

令和元年5月30日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06717

研究課題名(和文)電子・正孔対から発光中心へのエネルギー移動を利用した酸化物ELの開発

研究課題名(英文) Development of oxide electroluminescent devices using energy transfer from an electron-hole pair to an emission center

研究代表者

京免 徹 (Kyomen, Toru)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：10323841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気中で安定な酸化物蛍光体薄膜を用いた高輝度・高効率の面発光素子を溶液塗布・焼成法により作製することを目的とし、酸化物蛍光体への不純物添加と熱処理条件の最適化を行った。その結果、Al添加と1000℃焼成により、1,200 cd/m²の高輝度を得ることに成功した。また、電圧を印加することにより酸化物イオンが移動して蛍光体内にpn接合が形成されることが、この素子の発光原理の本質であることを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中の酸素や水分で劣化しない酸化物蛍光体を用いた発光素子の実現できれば、封止不要の素子の実現できる。また、溶液塗布・焼成法は大面積化、低コスト化、パターンングに有利である。本研究目的が達成されれば、耐久性が高く、大面積の発光素子を低コストで作製できるようになる。そのためには高輝度化・高効率化が不可欠であるが、本研究によりディスプレイへの利用では十分な明るさの輝度が得られることが実証された。また、本研究で提案した発光原理に基づいて研究を進めることにより、高効率化も実現できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is to develop plane light-emitting devices with high-luminance and high-efficiency using oxide phosphors stable in air by using a sol-gel and firing method. In the present study, effects of impurity doping and firing conditions were investigated. As a result, 1,200 cd/m² was obtained by firing at 1000℃ and Al doping. In addition, it was proposed that the light emission originates from formation of pn junction in the oxide phosphor resulting from electromigration of oxide ions.

研究分野：物性科学，固体化学

キーワード：エレクトロルミネッセンス 酸化物 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、白色 LED (発光ダイオード) や有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子など、新しい発光素子の研究開発が盛んである。LED は小さな領域から光を放出する点発光素子であるのに対して、有機 EL 素子は大きな面積から光を放出する面発光素子である。面発光素子には、有機 EL 素子のほかに、硫化物蛍光体を用いた無機 EL 素子がある。しかし、有機 EL 素子と硫化物無機 EL 素子には以下のような問題点がある。

有機 EL 素子は、現在のところ 10 cm 角程度のサイズのものしか開発されていない。これは薄膜の作製に真空装置が必要なためである。また、有機 EL 素子が搭載されたスマートフォンでは画面の焼け付きが報告されている。これは有機材料が電圧・電流で劣化するためである。無機物である硫化物は有機物よりも電圧・電流に対する耐久性が高い。しかし、硫化物無機 EL 素子の発光メカニズムは有機 EL 素子や LED と異なり、高輝度を得るには高周波数の高電圧が必要である。また、有機 EL 素子と同様、硫化物薄膜の作製には真空装置が必要であり、大面積化が難しい。さらに、有機物と硫化物は大気中の酸素や水分で劣化するという共通の問題点があり、素子の封止が不可欠である。

一方、酸化物の多くは大気中の酸素や水分に強く、溶液塗布・焼成法により大気中で薄膜を形成できるため、上記の問題点を解決できる可能性がある。研究開始当初、我々は溶液塗布・焼成法により赤色蛍光体 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ の薄膜を用いた無機 EL 素子を作製し、30 V で 100 cd m^{-2} 程度の輝度を得ることに成功していた。また、その電気特性・発光特性に基づいて、以下の発光原理を提案していた。その原理とは、 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ 薄膜を高温で作製するときに、 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ 中に何らかの理由で pn 接合が形成され、これに電圧を印加すると、電子とホールが $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ に注入されて再結合し、電子・ホール対のエネルギーが Pr^{3+} に移動して Pr^{3+} が励起・発光するというものである。

