

平成 21 年 6 月 13 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2006~2008
 課題番号： 18560015
 研究課題名 (和文) 直流低電圧駆動超高輝度エレクトロルミネッセンス素子の基礎的研究
 研究課題名 (英文) Fundamental study for DC-drive high luminance electroluminescent devices.
 研究代表者
 三浦 登 (MIURA NOBORU)
 明治大学・理工学部・准教授
 研究者番号： 10257131

研究成果の概要： 硫化亜鉛のような無機蛍光体粉末を電極で挟み込んだエレクトロルミネッセンス素子は実用されてから 50 年以上の歴史があるものの、用いられる材料は固定されており、輝度・発光色・効率ほかの固体発光デバイスと比較すると乏しい。本研究では、これまでのエレクトロルミネッセンス素子における問題点を、新規材料探索・素子設計・物理機構について抜本的に検討を加えることを行い、問題解決の可能性を具体的な方法で示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	700,000	0	700,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,100,000	420,000	2,520,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・結晶工学

キーワード： 光物性

1. 研究開始当初の背景

硫化亜鉛のような無機蛍光体粉末を電極で挟み込んだエレクトロルミネッセンス素子は実用されてから 50 年以上の歴史があるものの、用いられる材料は固定されており、輝度・発光色・効率は他の固体発光デバイスと比較すると乏しかった。さらに、交流駆動で駆動電圧が高く、電池あるいは直流駆動できる発光ダイオードなどの素子と比較すると駆動回路が複雑であった。

本研究は、こういった状況下において、従来から薄膜エレクトロルミネッセンス素子

の研究を行って行く中で得られた知見を取り込み、新規の機構・材料に基づく無機エレクトロルミネッセンス素子の開発に取り組みもうと考えたのが、そもそもの動機付けである。時を同じくして (2005 年 10 月)、硫化亜鉛をベースに、複数の金属を添加した蛍光体を用いて、直流駆動で 60 万カンデラ毎平方メートル以上の超高輝度エレクトロルミネッセンスが得られる素子が発表され、民間企業で商品開発が進められることになった。この素子は、従来の理解では説明できない特性であり、これから新規のエレクトロルミネッセンス素子を開発しようとしていた本研

究申請者を刺激した。そこで、発表された超高輝度素子の実態像を追いかけるとともに、これまでよく理解されていないエレクトロルミネッセンス素子について基礎的特性に関する理解を深め、直流低電圧駆動で超高輝度発光を得ることを目的に研究を開始した。

2. 研究の目的

照明・ディスプレイなどの発光素子には、消費電力の低減と、環境に対しての負荷ならびに資源埋蔵量を強く意識しなくてはならなくなってきた。本研究では、直流低電圧で高輝度発光を得る、新たな素子を模索している。発光ダイオードのような従来の半導体素子とは異なり、多結晶膜を用いた素子であり、これまでに報告のない、いくつかの素子構成・材料について検証を行う。具体的には、ドナー・アクセプタ対を添加した硫化亜鉛多結晶薄膜を積層した面発光光源、酸化亜鉛多結晶膜を組み合わせた、面発光素子、電荷移動状態を持ち備える誘電体内へのキャリア注入による発光素子、ホッピング伝導電子捕獲再結合機構による電流注入・電界発光素子、硫化ストロンチウムを用いたドナー・アクセプタ対発光体発光素子を用いて、直流10V以下、あるいは、交流100V以下において、10万カンデラ毎平方メートル以上、10ルーメン毎ワット以上の高輝度白色発光を達成することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 初年度は、ドナー・アクセプタを添加した硫化亜鉛多結晶薄膜に関して、網羅的な検討を行なう。その過程で、物理現象を確認するために行った有機半導体薄膜と硫化亜鉛薄膜において半導体特有の特性と発光が確認された。引続き、有機物を無機物に置き換えた素子を検討している。特に、酸化亜鉛などの酸化物にも着目し、硫化亜鉛発光体の特性を強く引き出す素子構成を検討する。

