九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

イオンプレーティング法による硫化亜鉛系薄膜型エレクトロルミネッセンス素子の作製及び素子材料の検討

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

岸田，正浩
シャープ株式会社 | 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

北原，晃
通産省工業技術院九州工業試験所

他

https://doi.org/10.15017/17729

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 10 (3), pp.273-278, 1988-12-31. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

九州大学総合理工学研究科報告
第10巻 第3号 273-278頁 昭和63年12月

Engineering Sciences Reports, Kyushu University
(KYUSHU DAIGAKU SOGORIKOGAKU KENKYUKA HOKOKU)
Vol. 10, No. 3 pp. 273-278 December 1988

イオンプレーティング法による硫化亜鉛系薄膜型エレクトロルミネッセンス素子の作製及び素子材料の検討

江口浩一*・岸田正浩**・沖本信之***
北原　晃****・荒井弘通*

(昭和63年8月31日　受理)

ZnS thin film electroluminescence device prepared by ion plating

Koichi EGUCHI, Masahiro KISHIDA, Nobuyuki OKIMOTO
Akira KITAHARA and Hiromichi ARAI

Thin films of ZnS: Mn prepared by RF-ion plating exhibited more bright electroluminescence than those prepared by RF-sputtering or electron beam deposition under supply of 200V AC with frequency of 5 kHz. Manganese sulfide (MnS) was better evaporation source than Mn halides or metallic Mn. The threshold voltage for luminescence is found to be lowered by using an oxide with a large induction coefficient as insulating layers which sandwich the phosphor layer. ZnS doped with TbF_3 and CeF_3 exhibited greenish blue phosphor. The brightness of this electroluminescence device was similar level to that of ZnS: Mn.

1. 緒　　言

エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は薄型軽量ディスプレイデバイスとして CRT への代替を目的として現在コンピューター用ディスプレイへの応用が活発に研究されている．このデバイスは大別して薄膜状の発光層を絶縁層ではさんだ薄膜型 EL と，発光材料を有機誘電体マトリックスに分散させた分散型 EL の2種がある．とくに薄膜型エレクトロルミネッセンス素子は高輝度，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っており，現在では EL 素子の研究の主流となっている．しかし駆動電圧が高く，周波数の高い交流を使用するため IC との併用には回路が複雑となり高コストなものになっている．また発光色も黄橙色，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．発光の高輝度化にともなう問題点としてこの型の素子では絶縁破壊の防止が重要な課題であり，絶縁材料の探索と発光層及び絶縁層材料の薄膜化技術の両面から検討されている．現在まで EL 素子の作製法として電子ビーム蒸着法，スパッタリング法，有機金属気相成長法[1)-3)]，原子層エピタキシー法[4)]，マルチソースディポジション法[5)]などの応用例が報告されているが，EL 素子作製に対して最適の成膜法は未だ確立されていない．本研究では EL 素子の高輝度化及び低電圧駆動化を目的とし，二重絶縁構造 EL 素子の絶縁層及び発光層の材料，成膜方法を検討した。特に EL 素子の作製にはまだほとんど用いられていない高周波イオンプレーティング法による薄膜作製について検討を行った．

2. 実　　験

本研究では **Fig. 1** に示す分散型 EL 素子(a)と二重絶縁構造薄膜型 EL 素子(b)の2種について検討を行った。分散型では市販の ITO 膜（インジウムーすず系酸化物）をコーティングしたパイレックスガラス (HOYA, NA-40) を基板とし，これに発光層として ZnS：Cu, Mn の混合物をアクリル樹脂中に分散させたものを塗布乾燥して薄膜を得た．EL 素子の発光層の厚みは 80 μm とした．背面電極は Al (35 μm) とし，最後に素子をアクリル樹脂で封止した．このよう

