

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560728

研究課題名（和文）コンビナトリアル・スパッタ法による EL 素子用超高輝度青色蛍光体薄膜の開発

研究課題名（英文）Super high luminance blue emitting phosphor thin film for EL devices prepared by combinatorial sputtering

研究代表者

南 内嗣（Minami Tadatsugu）

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：70113032

研究成果の概要（和文）：

本研究では、コンビナトリアルスパッタリング成膜技術を駆使して、蛍光体薄膜開発の効率を飛躍的に高め、 $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系（複合）酸化物蛍光体薄膜エレクトロルミネセンス（EL）素子、特に超高輝度青色発光薄膜 EL 素子の開発を行った。具体的には、 $\text{La}_2\text{O}_3$  をベースに、これまで我々のグループが開発してきた各種酸化物蛍光体（2 元あるいは 3 元化合物）を複数組み合わせた多元系複合酸化物蛍光体を開発し、高輝度高発光効率無機薄膜 EL 素子の開発を行った。その結果、新規な多元系複合酸化物蛍光体を作製すると同時にその最適組成、最適発光中心添加量を決定できた。

研究成果の概要（英文）：

Multi-color-emitting Bi-and rare-earth co-doped ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )-based multicomponent oxide phosphor thin films were newly developed by optimizing the composition using a combinatorial rf-magnetron sputtering deposition method. For example, high PL intensity and luminance in blue emission were obtained in postannealed  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.1}:\text{Bi}$  phosphor thin films and TFEL devices fabricated using postannealed  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.15}:\text{Bi}$  thin films, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：デバイス工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

自発光型フラットパネルディスプレイの一つとして、無機薄膜エレクトロルミネセントディスプレイ(ELD)が古くから研究されているが、実用化には至っていない。これは、デバイスの性能（輝度、発光効率および色純

度等）が、使用する薄膜蛍光体材料の性能に大きく依存し、いまだに十分な性能を有する EL デバイス用蛍光体薄膜を実現できていないためである。これらの問題点の解決策として、申請者らは多元系酸化物蛍光体薄膜を発光層に採用する無機薄膜 EL 素子を提唱し、

その研究を続ける中で、広範な発光色の蛍光体薄膜を実現できる可能性があり、特に超高輝度青色発光無機薄膜 EL 素子を実現できる可能性が高い、 $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系（複合）酸化物蛍光体薄膜の開発に成功した。しかしながら、高性能の  $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系酸化物蛍光体薄膜を実現するためには以下の 2 つの問題があった。

- (1)  $10000\text{cd/m}^2$  以上の高輝度及び  $5\text{lm/W}$  以上の高発光効率を実現できる EL 素子用青色発光多元系  $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース蛍光体薄膜材料の探索、及び母体材料の材料組成及び発光中心含有量の最適化がなされていない。
- (2) フルカラー化を実現するために、上記の青色発光で励起して緑色及び赤色発光を実現できる高輝度及び高効率の赤色、緑色及び黄色フォトルミネッセンス (PL) 特性を有する多元系  $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース蛍光体薄膜材料の探索、及び母体材料の材料組成及び発光中心含有量の最適化がなされていない。

## 2. 研究の目的

本研究のゴールは、本コンビナトリアルスパッタリング成膜技術を駆使し、蛍光体薄膜開発の効率を飛躍的に高めると共に、 $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系（複合）酸化物蛍光体薄膜薄膜エレクトロルミネッセンス (EL) 素子、特に超高輝度青色発光薄膜 EL 素子を開発することにある。具体的には、 $\text{La}_2\text{O}_3$  をベースに、これまで我々のグループが開発してきた各種酸化物蛍光体（2 元あるいは 3 元化合物）を複数組み合わせた多元系複合酸化物蛍光体を開発し、超高輝度、高発光効率無機薄膜 EL 素子を実現することにある。

## 3. 研究の方法

これまで我々のグループが開発してきた各種酸化物蛍光体（2 元あるいは 3 元化合物）をベースにそれらを複数組み合わせた多元系複合酸化物蛍光体を開発し、超高輝度、高発光効率フルカラー無機薄膜 EL 素子を実現する。具体的には、コンビナトリアル・スパッタリング法を駆使して新規な多元系複合酸化物蛍光体を作製すると同時にその最適組成、最適発光中心添加量を決定する。

