

有機金属塗布光分解法による 硫化物蛍光体の作製とフォトルミネッセンス

西 敬生*

Photoluminescence studies and preparation of sulfide fluorescent thin films by metal organic decomposition technique

Takao NISHI

ABSTRACT

Blue and green emitting thioaluminate and thiogallate phosphors are key materials for the fabrication of full color flat panel displays such as the field emission display (FED) and the electroluminescent display (ELD). The purpose of this study is to prepare the blue emitting phosphor Eu-doped BaAl_2S_4 and the green emitting phosphor Eu-doped SrGa_2S_4 thin films on Si (100) substrates by the metal organic decomposition (MOD) and sulfurization technique. Eu-doped BaAl_2S_4 and SrGa_2S_4 thin films were also prepared by novel photolysis process, which was compared with ordinary pyrolysis process. The photoluminescence (PL) emission bands have been observed at around 480 nm in Eu-doped BaAl_2S_4 films, and at around 530 nm in Eu-doped SrGa_2S_4 films, which can be associated with $4f^65d \rightarrow 4f^7$ transition in Eu^{2+} ions. Improvement of surface morphology in Eu-doped BaAl_2S_4 thin films prepared by photolysis process has been observed.

Keywords: Eu doped BaAl_2S_4 , Eu doped SrGa_2S_4 , MOD, photolysis process, photoluminescence

1. はじめに

現在、次世代の自発光薄型ディスプレイとして、電界放出ディスプレイ(FED)やエレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)などが研究・開発されている。これらのディスプレイ用いられる蛍光体として、 CaAlSiN_3 や SiAlON などの酸窒化物や、 SrGa_2S_4 、 BaAl_2S_4 などの硫化物に Eu を添加したものが候補として研究されている。

Eu 添加 BaAl_2S_4 は青色蛍光体として 1999 年に明治大が 2 源パルス電子ビーム蒸着法を用いて作製した⁽¹⁾。また、Eu 添加 SrGa_2S_4 は緑色蛍光体として、古くから研究されているが、最近では静岡大が 2 源電子ビーム蒸着法を用いて作製している⁽²⁾。これらを作製する際には、高真空技術や大きな製造装置といったものが要求される。そこで、本研究では比較的安価で容易に、酸化物薄膜を作製できる有機金属塗布熱分解法(MOD法)を応用して Eu 添加 BaAl_2S_4 、 SrGa_2S_4 硫化物薄膜を作製することを目的とした。これらの蛍光体が MOD 法で製膜できれば、原料が液体であるため、望みの形状にパターニングでき、広範囲の応用も期待できる。

また、MOD 法では熱処理によって有機金属化合物を分解して前駆体膜を作製する手法が一般的であり、例えば Eu 添加 BaAl_2S_4 なら Ba, Al, Eu 用の三種類が必要となる。これまでの研究⁽³⁾によると、今回用いた溶液中の有機金属の分解温度は有機化 Ba と有機化 Al で 250°C 付近、有機化 Eu で 400°C 付近である。それぞれの分解温度が異なるため、三種類の有機金属溶液を混合して用いると、熱処理では最も高い分解温度を

有する有機金属に合わせなければならず、低い分解温度の有機金属が分解と同時に酸化したり、別の化合物やアモルファスの物質として生成されたりする。これまでの研究では、三種類の溶液を交互に積層するといった手法も試されたが、均一な薄膜ができず、特に基板の面内方向において Eu の濃度に大きな偏りが生じていた。そこで本研究では混合液中の三種類の有機金属を紫外線を用いて一度に分解する光分解法を試み、熱処理とどのように異なるかの比較を行った。光分解法は紫外線によって有機金属化合物の分子結合を切ることで分解を行う。

2. 実験方法

MOD 法による Eu 添加 BaAl_2S_4 の製膜には Ba, Al, Eu の有機化合物溶液をそれぞれ 0.95:2:0.05 の比率で混合した溶液を用いた。また Eu 添加 SrGa_2S_4 の製膜には Sr, Ga, Eu の有機化合物溶液を Sr:Ga:Eu = 0.95:2:0.05 の混合比で混ぜた溶液を用いた。使用した溶液は全てシンメトリック社製である。基板には Si 単結晶(100)ウェーハ(10×10 mm², 厚さ 0.63 mm)を使用し、スピコートにより混合液の塗布を 10 回行った。分解工程は熱分解では 400°C, 5 min, 光分解では紫外線を照射しながら 100°C, 5 min, 行った。本焼成工程は BaAl_2S_4 :Eu では 990°C, SrGa_2S_4 :Eu では 900°C でそれぞれ 60 min, 硫黄雰囲気中で行うことで硫化した。