*材料開発工学専攻
**材料開発工学専攻修士課程（現在シャープ㈱）
***材料開発工学専攻修士課程
****通産省工業技術院九州工業試験所

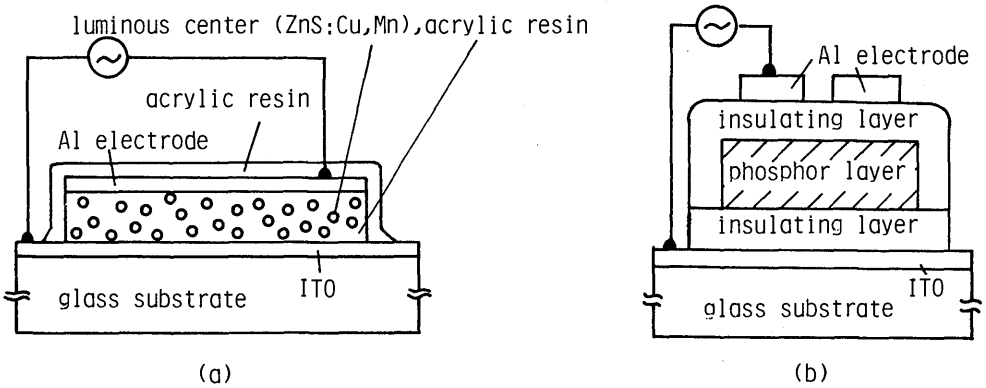

Fig. 1　Structure of (a) disperson type EL device and (b) thin film EL (TFEL) device.

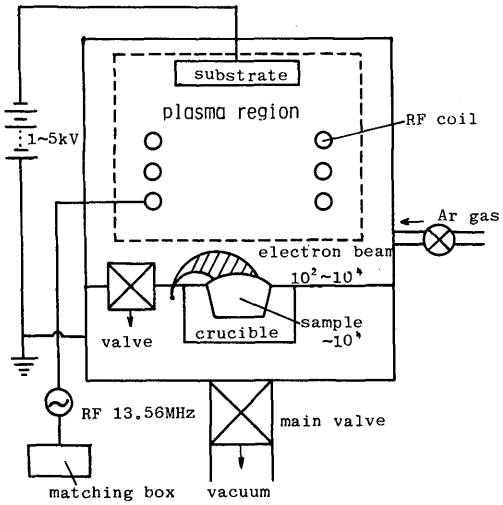

Fig. 2　Structure of RF-ion plating apparatus.

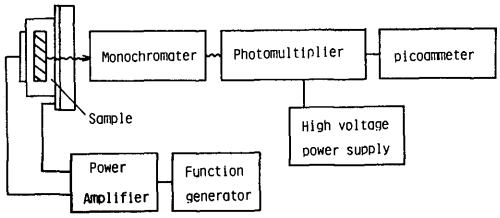

Fig. 3　Schematic diagram for measurement of EL.

にして作製した EL 素子について発光が観察されたが素子は膜厚のむらや分散粒子を通しての絶縁破壊が起こりやすかった．後述の薄膜型では絶縁破壊に対する耐性が改善されたため，以後この型の素子について検討を行った．基板には分散型の場合と同じ ITO 膜をコーティングしたガラスを用いた．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，発光層の成膜にはイオンプレーティング法，スパッタリング法，電子ビーム蒸着法を用いた．イオンプレーティング装置（日本真空技術製または昭和真空製）の概略を **Fig. 2** に示す。蒸発源としては高融点材料に適する電子ビーム加熱方式を採用した．蒸発した気体分子はアルゴンと混合され，高周波コイルでイオン化されプラズマ状態となる．基板ホルダーに印加した DC バイアスによりイオンは加速され上部の基板に堆積し緻密な薄膜が生成する．成膜中の膜厚は水晶振動子式膜厚計でモニターした．膜厚は繰り返し反射干渉計（溝尻光学工業 2 型）により，膜の組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置により決定した．いずれの方法で作製した膜もターゲットや蒸発源とは異なった組成を有するため希望の組成の膜を得るよう原料の成分比を変化させた．

