を窒素ガスで充填して大気に曝さず、しかも X 線が遮断されないようにカプトンフィルムで覆った構造である。図 3 にそのホルダーをマウントした様子を示す。茶色のカプトンフィルムで覆った空間の中に薄膜試料が収まっている。

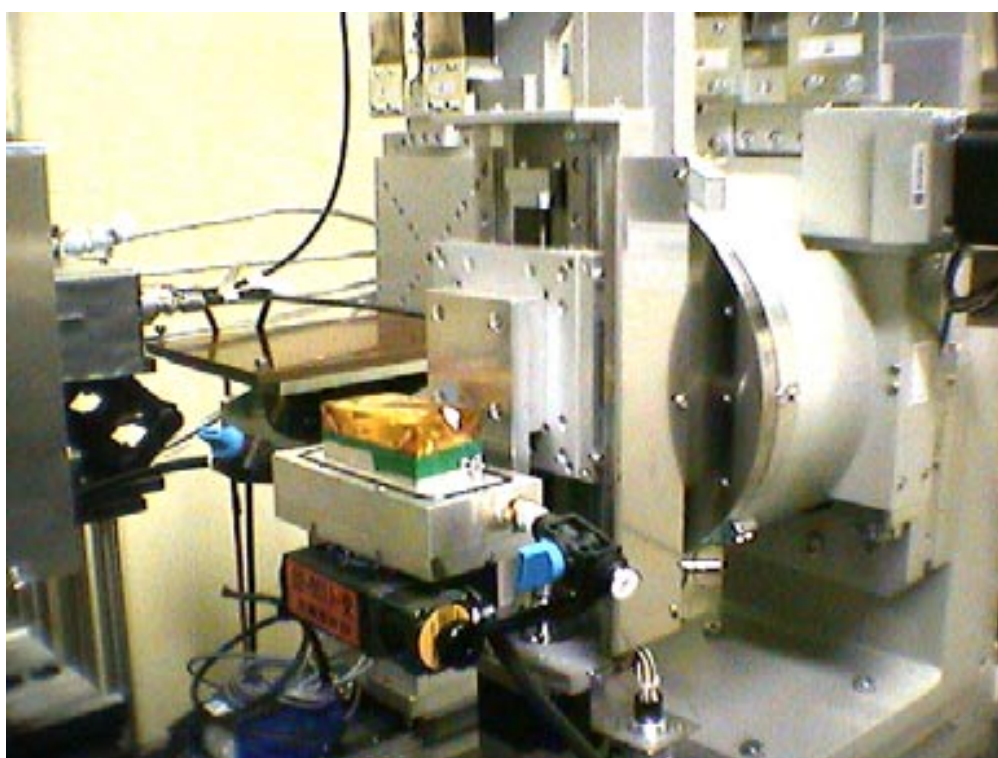


図 3 XAFS 測定の様子

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_3 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 について、Ba-K 吸収端における XAFS 測定を行った。

5. 測定結果と考察

MBE 装置^{6/}を用いた多元蒸着法によって作製した $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜と Eu の価数が 2 価及び 3 価の標準試料 (Eu_2O_3 , SCA) の Eu L_3 吸収端の XANES スペクトルを図 4 に示す. MBE を用い作製した薄膜試料は, 熱処理していない試料(MBE-as grown)と熱処理した試料(MBE-anneal)と大気にさらした試料(MBE-air)の 3 種類を準備した. MBE-as grown は, これまでに作製した試料で最も結晶性の高い試料である. 試料の結晶性は X 線回折ピークの半値幅で判断している^{6/}. MBE-anneal は, 結晶性の高い試料を高真空下, 900°C で 2 分間高速加熱を行っている. MBE-air は, 40 ~ 50% の湿度の大気中に 1 時間程度置いた後, 窒素ガスを充填した試料ホルダーに保存したものである. Eu L_3 吸収端 XANES 測定の結果, MBE-as grown と MBE-anneal では, Eu の価数がほとんど 2 価であることがわかった. MBE-as grown においても Eu 3 価の割合はかなり小さいが, MBE-anneal では, 3 価のピークはさらに小さくなっている. MBE-air は, 標準試料のスペクトルを用いて価数の割合を評価すると, 約 50% が 3 価であった. 以上の結果から, 結晶性が高い試料では, Eu の価数は, ほぼ 2 価になることがわかった. さらに真空中における加熱処理で Eu の価数が 3 価から 2 価に還元されることが示唆された. また, 大気中では非常に不安定で Eu の価数も 2 価から 3 価に容易に変化することがわかった.