コンビナトリアル・スパッタリング法により、多元系蛍光体薄膜を作製する成膜技術を確立する。まず、第 1 段階として、エレクトロルミネッセンス素子用蛍光体薄膜材料として、申請者らが開発に成功した高輝度青色発光酸化物蛍光体薄膜である Bi 添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  をベースとした多元系複合酸化物蛍光体薄膜の構成元素の組成及び発光中心材料である Bi の添加量を変化させた薄膜をそれぞれ 1 回の成膜プロセスで作製する。その中で、コンビナトリアルスパッタリング法の基本的な成膜技術を確立する。

第 2 段階として、コンビナトリアルスパッタリング成膜技術を駆使して、新規な蛍光体材料の探索を行う。具体的には、酸化物と窒化物、酸化物と硫化物等の異なる化合物系を組み合わせた新規な多元系（複合）蛍光体薄膜を実現し、これまでになかった優れた性能を有する蛍光体薄膜の実現を目指す。

## 4. 研究成果

1) コンビナトリアル・スパッタリング法により、多元系蛍光体薄膜を作製する成膜技術を確立した。高輝度青色発光酸化物蛍光体薄膜である Bi 添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  をベースとして  $((\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}) : \text{Bi}$ 、及び  $((\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{1-x}) : \text{Bi}$  蛍光体薄膜において、高輝度青色 PL 及び EL 発光を実現できた。エネルギー分散型 X 線微量元素分析装置 (EDX) 及び X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用いて、コンビナトリアルスパッタリング法により作製した  $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系複合酸化物蛍光体薄膜中の構成元素の組成及び発光中心材料である Bi の添加量の基板位置依存性を明らかにした。特に、最適化された Bi の添加量を有する  $((\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{1-x}) : \text{Bi}$  蛍光体薄膜において、高輝度青色 PL 及び EL 発光を実現できた。一例として、図 1 及び 2 に  $((\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{1-x}) : \text{Bi}$  蛍光体薄膜を発光層として採用して作製したセラミックス絶縁層型薄膜 EL 素子の構造図及びは EL スペクトルの Ga 組成依存性を示す。図 2 に示すように EL 強度は Ga 組成に大きく依存し、Ga 組成 0.15 において最も高い EL 強度が実現できた。

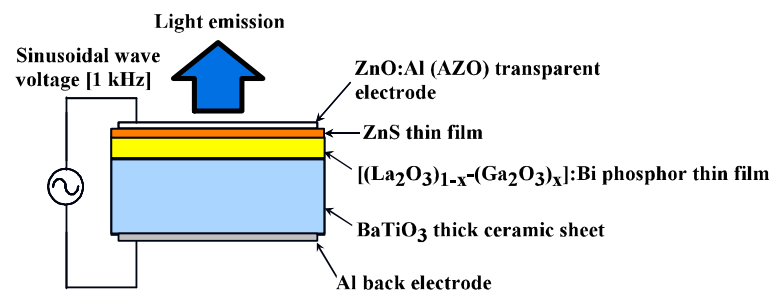


図 1 素子構造

作製した  $\text{La}_2\text{O}_3$  ベース多元系複合酸化物蛍光体薄膜の結晶性の改善による発光効率の向上を目的として、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$  での熱処理を行い、作製された膜の結晶学的特性およびフォトルミネッセンス (PL) 評価等を行い成膜条件との関係を調べた結果、PL と EL では最適熱処理温度がそれぞれ  $1000^\circ\text{C}$  及び  $1100^\circ\text{C}$  と異なることを明らかにできた。

