

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	非晶質酸化物蛍光体薄膜の探索と発光素子への応用
Title(English)	Materials exploration of amorphous oxide semiconductor thin film phosphors and application to light-emitting devices
著者(和文)	渡邊脩人
Author(English)	Naoto Watanabe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11455号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:神谷 利夫,片瀬 貴義,真島 豊,舟窪 浩,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11455号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	渡邊脩人	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	神谷 利夫	教授	片瀬 貴義	准教授
	審査員	舟窪 浩	教授		
		真島 豊	教授		
		笹川 崇男	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Materials exploration of amorphous oxide semiconductor thin film phosphors and application to light-emitting devices (非晶質酸化物蛍光体薄膜の探索と発光素子への応用)」と題して英語で書かれており、Chapter 1 から Chapter 6 の計 6 章から構成されている。本論文は、薄型ディスプレイの駆動用薄膜トランジスタに実用化されたアモルファス酸化物半導体 (AOS) を母材とした、室温でガラス上に製膜可能な無機蛍光体半導体薄膜の材料探索と、それらを発光層に用いた直流電流駆動型無機発光ダイオード (LED) の動作実証を行ったものである。

Chapter 1 “General introduction” では、ディスプレイ用発光素子の発光材料の歴史と現状を概観し、課題について述べている。AOS 基蛍光体薄膜の必要性と課題について議論をし、超ワイドギャップ AOS であるアモルファス酸化ガリウム a-Ga-O (a-GO) を選択した理由について説明している。

Chapter 2 “Amorphous Gallium oxide as an improved host for inorganic light-emitting thin film semiconductor fabricated at room temperature on glass” では、母材として a-GO、発光中心として希土類イオンの一つである Eu に着目し、Eu ドープ a-GO (a-GO:Eu_x) 薄膜の作製と特性評価を行った。a-GO:Eu_x 薄膜はパルスレーザー堆積法 (PLD) でガラス基板上に室温で成長させた。Eu 濃度 x と製膜中の酸素分圧 P_{O_2} をパラメータとして製膜を行い、 O_2 ガス中で製膜後熱処理を施した膜を含め、発光 (PL) 特性を系統的に調べた。PL 強度は x の増加とともに増大したが、 $x \sim 0.8$ を超えると減少した。 P_{O_2} に関しては、11 Pa までは PL 強度が増大したが、それ以上では減少し、それぞれ、酸素欠損欠陥と弱結合酸素欠陥の導入によるためであると結論した。熱処理温度を 600°C まで上げると PL 強度は増大し、結晶化が始まる 700°C 以上では劣化した。発光効率については、これまでに報告されていた a-In-Ga-Zn-O:Eu、a-In-Mg-O:Eu よりも改善された。以上の結果から、a-GO:Eu_x が高効率の発光を示すことを初めて示すとともに、最適製膜条件を明らかにしている。

Chapter 3 “Effect of RE (RE=Pr, Sm, Tb, Eu, and Dy) dopants on PL properties of a-GO:RE_x” では、発光中心として他の希土類イオン RE = Pr, Sm, Tb, Eu, Dy をドープし、a-GO:RE_x の発光特性を調べた。これまでに見出されてきた AOS:RE ではドープメントとして Eu を使っていたため、Eu³⁺由来の赤色発光か、Eu²⁺に由来する非常に弱い青色だけが確認されている。本章では、他色の発光材料を探索するため、希土類イオンの種類を変えて製膜を行った。室温で製膜した a-GO:RE_x は、a-GO:Pr_x では青色と赤色の混合色 a-GO:Sm_x と a-GO:Eu_x では赤色、a-GO:Tb_x では緑色、a-GO:Dy_x では青色と黄色の混合色に発光した。特に、a-GO:Pr_x、a-GO:Eu_x と a-GO:Tb_x からは強い発光を確認している。

Chapter 4 “Fabrication and photoluminescence properties of transition metal doped a-GaO thin films” では、資源的な負荷の大きい希土類ではなく、遷移金属イオン TM を発光中心とした a-GO:TM_x の探索を行った。まず、多結晶バルク試料の (Ga_{1-x}TM_x)₂O₃ (TM = Cu, Mn, Cr) で発光特性を評価した結果、(Ga_{1-x}Cr_x)₂O₃ のみから強い赤色発光を確認した。そのため、PLD 法により a-GO:Cr_x 薄膜を室温でガラス上に製膜し、PL 特性を調べた。その結果、 $x = 0.001$ 、 $P_{O_2} = 5$ Pa で最も強い発光を得た。さらに 400°C で製膜後熱処理を行うことで、アモルファス構造を保ったまま発光強度が増大した。さらに熱処理温度を上げると結晶化が始まり、発光強度はさらに増大した。この傾向は a-GO:RE_x とは異なる。これは、Cr イオンは結晶 Ga₂O₃ に固溶して多結晶でも良好な蛍光体として機能するが、RE の場合は異相結晶として析出し、それらの異相では濃度消光が起こり発光しないためと説明している。

Chapter 5 “Demonstration of LEDs using a-GO:RE_x thin films with low-temperature process” では、Chapter 4 までに見出した蛍光体薄膜のうち、発光強度の強い a-GO:RE_x (RE = Pr, Eu and Tb) 薄膜を発光層とした、直流 LED 構造を作製し、直流電流駆動による発光動作を確認した。Sn ドープ In₂O₃/a-GO:RE_x/α-NPD/a-MoO₃/Ag の積層構造のデバイスをガラス基板上に作製した。a-GO:RE_x 製膜後に 300°C で熱処理している。X線吸収スペクトル及び共鳴光電子分光により明らかにした電子構造、動作電圧及び発光強度/電流効率の違いから、RE = Eu ではインパクトイオン化、RE = Pr, Tb では注入された電子と正孔の再結合による発光であると結論している。

Chapter 6 “General Conclusions” では、本論文を総括している。

以上を要するに、本論文は Eu イオンをドーパした AOS が低温でガラス上に製膜しても強い発光を示すという既往の報告を継ぎ、a-GO が残存キャリア濃度を低減できるとともに欠陥密度が低いという特徴に着目し、a-GO を母材とした薄膜で多色の高効率蛍光体半導体薄膜の開発に成功し、また、直流電流駆動型 LED のガラス上への作製と動作実証に成功したものである。これらの成果は、低温形成可能な無機蛍光体薄膜の領域を広げるとともに、発光デバイス動作の実証に成功したという点から、材料科学上及び工学上大きな貢献をしたと判断できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。