

解説

エレクトロルミネッセンス現象の材料と物理

小林 洋志・田中 省作・吉山 秀樹

鳥取大学工学部電子工学科 〒680 鳥取市湖山町南 4-101

(1987年11月26日受理)

Materials and Physics of Electroluminescence Phenomena

Hiroshi KOBAYASHI, Shosaku TANAKA and Hideki YOSHIYAMA

Department of Electronics, Faculty of Engineering, Tottori University,
4-101, Koyama-cho Minami, Tottori 680

1. はじめに

エレクトロルミネッセンス (EL) 現象は物理的に興味あるばかりではなく、最近では応用的な観点から注目を集めている。これは、EL 現象の実用化デバイスである EL パネルが薄型、軽量、完全な固体デバイスという特徴をもち、次世代の情報処理機器の表示装置として用いられつつあることによる^{1,2)}。黄橙色に発光する ZnS:Mn 薄膜を用いた EL パネルは多くの問題が解決され、実用化されている。また、最近では、より多くの情報が表示できるように EL パネルのカラー化に関する研究が盛んになりつつある³⁾。カラー EL の材料としては、従来から ZnS に希土類イオンを添加したものが研究され、緑色 EL を示す ZnS:TbF₃ 薄膜 EL が高い輝度と効率を示すことが知られている²⁾。しかし、青色 EL を示す ZnS:TmF₃ や赤色 EL を示す ZnS:SmF₃ の輝度や効率は十分ではなく、新しい材料の開発が望まれていた²⁾。

最近、赤色、青色薄膜 EL の発光層材料としてアルカリ土類硫化物 (CaS, SrS) に希土類イオン (Ce, Eu) を添加した薄膜 EL 素子が有望であることが示され、カラー化の研究が著しく進歩した³⁾。ここでは、未解決の問題を含めて、EL 現象の物理について、とくに、カラー薄膜 EL 素子に関する研究の現状と性能向上の可能性について述べる。

2. 二重絶縁構造薄膜 EL 素子の構造

薄膜 EL 素子の構造例を図 1 に示す。発光層を絶縁

層 (誘電体層) でサンドイッチ状にはさんだ二重絶縁構造を有する。これらの各層を透明電極を付けたガラス基板上に形成し、背面電極を蒸着する。EL パネルの電極に 200 V 程度の交流電圧を印加すると EL 発光が得られる。絶縁層の材料としては Y₂O₃, Al₂O₃, Ta₂O₅, BaTiO₃, SiO₂, Si₃N₄ などが用いられる。これらの絶縁層や発光層は通常の抵抗線加熱法、スパッタ法、電子線蒸着法により製作される。発光層と絶縁層の膜厚はおのおの 0.5~1 μm, 0.3~0.5 μm 程度である。絶縁層は素子の絶縁破壊を防ぎ、発光層に 1×10⁶ V/cm 以上の高電界を安定に印加することを可能にする。

3. 薄膜 EL 素子の発光層母体材料と発光中心

3.1 母体材料

薄膜 EL 素子の発光層に用いる母体材料の条件は、適当な発光中心を添加することにより可視域の発光が得られること、また励起に必要な 10⁶ V/cm 程度の高電界が印加できることである。このため EL 母体材料には適当な発光中心を添加した比較的バンドギャップの大きい半導体を用いられる。すでに実用化されている母体材料は ZnS である²⁾。また最近では CaS, SrS などのアルカリ土類硫化物も盛んに研究されている³⁾。

ZnS とアルカリ土類硫化物 (CaS, SrS) のバンド構造を図 2(a), (b) に示す。ZnS は伝導帯の底と価電子帯の頂上がどちらも Γ 点に位置した直接遷移型のバンドギャップ構造をもち、エネルギーギャップは 3.8 eV である。CaS, SrS では図 2(b) に示すように価電子帯の頂上は Γ 点に、また伝導帯の底は X 点に位置した間接