作製した薄膜の X 線回折(XRD)測定を RIGAKU 社製 XRD 装置 MultiFlex で行い、JCPDS カードのデータと比較して、得られた物質の同定を行った。また、フォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定は Ocean Optics

*電子工学科

社製 USB2000 Spectrofluorometer で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Eu添加 BaAl₂S₄ 薄膜の作製と PL スペクトルの測定

熱分解を行って得られた薄膜の XRD 測定結果を図 1 に示す。熱分解で行った薄膜では、回折ピークとして判別できるほど大きな強度のものは得られず、XRD 測定ではどのような物質が得られているかは確認できなかつた。20°付近にブロードな回折線は非晶質からの回折であるハローパターンである。結晶からの回折線が得られず、ハローパターンが得られるということは、分解工程である仮焼成で有機化合物の十分な分解ができなかつたか、本焼成工程で結晶化せず、膜全体が非晶質になっているか、結晶化が進まず微細な結晶粒が粗く分布したかのいずれかと思われる。

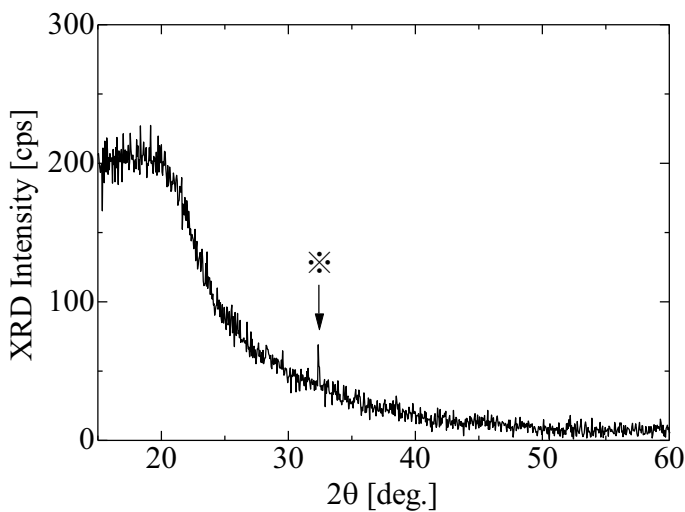


図 1 熱分解で得られた BaAl₂S₄ 薄膜の XRD パターン

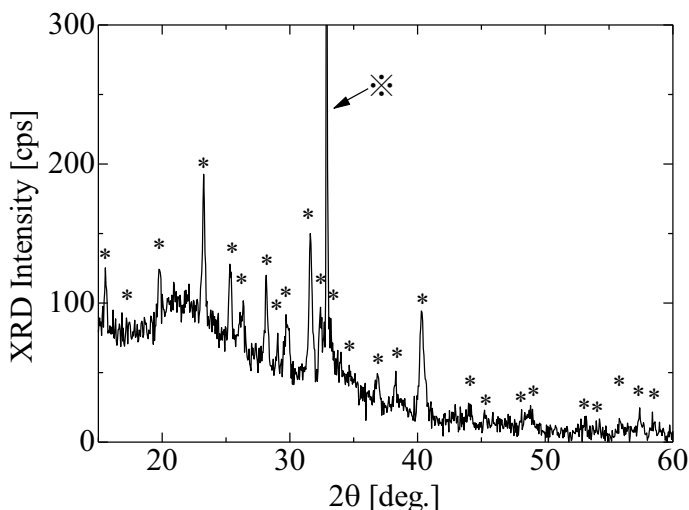


図 2 光分解で得られた BaAl₂S₄ 薄膜の XRD パターン

図 2 に分解工程を光分解で行って得られた薄膜の XRD パターンを示す。図 2 中の * 印は BaAl₂S₄ の JCPDS カードのデータと一致したピークであり、** 印は Si 基板からのピークである。JCPDS カードと一致するピーク

クを多数確認できたため、得られた薄膜が BaAl₂S₄ として結晶化していることが確認できた。また図 1 で確認された 20°付近のブロードな回折の強度が図 2 では弱くなっているのがわかる。このことから光分解では熱分解より十分に有機金属化合物が分解され、薄膜全体で結晶化が進んだことによって、薄膜中の非晶質が減り、ハローパターンが弱くなったと考えられる。