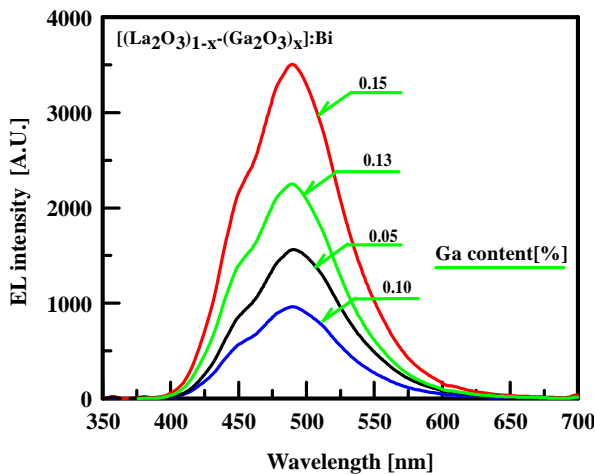


図2  $(\text{La}_2\text{O}_3)_x - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{1-x} : \text{Bi}$  薄膜 EL 素子の EL スペクトルの Ga 組成依存性

2) 高輝度発光の期待できる酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) - 酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 系、酸化ガドリニウム ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) - 酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 系、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) - 酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 系の各種多元系酸化物蛍光体薄膜のコンビナトリアルスパッタリング成膜技術を確立できた。また、Eu, Tm, Ti 及び Mn 等の添加量の基板位置依存性、組成及び発光中心添加量が基板位置で制御できることを実証でき、最適組成及び発光中心添加量を明らかにした。一例として、図3に(a)  $\text{YVO}_4 : \text{Bi, Eu}$ , (b)  $\text{GdVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  及び(c)  $\text{LaVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  薄膜の PL スペクトルの Eu 添加量依存性を示す。

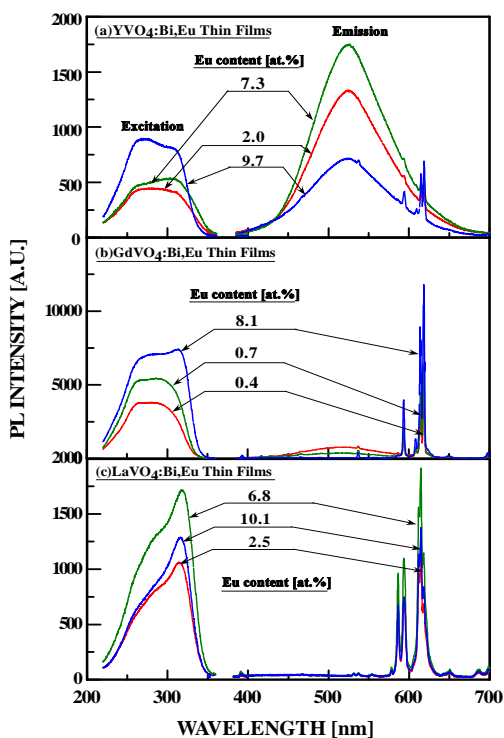


図3 (a)  $\text{YVO}_4 : \text{Bi, Eu}$ , (b)  $\text{GdVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  及び(c)  $\text{LaVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  薄膜の PL スペクトルの Eu 添加量依存性

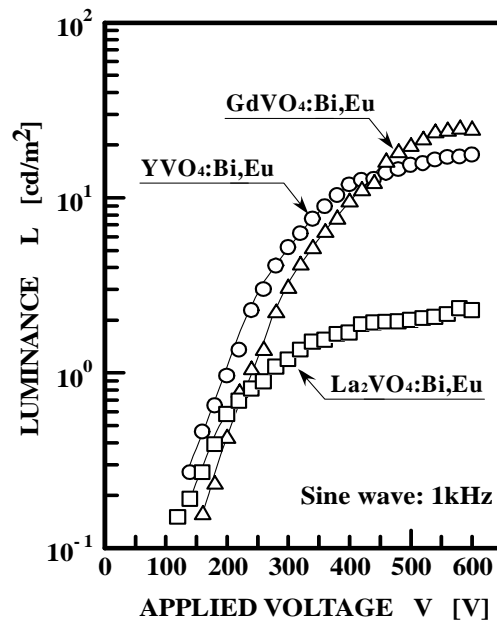


図4 (a)  $\text{YVO}_4 : \text{Bi, Eu}$ , (b)  $\text{GdVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  及び(c)  $\text{LaVO}_4 : \text{Bi, Eu}$  薄膜 EL 素子野典型的な L-V 特性