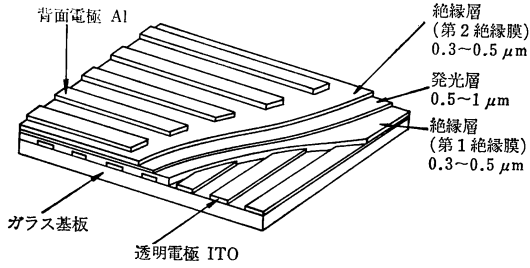


図 1 二重絶縁薄膜 EL 素子の構造

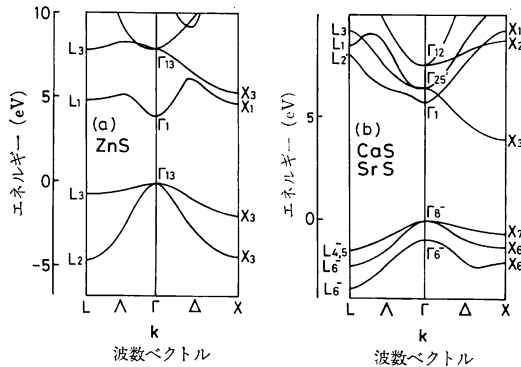


図 2 母体材料のバンド構造

(a) ZnS, (b) アルカリ土類硫化物 (CaS, SrS)

遷移型のバンドギャップ構造をもち、エネルギーギャップは 4.4 eV (CaS) あるいは 4.1 eV (SrS) である。母体材料のバンド構造は励起機構と密接に関係していると思われる。この問題については 4. 章で述べる。

遷移金属や希土類などの発光中心を添加する立場からは、陽イオンの化学的性質やイオン半径が重要となる。ZnS のイオン結合性の割合は 0.623 でその結晶構造は zincblende 型構造に属する。一方、アルカリ土類硫化物のイオン結合性の割合は 0.785 よりも大きく、このため結晶構造は NaCl 型構造に属する。アルカリ土類硫化物の陽イオンの半径は希土類イオンの半径に近く、また化学的性質も類似している。このことは希土類発光中心の添加に有利に働くと考えられる³⁾。

3.2 発光中心と EL スペクトル

3.2.1 黄橙色発光 ZnS: Mn 薄膜 EL

図 3 に ZnS に 2 価の遷移金属イオン Mn^{2+} を添加した ZnS: Mn の EL スペクトルと対応する電子遷移を示す。 Mn^{2+} の $(3d)^5$ 電子配置内の $d-d$ 禁制遷移によるブロードな発光ピークをもつ黄橙色の発光が得られる²⁾。

ZnS: Mn 薄膜 EL 素子はこれまで得られている薄膜 EL 材料のなかで最も高輝度、高効率である。これは、

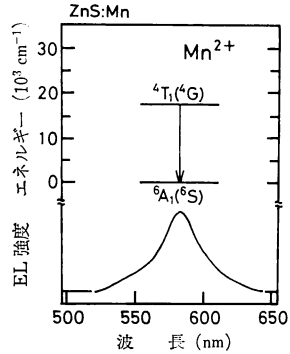


図 3 ZnS: Mn 薄膜 EL 素子の EL スペクトルおよび Mn 発光中心のエネルギー準位

Mn^{2+} イオンが Zn^{2+} イオンと容易に置換して、安定な状態に添加できることが一つの要因であると思われる。

3.2.2 希土類添加 ZnS 薄膜 EL

多くの希土類 (Re) イオンは適当な母体中で $(4f)^n$ 内殻電子の遷移により可視領域で発光する²⁾。4f 電子殻の電子群は $(5s)^2 (5p)^6$ 閉殻によって静電的に遮蔽されているため、結晶中に置かれたときに周りのイオンによる結晶場を感じにくく、用いる希土類イオンによる固有の発光色を示す。

3 価の希土類イオンを添加した ZnS はさまざまな色の発光を示す。図 4 に、フルカラー EL にとって興味ある (a) ZnS: Sm, (b) ZnS: Tb, (c) ZnS: Tm の EL スペクトルと対応する電子遷移を示す。これらのイオンはおのの $n=5, 8, 12$ の $(4f)^n$ 電子配置をもち、発光はすべて $(4f)^n$ 電子配置内の $f-f$ 禁制遷移による。ZnS: Sm の EL スペクトルは三つの主ピークからなり、発光は橙赤色である。ZnS: Tb では、542 nm で生じる ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 遷移が支配的であるため発光色は緑色となる。ZnS: Tm では、480 nm 近傍の ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ 遷移により青色発光が得られる。さらに近赤外の比較的強い発光も観測される。

3.2.3 希土類添加 CaS, SrS 薄膜 EL

希土類イオンのいくつかは $f-d$ 許容遷移による発光を示す³⁾。2 価の Eu^{2+} イオンと 3 価の Ce^{3+} イオンは $f-d$ 遷移による発光を示す典型的な例である。Eu あるいは Ce イオンを添加した CaS, SrS はフルカラー EL の有望な材料である³⁾。赤色発光 CaS: Eu, 緑色発光 CaS: Ce, K, 青色発光 SrS: Ce, K の EL スペクトルと対応する電子遷移をおのの図 5(a), (b), (c) に示す。CaS: Eu の発光は Eu^{2+} 発光中心による 650 nm にピークをもつブロードなスペクトルからなる。CaS: Ce, K の発光は、 Ce^{3+} 発光中心による 505 nm にピークをもつブロードなスペクトルからなる。

