

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560398

研究課題名(和文) 微粒子蛍光体を用い印刷法により作製するフレキシブル電界発光デバイスに関する研究

研究課題名(英文) Electroluminescence prepared by printing method using phosphor fine particles

研究代表者

大観 光徳 (OHMI, Koutoku)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90243378

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：インクジェット印刷法による無機エレクトロルミネッセンス(EL)の作製に成功した。SrGa₂S₄:Eu微粒子を印刷したEL素子において、37cd/m²の緑色発光を得た。また印刷に適したナノ粒子蛍光体を溶液合成法により作製した。合成したZnS:Mnナノ微粒子は粒径が約4nmであり、最大発光効率(量子効率)49%を得た。これはこれまで報告されている値として最大である。このナノ蛍光体をインク剤として用いることにより、安定したインクジェットプリントが可能となり、また200°C以下の低温作製も可能であるため、プラスチックシート上へのフレキシブル電界発光デバイスの基礎的な作製技術の構築を達成することが出来た。

研究成果の概要(英文)：Printable and flexible inorganic electroluminescent (EL) devices have been attempted to prepare by inkjet printing using nano phosphor particles. The SrGa₂S₄:Eu-printed EL devices shows a pure green emission with a luminance of 37 cd/m². The synthesized ZnS:Mn nano particles have a size of about 3 nm, and have an internal quantum efficiency (IQE) is about 49 % under 320-nm-UV irradiation at room temperature. The IQE value is the maximum in the reported ZnS:Mn nano phosphors. By using the nano phosphor particles, a stable inkjet printing has been achieved. The developed technique is considered to enable us to realize the flexible EL devices on plastic sheets.

研究分野：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：エレクトロルミネッセンス フレキシブル プリントブル インクジェットプリンタ ナノ粒子蛍光体
溶液合成

1. 研究開始当初の背景

近年、タブレット型コンピュータの普及が進み、特に今年になって iPad の発売を契機にしてメディアプレーヤーが各社から販売されている。現在、これらの情報表示には主に液晶ディスプレイが用いられているが、より一層の軽量・薄型・低消費電力化が求められている。外光を利用せず動画表示可能な電子ディスプレイとして液晶ディスプレイ (LCD) や有機エレクトロルミネッセンス (有機 EL) を用いた電子ペーパーが検討されているが、いずれも大気とパネル内を遮断する封止が必須であり、また駆動に薄膜トランジスタ (TFT) を必要とし作製に高温のプロセスを必要とするため、プラスチックシート上に作製することが難しく、文字通りの電子ペーパー、つまり紙のように薄くしなやかに曲がるディスプレイは実現させていない。

一方で、プラスチックシート上に作製可能な発光素子として、分散型エレクトロルミネッセンス (分散型 EL) があり、大型の広告表示や携帯電話のバックライトなどに応用されている。分散型 EL の駆動は TFT を必要とせず、印刷法により作製するため、フレキシブル・ディスプレイを安価に作製可能である。しかし市販されている分散型 EL の発光材料には、バインダー中に分散させた数十ミクロンの粉末蛍光体を用いられおり粒径が大きいと細かい画素を表示出来ず、タブレット型コンピュータや携帯電話への用途には適さない。また、実用化されている蛍光体は青緑色発光を示す $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$ (または Cl) のみであり、製品レベルでのフルカラー表示は実現されていない。さらに、使用するプラスチックシートやバインダーは水分を通すため、それに起因する劣化が生じ、素子寿命は数千時間程度であり、一般的な電子ディスプレイに必要とされる製品寿命 (~2 万時間) を満足していない。

本研究では、無機薄膜 EL を真空蒸着法ではなく印刷法にてプラスチックシート上への作製を目指した。本研究の技術的・学術的な特徴と期待される成果は以下のとおりである。(1) 印刷には薄膜 EL 素子に適した微粒子蛍光体を用いる。印刷後にアニール処理は必要ないので、プラスチックシート上の素子形成が可能となる。また、ナノ~サブミクロンの蛍光体粒子を選択することにより市販の LCD や有機 EL と同等な高精細電子ディスプレイパネルを表示可能である。