二源電子ビーム蒸着法^{2/}によって作製した $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜と Eu の価数が 2 価及び 3 価の標準試料 (Eu_2O_3 , SCA) の Eu L_3 吸収端の XANES スペクトルを図 5 に

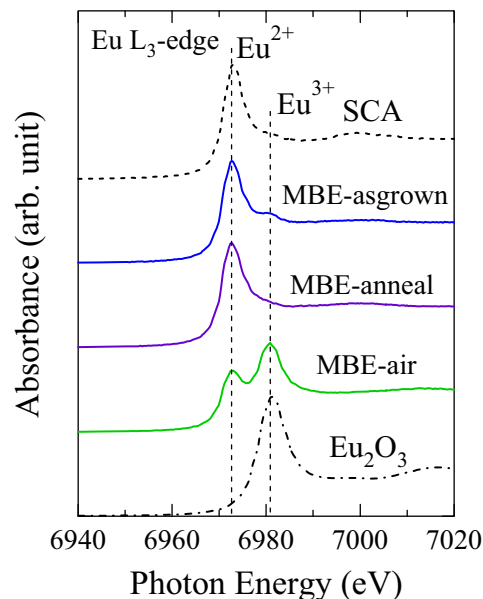


図 4. MBE 装置を用いた多元蒸着法によって作製した $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜と標準試料の Eu L_3 吸収端における XANES スペクトル

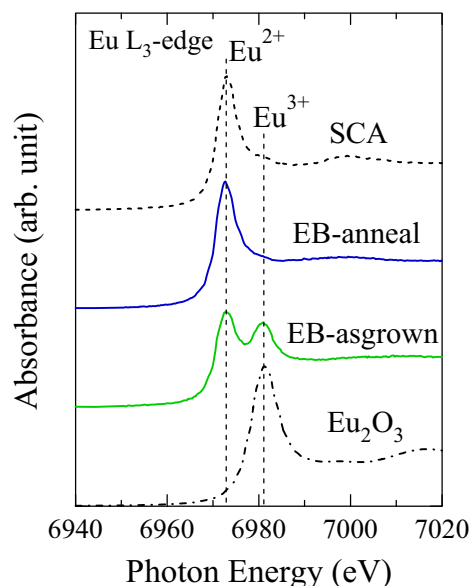


図 5. 二源電子ビーム蒸着法によって作製した $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜と標準資料の Eu L_3 吸収端における XANES スペクトル

示す。EB 蒸着法によって作製した薄膜は、熱処理していない試料(EB-as grown)と熱処理した試料(EB-anneal)の 2 種類を準備した。EB-as grown は非晶質であり、熱処理(高速加熱 800 °C 2 分程度)によって EB-anneal は結晶化している。Eu L₃ 吸収端 XANES 測定の結果、EB-as grown では 2 価と 3 価のピークが観測されたが、EB-anneal では 2 価のピークのみ観測された。EB-as grown は、標準試料のスペクトルを用いて価数の割合を評価すると、約 30% が 3 価であった。以上の結果から、EB-as grown の非晶質状態では、Eu の 3 分の 1 程度が 3 価であるが、アニールによる結晶化で Eu のほとんどが 2 価になることがわかった。

BaAl₂S₄:Eu 薄膜と比較として Eu³⁺の酸化物である Eu₂O₃ と Eu²⁺の硫化物である EuS の Eu L₃ 吸収端における EXAFS 測定から得られた動径構造関数(RSF)を図 6 に示す。Eu₂O₃ の RSF から 0.18nm 付近に Eu-O によるピークが存在する。一方、EuS では 0.26nm 付近に Eu-S によるピークが存在する。BaAl₂S₄:Eu 薄膜では、Eu の価数がほぼ 2 価である MBE-as grown, MBE-anneal, EB-anneal において 0.28nm 付近に第一近接ピークが観測された。これらの試料では第一近接ピークの位置が、EuS における第一近接のイオウによるピーク位置に近い結果が得られた。一方で、3 価の Eu が観測された MBE-air と EB-as grown では、第一近接のピーク位置は 0.18nm 付近であり、Eu₂O₃ における酸素による第一近接ピーク位置と良く一致した結果が得られた。これらの結果は、結晶化した薄膜で Eu の価数がほぼ 2 価の試料では、Eu の最近接はイオウであるが、Eu の価数が 3 価を多く含んでいると、そ

