

## ZnS系薄膜型エレクトロルミネッセンス素子における ドーパントの効果

江口, 浩一  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

沖本, 信之  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 川崎製鉄 (株)

荒井, 弘通  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17156>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 11 (3), pp.287-290, 1989-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

## ZnS系薄膜型エレクトロルミネッセンス素子における ドーパントの効果

江口浩一\*・沖本信之\*\*・荒井弘通\*

(平成元年8月28日 受理)

### An effect of dopants on ZnS-based thin film electroluminescence devices

Koichi EGUCHI, Nobuyuki OKIMOTO and Hiromichi ARAI

Thin film electroluminescence (EL) device with double insulating layers was investigated using ZnS-based phosphor doped with various elements. Fabrication of thin insulating layer by ion-plating method improved the breakdown resistance and brightness of EL device as compared with the layer fabricated by electron beam deposition. It was found that calcium and bismuth fluorides emit orange and white phosphor, respectively, in the ZnS-based EL devices. The color of EL could be modified by doping two phosphor centers, such as Tb-Ce and Tb-La, in the ZnS matrix.

#### 1. 緒 言

エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は薄型軽量で大面積化が可能であり、低消費電力、視認性がよい、ちらつきが少ないなど多くの利点を持つ<sup>1),2)</sup>。特に二重絶縁構造と呼ばれる薄膜型の素子は、高輝度、長寿命であるなど信頼性の面からも優れており、現在ではEL素子の研究の主流となっている。しかし現在のところ、黄、赤、緑を除いては十分な発光輝度及び色純度は得られていない。一方EL素子の薄膜化が重要な課題となっており、電子ビーム (EB) 蒸着法、スパッタリング (SP) 法<sup>3),4)</sup>、などで主に製作されているが、これらに比較して高周波イオンプレーティング法によれば緻密な膜を比較的短時間に得られることを以前報告した<sup>5)</sup>。本研究ではZnSを発光母体とし、種々の発光中心物質をドーパすることにより、新規の発光物質を探索するとともに2種類の発光中心物質を混合してドーパすることによる発光色の変化について検討を行った。また、EL素子の作製法として高周波イオンプレーティング (IP) 法について検討を行った。

#### 2. 実 験

Fig. 1 に作製した二重絶縁構造 EL 素子の構造を示す。基板には市販のITO膜をコーティングしたバイレックスガラス (HOYA, NA-40) を用いた。この基板上に絶縁層、発光層、絶縁層の順に成膜し、アルミニウム電極を抵抗加熱式真空蒸着法により成膜した。ここで絶縁層、発光層の成膜にはIP法を用いた。絶

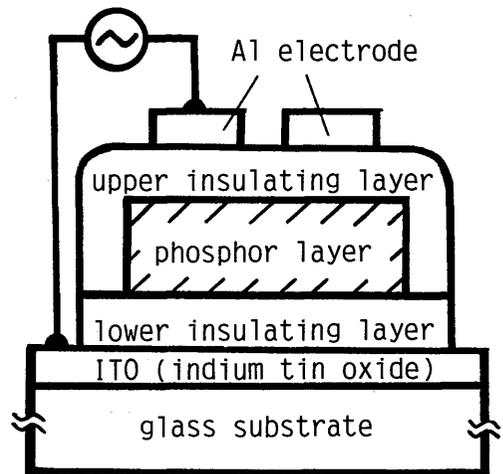


Fig. 1 Schematic view of TFEL device.

\*材料開発工学専攻

\*\*材料開発工学専攻修士課程 (現在 川崎製鉄株)

縁層には  $Y_2O_3$  を用い約  $1\mu m$  とし、発光層にはおもに ZnS を発光母体として用い厚さ約  $500nm$  とした。本研究で用いた高周波イオンプレーティング装置<sup>6)</sup>の加熱方式は、蒸発源に用いる高融点材料に適した電子ビーム加熱方式を採用した。製膜法および素子作製法の詳細は前報<sup>9)</sup>に記したとおりである。成膜中の膜厚は水晶共振式膜厚計によりモニターし、成膜後の膜厚は繰り返し反射干渉計（溝尻光学工業，2 型）により測定した。

EL 素子に印加する交流電源は、パワーアンプ（エヌエフ回路設計ブロック，TA-120）を用い，入力にファンクションジェネレータ（岩通 FG-330）を接続した。発光輝度は色彩輝度計（TOPCON BM-3）を用いて測定した。発光スペクトルは回折格子分光器（日本分光工業，CT-10）で EL 素子からの発光を分光し光電子増倍管（浜松ホトニクス，R 446）の出力をピコアンメーター（TAKEDA RIKEN，TR8641）で読み測定した。