(2) 一般的な無機薄膜 EL 素子の発光は、発光層に印加した高電界 (1~2 MV/cm) によりホットエレクトロンが生成され、発光中心 (一般には Mn^{2+} や希土類イオン等の局在中心) を励起することにより生ずる。発光層を微粒子蛍光体により構成することにより、各微粒子結晶内で電子が加速され、結晶粒界では散乱・トンネリングが生ずるものと思われる。効率的に発光中心を励起するためには、電子散乱を出来るだけ抑える必要があ

る。そのためには、粒子形状やサイズを工夫し、蛍光体粒子どうしを密に接触させることが肝要である。膜の均一性を保ちつつ高密度に粒子を塗布可能な手段として、スピニングやスプレー法、またインクジェットプリント等が候補として挙げられる。これらは、大がかりかつ高価な設備を必要とせず、環境負荷の少ない作製法であり、量産化に際しては地球にやさしく、かつ低コストの電子ディスプレイパネルを提供することができる。

2. 研究の目的

当初の研究目的は以下のとおりである。

- ①微粒子蛍光体を用い印刷法にてプラスチックシート上に無機薄膜 EL を作製し、フレキシブル発光デバイスを実現する。
- ②上記発光デバイスの作製環境を極力水分の少ない環境内にて作製し、さらに微粒子蛍光体にパッシベーションを施すことにより、EL 素子寿命の向上を図る。
- ③微結晶の形状と PL 特性、EL 特性を比較・考察することにより、上記発光デバイス駆動時の微粒子蛍光体内の電子加速や結晶粒界における電子散乱に関する基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

研究計画では、ナノ粒子蛍光体の作製方法として、固相反応法により焼成した蛍光体粉末 (粒径 10-20 μm) をボールミリングにより粉砕することを予定していた。しかし印刷可能な粒子サイズと発光効率の両立が難しく、そのため溶液法による作製に変更した。またナノ粒子の薄膜化もスピニング法で行う計画であったが、高い塗布密度を保ちつつ均一に塗布することが難しく、また再現性が乏しかったため、インクジェット法に変更した。そのため、水分の少ない環境下 (計画では真空グローブボックス) での成膜は実施しなかった。

4. 研究成果

- (1) サブミクロン蛍光体を用いインクジェット法により作製した $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 緑色 EL 素子

図 1 に EL 素子構造の概略図を示す。EL 素子は、ガラス基板 / ITO 透明電極 / ATO 第一絶縁層 / ZnS バッファ層 / $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 発光層 / $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ [BST] 第二絶縁層 / Al 背面電極により構成され、これらを順に積層することで素子を作製した。発光層、第二絶縁層はインクジェットプリンタを用いて印刷した。発光層に使用するインクとして、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 微粒子蛍光体粉末をブタノールまたはイソプロパノール (IPA) に分散させたものを用いた。微粒子蛍光体の平均粒径は約 0.5 μm である。蛍光体微粒子の凝集を抑制し発光層の平坦性を改善するため、射出位置

を変えながら印刷を行った。具体的には、まずブタノール分散液のインクを用いて射出ドット間隔 50 μm で印刷した後、インクを IPA 分散液に切り替え、射出ドット間隔を 25 μm で印刷した。発光層の表面 SEM 写真を図 2 に示す。凝集することなく平坦かつ緻密に $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 微粒子が塗布できていることが分かる。IPA はブタノールに比べて揮発性が高く、射出パターンが広がらない。その特性を活かし、ブタノールのインクで印刷しきれなかった部分を選択的に IPA インクで埋めることにより、良質な発光層膜を得ることが出来たと考えられる。この良質な発光層膜を用いた EL 素子を作製した。第二絶縁層は市販の BST コート剤を用い、射出ドット間隔を 200 μm とし、発光層と同様の範囲で印刷した。印刷後はホットプレート上で 200 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分間の乾燥を行った。図 3 に発光層塗布後の画像を示す。分散溶液としてブタノールを用い、射出ドット間隔を 100 μm 、一画素あたり縦 6 mm、横 4 mm の範囲で印刷した。図より、各画素とも設定したパターンに塗り分けられていることが分かる。またブラックライト (365 nm) を照射すると、塗布回数の増加に伴い、フォトルミネッセンス (PL) 強度が増加している。

