

無機EL蛍光体に関する研究

齋田吉裕* 品川俊一**

Research of Phosphors for Inorganic Electroluminescent

SAITA Yoshihiro*, SINAGAWA Syunichi**,

抄録

分散型無機EL蛍光体の新規合成法について研究を行った。従来の合成法では、高温焼成と低温焼成の2段階プロセスが必要であったが、液層プロセス（共沈法）を用いることにより低温焼成のみで合成することが可能となった。合成した蛍光体を誘電体中に分散し、透明電極に積層することによりELパネルを作製し、発光スペクトルを測定した。発光強度は既製品の3分の1程度で、発光スペクトルピークは495nmであった。

キーワード：無機，エレクトロルミネッセンス，蛍光体，硫化亜鉛

1 はじめに

無機EL (Electroluminescence) とは、物質に電界を印加したときに発光する物理現象である。その機構は、固体内にあらかじめ存在する電子、あるいは電極から注入された電子が高電界によって加速され、発光中心に衝突してこれを励起し、そのとき生じた電子と正孔が再結合することによって発光するというものである。外部から電流によって注入された電子と正孔の再結合によって発光する有機ELとは、励起の点で異なる。

発光層の構成形態から「分散型」と「薄膜型」の2種類に分けられる。分散型は、強誘電体粉末を有機バインダーに分散させた厚膜絶縁層と硫化物蛍光体粉末を有機バインダーに分散させた厚膜発光層とを積層させて、透明電極と背面電極で挟んだ構造であり、薄膜型は、薄膜電極付き基板の上に薄膜蛍光体からなる発光層と絶縁層を積層させ、電極を付けた構造である。

分散型無機EL素子は、フィルム状光源として

1980年代にモノクロ液晶などのバックライトとして応用が広がり、1990年代前半には、液晶の発展に伴い需要を伸ばした。しかしながら、輝度・耐久性共に十分ではなく、携帯電話のキーパッドやFA機器のディスプレイなどに用途が限られており、実用化されているのは未だにモノクロ（黄橙食）のみである。よって無機ELディスプレイの本格的な普及の為には、カラー化の実現が必要不可欠であり、その研究・開発が進められている。

現在、カラーELディスプレイの構造として青色EL素子と色変換用の赤・緑色蛍光体を組み合わせる方式（CBB (Color By Blue) 方式）で検討されており、高輝度な青色蛍光体の合成が研究されている。その主な合成法は固相法であり、1000℃以上の高エネルギープロセスが必要となる。

そこで本研究では、液相法（共沈法）を用いた省エネルギープロセスにて合成を試みた。そして合成した蛍光体を用いてELパネルを作製し、発光波長および発光強度を測定し、既製品との比較を行った。

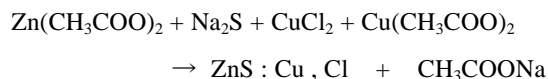
* 材料技術部

** 埼玉薬品株式会社

2 実験方法

2.1 蛍光体の合成

塩化銅(II)と酢酸銅(II)一水和物を混合したものを水に溶かし、水溶液とした。この溶液を酢酸亜鉛二水和物の水溶液と混合し、十分に攪拌した。そしてこの混合液に硫化ナトリウム九水和物の水溶液を加え、攪拌しながら反応させた。



なお硫化亜鉛と銅および塩素の割合は、それぞれモル比で0.1%となるようにした。

出来た沈殿物を遠心分離にかけ、乾燥機にて乾燥させ、700℃で1時間焼成した。

得られた粒子を、酸および純水にて繰り返し洗浄し、乾燥させた後に、乳鉢にて粉碎した。そして、篩に掛けて分級することにより平均粒径45μmの蛍光体を得た。

2.2 EL パネルの作製

ITO (インジウムスズ酸化物) 透明導電膜をコーティングしたポリエステルフィルム上に、シアノエチルセルロースに蛍光体を分散させた蛍光層と、同じくシアノエチルセルロースにチタン酸バリウムを分散させた誘電体層を順次積層し、ITO フィルムで挟み込んで EL パネルを作製した。これを図1に示す。

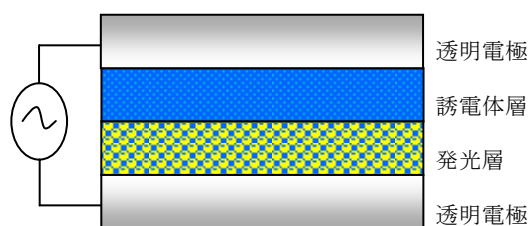


図1 EL パネルの構造

2.3 発光波長測定

作製した EL パネルに交流電源 (1~999Hz , 菊水電子工業) を用いて 100V の交流電圧をかけた。そしてフォトニックマルチチャンネルアナライザー (PMA-11 , 浜松フォトニクス) を用いて発光波長を測定した。

