

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560680

研究課題名（和文）コンビナトリアル・スパッタ法を用いる EL 素子用多元系複合酸化物蛍光体薄膜の開発

研究課題名（英文）Multicomponent oxide phosphor thin films for TFEL devices prepared by using combinatorial magnetron sputtering

研究代表者

宮田 俊弘 (Miyata Toshihiro)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：30257448

研究成果の概要（和文）：

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。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黄色発光多元系酸化物薄膜である  $(Y_2O_3)_x-(GeO_2)_{1-x}$ 、 $(Y_2O_3)_x-(Gd_2O_3)_{1-x}$  及び  $(Y_2O_3)_x-(Ga_2O_3)_{1-x}$  薄膜等の  $Y_2O_3$  ベース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 Mn 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成膜技術を確立し、それらの蛍光体薄膜を発光層に採用するセラミック絶縁層形薄膜 EL 素子の作製技術を確立して、多色 EL 発光を実現できた。

研究成果の概要（英文）：

Multicolor-emitting Bi-and RE-co-doped  $(Y_2O_3)_x-(GeO_2)_{1-x}$ 、 $(Y_2O_3)_x-(Gd_2O_3)_{1-x}$  and  $(Y_2O_3)_x-(Ga_2O_3)_{1-x}$  multi-component oxide phosphor thin films were newly developed by optimizing the composition using a combinatorial rf-magnetron sputtering deposition method. High PL intensity and luminance in multi-color emission were obtained in a postannealed Bi-and RE-co-doped  $(Y_2O_3)_x-(GeO_2)_{1-x}$ 、 $(Y_2O_3)_x-(Gd_2O_3)_{1-x}$  and  $(Y_2O_3)_x-(Ga_2O_3)_{1-x}$  phosphor thin films and TFEL devices fabricated using postannealed these phosphor thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 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：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：薄膜、EL 素子、コンビナトリアルスパッタリング、蛍光体、酸化物

## 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ッ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る  $ZnSi_xGe_{1-x}O_4$  系、 $(Ga_2O_3) - (SnO_2)$  系、 $(Gd_2O_3) - (V_2O_5)$  系及び  $(Y_2O_3) - (SnO_2)$  系等の多元系（複合）酸化物蛍光体薄膜、及び多元系酸化物をベースとし、近年薄膜 EL 素子用蛍光体薄膜として報告されている  $GaN:Eu$  等の窒化物蛍光体薄膜や、古くから薄膜 EL 素子用蛍光体薄膜として知られている  $ZnS:Mn$  等の硫化物蛍光体薄膜を導入した多元系酸窒化物蛍光体並びに多元系硫酸化物蛍光体薄膜が最も有望であると確信するに至った。

## 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確認し、蛍光体薄膜開発の効率を飛躍的に高めると共に、本成膜法を駆使して薄膜エレクトロルミネッセンス（EL）素子用高性能蛍光体薄膜を開発することにある。具体的には、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。

## 4. 研究成果

当該研究の成果は、下記に記載した査読有り学術論文及び国際学会等において公表している。特に重要な成果の一例を以下に詳述する。

### 1) $(La_2O_3 - Gd_2O_3) : Bi$ によるコンビナトリアル蛍光体薄膜の PL 特性

$(La_2O_3 - Gd_2O_3) : Bi$  蛍光体薄膜において母体材料の濃度最適化を行うために  $La_2O_3:Bi$  (3.0at.%)、 $Gd_2O_3:Bi$  (3.0at.%) のターゲット粉末を大気雰囲気中、1200[°C]、5[h] で焼成し表 1 に示す条件でコンビナトリアル・スパッタ成膜が可能な高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜を行った。成膜には 2 分割粉末ターゲットを使用し、基板温度 350[°C] で  $BaTiO_3$  セラミックシート上に厚さ

約 1.5[ $\mu m$ ] として作製された。成膜後、大気または Ar 雰囲気中で 1050[°C] で 60[min] の熱処理を施し、蛍光体薄膜上にキャリア加速層として ZnS 層を膜厚約 500[nm] 形成し、その上に AZO 透明電極を、 $BaTiO_3$  セラミックシート上に Al 背面電極を形成したセラミック絶縁層形薄膜 EL 素子を作製した。熱処理後に PL、XRD 電極形成後に EL 評価を行っている。また、発光層成膜後のアニール条件を表 2、ZnS の成膜条件を表 3 に示す。

表 1 発光層の成膜条件

ターゲット	$La_2O_3:Bi$ (3.0at.%) $Gd_2O_3:Bi$ (3.0at.%)
スパッタガス	Ar
スパッタガス圧 [Pa]	6
投入電力[W]	100
基板温度[°C]	350
T-S 距離[cm]	25