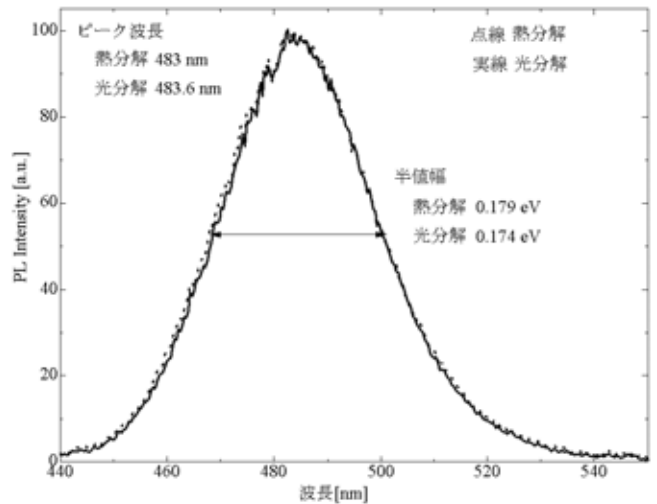


図 3 光分解、熱分解で得られた BaAl₂S₄ 薄膜の PL スペクトル

図 3 に両方の分解法で得られた薄膜からの PL スペクトルを示す。図 3 中の実線で示したのが光分解によって作製した薄膜から得られた PL スペクトル、点線で示したのが、熱分解によって作製した薄膜の PL スペクトルである。発光のピーク波長は熱分解が 483.0 nm、光分解が 483.6 nm であり、半値幅は熱分解が 0.179 eV、光分解が 0.174 eV と、ほとんど変わらなかったが、どちらも報告されている⁽⁴⁾ピーク波長である 470 nm より長波長側にシフトしていることがわかった。ただ BaAl₂S₄ およびこれに近い組成の硫化物においては、Eu を添加していない場合、このような発光はこれまでに報告されていないため、Eu²⁺イオンの f-d 遷移による発光と考えられる。

熱分解で作製した薄膜では、図 1 で示したように XRD では BaAl₂S₄ の合成は確認できなかったが、光分解によって作製した薄膜とほぼ等しい PL スペクトルを示すということは熱分解にも光分解と同様の結晶が合成されていると思われ、XRD ではピークが確認できないほど結晶粒が微細で、かつ粗く分布していることが予想される。

熱分解および光分解で作製した薄膜の PL の様子を光学顕微鏡で観察すると熱分解の薄膜は青色発光している部分が斑に存在し、膜の凹凸が激しいことがわかる。それに対して光分解の薄膜は青色発光している粒子が緻密に分布して存在し、一面が発光しているように見え、表面が比較的平坦であることがわかった。このことは上述した XRD パターンの考察とも合致している。熱分解では分解時に生じる H₂O や CO₂ などのガ

スの運動エネルギーが、高温であるため、大きく、膜から蒸発する際に表面を荒らすのに対し、光分解時は基板温度が 100°C 程度であるため、熱分解ほど表面が荒れないと考えられる。これが分解方法の違いによる表面モルフォロジーの違いを生んでいると思われる。

また光学顕微鏡観察では、どちらの薄膜からも点々と緑色蛍光した粒が確認された。これまでの研究で本焼成後に大気中に放置した場合や、950°C よりも低温で本焼成した場合に、緑色蛍光する薄膜が得られることが経験的にわかっている⁽⁵⁾。大気中に置かれた BaAl_2S_4 は大気中に含まれる水蒸気と反応し、硫化水素を発生する。この反応により BaAl_2S_4 よりも硫黄組成の低い相が形成されているか、分解してアモルファス相となっていると思われるが、 BaAl_2S_4 が結晶化する直前か、本焼成を終えた直後に形成された硫黄組成の低い物質による緑色蛍光が、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の青色蛍光に重畳しピークの長波長側へのずれを生んでいるのではないかと考えられる。他の研究機関による報告例では Eu 添加 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ ではピークが約 490 nm で半値幅が 0.285 eV の、よりブロードな発光が報告されている。⁽⁶⁾ 現状では緑色蛍光している部分がどのような組成かは不明であるが、XRD でも異相の存在が確認されているため、これらの解析が今後の課題である。