発光輝度及び発光スペクトルの測定装置の概要を **Fig. 3** に示す．EL 素子用駆動電源としてはファンクションゼネレータ（岩通 FG-330）により発生させた正弦波を交流パワーアンプ（エヌエフ回路設計ブロック，TA-120）で増幅して素子に印加した．発光は光電子増倍管（浜松ホトニクス，R446）を検出器として用い，ピコアンメーター（タケダ理研，TR8641）で電流を観測した．EL 素子の発光スペクトルは回折格子分光器（日本分光工業，CT-10）と上記の検出器を用いて測定した．

3. 結果及び考察

3.1 ZnS：Mn 素子によるエレクトロルミネッセンス

Fig. 1 (b)に示す薄膜型エレクトロルミネッセンス素子を作製し輝度の印加電圧依存性を測定した．発光層の成膜法としてイオンプレーティング（IP）法，電子ビーム蒸着（EB）法，スパッタ（SP）法を行い発光輝度を比較した．絶縁層の厚さは 200－300nm としてスパッタ法で作製した．いずれの素子ともある電圧以上で発光が検出可能となり，その後，急速に輝度が増大した．この発光が開始する電圧を以後しきい電圧と呼ぶ．**Fig. 4** に示すように EB 蒸着法，SP 法及び IP 法により発光層を成膜した EL 素子を比較すると，IP 法による素子が最も発光しきい電圧が低く輝度も高くなった．また IP 法による素子は絶縁破壊も起こりにくかった．これは IP 法による素子の方が EB 蒸着法や SP 法による素子よりも発光層膜の緻密度が高く結晶性もよく電子による発光中心の衝突励起確率が高いためと考えられる[6]．印加電圧を上げていくと発光輝度の増加は緩やかになり一定となる領域が現れた．発光スペクトルの形についてはいずれの方法で作製した素子とも同一となった．発光スペクトルは 580nm

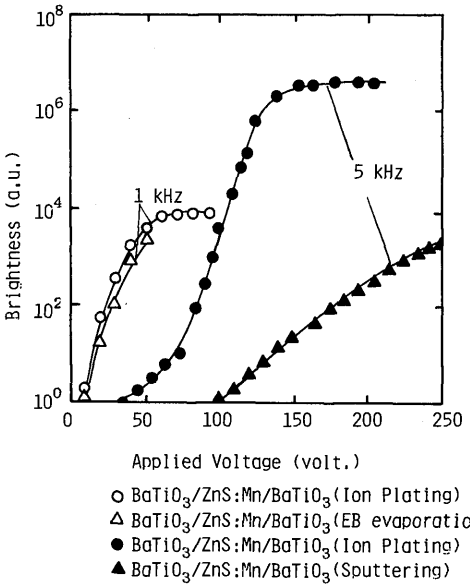

Fig. 4 Luminance-applied voltage characteristics of ZnS：Mn TFEL devices.

Table 1 Effect of insulator material on threshold voltage for EL.

insulator	threshold voltage (V)	dielectric constant (ε)
$BaTiO_3$	40	50－60
Y_2O_3	160	11－13
SiO_2	190	4.5
Bi_2O_3	205	18
ZrO_2	220	13
MgO	250	10

に中心があり，黄橙色の発光に対応する．

薄膜型 EL 素子においては発光層材料に加え絶縁層材料の選択も重要である．特に高電圧を印加したときの絶縁破壊が起こらないような材料及び均質で緻密な膜の作製法の開発が望まれる．種々の絶縁材料を SP 法で，絶縁層として ZnS：Mn 発光層（IP 法で作製）と組み合せ，発光特性への影響を調べた（**Table 1**）．Bi_2O_3, $PbTiO_3$ については薄膜が着色しており，発光が弱くスペクトルにシフトも認められたため絶縁層としては不適であった．発光しきい電圧は絶縁層の種類によって大きく異なっており，$BaTiO_3$ は最も低い値（40V）となった．一般に絶縁層材料の誘電率が高いほど発光しきい電圧が低い傾向がある（**Table 1**）．発光中心へ衝突する電子の数が高誘電率の層では多いと考えられる．また，発光輝度についても 200V において $BaTiO_3 > Y_2O_3 > SiO_2$ となり，絶縁層の誘電率の序列と一致した[7),8),9)]．