(2) 素子を構成する際、薄膜プロセスを用いると工程が非常に煩雑になり、効率的な実験が進められない。そこで、粉末プロセスを巧みに組み合わせた素子を考案する。これは、従来の粉末発光体に電界を印加する素子と非常に似てはいるが、これまでの粉末EL素子と異なり、硫化銅のニードルや、ドナー・アクセプタ対を必要としないものである。この構造の素子は、粉末発光体を作製する過程で得られた知見を基にしている。発光効率の向上を目指し、発光体粉末の処理方法と合成方法にも検討を加える。

(3) 電流注入素子に必要とされる、低抵抗発光体材料の探索と、ホッピング伝導によるキ

ャリヤ輸送と電子捕獲機構を備えた素子構造を試す。一般的に、発光体薄膜の抵抗は高く、硫化亜鉛などの場合は、 $p \cdot n$ 制御も難しい。特にp型は非常に作製が困難なことは周知の事実であるが、特殊な構造と処理をすることによって実現が不可能ではないと信じる。本研究では、詳細な検討を進め、キャリア注入発光素子を目指す。

(4) ドナー・アクセプタを添加した硫化ストロンチウム発光体粉末の合成と、それを用いたEL素子を薄膜・分散型で作製し、評価を行う。この素子の作製過程には、非常に高い温度での処理が必要とされるため、その高温処理の方法を構築し、高温処理炉の組み立てもあわせて行う。

以上の結果を参考に、可能性が高い素子構成や材料を見極め、最終年度には素子特性の改善を計る。

4. 研究成果

(1) ドナー・アクセプタ対発光体を添加したZnS発光体について

分散型EL用の発光体としては、古くからCu-Cl, Cu-AlといったD-Aペアからの発光が用いられる。硫化亜鉛中で、1価のCuは、亜鉛サイトを取りアクセプタとして寄与する。ZnSのアクセプタ材料は、亜鉛サイトの1族元素、あるいは硫黄サイトのIII族元素が考えられるが、EL用発光体においてはアクセプタ材料としてCu以外の報告は見当たらない。これは、Cuがドナーとして働くばかりでなく、CuS針状結晶を硫化亜鉛結晶欠陥や双晶界面に析出し電子放出源として発光機構の重要な役割を担うからと考えられている。本研究では、アクセプタ不純物として、Cu, Ag, As, P単体、あるいは、CuとAs, CuとPの組み合わせについて検討を行った。

これらアクセプタを添加したZnS発光体において、Cuを含まない発光体からはELが観測されなかった。また、CuとV族元素を共添加した素子からはEL発光が得られるものの、V族元素が形成したアクセプタ準位に対応する発光と認められるスペクトルは得られていない。代表的なELスペクトルを図1に示すが、幾つかの起源を持つ発光が重なっているように見えるが、この詳細な分離と発光機構の理解は今後の課題である。また、ドナー材料に関する検討は、通常n型をとるZnSへキャリア注入するためには、非常に重要である。ZnS中のアクセプタ(p型不純物)材料を検討し、 $p-n$ 制御と低抵抗化についても検討を行った。アクセプタ材料としてCu, As, Pを用いた時にはp型化が困難であり、窒素添加は試料作製ができなかった。そこで、亜鉛や硫黄欠損型のZnSを検討し、p型化が可能か否かを調べたところ、フッ素を添加す