図 4 に同試料の X 線回折 (XRD) 特性を示す。比較として SrGa_2S_4 の ICSD パターンも示す。両試料とも SrGa_2S_4 に起因する多数の回折ピークが見られる。20 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ のブロードなピークはガラス基板によるものである。5 回塗布に比べ 10 回塗布の方が各ピークとも強くなっている。

図 5 に同試料の PL, PL 励起 (PLE) スペクトルを示す。PL スペクトルでは 530 nm にピークを持つ緑色発光が確認される。この発光は SrGa_2S_4 に付活された Eu^{2+} 発光中心の $4f^65d-4f^7$ 遷移によるものである。PLE スペクトルでは、310, 390 nm 付近にピークを持つ Eu^{2+} の直接励起帯、および 270 nm ピークを持つ SrGa_2S_4 母体吸収による励起帯が見られる。2 つの直接励起帯とも、10 回塗布の試料は 5 回に比べ約 2 倍の強度となっている。直接励起帯の強度は発光層内に存在する Eu^{2+} 中心の量に対応するので、塗布回数にほぼ比例して発光層の膜厚が増加していることが推察される。図 4 の XRD パターンの増加も同様の理由と考えられる。

図 6 に輝度-印加電圧 (L-V) 特性を示す。駆動は 1 kHz の電圧パルスにより行った。L-V 曲線は約 200 V で立ち上がり、270 V あたりでいったん飽和するが、それ以上では再び増加していることが分かる。このような特性から、発光層膜の平坦性がまだ十分でなく、薄い部分から徐々に発光していることが推察される。310 V 印加時に最高輝度 37 cd/m^2 を得たが、更に高い電圧を印加すると素子が破壊した。これは上述のように発光層膜の平坦性が十分でなく、薄い部分で電界集中したためと考えられる。

図 7 に蓄積電荷量-印加電圧 (Q-V) 特性を示す。測定には挿入図に示すような台形波電圧パルス (100 Hz) を用いた。B, G において傾きの変化が見られ、素子内において部分的に移動電荷が流れていると考えられる。図 6 で L-V 曲線に明確な発光開始しきい値電圧が確認できたことも考慮すると、作製した EL 素子は各微粒子内ではなく、微粒子を通過し発光層全体で電荷が移動する、すなわち一般的な無機薄膜 EL 素子に近い動作をしていると考えられる。また E-F, J-A 間では顕著なリーク電荷が見られる。粒界部分でのリークが主な原因と考えられる。

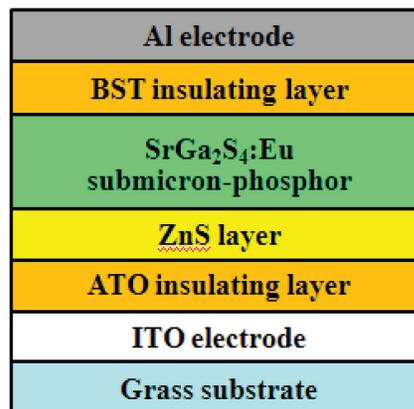


図 1. EL 素子構造図

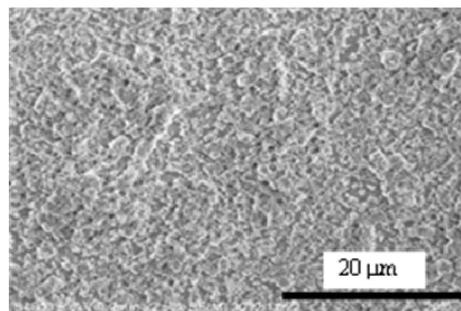


図 2. 発光層の表面 SEM 画像

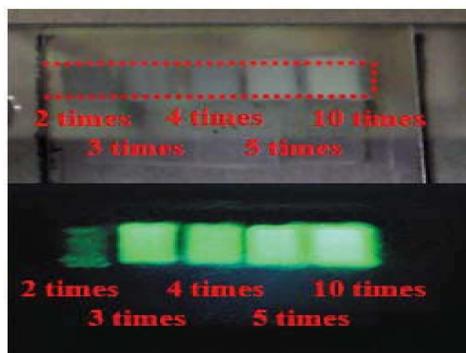


図 3. 発光層印刷後の画像 (上図)
紫外光を照射した画像 (下図)