2. 研究の目的

研究開始当初、 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ 薄膜を用いた無機 EL 素子の輝度と発光効率には不十分であった。そこで、上で述べた発光原理に基づいて発光素子を設計し、高輝度・低消費電力を実現することを当初の研究目的とした。また、我々が提案していた発光原理の検証と修正を行い、pn 接合が形成される原理を解明することも目的とした。

高輝度・低消費電力化の具体的な方法として、(1) 最適な熱処理条件を決める、(2) 不純物添加により電気特性を制御する、(3) クラッド層を導入し、電子とホールを蛍光体層に閉じ込めることで再結合確率を高めることを計画し、数値目標として、輝度 $1,000 \text{ cd m}^{-2}$ 、発光効率 1 lm W^{-1} を設定していた。また、 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ のほかに、緑色蛍光体 $\text{Ca}_{0.995}\text{Tb}_{0.005}\text{SnO}_3$ についても同様の高輝度・低消費電力化を試みることを計画していた。

3. 研究の方法

研究の目的で述べたクラッド層の導入と $\text{Ca}_{0.995}\text{Tb}_{0.005}\text{SnO}_3$ の高輝度・低消費電力化については、計画通りの成果は得られておらず、今後の課題として残っている。本研究期間内では、熱処理、不純物添加、発光原理の解明において成果が得られた。以下、その研究方法について述べる。

作製した無機 EL 素子の断面構造の模式図を図 1 に示す。サファイア基板の上に $(\text{In}_{0.975}\text{Sn}_{0.025})_2\text{O}_3$ 透明導電体薄膜、蛍光体薄膜、 $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ 透明導電体薄膜を積層した単純な 3 層構造である。これを溶液塗布・焼成法により以下の手順で作製した。 $(\text{In}_{0.975}\text{Sn}_{0.025})_2\text{O}_3$ の前駆体溶液は、In を硝酸に溶かして乾固したものをアセチルアセトン Hacac に溶解し、これに SnCl_2 を溶かして調製した。 $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ 前駆体溶液は、 SnO と Sb_2O_3 を酢酸に溶かして調製した。蛍光体前駆体溶液は、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 La_2O_3 、アルミニウムアセチルアセトナート $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、チタン

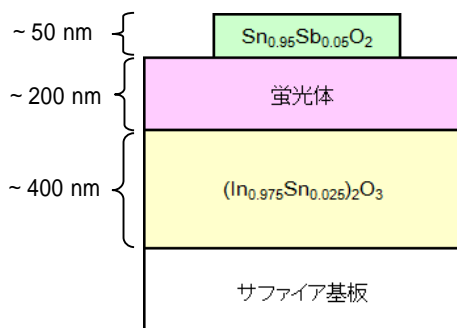


図 1. 作製した EL 素子の断面構造。

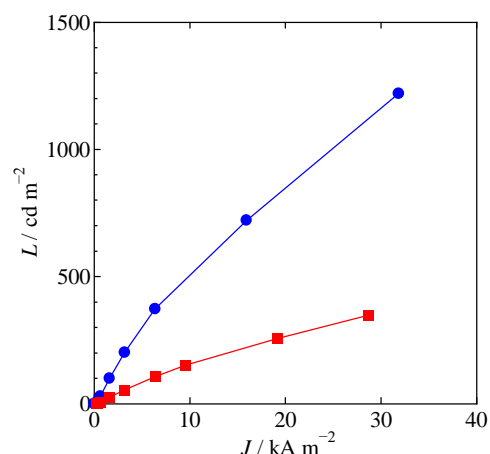


図 2. $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ を蛍光体層とした EL 素子の輝度の電流密度依存性。焼成温度： 950, 1000。

テトライソプロポキシド $Ti(OC_3H_7)_4$, Hacac を酢酸と水の混合溶媒に溶かして調製した。これらの前駆体溶液をサファイア基板に滴下し、スピコート法によって前駆体薄膜を形成し、電気炉に投入することで酸化物薄膜を得た。これを何度か繰り返すことで図 1 の素子を作製した。