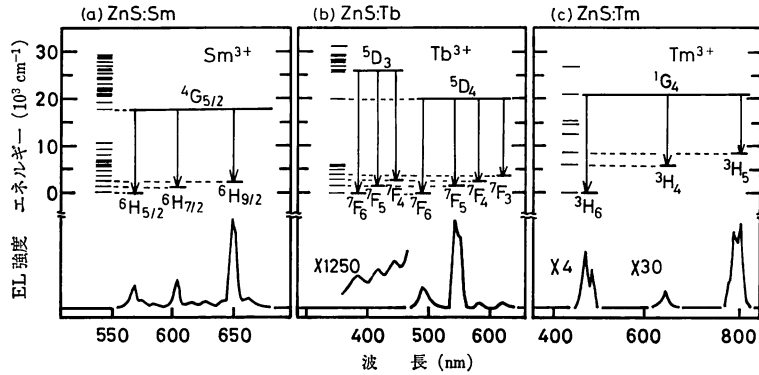


図 4 ZnS: Re 薄膜 EL 素子の EL スペクトルおよび希土類発光中心のエネルギー準位
(a) ZnS: Sm, (b) ZnS: Tb, (c) ZnS: Tm

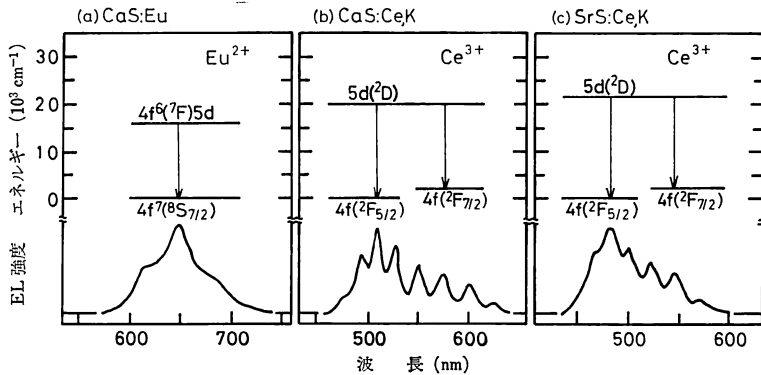


図 5 CaS: Re, SrS: Re 薄膜 EL 素子の EL スペクトルおよび希土類発光中心のエネルギー準位
(a) CaS: Eu, (b) CaS: Ce, K, (c) SrS: Ce, K

表 1 カラー薄膜 EL 素子の輝度と効率

Thin-film EL phosphors							Color CRT phosphors			
Material	Color	Color		Maximum luminance L(cd/m ²)		Efficiency η(lm/W) at 5 kHz	Material	Color		Luminance L (cd/m ²) for 190 cd/m ² white level
		x	y	5 kHz	50-60 Hz			x	y	
ZnS: Mn	Yellowishorange	0.50	0.50	5000-10000	50-100	2-8				
ZnS: SmF ₃	Reddishorange	0.61	0.39	100-600	8	0.05	Red-Y ₂ O ₂ S: Eu	0.64	0.32	40
CaS: Eu	Red	0.68	0.31	430	15	0.05				
ZnS: TbF ₃	Green	0.28	0.62	6500	175	1-1.5	Green-ZnS: Cu, Al	0.30	0.59	140
CaS: Ce, K	Green	0.27	0.52	650	20	0.11				
ZnS: TmF ₃	Blue	0.11	0.09	10	0.07	<0.01	Blue-ZnS: Ag	0.15	0.06	27
SrS: Ce, K	Blue-Green	0.17	0.36	1600	36	0.3				
SrS: Ce, K (with filter)	Blue	0.12	0.08	170	4	0.03				

クをもつブロードなスペクトルからなる。EL スペクトルにみられる周期構造は EL 素子内の干渉効果によっている。SrS: Ce, K の発光は, Ce^{3+} 発光中心による 475 nm にピークをもつブロードなスペクトルからなる。Ce 発光中心による EL の発光色は CaS 母体では緑色であり, SrS 母体では青色である。これは発光が結晶場に敏感な Ce イオンの 5d 励起状態から生じているからであり, 結晶場の強さが CaS と SrS とでは異なるからである。

