

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560326

研究課題名(和文) 大面積注入型無機薄膜エレクトロルミネッセンスデバイスに関する研究

研究課題名(英文) Study on wide-area inorganic electroluminescence devices driven by current injection

研究代表者

市野 邦男 (ICHINO KUNIO)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90263483

研究成果の概要(和文)：大面積注入型無機薄膜エレクトロルミネッセンスデバイスの作製を最終的な目標として、主にキャリア注入構造と発光層の特性向上を検討した。その結果、前者においては具体的な高効率キャリア注入構造の実現には至っていないが、窒素アクセプタおよび銀を共添加した ZnS 単結晶薄膜において、将来的なホモ pn 接合作製につながる結果が得られた。後者について、銅添加 ZnS 多結晶薄膜発光層において、アルミニウム共添加により光学特性向上の結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate wide-area inorganic electroluminescence devices driven by current injection, effective carrier injection structures and improvement of the emission layer have been studied. For the former, although effective carrier injection structures are not actually realized, positive results have been obtained in doping single-crystal ZnS with N-acceptor and silver for the realization of homo-pn-junction. For the latter, optical properties of poly-crystal ZnS doped with copper have been improved by co-doping of aluminum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：光デバイス・光回路、薄膜蛍光体、エレクトロルミネッセンス

## 1. 研究開始当初の背景

発光ダイオード(LED)の研究開発が進展し、蛍光管等既存の光源の置き換えが始まっている。点光源である LED に対し、照明やディスプレイ用途(液晶用バックライト、自発光ディスプレイ)をはじめとして、面発光光源に対する潜在的に大きな要求が存在する。

従来の面発光光源としては、一つには古くから分散型 EL デバイスが開発され、実用されて

きた。これは硫化亜鉛系粉末蛍光体 (ZnS:Cu,Cl等)を誘電体中に分散させたものに電圧を加え発光させるもので、単純な素子であるが比較的高い効率(5-15 lm/W)を示すことが知られている。その発光機構として、蛍光体粒子中の積層欠陥部分に析出した Cu<sub>2</sub>S 結晶からのキャリア注入によるいわば「特殊な」機構が知られている。このことは、効率の良いキャリア注入が実現できれば、さ

らに高効率の発光が可能なことを示唆している。

他方、ZnS系多結晶薄膜(ZnS:Mn)を用いた電界型薄膜 EL デバイスも知られており、高信頼性の実用ディスプレイデバイスとして用いられてきている。効率に関しては、2重絶縁層を介して高電圧を加えるため原理的に限界があり、5 lm/W 程度以下である。

本研究で目的とする発光源の実現に向けては、その材料について必要な条件として、(1)非単結晶基板上に大面積薄膜が形成可能、(2)高効率発光材料、

(3)キャリア注入による発光が可能、などが挙げられる。これらを満たす材料として、申請者らは、従来から ZnS 系材料に注目し、研究に取り組んできた。すなわち、ZnS 系蛍光体は上記デバイス以外にもブラウン管(CRT)の青色・緑色蛍光体として長く実用に供されているなどその高い発光効率・信頼性が知られてきた。また、ZnS は、他の半導体とは異なり、非晶質のガラス基板上でも比較的容易に配向結晶が成長可能であり、実際、電界型薄膜 EL デバイスでは、ガラス上に面発光デバイスが形成される。他方、ZnS はワイドバンドギャップ半導体であり、様々な不純物元素を添加することで種々の発光色が実現でき、また電気伝導性も制御可能である。加えて申請者らは、これまでに ZnS 系半導体のヘテロ接合の作製、p 型伝導制御、また薄膜蛍光体の作製・遷移金属元素の添加などの研究を行ってきた。このような背景から、申請者らの独自の実績を発展させる形で、従来にない大面積注入型無機薄膜 EL デバイスを最終目的として研究を進めることとした。

## 2. 研究の目的

以下の3点を目的とした。

- (1) 高効率キャリア注入構造の実現  
ヘテロ接合型、ホモ pn 接合型の両面から検討することとした。
- (2) 発光層の発光色・効率の向上  
発光層として用いる薄膜蛍光体層の一層の特性向上を図り、デバイス化の際の高効率化につなげることを目指した。
- (3) 注入型 EL デバイスの作製技術確立  
(1)、(2)をあわせて注入型 EL デバイスを作製し、さらに、特性向上を進めることとした。