EL 素子には一般に数 kHz の交流が印加される．低い周波数では絶縁破壊が起こりやすく，また発光輝度も低かった．発光輝度と素子に印加する交流周波数の関係を **Fig. 5** に示す．周波数が 5 kHz までは周波数の増加と共に輝度も増すが，5 kHz を越えると逆に輝度は低下した．これは発光層中の電荷担体の移動が，電場の急速な変化に追従できないためと考えられる．

発光スペクトルの周波数依存性を **Fig. 6** に示す．スペクトル中心の波長は素子に印加する周波数によって変化しないが，スペクトル幅は周波数が高いほど狭くなることがわかる．これは周波数が高くなると発光層中の電荷担体の移動が激しくなり，マンガン発光中心の励起に制限ができてくると思われる[10),11)]．

発光層膜厚及び発光中心濃度と輝度の関係を **Fig. 7**

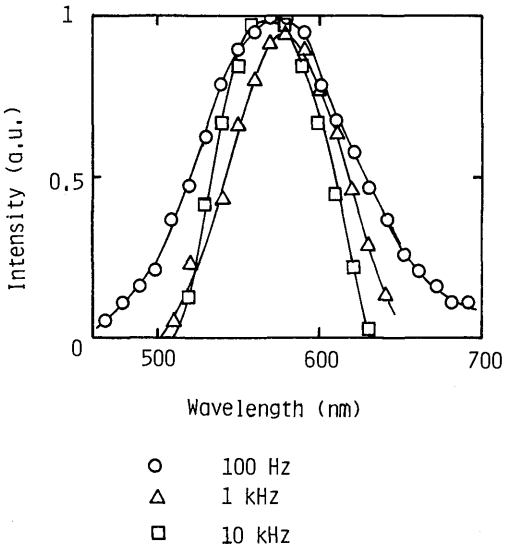

Fig. 5 Dependence of brightness of ZnS : Mn TFEL device on driving frequency.

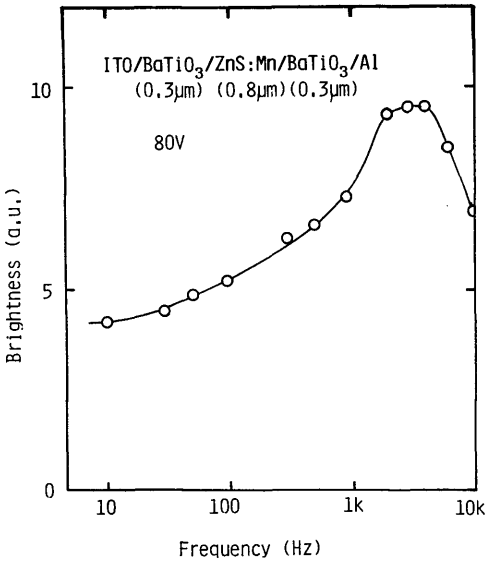

Fig. 6 Effect of driving frequency on emission spectra of ZnS : Mn TFEL device.

に示す．実験した 1 μm 以下の範囲では発光層の膜厚が大きいほど輝度は高くなり，単純に発光中心の量に対応して増加する．しかし，膜厚を一定としてマンガン濃度を増加させると 2 atom% までは輝度の上昇がみられるが，その後は低下した．高濃度に Mn を混

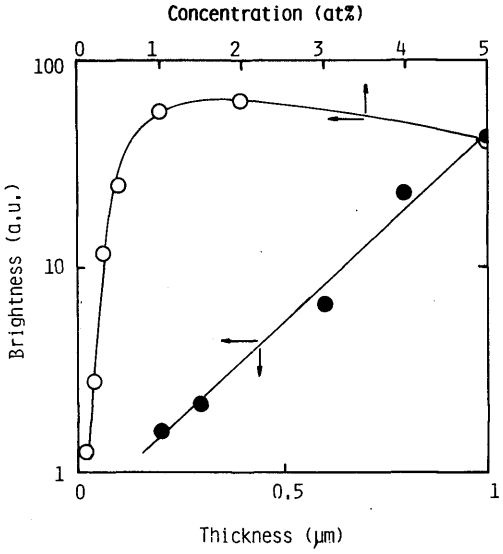

Fig. 7 Brightness of ZnS : Mn TFEL device as a function of (a) thickness of phosphor layer and (b) concentration of luminous center.
(a) conc. of Mn, 0.5at%
(b) thickness, 0.8μm