### 3. 結果及び考察

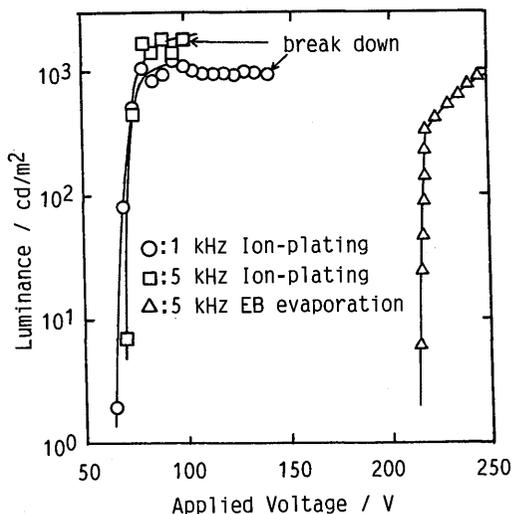
#### 3.1 1 成分を添加した ZnS 系 EL 発光素子

ZnS に種々のフッ化物，硫化物などを添加した素子を作成し EL 発光の有無を調べた。発光が認められた素子の発光色及び発光輝度を **Table 1** にまとめた。発光層として ZnS:Mn 系は最も一般的である<sup>7)</sup>。本研究でもこの系は最も高い輝度を示し，特に MnS を Mn の代わりに用いた時に輝度は高くなった。一般に希土類金属フッ化物を添加した場合に発光が認められることが多かった。

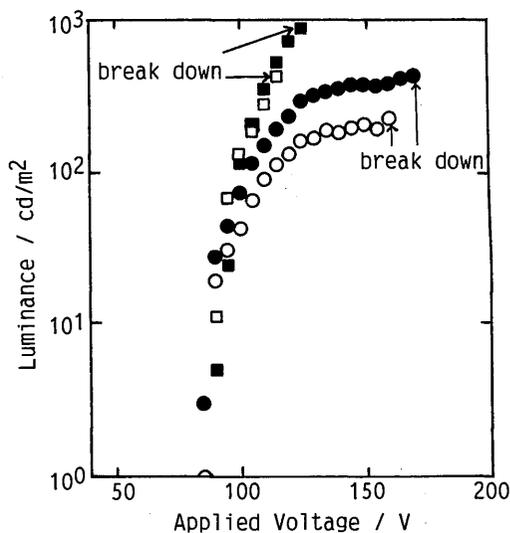
ZnS:MnS の輝度印加電圧曲線を **Fig. 2** に示す。

**Table 1** Color and brightness of ZnS EL device

phosphor layer	color	wave length at peak maximum (nm)	brightness	
			1 kHz (cd/m <sup>2</sup> )	5 kHz (cd/m <sup>2</sup> )
ZnS: MnS	yellowish orange	570	1200	1882
TbF <sub>3</sub>	green	462	227	430
SmF <sub>3</sub>	red	620	80	124
CeF <sub>3</sub>	white	680	7	—
LaF <sub>3</sub>	orange	573	8	—
CaF <sub>2</sub>	orange	575	8	14
BiF <sub>3</sub>	white	550	< 1	< 1
EuCl <sub>3</sub>	reddish orange	580	< 1	< 1



**Fig. 2** Luminance-applied voltage characteristics of ZnS:MnS TFEL device.



**Fig. 3** Luminance-applied voltage characteristics of ZnS:TbF<sub>3</sub> TFEL device.

○: 1kHz without shield, ●: 1kHz with shield  
□: 5kHz without shield, ■: 5kHz with shield

IP 法により作成した素子では従来の電子ビーム (EB) 蒸着法に比べ，発光開始電圧の大幅な低下がみられた。発光層が薄いことも原因の一つであるが，IP 法による絶縁層の方が従来の EB 蒸着法より緻密であり，また絶縁層である  $Y_2O_3$  の成膜中に  $O_2$  ガスを導入しているため酸素欠陥も少ないと思われる。

ZnS: TbF<sub>3</sub> は緑色発光素子として知られている<sup>8),9)</sup>. ZnS系発光素子は空気中の湿度による劣化がおこるため、素子の背面をシリコンゴムで封止して素子の劣化について検討を行った. Fig. 3 に封止した素子とそうでないものの違いを示す. 素子の封止により, 1kHzでは同じ印加電圧で輝度は約2倍となり, 耐電圧も上昇した. また5kHzでも耐電圧が上昇したため最大輝度が約2倍になった. これはシリコンゴムにより空気中の水分の侵入が抑えられ, 発光層の劣化による輝度の低下が少なくなったためだと考えられる. 一層気密性の高い封止剤の使用により劣化はさらに改善されると思われる. ZnS系素子はこのように湿度による劣化を受けやすいため成膜後空気中にさらすと劣化が促進される. 以後背面絶縁層を成膜するまでの全ての成膜プロセスは真空チャンバー内で連続して行った.