3 結果及び考察

3.1 蛍光体の合成

2.1 で示した共沈法にて合成した蛍光体の X 線回折の結果を図2に示す。

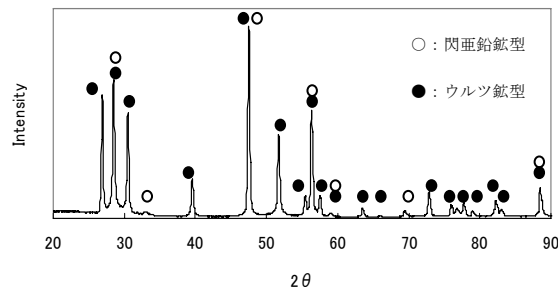


図2 X線回折パターン

これより硫化亜鉛が生成し、ウルツ鉱型 (六方晶) と閃亜鉛型 (立方晶) の混晶となっていることが分かる。

また、蛍光体に紫外線を照射したところフォトルミネッセンスを示したので、硫化亜鉛中に付活剤 (銅) および共付活剤 (塩素) がそれぞれアクセプター準位およびドナー準位を成すことも確認出来た。

しかし、これを用いて EL パネルを作製したところ、発光しなかった。これは、表面エッチング後にフォトルミネッセンスの強度が著しく減少することから考えても、付活剤の多くが表面近傍に存在していて、結晶内部に十分取り込まれていないことが原因と考えられた。

硫化銅の溶解度積は、硫化亜鉛と比較して小さく、硫化物イオン溶液中に銅イオンと亜鉛イオンが混在する場合、硫化銅が先に沈殿し、あとから硫化亜鉛が沈殿する。そのため硫化亜鉛の生成・成長と同時に硫化銅が取り込まれる結晶成長が起こりにくい。よって硫化銅の析出速度を遅くさせることが必要となる。

そこで、銅のキレート化剤であるエチレンジアミン四酢酸を用いて錯体を生成させ、見かけの銅イオン濃度を下げる (マスクング) により硫化銅の析出を遅らせることを試みた。その結果、この方法で合成した蛍光体は発光することが確認された。

3.2 蛍光体の評価

3.2.1 駆動周波数を変化させた時の EL 発光スペクトル

作製した EL パネルに 100V の交流電圧をかけ、各周波数ごとに発光波長を測定した。結果を図 3 に示す。

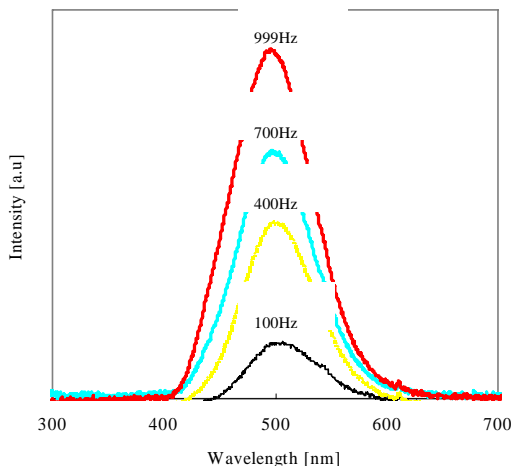


図 3 各周波数における EL 発光スペクトル

これより周波数の増加とともに発光強度が増加することが観測された。これは周波数の増加とともに、価電子帯の電子を伝導帯に励起させることが出来るエネルギーを持った、高エネルギー電子が多くなっていくためと推測された。また、発光波長が低波長側にシフトしていくことを確認した。硫化亜鉛中の銅は、主に硫化物の形態を取っており、その酸化数は複数の値を取る。そのため銅のアクセプター準位の深さは一定でなく、ある幅で分布している。このため励起周波数によって、発光波長がシフトすると考えられた。