Table 2 Effect of additive anion for ZnS : Mn TFEL device.

device	additive anion	brightness (a. u.)	threshold voltage (V)
ZnS : Mn	—	100	105
	S	2000	100
	F	50	105
	Cl	13	120
	Br	12	115

入させると会合等による発光中心同士の相互作用により輝度は低下すると考えられる[12),13),14)]．

3.2 ZnS : Mn 薄膜型 EL 素子におけるアニオン添加効果

硫化亜鉛ーマンガン EL 素子において Mn 金属以外に MnS, MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$ などを Mn 原料として ZnS に添加し共存アニオンの効果を調べた．MnS, MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$ の濃度はそれぞれ 0.5 Mn atom% とした．発光輝度と発光しきい電圧の値を **Table 2** に示す．いずれの素子でも発光が認められ，発光スペクトルにも大きな差異はなかった．**Table 2** の材料で

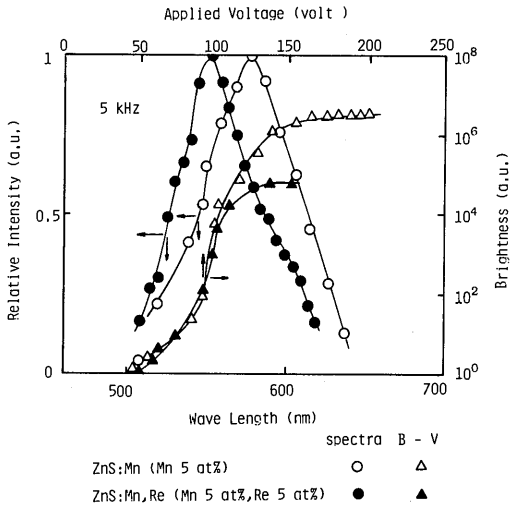

Fig. 8 EL spectra and Luminance-applied voltage characteristics of ZnS：Mn and ZnS：Mn, Re TFEL devices.

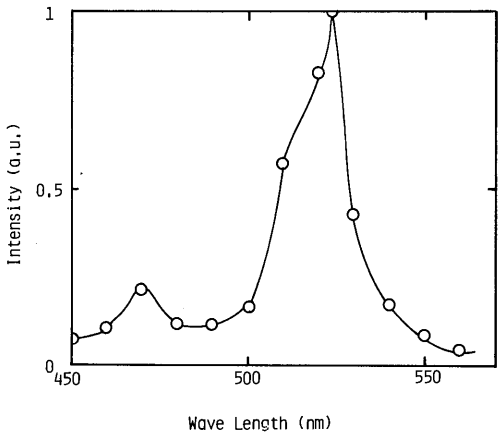

Fig. 9 EL spectrum of ZnS：Tb, Ce TFEL device.

は MnS を添加した素子の輝度が最も高かった．MnS はアニオンが ZnS と共通であるから格子中への置換がおこりやすく，またイオンプレーティング中に欠乏する傾向にある硫黄分を補給する効果もあると考えられる．発光しきい電圧はアニオンによってほとんど変わらなかった．

3.3 発光層における添加物効果

発光層として種々の金属成分を ZnS または SrS に添加し，新たな発光材料の開発を試みた．**Table 3** に

Table 3 Electroluminescence properties of TFEL device with various phosphor centers.