3.3 カラー薄膜 EL 素子の輝度と効率

表 1 に ZnS: ReF_3 薄膜 EL で得られる典型的な EL 特性をまとめて示す。緑色発光を示す ZnS: TbF_3 の発光輝度と効率は $2000\sim 6000 \text{ cd/m}^2$, $1\sim 1.5 \text{ lm/W}$ であり, 黄橙色発光を示す ZnS: Mn 薄膜の輝度 ($5000\sim 10000 \text{ cd/m}^2$) と効率 ($2\sim 8 \text{ lm/W}$) に近い。しかしながら, ZnS: SmF_3 と ZnS: TmF_3 の発光輝度と効率は ZnS: Mn の値に比べて非常に低い。この原因については 5.1 項で述べる。

表 1 に CaS: Eu, CaS: Ce, K, SrS: Ce, K 薄膜 EL 素子の EL 特性を同時にまとめて示す。赤, 緑, 青色 EL に対して比較的高い輝度と効率が得られている。赤色 CaS: Eu では, 輝度 430 cd/m^2 , 効率 0.05 lm/W , 緑色 CaS: Ce, K では 650 cd/m^2 , 0.11 lm/W , 青色 SrS: Ce, K では 1600 cd/m^2 , 0.3 lm/W が得られている。青色 ZnS: TmF_3 の輝度, 効率に比較して, 青色 SrS: Ce, K の輝度, 効率は, $10\sim 100$ 倍改善された。

4. 薄膜 EL の励起機構

発光中心の励起機構としては次の四つの機構が考えられている。EL の励起機構を示すエネルギーバンド図を図 6 に示す。

(a) ホットエレクトロンによる母体の衝突イオン化と電子-正孔再結合による発光

ZnS 母体内の 10^6 V/cm 程度の高電界で加速された電子 (ホットエレクトロン) が不純物中心を衝突イオン化する。また, ZnS 母体を衝突イオン化し電子-正孔対をつくる。そして不純物中心に捕獲された電子-正孔対の再結合によって発光する。ZnS: Cu, Al などのドナー-アクセプター対型の不純物による EL は, このような励起過程による²⁾。

(b) ホットエレクトロンによる発光中心の直接衝突励起

ホットエレクトロンが発光中心である不純物イオンに直接衝突し, その内殻電子を励起する。EL は発光中心

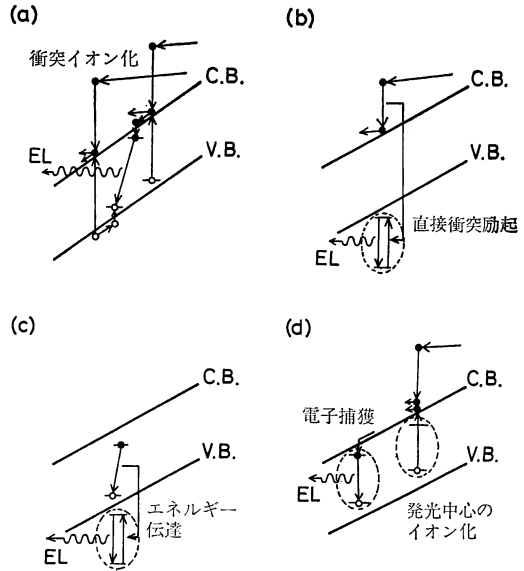


図 6 EL の励起機構

(a) 衝突イオン化と電子-正孔再結合, (b) 発光中心の直接衝突励起, (c) 母体からの発光中心へのエネルギー伝達, (d) 発光中心のイオン化と伝導電子の捕獲

の励起状態から基底状態への内殻電子遷移により生ずる。ZnS: Mn や ZnS: ReF_3 (Re: 希土類元素) における Mn の ($3d^5$) 電子や希土類イオンの ($4f^n$) 電子の励起は主としてこの励起過程によると考えられている²⁾。

(c) 母体からの発光中心へのエネルギー伝達

(a) の過程で生じた電子-正孔対が再結合するとき, そのエネルギーを発光中心に伝達することにより内殻電子を励起する。ZnS: Tb, F の EL は直接衝突励起だけではなく, この励起過程も寄与しているとする報告がある⁴⁾。