## 3. 研究の方法

上記目的に対し、それぞれ以下のように進めた。

- (1) 高効率キャリア注入構造の実現
  - ①ヘテロ接合構造の検討：分散型粉末 EL で用いられるような、異種材料からの電流注入による発光の可能性を検討する
  - ②ホモ pn 接合の検討：ZnS では従来難しいとされているホモ pn 接合の実現に向け

て、まず単結晶エピタキシャル薄膜における低抵抗 p 型の実現を図る。具体的には、分子線エピタキシー(MBE)により、窒素(N)添加 ZnS を作製し、またさらに銀(Ag)共添加効果を検討した。

### (2) 発光層の発光色・効率の向上

これまで研究してきた、ZnS:Cu,Cl 薄膜蛍光体をベースに、さらに特性向上を図る。具体的には、分子線蒸着による作製条件の最適化、また Al 共添加効果による発光効率、自己吸収特性の改善を図った。

### (3) 注入型 EL デバイスの作製技術確立

(1)、(2)の結果を統合して、EL デバイスの作製を目指す。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

ここでは、まず上記研究方法(1)②に相当するホモ pn 接合の検討、および(2)に相当する発光層の発光色・効率の向上に関する成果について述べる。

#### ①ホモ pn 接合の検討

ZnSホモpn接合に向けて、MBE成長ZnS単結晶エピタキシャル薄膜においてp型化の検討を行った。N<sub>2</sub>ガスから高周波プラズマを発生させ、そこからの活性種を用いてNアクセプタを添加した。

図1にZnS:Nのフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。無添加(undoped)試料のスペクトルと比較して中性アクセプタ束縛励起子発光(A<sup>0</sup>,X)成分が見られるなどの変化

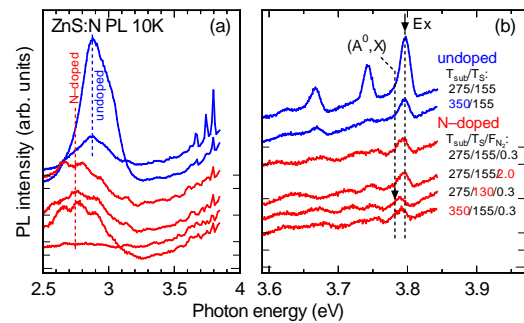


図1 ZnS:Nの PL スペクトル

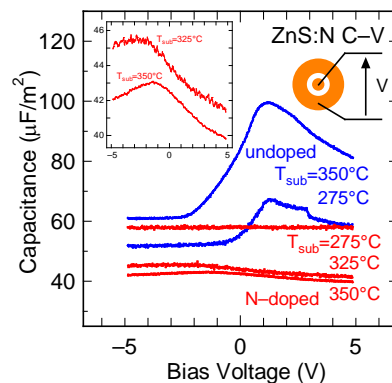


図2 ZnS:Nの C-V 特性

が見られ、Nアクセプタ添加の影響と考えられる。

図2にZnS:Nの容量-電圧(C-V)特性を示す。C-V特性は、試料表面に面積の異なる金電極を形成し、これらの中で直流バイアス電圧を変化させながら測定した。金電極はショットキー障壁となっており、面積の違いによって生じるバイアス電圧極性に対する容量の依存性の違いから伝導型の判定が可能である。無添加試料では、弱いn型の特性を示すが、基板温度( $T_{sub}$ ) 325, 350°Cで作製したN添加試料では、弱いながらもp型の特性を示した。

図3に、窒素アクセプタに加えて銀を共添加したZnS:N,Ag試料のPLスペクトルおよびC-V特性を示す。ZnS:N,AgのPLスペクトルにおいては、ZnS:Agで通常見られる青色発光はみられず、Agは発光中心形成とは異なる働きをしていると考えられる。C-V特性において、ZnS:N,Agは、ZnS:Nに対して容量値が増大し、また容量変化もはっきりしており、p型半導体としての特性が向上したものと考えられる。現状ではアクセプタ濃度は、 $10^{15}cm^{-3}$ 以下と考えられ、さらに向上が必要である。

#### ②発光層の発光色・効率の向上

ここでは、発光層として用いるZnS:Cu,Cl薄膜蛍光体層の特性改善について述べる。

図4にZnS:Cu,Cl薄膜のPL特性を示す。発光中心であるCuの原料であるCuClの温度( $T_{CuCl}$ )を上昇させ供給量を増やすと、発光強度が増大する。PL強度の観点からは $T_{CuCl}=200^\circ C$ が最適となった。しかしその一方で、Cu濃度を増大すると薄膜が着色するという問題が生じた。