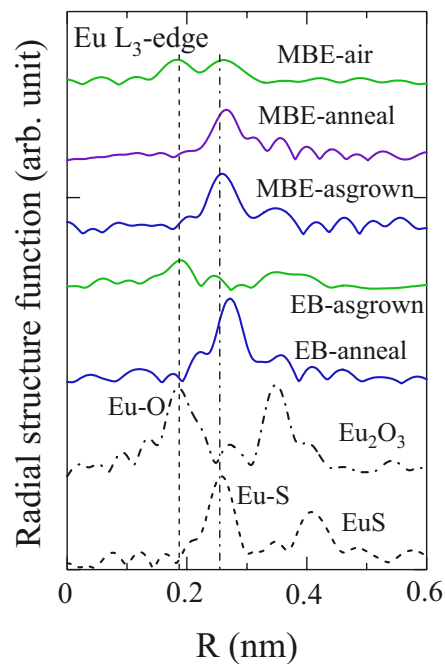


図 6. BaAl₂S₄:Eu 薄膜と標準試料の動径構造関数

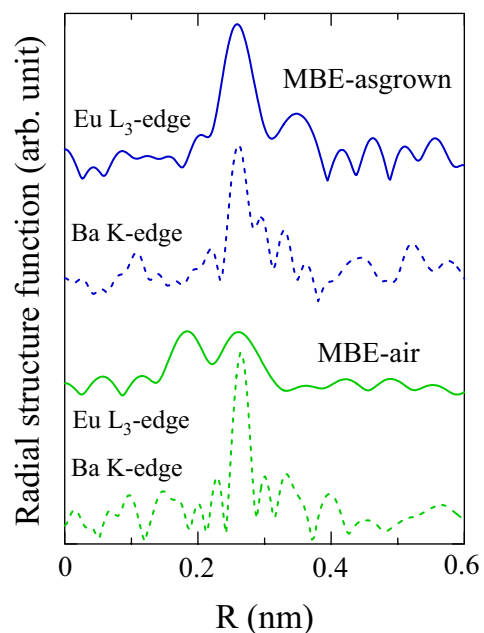


図 7. BaAl₂S₄:Eu 薄膜の Eu L₃ 吸収端と Ba K 吸収端における動径構造関数

これらの最近接に酸素が配位している可能性があることを示唆している。

BaAl₂S₄:Eu 薄膜の MBE-as grown と MBE-air における Eu L₃ 吸収端と Ba K 吸収端の EXAFS 測定から得られた動径構造関数を図 7 に示す。MBE-as grown では、Eu と Ba の RSF がほぼ同じ 0.27nm 付近に第一近接ピークが観測された。一方で、MBE-air では、Ba の RSF は MBE-as grown とほぼ同じスペクトル構造を示すが、Eu の RSF は 0.18nm 付近と 0.27nm 付近にピークを示した。この結果は、MBE-as grown では Eu の局所構造が Ba と似た構造であり、Eu が Ba サイトに置換していることを示唆している。一方で、MBE-air では、Ba の局所構造は MBE-as grown と一致し、大気にさらされてもその局所構造はほとんど変化していないと考えられるが、Eu は、その価数が 2 価から 3 価に変化するとともにその局所構造も変化することがわかった。

6. まとめ

MBE 装置を用いた多元蒸着法によって作製した BaAl₂S₄:Eu 薄膜では、結晶性の良い試料では、Eu の価数がほぼ 2 価であり、Ba のサイトを置換していることが示唆された。しかし、大気中におくと発光中心である Eu の価数が 2 価から 3 価に変化し、局所構造も大きく変化することがわかった。二源電子ビーム蒸着法によって作製した BaAl₂S₄:Eu 薄膜では、熱処理しないと Eu の価数として 3 価のものが存在するが、アニールによってほぼ 2 価に変化し、その局所構造も MBE 装置を用いて作製された試料と同様に Ba の局所構造に近いことが示唆された。3 価を多く含む試料の発光強度は低くなる傾向にあり、酸素不純物が Ba イオンではなく Eu イオンに近接することによって失活することがその原因であると結論できる。本研究によって明確になったこの結果は、今後の高輝度化や高効率化などの発光特性の改善に役立つと考えられる。

参考文献

1. X. Wu, D. Carkner, I. Yoshida, H. Hamada, K. Oda, and M. Kutsukake: Proc. of IDW/AD'05 (2005)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. K. Tanaka and S. Okamoto: Proc. of the 12th Intern. Display Workshops/Asia Display 2005, p.1625