3.2 Eu 添加 SrGa_2S_4 薄膜の作製と PL スペクトルの測定

Eu 添加 SrGa_2S_4 薄膜の作製において熱分解および光分解で得られた薄膜の XRD 測定結果をそれぞれ図 4、図 5 に示す。それぞれの図において、JCPDS カードチャートのデータと一致するピークは*印で示している。*印は基板である Si のピークである。また 20° 付近にみられるブロードなピークは結晶化しなかったものからのハローパターンである。

熱分解および光分解で得られた薄膜の XRD 測定結果と JCPDS カードのデータとを比較したところ、 SrGa_2S_4 の回折パターンの特徴である $2\theta = 17^\circ, 24^\circ, 34^\circ, 38^\circ$ 付近に強く回折するピークとともに、多くのピークが JCPDS カードのデータとの一致が見られた。したがってどちらの分解法で作製した薄膜も SrGa_2S_4 の結晶が形成していることが確認できた。しかし熱分解と光分解の XRD 測定結果を比較すると、光分解の方が強いピーク強度の回折線が得られた。ほとんどのピーク強度で 1.5~2 倍近く光分解の方が増加しているため、光分解を行った薄膜の方が熱分解のものよりも薄膜中の SrGa_2S_4 の結晶量が多いことは間違いない。したがって仮焼成の段階で紫外線を照射することは、有機金属化合物を効果的に分解できていることは、 BaAl_2S_4 の場合も合わせて考えれば、明らかである。

図 6 に熱分解および光分解で作製した Eu 添加 SrGa_2S_4 薄膜の PL スペクトル測定結果を示す。どちらの方法で作製した薄膜においても緑色蛍光を得ることに成功した。ピーク波長と半値幅はそれぞれ、熱分解では 528.6 nm, 0.221 eV, 光分解では 531.6 nm, 0.220 eV であり、報告されている⁽²⁾ピーク波長 530 nm とほぼ同じであった。