図5に、ZnS:Cu,Cl薄膜の透過スペクトルを示す。 $T_{CuCl}=150^\circ C$ では、無添加ZnS薄膜に近い、バンドギャップ以下の可視域でほぼ透明な薄膜であるのに対し、 $T_{CuCl}=200^\circ C$ では、透過率が大幅に下がっており、着色と対応している。これは、発光の自己吸収にもつながるので、デバイスの効率に悪影響を及ぼす。そこで、まずその原因について検討した。

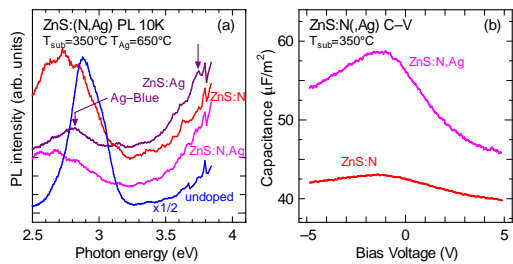


図3 ZnS:N(Ag)のPLスペクトルとC-V特性

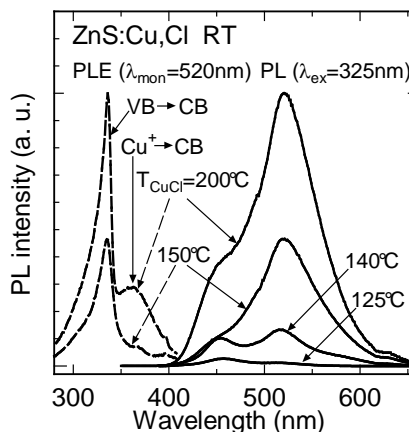


図4 ZnS:Cu,ClのPLE, PLスペクトル

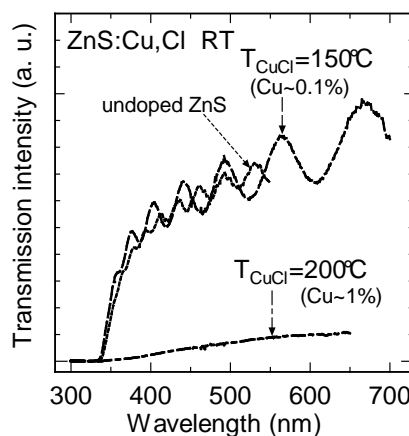


図5 ZnS:Cu,Clの透過スペクトル

図6に、ZnS:Cu,Cl薄膜および参照試料のX線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示す。 $T_{CuCl}=150^\circ C$ に対応するCu低濃度( $\sim 0.1\%$ )の試料に対して、 $T_{CuCl}=200^\circ C$ に対応するCu高濃度( $\sim 1\%$ )の試料では、吸収端近傍のピーク形状、位置が変化しており、CuSのそれに近づいていることがわかる。このことから、Cu濃度が増大した場合には、過剰なCuがCuSに近い形で析出している可能性が示唆される。ただし、ここでは示していないが、X線回折測定ではそのような異種結晶の相は検出されていないので、そのような析出物は、微量、あるいは微結晶であると考えられる。いずれにしても、固溶限界を超えた過剰なCuが、ZnS中のZn位置を置換して深いアクセプタとしての発光中心を形成することができず、光学特性に悪影響を与えていると考えられる。そこで、Cuの固溶度を向上する方法を検討した。Cu原料としてCuClを使う方法では、Cuアクセプタに対してClドナーの供給量を独立に制御できないので、Clドナ

一が不足する可能性が考えられる。そこで、 $\text{AlCl}_3$ を原料として、別途Alドナーを供給することを試みた。

図7に、そのようにして作製した  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al},\text{Cl}$  薄膜の PL スペクトルを示す。Al原料温度 ( $T_{\text{AlCl}_3}$ ) を変化させて Al 供給量を最適化することで、発光効率が増大した。