目的の酸化物ができていのかどうかは X 線回折実験によって確かめた。電気特性および発光特性の調査では、電極間に直流電圧 (または直流電流) を印加し、電流 (または電圧) と輝度を測定した。特に、研究の途中で電流と輝度が時間変化することに気付いたため、それ以降は電流と輝度の時間依存性を調査した。また、交流電圧を印加し、短時間での時間依存性も調査した。

熱処理効果の研究では、前駆体薄膜を焼成する温度と時間を変化させ、輝度と焼成条件の関係を調査した。不純物添加効果の研究では、ドナーとして La, アクセプターとして Al を選択し、その電気特性・発光特性を調査した。以上の結果と文献に基づいて、発光原理、特に pn 接合が形成される原因について考察した。

4. 研究成果

(1) 熱処理効果

熱処理効果の研究成果の一例を図 2 に示す。この図は、 $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$ に Al を添加した $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_3$ を蛍光体層とした EL 素子の輝度の電流密度依存性である。は 950 , は 1000 で前駆体薄膜を焼成して作製した EL 素子の結果である。同じ電流密度における輝度は、焼成温度を 50 上げるだけで 3 倍程度に向上し、最大輝度 $1,200 \text{ cd m}^{-2}$ を得ることに成功した。

(2) 不純物添加効果

$(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$ (), これに La を添加した $[(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}La_{0.05}]_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$ (), Al を添加した $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_3$ () を蛍光体層とした EL 素子の輝度の電圧依存性を図 3(a) に、輝度の電流密度依存性を図 3(b) に示す。これらの素子の焼成温度は 950 である。図 3(a) と 3(b) は同じ電流測定で得られた結果であり、電圧と輝度は電流印加直後に測定した値である。輝度が 1 cd m^{-2} に達する電圧である発光開始電圧は、 $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$ の EL 素子では 15 V 程度であったが、Al を添加することで 6 V 付近にまで大きく低下し、La を添加することによりわずかに上昇した。また、同じ電流値における輝度 (発光効率に対応) は、Al を添加することで 3 倍程度に向上し、La を添加することで 1/4 程度にまで低下した。

(3) 緩和現象

$(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_3$ の EL 素子に 8 V の直流電圧を印加したときの電流密度、輝度、発光効率、温度の時間依存性を図 4(a) , 4(b) , 4(c) , 4(d) にそれぞれ示す。測定は電圧印加後 1 時間行っている。温度はほぼ一定であり、温度変化は無視できる。電流密度は、電圧印加直後、小さいが有限の値を示し、その後時間とともに上昇している。輝度は、電圧印加直後はほぼ 0 であるが、時間とともに上昇している。発光効率は 15 分付近まで上昇し、その後低下している。

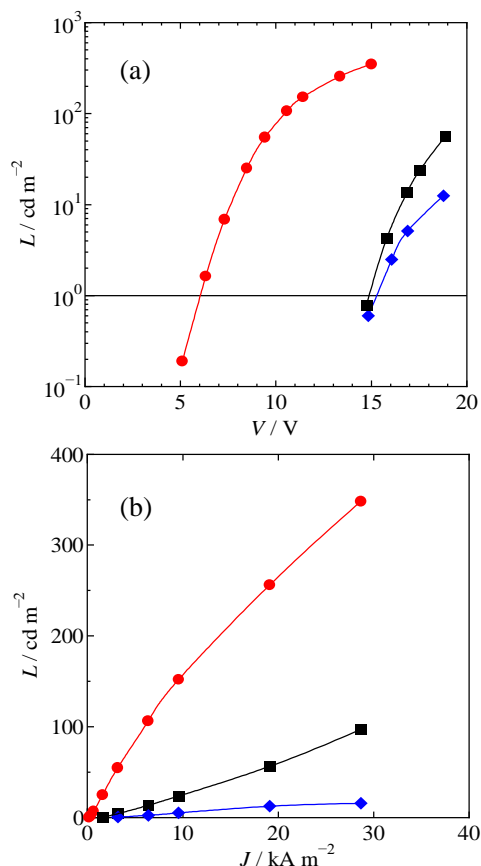


図 3. 作製した EL 素子の輝度の (a) 電圧依存性と (b) 電流密度依存性 .