host material	luminous center	brightness (a.u.)	threshold voltage (V)
ZnS	Mn	3.6×10^6	50
	Mn, Re	8×10^4	50
	Re	5	200
	La, F	3	210
	Ce, F	2	200
	Tb, F	2	205
	Sm, F	2	160
	Pr, F	500	30
	Eu, Cl	20	110
	Ce, Bi	8	210
	La, Ce	43	30
	Tb, Ce	5.6×10^4	30
	Bi, F	100	65
	Mn, Bi	6	160
SrS	Ce, F	11	170
	La, F	4	230
	Y, O	2	225

本研究で発光が確認された素子材料の輝度及び発光しきい電圧をまとめた．ZnS：Mn に Re を添加した素子では **Fig. 8** のように Re 無添加の ZnS：Mn 系よりも発光輝度の最大値は小さくなったが，発光スペクトルは ZnS：Mn よりも 30nm 低波長側にシフトすることを見いだした．Re 単独では発光輝度は非常に低いことから，第2成分の添加により発光色の制御が可能であることが示唆され興味深い．

Table 3 に示すように発光輝度は ZnS：Mn 系及び ZnS：CeF_3, TbF_3 系が高い．ZnS：BiF_3 はこれらについで高い発光輝度を示したが，他の素子の輝度は小さく，肉眼では発光は確認できなかった．

ZnS に TbF_3 と CeF_3 をドープした発光層を用いた素子においても基本構造はこれまでと同じであるが，上部絶縁層として SiO_2 を下部絶縁層には Y_2O_3 を用いた．SiO_2 を用いたのは絶縁破壊を防ぐためである．発光層の TbF_3, CeF_3 ドープ量はそれぞれ 2 atom％とした．5 kHz の交流を印加したときの発光スペクトルを **Fig. 9** に示す．発光しきい電圧は約 30V，最高輝度は ZnS：Mn と同程度の発光輝度であった．発光色は青緑色で肉眼で確認することができた 470nm に弱い発光が，524nm に強い発光が現れた．発光スペクト

ルにおける 470nm の発光は Ce に起因するものと思われるが，524nm の発光は Tb 単独（552nm）のものより強くまた，波長もずれている．以上のように ZnS：Tb, Ce 系の発光は Tb と Ce の複合効果によることが示唆され，さらに現在開発が望まれている青色に近い発光であるため，実用上からも興味がもたれる材料といえる．

4. 結　　論

薄膜型エレクトロルミネッセンス素子において薄膜の作製法は発光しきい電圧と発光輝度に大きな効果を有しており，本研究で採用した RF－イオンプレーティング法は高輝度を示す緻密な薄膜が短時間で作製できる方法として期待できる．発光層として ZnS：Mn 系では Mn 原料として MnS が，絶縁層材料としては $BaTiO_3$ が高輝度化やしきい電圧の低下に有効である．とくに絶縁層材料は絶縁破壊を防止する上で重要である．本研究で見い出された ZnS：Mn への Re の添加による発光波長シフトや，ZnS, TbF_3, CeF_3 系青緑色発光素子は発光色の制御という点で興味深く，今後 ZnS あるいは SrS 中への複数の元素の添加により新たな発光材料の開発が望まれる．

参 考 文 献

1) K. Hirabayashi and O. Kogure: Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 11 (1985) 1484.
2) K. Hirabayashi and H. Kozawaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **25**, 5 (1986) L379.
3) T. Shibata et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, 10 (1987) L1664.
4) T. Suntola et al.: 1980 SID Digest (1980) 108.
5) 楡孝他：電子情報通信学会技報，EID86－36，(1986) 1.
6) 三上明義他：電子通信学会誌，84/**4** Vol. J68－C, No. 4, 285.
7) Webster E. Howard, IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED－24, 7 (1977) 903.
8) 大西秀臣他：電子通信学会技報，CPM82－8 (1982) 1.
9) 浜川圭弘他：電子通信学会技報，CPM82－10 (1982) 15.
10) Y. Hamakawa: Japan Display '83, 84.
11) 量子効果ハンドブック (1983) 164.
12) 光物性ハンドブック (1984) 527.
13) AT. Warrren et al.: J. Lumi., 28 (1983) 147.
14) 岸下博他：工業材料，**33**，4 (1985) 78.