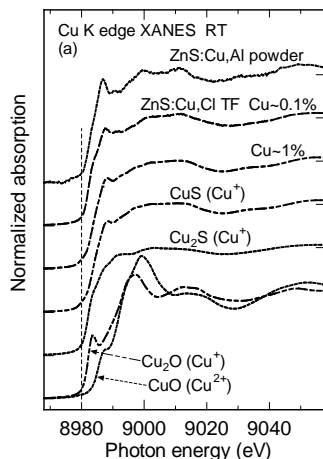


図6  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜の XANES スペクトル

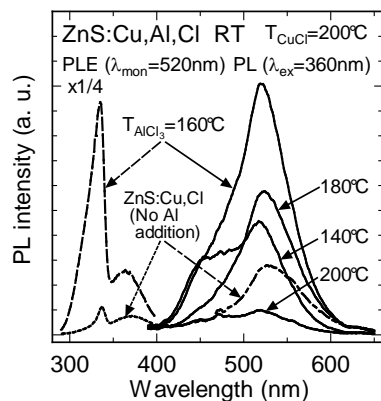


図7  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al},\text{Cl}$  薄膜の PL スペクトル

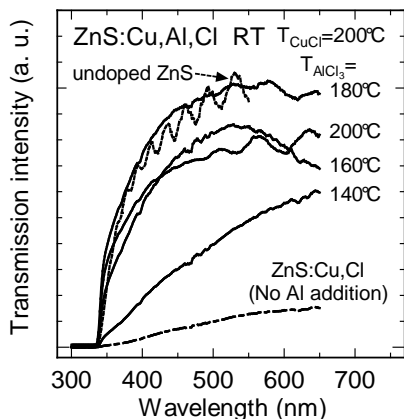


図8  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al},\text{Cl}$  薄膜の透過スペクトル

なお、この場合Cu供給量はCu高濃度に相当する  $T_{\text{CuCl}}=200^\circ\text{C}$  である。

図8に、同じ  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al},\text{Cl}$  薄膜の透過スペクトルを示す。やはり Al 供給量を最適化することで、可視領域での透過率が無添加試料と同等にまで大きく向上した。これらの特性向上は、デバイス化の際に発光効率の向上に寄与すると考えられる。

③ヘテロ接合構造によるキャリア注入構造の検討, 他

ヘテロ構造を用いたキャリア注入に関しては、Cu高濃度ZnS層を用いた検討、またp型カルコパイライト半導体  $\text{CuGaS}_2$  薄膜を用いた検討等をおこなったが、いずれも継続中であり、具体的な高効率キャリア注入構造の実現には至っていない。したがって、最終目的である注入型ELデバイスの作製も未達成であるが、今後も研究を継続していく。

(2) まとめ

本研究により、ZnS 単結晶の p 型化、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$  系薄膜蛍光体の作製と高効率化などの点で、基礎的段階ではあるものの意義のある成果が得られた。本研究の最終的な目的である高効率注入型 EL デバイスの作製に向けてはさらに研究が必要であるが、今後も研究を継続していく。

## 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3件)

- ① Kunio Ichino, Haruki Kato, Yuichiro Sakai, Koutoku Ohmi, Tetsuo Honma, Jun-ichi Itoh, and Asuka Sasakura, "Optical Properties and X-Ray Absorption Fine Structure Analysis of  $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Cl}$  Thin Film Phosphors", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 49, 2010, 082602 (6 pages).
- ② K. Ichino, A. Kotani, H. Tanaka, T. Kawai, "ZnS:N and ZnS:N,Ag grown by molecular beam epitaxy" Physica Status Solidi (c), 査読有, Vol. 7, 2010, pp. 1504-1506.
- ③ Kunio Ichino, Hiroshi Yoshida, Takashi Kawai, Hiroyuki Matsumoto and Hiroshi Kobayashi, "Molecular Beam Epitaxy of Phosphorus-doped ZnS", J. Korean Phys. Soc., 査読有, Vol. 53, 2008, pp. 2939-2942.

[学会発表] (計6件)

- ① 田中 裕隆, 「分子線エピタキシー法による N および Ag 添加 ZnS の作製と評価」, 第

57 回応用物理学関係連合講演会，2010 年  
3 月 19 日，東海大学 湘南キャンパス.

②小谷明生，「Ag 添加 ZnS の MBE 成長と評価」，

第 70 回応用物理学学会学術講演会，2009 年  
9 月 8 日，富山大学 五福キャンパス.

③小谷明生，「RF プラズマを用いた N 添加  
ZnS の MBE 成長と評価」，第 56 回応用物  
理学関係連合講演会，2009 年 3 月 30 日，  
筑波大学 筑波キャンパス.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

市野 邦男 (ICHINO KUNIO)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：9 0 2 6 3 4 8 3

### (2)研究分担者

大観 光徳 (OHMI KOUTOKU)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：9 0 2 4 3 3 7 8