$(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$,
 $[(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}La_{0.05}]_{0.998}Pr_{0.002}TiO_3$,
 $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_3$.

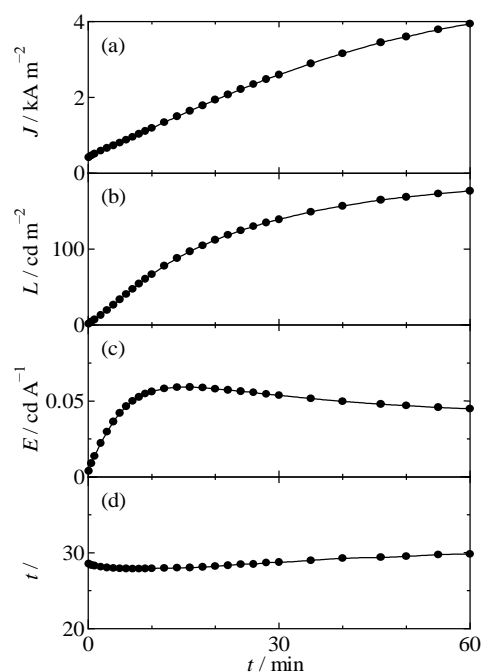


図 4. $(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.998}Pr_{0.002}Ti_{0.9}Al_{0.1}O_3$ の EL 素子に 8 V を印加したときの (a) 電流密度、(b) 輝度、(c) 発光効率、(d) 温度の時間依存性 .

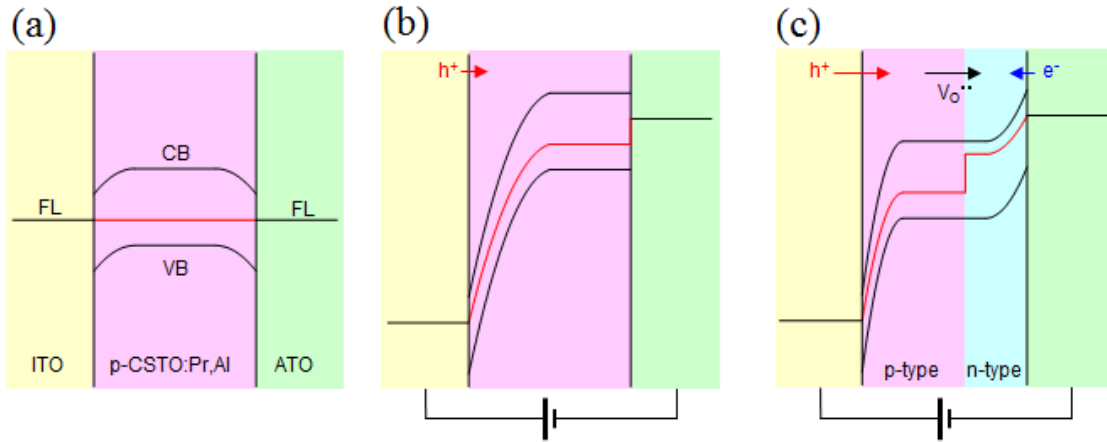


図5. $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ を蛍光体層とした EL 素子のバンド構造: (a) 電圧印加前, (b) 電圧印加直後, (c) 時間経過後. ITO, $(\text{In}_{0.975}\text{Sn}_{0.025})_2\text{O}_3$; CSTO:Pr,Al, $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$; ATO, $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$. CB, 伝導バンド; VB, 価電子バンド; FL, フェルミ準位; h^+ , ホール; e^- , 電子; $V_o^{\bullet\bullet}$, 酸素欠損; 赤線, 電位 (図の下ほど高い).