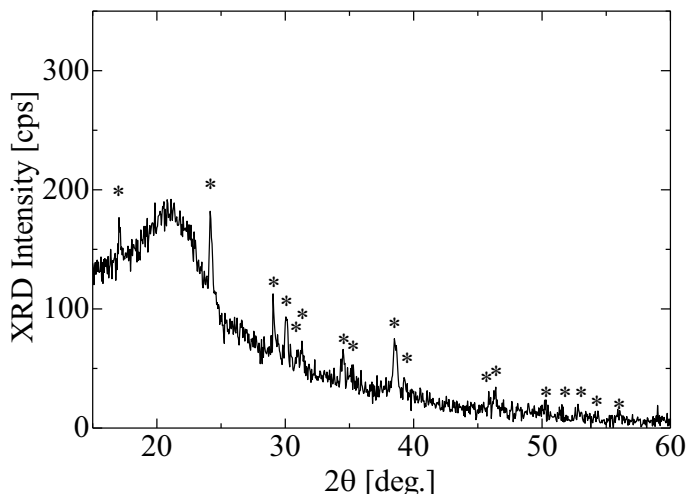


図 4 熱分解で得られた SrGa_2S_4 薄膜の XRD パターン

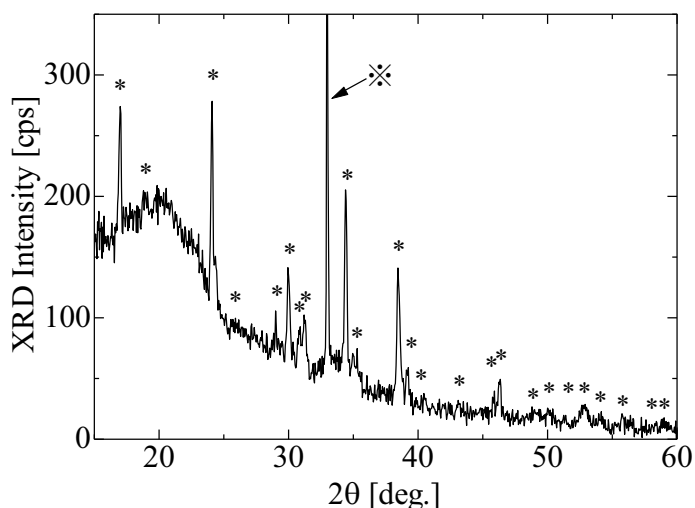


図 5 光分解で得られた SrGa_2S_4 薄膜の XRD パターン

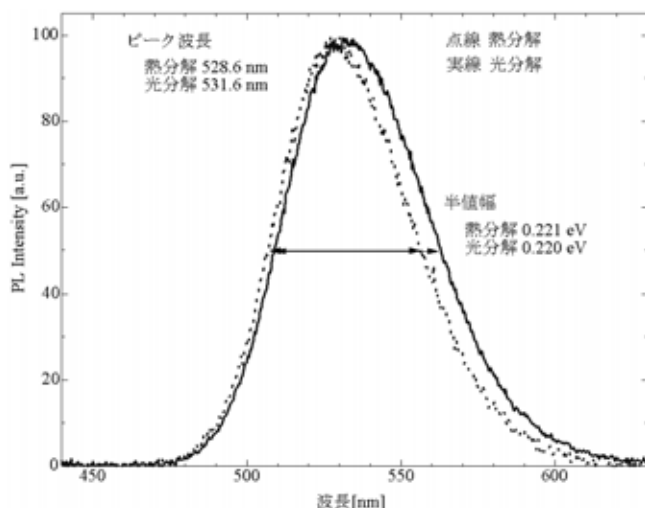


図 6 熱分解、光分解で作製した SrGa_2S_4 薄膜の PL スペクトル

図 6 の PL スペクトルより、熱分解で作製した薄膜と比べて光分解で作製した薄膜の方が半値幅が広く、ピークも長波長側にある。過去の報告⁽²⁾で熱処理温度

を 800°C から 900°C に上げることによって SrS などの異相が合成され、発光ピーク波長が 530 nm から 550 nm にずれたとされており、今回のスペクトルの違いも異相に起因しているかもしれないが、そのずれはわずかであるため、Eu 濃度などや不純物の存在など他の原因も考えられる。

また、熱分解および光分解のどちらの方法で作製した薄膜も、光学顕微鏡で PL を観察した結果、表面は同様の状態で、BaAl₂S₄ のような明らかな違いは見られなかった。

4. まとめ

MOD 法を応用し、熱分解および光分解法で Eu 添加 BaAl₂S₄ 薄膜および SrGa₂S₄ 薄膜を作製することに成功した。また光分解法で行った方が、熱分解を行うより、有機金属化合物を効果的に分解することが明らかになった。

Eu 添加 BaAl₂S₄ 薄膜は青色蛍光したが、発光ピークは報告されているものより長波長側にシフトしていた。Eu 添加 SrGa₂S₄ 薄膜は熱分解、光分解法ともに緑色蛍光が得られたがわずかな波長のずれを観測した。

光分解法の優位性は PL の光学顕微鏡観察によっても確認でき、Eu 添加 BaAl₂S₄ 薄膜においては熱分解より表面モルフォロジーが改善され、一様な青色蛍光が得られることがわかった。

参考文献

- (1) 「Recent Status and Prospects of Inorganic EL phosphors」 N. Miura, 第 293 回蛍光体同学講演会講演予稿集, pp. 25-33, (2002).
- (2) 「Luminescent properties of SrGa₂S₄ thin film phosphors deposited by 2EB sources」 Y. Arai, H. Kominami, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, IEICE technical report. Electron devices, Vol. 104, No.520, pp. 19-22, (2004).
- (3) 「MOD法によるEu添加BaAl₂S₄ 薄膜作製へのアプローチ」 角田洋, 神戸市立工業高等専門学校電子工学科平成 17 年度卒業研究報告書, (2005).
- (4) 「Blue-Emitting BaAl₂S₄:Eu Thin-Film Electroluminescent Devices Prepared by Two Targets Pulse Electron Beam Evaporation」 N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto and R. Nakano, IEICE TRANS. ELECTRON, vole83-c, No.10, pp. 1618-1621, (2000).
- (5) 「MOD法によるEu添加BaAl₂S₄ 薄膜の作製」 鳴尾貴至, 神戸市立工業高等専門学校電子工学科平成 18 年度卒業研究報告書, (2006).
- (6) 「Investigation of the MS-Al₂S₃ systems (M = Ca, Sr, Ba) and luminescence properties of europium-doped thioaluminates」, K. T. Le thi, A. Garcia, F. Guillen and C. Fouassier, Materials Science and Engineering, B14, pp. 393-397, (1992).