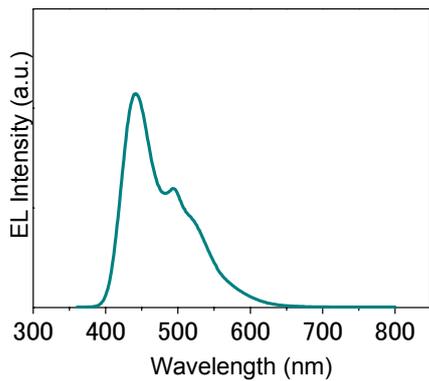


図1. 典型的なD-Aペアを持つZnS蛍光体のELスペクトル

ことを確認した。このp型ZnSは比較的抵抗も低い、高温プロセスには弱く薄膜デバイスを形成するにはプロセス手順と素子構成材料が限定される。

ドナー不純物としては、Al, Ga III族元素とVII族の塩素について検討した。Al, Clについてはドナーとして働くことが明確に理解された。これは、ドナーとしてCuを同時に添加した素子の発光がD-Aペア発光特有の印加電圧依存性・駆動周波数依存性・時間分解発光スペクトルのシフトなどが確認されたことによる。一方で、Gaがドナーとして添加されている明確な証拠を得ることができなかった。Gaを添加した素子から発光が得られないばかりでなく、伝導型も明確でないことから、GaはZnS中に1価で添加され、アクセプタを形成している可能性が示された。作製条件の依存性ととも、今後これらについても詳細な検討を必要とする。

(2) 有機材料とn型ZnS蛍光体を用いたキャリア注入EL素子

硫化亜鉛のp型化が困難なことから、p型酸化物とのヘテロ接合多結晶発光ダイオードの作製を試みた。p型酸化物としては、NiO, CuAlO₂, SrCu₂O₂, NiOなどを検討した。また、ZnSと格子定数も近く結晶構造の類似性から、CuAlS₂などのカルコパイライト型硫化物についてもあわせて検討した。酸化物材料は、結晶成長の温度が高くなる傾向が強く、硫化亜鉛蛍光体と積層する場合にはp型酸化物から素子形成することが要求される。また、Cuを含むp型材料は、Cuの拡散が生じやすく注意が必要である。こういった制約は、素子作製上を非常に難しくする。そこで、p型材料には正孔注入と輸送性に優れ、低温成長が可能である有機物を用いることを考え、有機-無機ハイブリッドヘテロ接合ダイオードの

素子設計・試作を行った。試作した素子のバンドダイアグラムとその発光スペクトルを図2に示す。硫化亜鉛蛍光体からの発光に加え、有機材料からのELスペクトルも観測さ

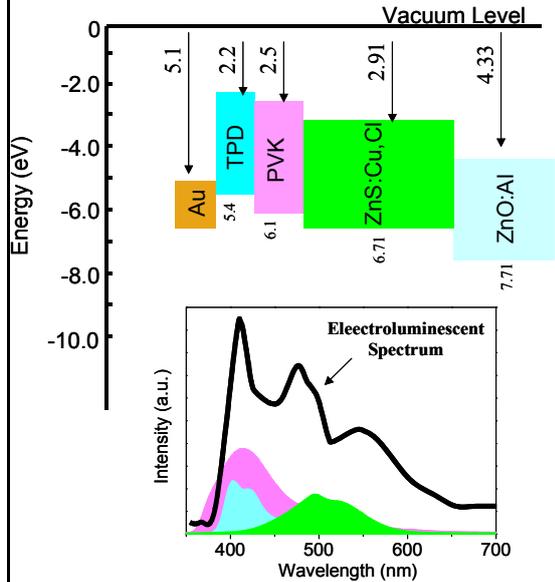


図2. 有機-無機ハイブリッドヘテロ接合多結晶LEDにおける硫化亜鉛のEL発光

れることから、素子中をキャリアが流れ、再結合発光も得られていることが理解できる。

(3) D-Aペアを持たない粉末型EL素子

粉末ELにおいては、薄膜EL素子と比較すると、電極間隔が広がるために蛍光体に印加される電界が低くなる。そのために発光中心へホットエレクトロンが衝突励起するだけのエネルギーを得ることが難しい。そこで、直接励起機構以外の発光機構・粉末蛍光体へ直接衝突励起機構を適用する仕組みについて検討をした。

直接衝突励起機構以外の方法として、ワイドバンドギャップ材料である蛍光体材料中を、イオン伝道・ホッピング伝導で流れる電子を捕獲し、バンド内に形成された非局在準位から発光をえることを考えた。例えば、NiOや透明酸化物材料、ペロブスカイト酸化物、WO₃などのエレクトロクロミック材を蛍光体化することを行った。この中で、ペロブスカイト酸化物は添加金属を選択することで伝導性制御が可能ばかりでなく、局在型発光中心を添加することも可能で、注入型素子の可能性が示された。その他の材料については、さらに検討が必要である。