(4) 発光原理

我々は図4の緩和現象と図3の不純物添加効果を以下のように理解した。 $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{TiO}_3$ の1個の Ti^{4+} を1個の Al^{3+} で置換すると,その電荷の違いを補償するため,ホールが1個ドーパされるか,1/2個の O^{2-} が抜けて1/2個の酸素欠損が生じる。すなわち,Alはアクセプターで,酸素欠損はドナーとして振る舞う。本研究のように大気中で焼成した場合, Ti^{4+} と Al^{3+} の電荷の違いはほとんど酸素欠損で補償されるが,わずかにホールが導入されてp型半導体になることが知られている。ただし,このアクセプター準位は深いため,ほとんどのホールはアクセプター準位にトラップされている。

図5は $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ を蛍光体層としたEL素子のバンド構造を示す。図中のITO, CSTO:Pr,Al,ATOは,それぞれ $(\text{In}_{0.975}\text{Sn}_{0.025})_2\text{O}_3$, $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ を示す。図5(a)は電圧を印加していないときのバンド構造である。電極との界面近傍では,ITOおよびATO電極からCSTO:Pr,Alのアクセプター準位へ電子が移動し,負の空間電荷が形成され,バンドが上に凸に曲がっている。また,ITO/CSTO:Pr,Al界面とCSTO:Pr,Al/ATO界面はともにショットキー接合を形成している。

図5(b)は,ITOを正極,ATOを負極として分極した直後のバンド構造である。このとき,ITO/CSTO:Pr,Al界面のショットキー接合は逆バイアスに分極され,CSTO:Pr,Al/ATO界面は順バイアスに分極されているため,ITO側の空乏層は広がり,ATO側の空乏層は消失する。このため,印加した電圧はITO側に集中し,ITO/CSTO:Pr,Al界面のCSTO:Pr,Al側に大きな電界が形成され,ITOからホールが注入される。一方,ATO側の電界は小さいため,電子は注入されない。図4(a)において,電圧印加直後に観測された,小さいが有限の電流は,このホールによる電流と理解できる。また,図4(b)に示したように,電圧印加直後の輝度はほぼ0であった。これは,電圧印加直後はホールのみが注入され,電子は注入されないためであると理解できる。

時間が経過すると,酸素欠損(ドナー)が正極側から負極側に移動し,図5(c)のようにCSTO:Pr,Alはp型半導体領域(p-type)とn型半導体領域(n-type)に分離する。ATO界面近傍には正の空間電荷(酸素欠損)が蓄積するため,バンドが下に凸に曲がり,大きな電界が形成される。このため,電子も注入され,発光が起こるようになる。また,酸素欠損の移動によって,正極側の負の空間電荷の密度も増大し,電界がさらに強くなるため,ホールの注入量が増える。その結果,図4(a),4(b)のように,電流と輝度が時間とともに増大する。

図5(c)のITO側のアクセプター密度とATO側のドナー密度が大きいと,そこに形成される電界が大きくなるため,より低電圧から電子とホールが注入され,発光開始電圧が下がる。このアクセプター密度とドナー密度は,もともとの酸素欠損密度を増やせば増大する。したがって,図3(a)の結果は,Al添加によって酸素欠損密度が増大したため,発光開始電圧が低下したものと理解できる。また,AlやLaをドーピングしていないCSTO:Pr,Al薄膜もELを示すことから,CSTO:Pr,Al薄膜でも酸素欠損が存在し,La添加でこの酸素欠損密度が減少するため,発光開始電圧が上昇したものと理解できる。

(5) 本研究成果の意義,国内外の研究における位置づけ,今後の展望

$(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ の発光原理の本質は,電圧印加により酸素欠損が正極側から負極側へ移動しpn接合が形成され,電極界面に高電界が形成されることで電子とホールが注入されるようになることである。実はこの原理でpn接合が形成されることは,既にWaserらによって提案されていた。本研究はWaserらが提案した原理を発光素子に応用したという意義がある。また,全く同じ原理で発光する電気化学発光セルというものがある。これは,発光性の高分子半導体と電解質の混合物に電圧を印加すると,電解質の陽イオンと陰イオンが電極側