(d) 発光中心のイオン化と伝導電子の捕獲励起

ホットエレクトロンが発光中心である不純物イオンに直接衝突し, 発光中心が一度イオン化される。または, 母体内の欠陥から正孔を捕獲し, 発光中心がイオン化される。これに引き続いて電子を捕獲したときに内殻電子の励起状態を生ずる。CaS: Eu や SrS: Ce, K などのアルカリ土類硫化物薄膜 EL ではこの励起過程が重要であるとする報告がある⁵⁾。

EL の励起機構は母体材料や用いる発光中心によって異なると考えられる。ZnS: Mn の場合, Mn の ($3d^5$) 基底準位は ZnS の価電子帯の頂上から約 4 eV 下がった位置にあり, また, Zn の ($3d^{10}$) 占有準位は約 8 eV 下がった位置にあると考えられている。したがって Mn の ($3d^5$) 基底準位は ZnS 中では孤立した状態である。

これに対して, CaS: Eu, SrS: Ce, K では, Eu (Ce) の $5d$ 励起準位が CaS (SrS) の伝導帯の底 (X点) に隣接すると考えられている. 図 2(b) に示したように, 伝導帯の底は Ca (Sr) の空の $3d$ ($4d$) 準位の波動関数から生じているため, Eu (Ce) の $5d$ 励起状態と強く相互作用している. このため, イオン化した Eu^{3+} と Ce^{4+} は伝導電子を効率よく捕獲し, $5d$ 励起状態になると考えられる.

EL 励起機構については, ZnS 母体, CaS, SrS 母体ともにいまだ未解決の問題が多く, 輝度, 効率の向上をはかるためにも, ぜひ解決する必要がある.

5. カラー薄膜 EL の現状と解決すべき問題

5.1 希土類添加 ZnS 薄膜 EL

5.1.1 希土類発光中心固有の性質による問題

赤色 ZnS: SmF_3 と青色 ZnS: TmF_3 の薄膜 EL 素子の発光輝度がなぜ低いのかについて次のような原因が考えられる. ZnS: TbF_3 薄膜の場合, Tb^{3+} イオンの 5D_4 励起状態と 7F_1 基底状態の間にはエネルギー準位が存在しない. このため高い濃度領域でも無輻射交換緩和による発光強度の低下は起こりにくい. これに対して, Sm^{3+} や Tm^{3+} の場合, 図 4 に示したように主要な発光遷移を起こすエネルギー準位間に他のエネルギー準位が存在する. このため交換緩和による濃度消光が生じやすい. したがって, ZnS: SmF_3 や ZnS: TmF_3 薄膜 EL 素子から ZnS: TbF_3 薄膜 EL 素子と同程度の輝度を得るのは困難であると思われる. さらに, Tm^{3+} 発光中心の場合は赤外領域に強い発光を示すことが青色発光の輝度の低下の一因になっている.

5.1.2 発光層作製方法と発光中心の問題

3 価の希土類イオン (Re^{3+}) が ZnS に添加されるとき 2 価の Zn イオンと置換すると考えられるので, 価数が異なるため電荷補償の問題が生ずる. これまで Re^{3+} イオンが ZnS 母体中にどのような状態で添加されると高効率の発光中心となるかについて多くの研究がなされてきた. 最近, rf-スパッタ法によって作製された ZnS: TbF_x ($x=0\sim 3$) 薄膜に関して, EL 輝度の Tb と F の比 (x) に対する依存性が調べられた⁹⁾. 最高輝度は F/Tb がおよそ 1 のときに得られている. このことは, 図 7(a) に示す TbF_3 分子中心が高効率の発光中心ではないことを示している. F/Tb=1 の濃度比をもつ ZnS: Tb, F 薄膜 EL の発光中心のモデルとして図 7(b), (c) に示す二つのモデルが可能である. また, rf-スパッタ法によって作製された ZnS: Tb, P と ZnS: Sm, P

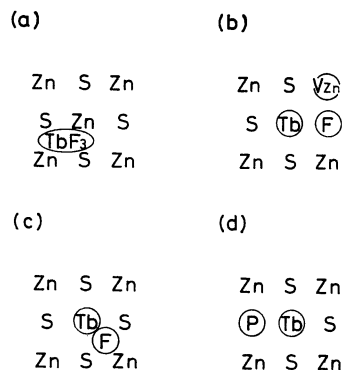


図 7 ZnS 母体格子中での発光中心のモデル (a) TbF_3 分子中心モデル, (b) $(\text{Tb}_{z_n}\text{-F}_s\text{-V}_{z_n})$ 複合中心モデル, (c) $(\text{Tb}_{z_n}\text{-F}_{\text{int}})$ 複合中心モデル, (d) $(\text{Tb}_{z_n}\text{-P}_s)$ 複合中心モデル

薄膜 EL が高い輝度を示すことが報告されている⁷⁾. この場合, 発光中心モデルとしては図 7(b) に示すモデルが考えられる. ここでは P^{3-} イオンは, S^{2-} イオンと置換し, Tb^{3+} や Sm^{3+} イオンの電荷補償剤の役割を担うと考えられる.