表 2 発光層成膜後のアニール条件

処理雰囲気	Ar、大気
処理温度[°C]	1050
処理時間[h]	1

表 3 ZnS 成膜条件

ターゲット	$La_2O_3:Bi$ (3.0at.%) $Gd_2O_3:Bi$ (3.0at.%)
膜厚[nm]	500
スパッタガス	Ar+H <sub>2</sub> 、S
スパッタガス圧 [Pa]	8
投入電力[W]	40
基板-ターゲット 間距離[mm]	30
基板温度[°C]	200

アニール処理後の雰囲気大気、Ar での PL 評価で得られた励起波長 302 [nm] で励起させたときの PL スペクトルを図 1 に示す。図 1 に示すように、PL スペクトルのピークが  $\text{La}_2\text{O}_3$  側の基板位置 0.5、1.0 [cm] では 455 [nm] となり青色発光を示した。基板位置中央に近づくに従ってピークは長波長側にシフトし約 480 [nm] となった。また、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  側となる基板位置 4.5 [cm] から 6.0 [cm] になるとピークは 455 [nm] となった。

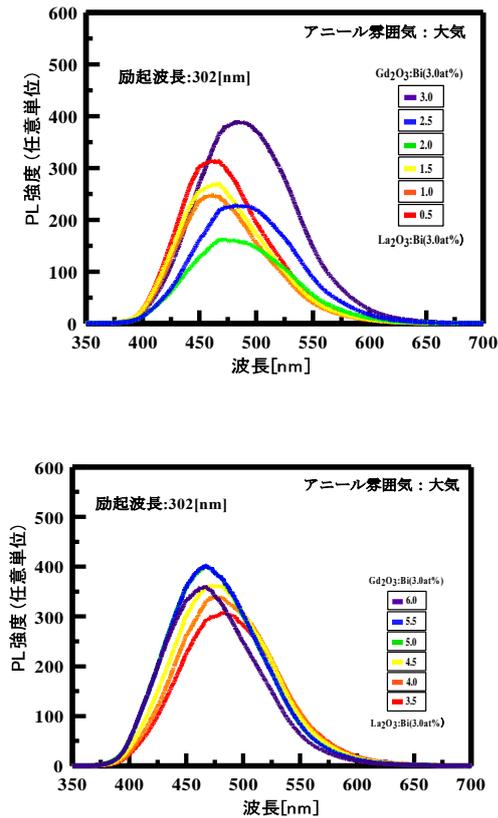


図 1 励起波長:302 [nm] の蛍光スペクトル

2)  $(\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3) : \text{Bi}$  によるコンビナトリアル蛍光体薄膜の PL 特性

図 2 に EL 素子の発光輝度 (L) - 印加電圧 (V)、図 3 に通過電荷量 (Q) - 印加電圧 (V) 特性を示す。L-V 特性より印加電圧の増加と共に輝度が上がることがわかる。Q-V 特性でも印加電圧の増加と共に通過電荷量が増えている。

図 4 に EL スペクトル、図 5 に CIE 色度座標を示す。輝度分布より PL の結果と同様に  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  側で高い輝度が得られることが分かる。特にアニール雰囲気が大気の大気 Gd 側で高い輝度が得られ、2 回目の成膜の基板位置 5.0 [cm] において 38.7 [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ] の高い

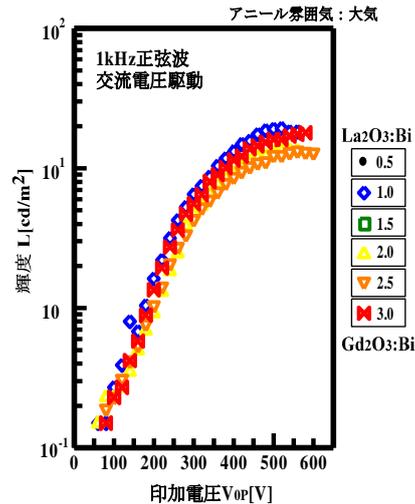


図 2 発光輝度 (L) - 印加電圧 (V) 特性

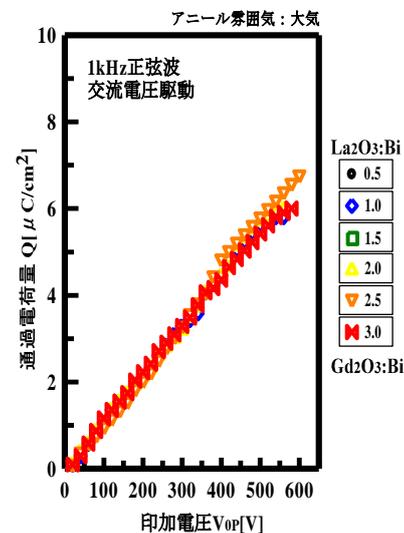


図 3 通過電荷量 (Q) - 印加電圧 (V) 特性

発光が見られた。また、EL スペクトル、CIE 色度座標よりこの発光が青色であることが分かる。この基板位置の La, Gd の含有量は La 約 25 [at. %], Gd 約 75 [at. %] であった。EL スペクトルのピーク波長は PL と同様な傾向が見られた。La 側の基板位置 0.5、1.0 [cm] においては約 480 [nm] でピークを取り基板位置中央に近づくにつれて長波長側に遷移し 510 [nm] の青緑色の発光となった。また、Gd 側にいくにつれてピークは 480 [nm] に変わっていった。また、PL の波長と比べて約 30 [nm] 程度、長波長側にシフトしていることが分かった。