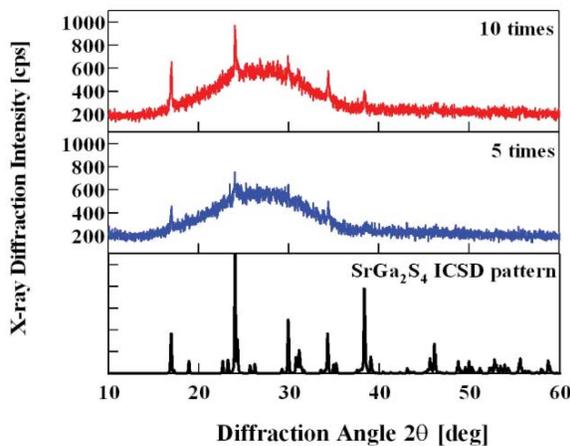


図 4. X 線回折パターン

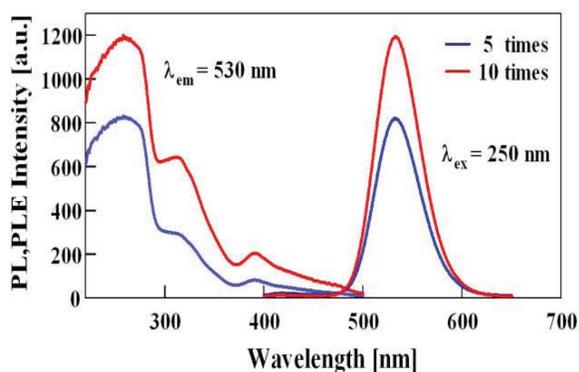


図 5. 発光層印刷後の画像

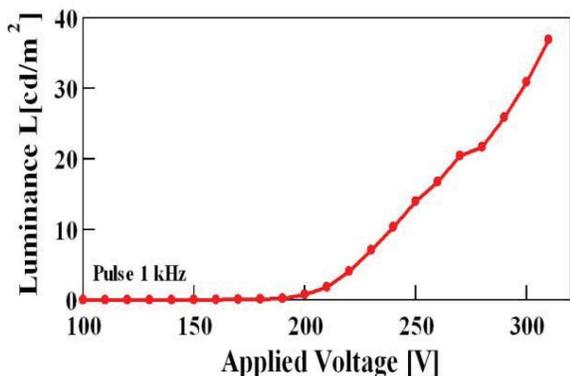


図 6. 輝度 - 印加電圧特性

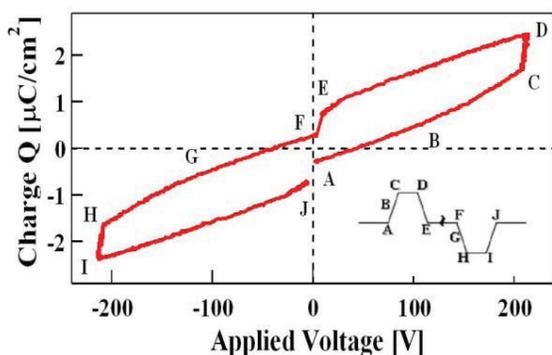


図 7. 蓄積電荷量 - 印加電圧特性

(2) インクジェットに適したナノ粒子蛍光体の溶液合成法による作製

上述のように、EL 特性を改善するためには、緻密で均一な蛍光体膜の作製が必須不可欠である。そこで本研究の後半では、溶液合成法によるナノ粒子蛍光体の作製を検討した。蛍光体材料として代表的な無機 EL 材料である ZnS:Mn を選んだ。合成手順は以下のとおりである。Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O を H₂O に溶解させ、界面活性剤 3-MPA を適量加えた。この混合液に NaOH を加えて pH が 10 になるように調整し 70°C に保ちながら暫く攪拌した(溶液 A)。また別の容器に Na₂S·9H₂O を H₂O に溶解させ、緩衝液を加えて pH が 10 になるように調整し、70°C で攪拌した(溶液 B)。そして溶液 B 中に溶液 A を滴下することで、前駆体溶液を得た。この前駆体溶液の温度を 90°C まで加熱し、その温度を保持したまま 16 時間攪拌を続けた。合成後、得られた分散溶液にエタノールを加えて遠心分離を行い、不要な溶液と沈殿した粒子に分離した。その後、沈殿物のみを 12 時間凍結乾燥を行い、目的とする ZnS:Mn ナノ粒子蛍光体試料を得た。