へ移動し、電極界面に高電界が形成され、電子とホールが高分子に注入され、その再結合により発光するというものである。本研究は、結晶性の酸化物で全固体型の電気化学発光セルを初めて作製したという意義もある。また、このようにイオンの移動により電流を制御するという原理は、アイデア次第で発光素子以外の電子デバイスに応用される可能性も秘めている。

研究開始当初に設定していた数値目標のうち、輝度 $1,000 \text{ cd m}^{-2}$ は熱処理と Al 添加により達成できた。一方、発光効率 0.02 lm W^{-1} 程度であり、目標の 1 lm W^{-1} には遠く及ばなかった。この原因は電子とホールの注入量に大きな差があるためと考えている。LED や有機 EL 素子では電子とホールの注入量をそろえるために様々な構造上の工夫を行い、発光効率を向上させている。図 1 のような単純な構造で高効率を得るのはそもそも無理がある。今後はそれらの研究例を参考にして、発光効率の向上を目指す。特に、当初の研究目的であったクラッド層の導入がそのカギになると考えている。

<引用文献>

C.-J. Shin, H.-I. Yoo, and C.-E. Lee, *Solid State Ionics* **178**, 1081 (2007), *ibid.* **178**, 1089 (2007).

R. Waser, T. Baiatu, and K.-H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645 (1990), *ibid.* **73**, 1654 (1990), *ibid.* **73**, 1663 (1990).

S. van Reenen, T. Akatsuka, D. Tordera, M. Kemerink, and H. J. Bolink, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 886 (2013).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

“Time dependence of current density, luminance, and efficiency under dc voltages for the thin-film electroluminescent device containing praseodymium and aluminum co-doped perovskite titanate phosphor,” T. Kyōmen, Y. Maezawa, and H. Takashima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SFFB01(1-5) (2019). 査読有.
<https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab09cb>

“Effects of doping by aluminum or lanthanum on the electrical and electroluminescence properties of $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ thin,” T. Kyōmen, K. Aramaki, Y. Kakubari, and H. Takashima, *J. Lumin.* **207**, 424-429 (2019). 査読有.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.037>

“Electrical and electroluminescence properties of $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ thin film: Anomalous current and luminance relaxation,” T. Kyōmen, J. Sato, M. Yamada, K. Aramaki, M. Hanaya, H. Takashima, *J. Lumin.* **200**, 175-180 (2018). 査読有.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.023>

“Photoluminescence and electroluminescence properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}$,” T. Kyōmen, S. Saito, M. Hanaya, and H. Takashima, *Key. Eng. Mater.* **790**, 60-64 (2018). 査読有.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.790.60

“Photoluminescence and electroluminescence properties of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3:\text{Er}$,” T. Kyōmen, M. Seki, M. Hanaya, and H. Takashima, *Key. Eng. Mater.* **698**, 60-65 (2016). 査読有.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.698.60

[学会発表](計 22 件)

京免 徹, 高島 浩「直流電圧下における $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}:\text{Pr}$ 薄膜の電流密度・輝度・発光効率の時間依存性」第 66 回応用物理学会春季学術講演会(2019).

京免 徹, 高島 浩「 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 薄膜のエレクトロルミネッセンス特性と発光メカニズムの提案」第 374 回蛍光体同学会講演会(2018).

T. Kyōmen, K. Aramaki, Y. Kakubari, H. Takashima, “Improvement of electroluminescence performance of $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ thin film by Al doping,” The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (2018).

京免 徹, 荒巻 昂平, 高島 浩「 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 薄膜の電気・EL 特性に対する不純物添加効果」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(2018).

山田 真, 京免 徹, 花屋 実, 高島 浩「 $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Pr}$ の直流駆動エレクトロルミネッセンス」日本セラミックス協会 2017 年年会(2017).

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。