合成した蛍光体は青に近い青緑色であった。その主たる原因はやはり不純物の混入による不純物準位の生成に因ると考えられる。

3.2.2 付活剤と共不活剤の比率を変化させた時の EL 発光スペクトル

次に付活剤（銅）と共付活剤（塩素）の比率（モル%）を変えて蛍光体を合成し、発光波長を測定した。なお、駆動周波数は 999Hz とした。この結果を図 4 に示す。

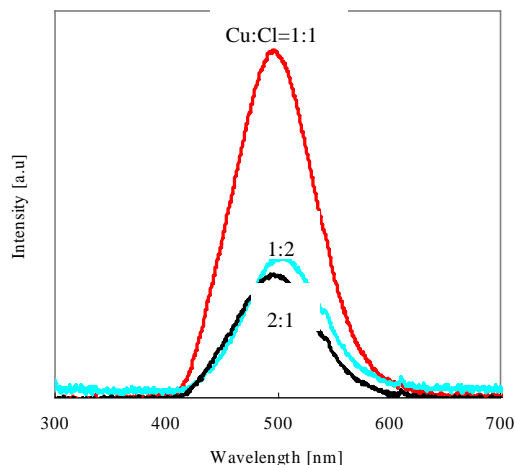


図 4 付活剤 (Cu) と共付活剤 (Cl) の各比率における EL 発光スペクトル

発光強度は 1:1 のものが一番強く、他のものは同程度である。発光スペクトル曲線の最高強度となる波長は、1:2→504nm , 1:1→495nm , 2:1→493nm であった。

3.2.3 既製品との比較

無機 EL 蛍光体の世界的メーカーであるシルバニア社の製品を用いて EL パネルを作製し、999Hz、100V で EL スペクトルを測定した。これを図 5 に示す。

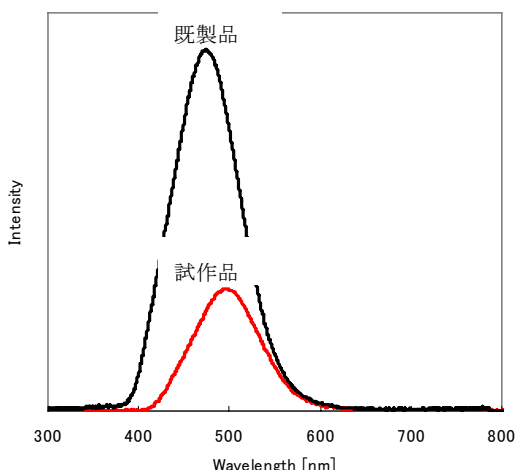


図 5 既製品との EL 発光スペクトル比較

試作品は既製品と比較して、発光強度は 3分の1程度であった。また既製品の発光波長は、最大ピークが 473nm で、青色発光となった。

発光強度は、結晶中に存在する電子の数に影響を受けると考えられる。よって電子の供給源である銅を多く、結晶中に導入することが必要となる。これは、キレート化剤の選択などで改善の余地があると考えられた。

4 まとめ

(1) 合成法

通常の合成法では、まず 1000℃以上の高温で蛍光母体と付活剤・共付活剤の固容体を作り、次にそれよりも低温で再焼成することによって合成される。よって2段階の温度プロセスが必要となる。しかし、本研究で開発した手法では、1段階目の高温プロセスを省くことが出来る、省エネルギーな合成法である。

(2) 評価

合成した蛍光体は青に近い青緑色であった。その主たる原因はやはり不純物の混入による不純物準位の生成に因ると考えられる。

しかし、有機バインダーの改良により誘電率が向上すれば、蛍光層にかかる電界強度が増大し、発光波長が短波長側にシフトする可能性がある。

発光強度は既製品の3分の1程度であった。発光強度は、結晶中に存在する電子の数に影響を受けると考えられる。よって電子の供給源である銅を多く、結晶中に導入することが必要となる。キレート化剤の選択などで改善の余地があると考えられる。

(3) 用途

蛍光体が発する青緑色光を吸収し、赤色の光を発光する色変換素子を用いれば、白色光を作ることが出来るため、液晶パネルのバックライトなどの照明用途が考えられる。

参考文献

- 1) 宮尾亘・平田仁：光エレクトロニクスの基礎，日本理工出版会，(2006) 115-118
- 2) 山下清司，佐藤忠伸，白田雅史，野口高史：高輝度発光分散型無機 EL の開発，FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT，NO. 51-2006

3) 先端デバイス材料ハンドブック，電子情報通信学会，(1993) 449-452

4) 上村明・ズオンフーエン・大西秀臣：The Institute of Image Information and Television Engineers，23,61(1999)，7-12

5) 塚田和也：無機エレクトロルミネッセンス用蛍光体、その製造方法および無機エレクトロルミネッセンス素子，特願 2005-132947

6) 小川恭平：エレクトロルミネッセンス蛍光体、その製造法及びそれを用いた素子，特願 2006-233134