まず作製した試料の結晶性を調べるために 3-MPA の添加量 x(g) を 0.16 ~ 2.56 まで変えて作製した ZnS:Mn ナノ粒子の XRD 測定結果を図 8 に示す。図中には、ZnS と ZnO の Inorganic crystal structure database (ICSD) パターンも参考として示す。全ての試料において ZnS のブロードな回折ピークが見られ、目的物質の生成が確認される。鋭い回折ピークは Al 試料ホルダーに由来するものである。また、x = 0.16 の試料において ZnO の回折ピークが見られる。x = 0.64 の試料においても微小ながら同様のピークが確認される。また 3-MPA の量を増やすと、ZnS 単一相が生成されやすくなることが分かる。また、3-MPA の添加量が少ない試料では生成粒子の一部が沈殿していたが、添加量の多い試料では水溶液中に全粒子が分散されていた。図 9 に同試料の表面 SEM 画像を示す。全ての試料とも、球状かつ粒径の揃ったナノ粒子により構成されていることが分かる。いずれの試料とも平均粒径は約 30 nm である。

図 10 に PL スペクトルの 3-MPA 添加量依存性を示す。全ての試料において 600 nm 付近にピークを持つブロードな赤橙色発光を示した。この発光は ZnS に付活された Mn²⁺ 発光中心の 3d⁵-3d⁵ 遷移に起因するものがある。一般的な ZnS:Mn バルク蛍光体の発光スペクトルは 580-585 nm 付近にピークを持つが、今回作製したナノ粒子蛍光体は 20 nm 程度長波長側にシフトしている。これは、他の研究機関からも報告されており、結晶場の影響や Mn-Mn ペアの生成が原因として考えられる。発光強度は、界面活性剤 3-MPA の添加量が x = 1.28 の試料において最大となった。図 11 に同試料の PL 励起スペクトルを示す。一般的な ZnS:Mn バルク蛍光体の励起スペクトルで

は、340 nm 付近に励起ピークが存在する。今回作製した試料では 320 nm 付近にピークを持ちブルーシフトが確認される。これは、量子サイズ効果によるものと思われる。

作製した ZnS:Mn ナノ粒子粉末試料の量子効率を測定した。結晶子サイズとの対応を表 1 に示す。全ての試料とも、励起波長 320 nm にて効率の測定を行った。x = 1.28 の試料において、最大の外部量子効率 28%、内部量子効率 39.5% が得られた。結晶子サイズと量子効率とを比較すると、結晶子サイズが小さくなるにつれて量子効率が向上していることが分かる。これは、結晶子が小さくなることで、ナノ粒子内部の欠陥が減少し、非輻射成分が減ることで発光効率の増加につながったと考えられる。しかし、x = 2.56 の試料では結晶子サイズが大きいにも関わらず、量子効率は比較的高い値である。上述のように大きな結晶子では欠陥の生成が予想されるが、過剰な 3-MPA 添加より表面欠陥を修飾され、結果的に高い効率が維持されているものと思われる。なお x = 2.56 で結晶子サイズが急に大きくなった理由は、不明である。

図 1 2 の左側に、ZnS:Mn ナノ粒子分散水溶液の写真を示す。図より作製した分散溶液は高い透明度を有していることがわかる。分散液は数日放置しても全く粒子の沈降が見られなかった。また、図 1 2 の右側に示すとおり、紫外光励起下 (365 nm) で明るい赤橙色発光が確認される。以上のことから、水溶液中に ZnS:Mn ナノ粒子はほぼ完全に分散しており、それらは光散乱が生じない約 50 nm 以下の粒子であると言える。

ZnS:Mn ナノ粒子をイソプロピルアルコール中にホモジナイザにより強力に分散させ、これをインクジェット法によりガラス基板上に印刷した。粒子が十分に小さいため分散性は極めて良く、印刷中に蛍光体粒子が沈降することはなかった。また数日間、放置しても殆ど沈降しないことを確認している。図 1 3 に印刷薄膜の表面観測写真を示す。インクジェットノズルの走査跡に起因する細かな筋が見られるが、比較的平坦な膜が得られていることが分かる。図 1 4 の発光写真に示すとおり、紫外線照射により、これまでにない強い PL 発光が得られた。

(3) まとめ

本研究課題では、インクジェット法により蛍光体薄膜を印刷することにより、200°C 以下の低温プロセスで無機薄膜 EL デバイスの作製に成功した。SrGa₂S₄:Eu サブミクロン粒子を用いた素子では、最高輝度 37 cd/m² を得た。しかし、印刷ムラによりリーク電荷が発生し、実用レベルの輝度値には至っていない。そこで、インクジェット印刷に適したナノ粒子蛍光体の作製を検討した。表面活性剤として 3-MPA を用いて作製した ZnS:Mn ナノ粒子は、平均サイズ約 3nm であり、最大量子効率 49% の優れた発光特性を有していることが

分かった。水やアルコール溶媒中での分散性も優れており、数日間の放置では粒子の沈降は見られず、安定はインクジェット印刷を実施できた。

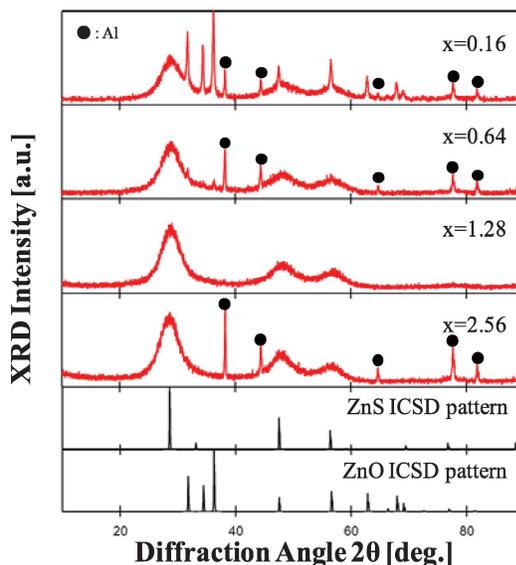


図 8 3-MPA の添加量を変えて作製した ZnS:Mn ナノ粒子の X 線回折パターン

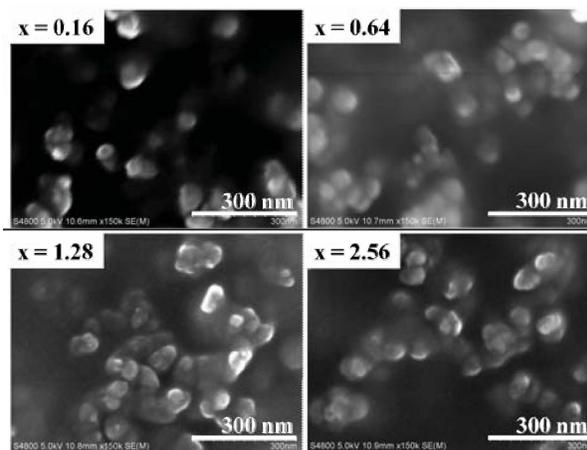


図 9 3-MPA の添加量を変えて作製した ZnS:Mn ナノ粒子の SEM 写真

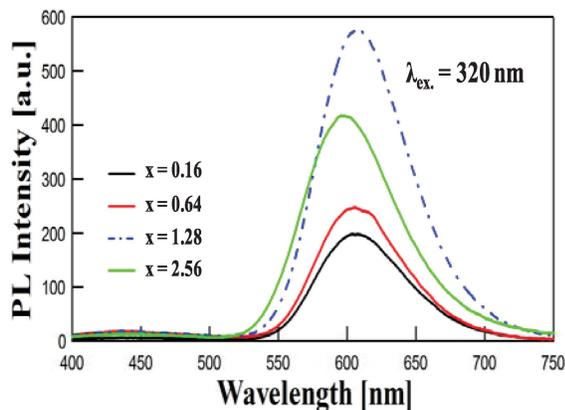


図 1 0 3-MPA の添加量を変えて作製した ZnS:Mn ナノ粒子の PL スペクトル

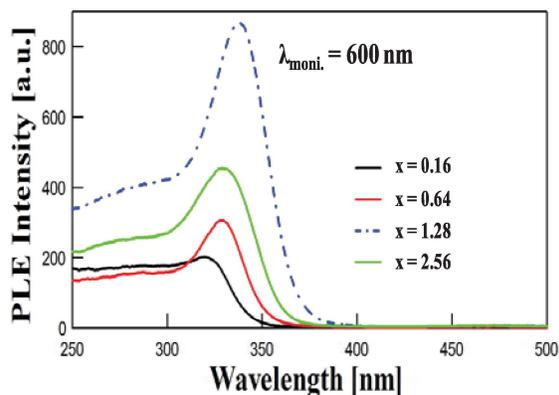


図 1.1 3-MPA の添加量を変えて作製した ZnS:Mn ナノ粒子の PL 励起スペクトル



図 1.2 ZnS:Mn ナノ粒子の分散溶液 (左) と UV 光照射時の発光 (右)

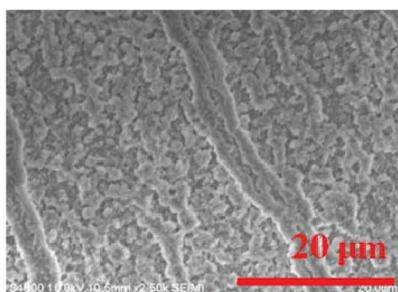


図 1.3 ZnS:Mn ナノ粒子を印刷した薄膜の表面 SEM 写真

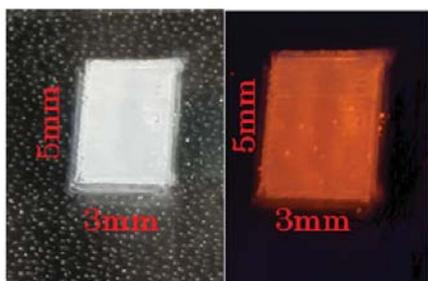


図 1.4 ZnS:Mn ナノ粒子を印刷した薄膜の光学顕微鏡写真 (左図) UV 光照射時の発光 (右図)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 福田尚哉、土井直紀、大觀光徳、インクジェット印刷用 ZnS:Mn ナノ粒子の溶液合成、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、EID2013-18, p. 69-72
- ② 俵谷佳典、福田尚哉、大觀光徳、微粒子蛍光体を用いインクジェット法により作製した無機薄膜 EL 素子、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、EID2012-16, p. 29-32

[学会発表] (計 8 件)

- ① 土井直紀、福田尚哉、大觀光徳、インクジェット法による無機薄膜 EL 素子の作製 - ZnS:Mn ナノ粒子の溶液合成における界面活性剤の検討 -、2014 年春季第 61 回応用物理学会学術講演会、19a-E11-9、青山学院大学、2014 年 3 月 19 日
- ② 福田尚哉、土井直紀、大觀光徳、インクジェット法による無機薄膜 EL 素子の作製 (II) - 水熱法による ZnS:Mn ナノ粒子の合成 -、2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会、18a-D7-1、同志社大学、2013 年 9 月 18 日
- ③ K. Ohmi (Invited), Inorganic EL Devices Prepared by Ink-Jet Printing, Digest of 13th international meeting of information display, Daegu, Korea, 2013 年 8 月 27 日
- ④ 福田尚哉、俵谷佳典、大觀光徳、インクジェット法による無機薄膜 EL 素子の作製 - 水熱法による ZnS:Mn 微粒子の合成 -、2013 年春季第 60 回応用物理学会学術講演会、29a-G5-1、神奈川工科大学、2013 年 3 月 29 日
- ⑤ Y. Tawaratani, N. Fukuta, K. Ohmi, Inorganic EL devices prepared by ink-jet printing using submicron phosphor particles, 16th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Baptist Univ., Hong Kong, 2012 年 12 月 11 日
- ⑥ 俵谷佳典、福田尚哉、大觀光徳、SrGa₂S₄:Eu 微粒子蛍光体を用いインクジェット法により作製した緑色無機薄膜 EL 素子、2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会、14a-F1-8、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月 14 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大観 光徳 (OHMI Koutoku)
鳥取大学・工学研究科・教授
研究者番号: 90243378

(2) 研究分担者

市野 邦男 (ICHINO Kunio)
鳥取大学・工学研究科・教授
研究者番号: 90263483