粉末蛍光体をホットエレクトロンで励起する方法として、蛍光体粒子をナノサイズにして電極間隔を狭くすることや、蛍光体中に導電性微粒子を添加して見かけ電界を上げる方法について検討し、ZnS:Mn蛍光体を用いた分散型EL素子から高輝度EL発光を得

ることに成功した。

(4) アルカリ土類硫化物を用いたD-Aペア蛍光体

深いアクセプタとドナーの間での再結合発光は、ZnSなどのIIb-VI族化合物ではよく知られているが、アルカリ土類硫化物(IIa-VI族)での報告は見当たらない。アルカリ土類硫化物は硫化亜鉛と比較してバンドギャップが広く、発光の短波長シフトが期待される。また、硫化亜鉛との混晶・固容体を形成することで、素子設計の幅が大きくなる。

しかし、アルカリ土類硫化物中でCuはアクセプタとして寄与し、D-Aペア発光を示す兆候が観測できなかった。今後、硫化亜鉛との混晶・固容体を形成し、その発光特性を確認するとともに、混晶・固容体を形成するためには硫化亜鉛中に大きなイオン半径を持つ材料を添加していくために、衝撃波などを用いることを検討する必要性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 三浦登、無機EL用蛍光体の多元化による発光制御、応用物理、pp.252-257、(2007)、査読有。
- ② Hiroshi Takashima, Kohei Shimada, Noboru Miura, Tetsuhiro Katsumata, Yoshiyuki Inaguma, Kazushige Ueda, and Mituru Ito, Low-driving-voltage electroluminescence in Perovskite Films, Advanced Materials, vol.21, pp.1-4, (2009), 査読有。

[学会発表] (計10件)

- ① 竹安祐二、ZnS D-A ペア蛍光体に III-V 族化合物を添加した無機EL素子の作製、第67回応用物理学学術講演会、2006年8月31日、立命館大学。
- ② 三浦登、分散型・薄膜型無機ELの現状、日本学術振興会 光電相互変換第125委員会EL分科会第32回研究会、2007年2月2日、大阪大学吹田キャンパス
- ③ 竹安祐二、ZnS D-A ペア蛍光体に III-V 族化合物を添加した無機EL素子の作製(2)、第54回応用物理学関係連合講演会、2007年3月30日、青山学院大学。
- ④ Noboru Miura, High Luminance Phosphors for Electroluminescent Devices, 26th Electronic Materials Symposium, 2007年7月5日、Laforet Biwako。

- ⑤ 竹安祐二、ZnS D-A ペア蛍光体に III-V 族化合物を添加した無機EL素子の作製(3)、第68回応用物理学学術講演会、2007年9月8日、北海道工業大学。
- ⑥ 三浦登、無機EL素子用高輝度ZnS蛍光体の検討、第68回応用物理学学術講演会、2007年9月8日、北海道工業大学。
- ⑦ 三浦登、複数の材料を添加したZnS系EL用蛍光体、第320回蛍光体同学会、2007年11月30日、日本化学会。
- ⑧ 渋谷壮一、ZnS D-A ペア蛍光体に III-V 族化合物を添加した無機EL素子の作製(4)、第55回応用物理学関係連合講演会、2008年3月28日、日本大学習志野キャンパス。
- ⑨ 三浦登、無機ELの新しい試み、日本学術振興会 光電相互変換第125委員会本委員会第201回・EL分科会第33回研究会、2008年7月19日、キャンパスイノベーションセンター
- ⑩ 三浦登、硫化亜鉛蛍光体を用いた無機EL、日本学術振興会 光電相互変換第125委員会EL分科会第34回研究会、2008年12月18日、キャンパスイノベーションセンター

[図書] (計2件)

- ① 三浦登、情報機構、最新無機EL開発動向、2007年、pp1-32。
- ② 小林洋志監修、三浦登、培風館、発光と受光の物理と応用、2008年、pp.75-88。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 登 (MIURA NOBORU)
明治大学・理工学部・准教授
研究者番号：10257131

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし