

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560419

研究課題名(和文) オール無機材料からなる高耐熱シースルーフレキシブル薄膜ELデバイスに関する研究

研究課題名(英文) Bendable Inorganic Thin-Film EL Devices Fabricated on a transparent ceramic and/or ultra thin glass sheet substrate

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機材料を全く使用しない新規な高耐熱フレキシブル無機薄膜ELデバイスの実現をゴールとして、材料技術及び作製プロセス技術の開発を行った。光を殆ど吸収しない透光性フレキシブルジルコニア系セラミックシートを基板として採用する高耐熱フレキシブル薄膜EL素子及び極薄ガラスシートを基板として採用する高耐熱シースルーフレキシブル無機薄膜EL素子を作製し、適合する酸化物蛍光体材料、絶縁層材料及び透明電極材料の開発及びフレキシブル基板上への薄膜形成技術、積層技術及び熱処理技術等のデバイス作製技術を確立した。その結果、オール無機材料からなる高耐熱シースルーフレキシブル薄膜EL素子を実現できた。

研究成果の概要(英文)：Inorganic see-through thin-film electroluminescent (TFEL) devices were fabricated using an oxide phosphor emitting layer prepared on a transparent ceramic and/or ultra thin glass sheet substrate. A high-luminance in green emission was obtained in a single-insulating-layer-type or double-insulating-layer type TFEL device fabricated using a postannealed Zn<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>:Mn thin film deposited on a Bendable and see-through Zn<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>:Mn TFEL lamps were demonstrated using a double-insulating-layer type device fabricated on a transparent ceramic and/or ultra thin glass sheet substrate with a thickness of approximately 6000 nm.

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子デバイス・電子機器

キーワード：シースルー フレキシブル 無機薄膜EL 蛍光体 酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

本格的な薄型化時代を迎えたディスプレイ分野では、用途に適合する特徴あるディスプレイの開発が要求されている。例えば、各種フラットパネルディスプレイ (FPD) においてフレキシブルな透明プラスチック基板を用いる軽薄フレキシブル化が提案されている。薄型ランプを含めた発光型 FPD の軽薄フレキシブル化に注目すると、現在、発光型フレキシブルディスプレイやフレキシブルランプとして実用可能なフレキシブル面発光源は、誘電体有機バインダー中に無機蛍光体粉末及び強誘電体粉末を分散させた分散型交流駆動粉末 EL デバイス及びアモルファス薄膜から構成される有機 EL (OLED) が存在する。しかしながら、これらのデバイスは誘電体有機バインダーや透明プラスチックフィルム等の有機系フレキシブル基板を採用しているため高温環境下での使用は不可能であり、高温環境下においても安定な動作を実現可能な高耐熱フレキシブルディスプレイが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、フレキシブルジルコニア系セラミックシートもしくは極薄ガラスシートを基板材料として採用する全く新規な高耐熱フレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスおよび高耐熱シースルー酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスの実現をゴールとして、上記フレキシブル基板に適合する酸化物蛍光体材料、絶縁層材料及び透明電極材料を開発し、それらのフレキシブル基板上への薄膜形成技術、積層技術及び熱処理技術等のデバイス作製技術を確立することにある。

### 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) 材料探索技術であるコンビナトリアルスパッタ成膜技術を駆使してフレキシブル基板に最適な蛍光体材料、絶縁層材料及び透明電極材料の探索を行い、平行して、積層技術、熱処理技術を開発する。具体的には

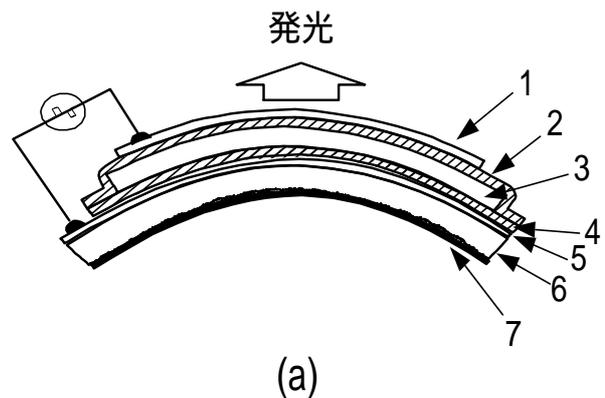
(1) 市販の 100mm × 100mm ジルコニア系セラミックス (セラフレックス; 日本ファインセラミックス (株) 製 (図 1 参照)) を採用して、第一段階として光を透明電極側から取り出す構造 (高輝度タイプ: (図 2(a) 参照)) セラミックスを通して取り出すことにより柔らかい光を取り出す構造 (ソフト光源タイプ: 図 2(b) 参照) のフレキシブル薄膜 EL デバイス構造に適合する透明導電膜材料、蛍光体材料及び絶縁層材料を開発する。具体的には、透明導電膜材料としては、高温耐性が期待できる不純物添加酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) 系材料を筆頭に、酸化インジウム系、酸化亜鉛系及びそれらを組み合わせた多元系 (複合) 酸化物透明導電膜材料から高温処理においても、膜の抵抗率、キャリア密度の変化の少ない

材料を開発する。また、蛍光体材料とシートとしては、比較的低温度の熱処理で高輝度が期待できるマンガ (Mn) 硫化

亜鉛 (ZnS:Mn) 系蛍光体薄膜を採用する。絶縁層材料としては、高温熱処理においても結晶化せず、リーク電流発生の抑制が期待でき、且つ高誘電率が期待できる複合絶縁層薄膜を開発する。第一段階として、酸化アルミニウム - 酸化イットリウムを組み合わせた複合絶縁層薄膜を開発し、最適組成及び成膜条件を明らかにする。

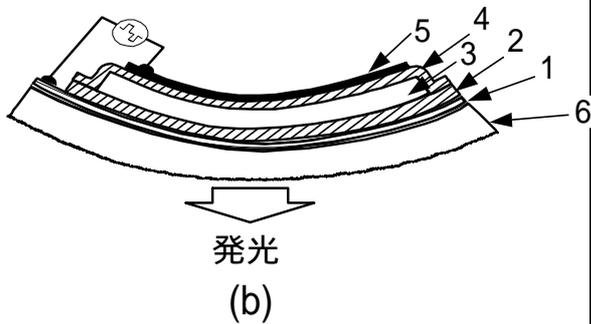


図 1 フレキシブルセラミックシート



- |         |              |
|---------|--------------|
| 1.透明電極  | 2.第1絶縁層      |
| 3.薄膜発光層 | 4.第2絶縁層      |
| 5.透明電極  | 6.セラミックシート基板 |
| 7.金属反射膜 |              |

図 2(a) 高耐熱フレキシブル無機薄膜 EL デバイスの断面構造 (高輝度タイプ)



- 1.透明電極    2.第1絶縁層
- 3.薄膜発光層    4.第2絶縁層
- 5.金属電極    6.セラミックシート基板

図2(b) 高耐熱フレキシブル無機薄膜ELデバイスの断面構造(ソフト光源タイプ)

(2) ジルコニア系セラミックス上への、透明導電膜、 $Zn_2Si_{1-x}Ge_xO_4:Mn$  蛍光体薄膜発光層及び酸化アルミニウム - 酸化イットリウム - 酸化チタン系複合絶縁層薄膜作製技術をベースとして、本年度は、発光色のフルカラー化を目的として、赤、及び青色発光蛍光体薄膜材料の開発及びそれを用いる EL デバイスを開発する。具体的には、第一段階として赤色及び青色発光蛍光体薄膜として、申請者らが開発に成功した高輝度発光が期待できる  $Ga_2O_3:Cr$  及び  $(La_{1-x}Ga_x)_2O_3:Bi$  薄膜をそれぞれ採用し、ジルコニア系セラミックス上への最適成膜条件を確立し、前年度に確立した緑色発光と合わせて、フルカラーもしくは白色発光フレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスを実現する。第二段階としては上記で確立した成膜技術をベースとして、ジルコニア系セラミックス上への形成に最も適合する新規な蛍光体母体材料及び発光中心材料を開発する。

2)  $Ga_2O_3:Cr$  及び  $(La_{1-x}Ga_x)_2O_3:Bi$  蛍光体薄膜発光層の発光効率の改善を目的に実施したポストアニリングは、コンビナトリアルスパッタリング成膜法を用いて基板温度 300-350 で作製された  $Ga_2O_3:Cr$  及び  $(La_{1-x}Ga_x)_2O_3:Bi$  蛍光体薄膜に対して各種雰囲気下で約 800~1100 の高温処理が必要である。この熱処理による基板、透明電極及び第一絶縁層薄膜でのダメージを低減するために、赤外線イメージ電気炉を使用するラピッドサーマルアニリング技術を確立する。

(3) ジルコニア系セラミックス上への、透明導電膜、 $Zn_2Si_{1-x}Ge_xO_4:Mn$  蛍光体薄膜発光層及び酸化アルミニウム - 酸化イットリウム - 酸化チタン系複合絶縁層薄膜作製技術をベースとして、本年度は、極薄ガラスシート(図3参照)を基板材料として採用するシースル

ーフレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスの実現を目指す。具体的には、第一段階として前年度までに開発に開発した各種酸化物蛍光体薄膜を極薄ガラスシート上に積層する成膜技術を確立する。第二段階としては上記で確立した成膜技術をベースとして、極薄ガラスシート上への形成に最も適合する新規な蛍光体母体材料及び発光中心材料を開発する。

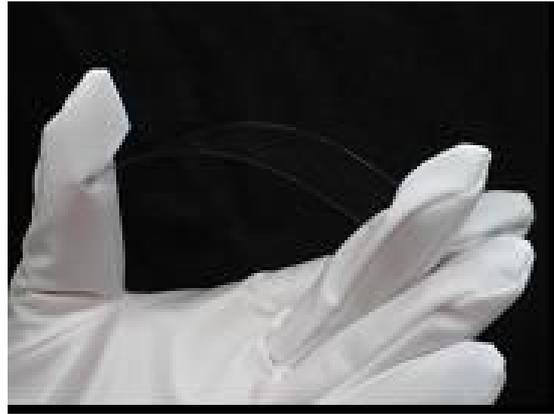


図3 フレキシブルガラスシート

#### 4. 研究成果

1) 市販の 100mm x 100mm ジルコニア系セラミックスを採用し、光をセラミックスを通して取り出す構造のフレキシブル薄膜 EL デバイス構造に適合する透明導電膜材料として、Sb 添加酸化スズと Ga 添加酸化亜鉛系複合酸化物透明導電膜の作成技術を確立し、発光層としてマンガン(Mn)添加硫化亜鉛 ( $ZnS:Mn$ ) 系蛍光体薄膜を採用する高耐熱フレキシブル薄膜 EL デバイスの作成技術を確立できた。当該、EL デバイスにおいて、曲げながら、十分に実用に耐えうる黄橙色 EL 発光を実現できた。加えて、周囲温度 100 までの高温化においても安定に動作することを確認できた。また、Mn 添加珪酸亜鉛 ( $Zn_2SiO_4:Mn$ ) 酸化物蛍光体薄膜をフレキシブルセラミックシート上に形成する技術を確立でき、高耐熱フレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスの実現のメドを得た。

2) セラミックス上部から光を取り出す構造についても、発光層としてマンガン(Mn)添加硫化亜鉛 ( $ZnS:Mn$ ) 系蛍光体薄膜を採用する高耐熱フレキシブル薄膜 EL デバイスの作成技術を確立できた。当該、EL デバイスにおいて、曲げながら、十分に実用に耐えうる黄橙色 EL 発光を実現できた。加えて、周囲温度 100 までの高温化においても安定に動作することを確認できた。

3) ジルコニア系セラミックス上への、透明導電膜、 $Zn_2Si_{1-x}Ge_xO_4:Mn$  蛍光体薄膜発光層及び酸化アルミニウム - 酸化イットリウム - 酸化チタン系複合絶縁層薄膜作製技術をベースとして、発光色のフルカラー化を目的とし

て、赤、及び青色発光蛍光体薄膜材料の開発及びそれを用いる EL デバイスを開発した。 $Ga_2O_3:Cr$  及び  $(La_{1-x}Ga_x)_2O_3:Bi$  薄膜をそれぞれ採用し、ジルコニア系セラミックス上への最適成膜条件を確立した。また、 $Ga_2O_3:Cr$  及び  $(La_{1-x}Ga_x)_2O_3:Bi$  蛍光体薄膜発光層の発光効率の改善を目的に実施したポストアニーリングは、蛍光体薄膜に対して各種雰囲気下で約 800~1100 の高温処理を赤外線イメージ電気炉を使用するラピッドサーマルアニーリングを用いて行う技術を確立した。

4) 透明導電膜、 $Zn_2Si_{1-x}Ge_xO_4:Mn$  蛍光体薄膜発光層及び酸化アルミニウム - 酸化イットリウム - 酸化チタン系複合絶縁層薄膜作製技術をベースとして、本年度は、極薄ガラスシートを基板材料として採用するシースルーフレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイスを実現できた (図 4 (a), (b)参照)。



図 4(a) シースルーフレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイス (未発光時)



図 4(b) シースルーフレキシブル酸化物蛍光体薄膜 EL デバイス (発光時)

## 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 件)

〔学会発表〕(計 件)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 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 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

宮田 俊弘 (MIYATA, Toshihiro)  
金沢工業大学・電気電子工学科・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・電気電子工学科・教授  
研究者番号：70113032