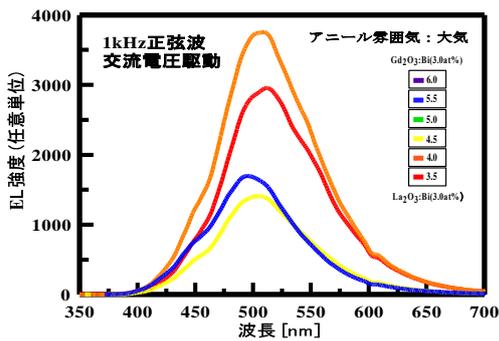
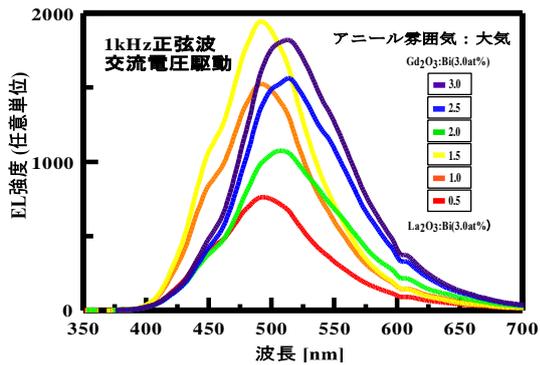


図 4 EL 発光スペクトル

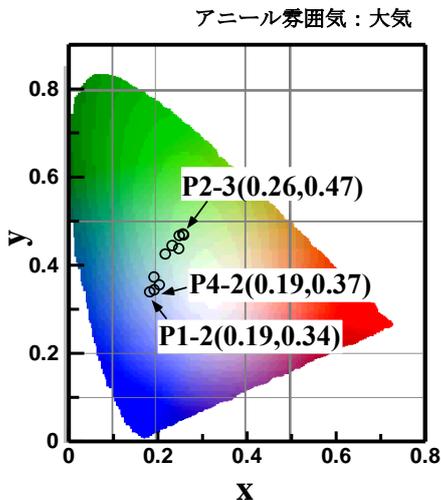


図 5 EL 素子の CIE 色度座標

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 4 件：全て査読有り)

- ① T. Miyata, J. Ishino, K. Sahara, and T. Minami, Color control of emissions from rare earth-co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  phosphor thin films prepared by magnetron sputtering, Thin Solid Films,

2011, Available online.

- ② J. Nomoto, Y. Nishi, T. Miyata and T. Minami, “Thin-Film Electroluminescent Devices Fabricated Using  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Based Multi-component Oxide Phosphors”, Proc. of the 17th Int. Display Workshops, 2010,1057-1060.
- ③ H. Fukada, K. Sahara, J. Ishino, T. Miyata and T. Minami, “PL and EL Characteristics in Other Activator-Co-Doped  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  Phosphor Thin Films”, Proc. 16th Int. Display Workshops, 2009, 371-374.
- ④ T. Miyata and T. Minami, “Present and trend of oxide phosphor thin film development for electroluminescent device applications (Invited Paper)”, IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2008 Digest of Tech. papers, 2008, 1145-1148.

[学会発表] (計 4 件)

- ① T. Miyata, J. Ishino, K. Sahara, and T. Minami, Color control of emissions from rare earth-co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  phosphor thin films prepared by magnetron sputtering, ICMCTF2010, April 29, San Diego, CA, USA.
- ② J. Nomoto, Y. Nishi, T. Miyata and T. Minami, “Thin-Film Electroluminescent Devices Fabricated Using  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Based Multi-component Oxide Phosphors”, Proc. of the 17th Int. Display Workshops, December 3, 2010, Niigata, Japan.
- ③ H. Fukada, K. Sahara, J. Ishino, T. Miyata and T. Minami, “PL and EL Characteristics in Other Activator-Co-Doped  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  Phosphor Thin Films”, Proc. 16th Int. Display Workshops, 2009 December 2, Sapporo, Japan.
- ④ T. Miyata and T. Minami, “Present and trend of oxide phosphor thin film development for electroluminescent device applications (Invited presentation)”, IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2008, July 15, Seoul, Korea, 2008,

[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]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

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