発光中心の形状は製膜方法や製膜条件にも強く依存すると考えられる. これらの問題が十分に解決されれば, 緑色発光 ZnS: Tb, F 薄膜 EL の輝度, 効率はさらに向上し実用化される可能性がある.

5.2 希土類添加 CaS, SrS 薄膜 EL

5.2.1 発光層作製についての問題

CaS, SrS はイオン性の強い結晶であるため, イオウの欠乏による格子欠陥が生じやすく, 良質の薄膜を形成するのが難しい. 通常の電子線蒸着によって結晶性の良い CaS, SrS 薄膜を作製する場合, 基板温度を 400°C 以上に上げ, さらにイオウの共蒸着を行なう必要がある³⁾.

高い基板温度やイオウの共蒸着を行わずに結晶性の優れた SrS 薄膜を作製する方法の開発が望まれ, 化学気相蒸着法 (CVD) やスパッタ法による SrS の製膜が試みられつつある.

5.2.2 メモリー効果

最近, CaS, SrS 薄膜 EL 素子においてメモリー効果が観測された⁸⁾. Ce または Eu いずれの発光中心でも, メモリー効果が観測される. CaS, SrS 薄膜 EL 素子のメモリー効果の原因は母体の固有格子欠陥が原因になっているものと考えられ, 良質の CaS, SrS 薄膜を得るための格子欠陥の制御とあわせて検討を行なう必要があると思われる.

6. ま と め

EL 現象の物理については、いまだ未解決の多くの問題があるが、母体と発光中心の性質、励起機構などについて、着実な研究の進展が見られる。最近では、カラー EL に対する新しい母体材料として希土類を添加した CaS, SrS 薄膜が有望であることが見いだされ、薄膜 EL パネルのカラー化の可能性が検討され始めている。輝度や色調を考慮すると、これまでのところ、赤色 CaS: Eu, 緑色 ZnS: TbF₃, 青色 SrS: Ce, K が有望である。表 1 に示すように、赤色 EL と緑色 EL の色度座標は、現在広く用いられているカラー TV 用の赤、緑色発光蛍光体の色度点に近い。しかし、青色 EL については色純度に問題があり、さらに今後の改善が望まれる。EL 特性を改善しあるいは新しい有望な EL 材料を開発するために、母体材料や発光中心の問題、また EL 励起機構についての未解決の問題を解明するため、今後の研究が期待される。

文 献

- 1) 笹倉 博, 小林洋志, 田中省作: “最近のエレクトロルミネッセンス (EL) デバイス”, 応用物理, **51** (1982) 821-825.
- 2) 笹倉 博, 小林洋志, 田中省作: “エレクトロルミネッセンスパネルとその材料”, 光物性ハンドブック (朝倉書店, 東京, 1984) pp. 523-532.
- 3) 小林洋志, 田中省作: “カラー表示用 EL 素子の材料”, 化学と工業, **39** (1986) 235-238.
- 4) K. Okamoto and K. Watanabe: “Electroluminescence and photoluminescence in sputtered ZnS: TbF₃ thin films,” Appl. Phys. Lett., **49** (1986) 578-580.
- 5) R. S. Crandall: “Light evolution in alkaline-earth-sulfide thin-film ac electroluminescent devices,” Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 641-643.
- 6) T. Ogura, A. Mikami, K. Tanaka, K. Taniguchi, M. Yoshida and S. Nakajima: “High-brightness green-emitting electroluminescent devices with ZnS: Tb, F active layers,” Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 1570-1571.
- 7) T. Tohda, Y. Fujita, T. Matsuoka and A. Abe: “New efficient phosphor material ZnS: Sm, P for red electroluminescent devices,” Appl. Phys. Lett., **48** (1986) 95-96.
- 8) S. Tanaka, H. Yoshiyama, Y. Mikami, J. Nishiura, S. Ohshio, H. Deguchi and H. Kobayashi: “Inherent memory effect in a SrS: Ce, K blue-emitting electroluminescent thin-film device,” Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 119-120.