ZnS: CeF<sub>3</sub>, ZnS: LaF<sub>3</sub> に加え, 従来の希土類フッ化物ではない典型元素のフッ化物である CaF<sub>2</sub> 及び BiF<sub>3</sub> でも発光を確認した. これらの発光は弱いが従来知られていない化合物からの発光である点が注目される. ZnS: CaF<sub>2</sub> 系の輝度印加電圧特性を測定した

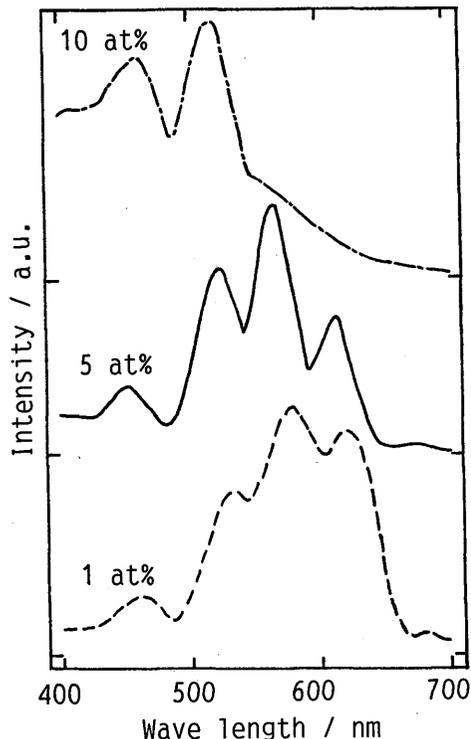


Fig. 4 EL spectra of ZnS:CaF<sub>2</sub> device.

結果 1 atom% と 2 atom% 添加した素子では 2 atom% の方が発光開始電圧は低く, より低電圧で高い輝度が得られたが, 5 atom% 以上添加すると輝度は低下した. 2 atom% 添加素子の発光開始電圧は 95 V で輝度は 100 V で約 10cd/m<sup>2</sup> となった.

発光スペクトルを Fig. 4 に示す. 1 及び 5 atom% では 5 つのピークが現れ発光色は橙色であったが, 10atom% では 2 つのピークしか現れず発光色も白であった. CaF<sub>2</sub> 濃度を 1 atom% から 5 atom% にすると高波長側のピークが弱くなり低波長側のピークが強くなった. また 5 atom% から 10atom% にすると高波長側のピークは消え, 低波長側のピークのみが残った. このようにスペクトルのピークの数が増えるために発光色は変化すると考えられる. この理由は発光中心の濃度を増すことにより, 発光母体中に分散している発光中心間の距離が短くなり, 発光中心間の相互作用により, 発光中心が励起されにくくなり, 発光効率が悪くなるからだと考えられる.

### 3.2 2成分を添加した ZnS系 EL 発光素子

ZnS を発光母体とし 2成分の金属を添加することによる発光色の制御について検討を行った (Table 2). 2成分の発光中心物質を混合して添加することにより, 単独の発光中心で得られる発光スペクトルとは異なる発光スペクトルが得られた. また混合する発光中心の濃度比を変えることによっても発光スペクトルの変化が認められた. 添加元素は全てフッ化物の形でドーピングした.

ZnS: Tb, Ce 系素子の TbF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub> の濃度比によるスペクトルの変化を Fig. 5 に示す. TbF<sub>3</sub> を単独で添

Table 2 Color and brightness of EL device with two phosphor centers

phosphor layer	color	wave length at peak maximum (nm)	brightness	
			1 kHz (cd/m <sup>2</sup> )	5 kHz (cd/m <sup>2</sup> )
ZnS: Tb, Ce	green	517	311	—
La, Ce	white	451	1	—
Tb, La	green	520	112	212
	yellow	514	74	83
Sm, Ce	reddish orange	576	16	31
Sm, Tb	orange	577	123	267
Sm, La	orange	570	89	94
CaS: Tb, Ce	white	480	< 1	< 1