同図に示すように、PL スペクトルは、母体の種類及び Eu の含有量に強く依存した。また、図4に図3に示した薄膜を発光層に採用した薄膜 EL 素子の典型的な輝度 (L) - 印加電圧 (V) 特性を示す。同図に示すように、それぞれ 17, 24 及び 2  $\text{cd}/\text{m}^2$  の輝度を実現できた。

上記の蛍光体材料において、最適組成及び最適不純物添加量で蛍光体ターゲットを作製し、通常のスパッタリング法を用いて蛍光体薄膜 EL 素子を作製し、コンビナトリアルスパッタリング法により作製した蛍光体薄膜 EL 素子と同等の EL 特性を実現できることを確めた。

3) コンビナトリアルスパッタリング成膜技術を駆使して、新規な蛍光体材料の探索を行った。具体的には、酸化物と窒化物、酸化物と硫化物等の異なる化合物系を組み合わせた新規な多元系(複合)蛍光体薄膜を実現できた。例えば、 $(\text{AlN})_{1-x} - (\text{CaO})_x : \text{Eu}$ 、 $(\text{GaN})_{1-x} - (\text{Ga}_2\text{O}_3)_x : \text{Eu}$ 、及び  $(\text{Si}_3\text{N}_4)_{1-x} - (\text{CaO})_x : \text{Eu}$  等の多元系(複合)蛍光体薄膜を作製し、強い赤色 PL 及び EL 発光を実現できた。

上記の新規な蛍光体材料の探索の結果、優れた特性の見込まれる系においてコンビナトリアルスパッタリング成膜技術を駆使して、構成元素の組成の最適化、発光中心材料の含有量の最適化を行った結果  $(\text{AlN})_{1-x} - (\text{CaO})_x : \text{Eu}$  多元系(複合)蛍光体薄膜において、CaO 組成を 0.9 に制御することにより、強い赤色 PL 発光及び  $170 \text{cd}/\text{m}^2$  の高輝度赤色 EL 発光を実現できた。

以上の成果から、コンビナトリアルスパッタ

タリング成膜が機能性薄膜材料の創生及び作製条件の最適化に対して、極めて有効な成膜技術であることを立証でき、当初の研究目標を十分に達成できた。

#### 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3件)

- ① T. Hirano, Y. Nishi, T. Miyata and T. Minami, "PL and EL Characteristics in Eu-activated Multicomponent Oxy-sulfide Thin-Film Phosphors Using Various IIa-La-O-S Host Materials", Proc. of the 18th Inter. Display Workshops, 査読有, 18, (2011) pp. 771-774.
- ② J. Nomoto, T. Miyata and T. Minami, "EL and PL Characteristics in Various Bi-activated Vanadate-based Phosphor Thin Films", Proc. of the 17th Int. Display Workshops, 査読有, 17, (2010) pp. 1061-1064.
- ③ J. Ishino, K. Sahara, H. Fukada, T. Miyata, T. Minami, "Blue-Emitting Bi-Activated ( $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) Multicomponent Oxide Phosphor and EL Device Applications", Proc. of the 16th Int. Display Workshops, 査読有, 16, (2009) pp. 367-370.

[学会発表] (計3件)

- ① T. Hirano, Y. Nishi, T. Miyata and T. Minami, "PL and EL Characteristics in Eu-activated Multicomponent Oxy-sulfide Thin-Film Phosphors Using Various IIa-La-O-S Host Materials", The 18th Inter. Display Workshops, 2011年12月7日, held at Nagoya Japan.
- ② J. Nomoto, T. Miyata and T. Minami, "EL and PL Characteristics in Various Bi-activated Vanadate-based Phosphor Thin Films", The 17th Int. Display Workshops, 2010年12月1日, held at Fukuoka, Japan.
- ③ J. Ishino, K. Sahara, H. Fukada, T. Miyata, T. Minami, "Blue-Emitting Bi-Activated ( $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) Multicomponent Oxide Phosphor and EL Device Applications", The 16th Int. Display Workshops, 2009年12月9日, held at Miyazaki, Japan.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

南 内嗣 (Minami Tadatsugu)  
金沢工業大学・工学部・教授  
研究者番号：70113032

##### (2) 研究分担者

宮田 俊弘 (Miyata Toshihiro)  
金沢工業大学・工学部・教授  
研究者番号：30257448

##### (3) 連携研究者