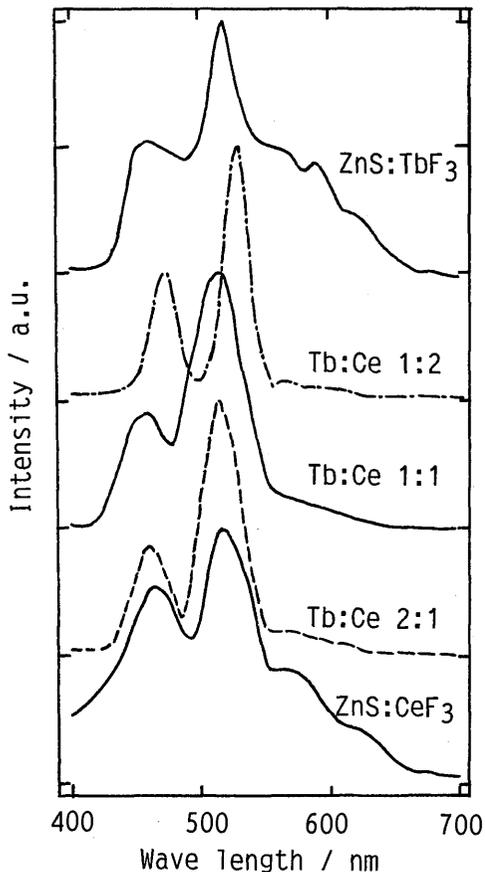


Fig. 5 EL spectra of ZnS: TbF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, TFEL device.

加した素子では、4つのピークが、CeF<sub>3</sub>を単独で添加した素子では2つのピークが現れた。混合した系ではいずれの場合も単独系で強かった2つのピークが現れ、他のピークは消失した。これは単独の系での最強のピークと第2ピークが強め合ってきたピークだと考えられる。CeF<sub>3</sub>濃度が少ないとピーク位置はTbF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>の単独のピークの位置とほとんど変わらないが、CeF<sub>3</sub>濃度を2 atom%まで増すとピークは2つとも長波長側へシフトした。

ZnS : Tb, La の発光スペクトルを Fig. 6 に示す。TbF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> の単独添加で現れる 520nm と 460nm 付近のピークが強く現れた。LaF<sub>3</sub> 濃度を増すと 460nm 付近のピーク強度が大きくなり、また 560nm 付近に弱いピークが現れ、発光色も緑から黄色へと変化した。このように2種類の発光中心を含む発光素子では適当な元素の混合比を制御することによって発光色を変化

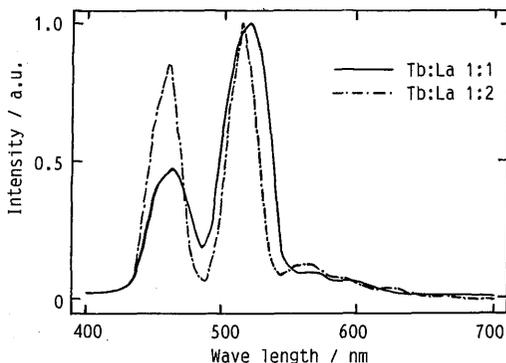


Fig. 6 Electroluminescence spectra of ZnS: TbF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub> TFEL device.

させることができる。

### 5. 結 論

本研究の結果以下のことが明らかになった。

1. イオンプレーティング法による絶縁層の成膜により、電子ビーム蒸着法よりも発光開始電圧を下げる事ができた。
2. EL 素子の表面をシリコンゴムで封止することにより耐電圧および発光輝度は向上する。
3. ZnS に添加する新しい発光中心材料として CeF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>, さらに典型元素である BiF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub> を用いても発光が確認できた。
4. 発光中心材料に2種類の希土類フッ化物を混合して用いると、その濃度比により発光スペクトルは変化する。

### 参 考 文 献

- 1) T. Inoguchi, S. Mito: Electroluminescence, p. 197 ed. J. I. Pankove, Springer Verlag (1977).
- 2) M. Shiiki: Kobagashi: SID86 Digest, p. 29 (1986)
- 3) 芳野洋文, 浜川圭弘: 電子通信学会技術研究報告, **CPM 84-54**, 11 (1984).
- 4) 三上明義, 安藤慶一: 電子通信学会論文誌: **J 68-C (4)**, 285 (1985).
- 5) 江口浩一, 岸田正浩, 沖本信之, 北原 晃, 荒井弘通: 九大総理工研究科報告, **10**, 293 (1988).
- 6) D. M. Mattox: Electrochem. Tech., **2**, 295 (1964).
- 7) 辻山文治郎: 表面科学, **9**, 276 (1988).
- 8) 岡本謙次, 三浦照信: 電子情報通信学会技報, **ELD86-33**, 29 (1986).
- 9) A. Mikami, T. Ogura, K. Tanaka, K. Taniguchi, M. Yoshida, S. Nakajima: Appl. Phys., **61**, 3028 (1987).