

ZnS 無機 EL 素子の作製と評価

龍見 雅美*、平野 晃裕**、川田 勝之**

EVALUATION OF ZnS INORGANIC EL DEVICE

Masami Tatsumi, Akihiro Hirano, Katsuyuki Kawada

ZnS(Cu)EL devices were fabricated by using screen printing method and their fundamental performances were evaluated. Emission of white light was attempted by dispersing powder of rhodamine dye into light emitting layer (ZnS(Cu) ink) in order to apply ZnS EL device to the lighting and we identified white emission on the EL device dispersed with 2 weight % of rhodamine dye.

Keywords: Electroluminescence, photoluminescence, lighting, ZnS, Inorganic EL Device

1. はじめに

照明用光源としてフィラメントからの黒体輻射を利用した白熱電灯や熱電子励起で水銀原子から発光した紫外線による蛍光を用いた蛍光灯が古くから使用され続けてきた。しかしながらこれらの照明の発光の主要プロセスに熱的なプロセスを含むため電気/光の変換効率は低い。

近年 GaN 系の青色 LED が実用化され、その高発光効率化及び低コスト化の進展とともに LED の照明への応用技術の開発が進められ高変換効率で既存照明の代替可能な実用化が達成されている。LED 照明は赤、緑(黄)、青の光の 3 原色の LED を独立に発光させ白色化するものや、青色 LED と赤及び緑(黄)の蛍光体を組み合わせ、青色の LED 光と赤及び緑の PL 光の混合による白色化を実現している¹⁾。LED は基本的に点光源であり照明用には複数個の LED を用いて発光面積を増やす必要がある。また、LED は温度上昇とともに発光効率が低下するためその放熱対策が重要であり課題でもある。

面発光でフレキシブルな次世代の光源として有機 EL²⁾および無機 EL 素子³⁾が期待されている。EL 素子はディスプレイの用途を目的に開発が進められており、特に有機 EL 素子は高精細な自発光表示素子として期待されている。いずれにしても照明光源として実用化するためには高輝度、高効率化及び長寿命/低コスト化が必要であり、現状では有機 EL が特性的には優位な状況にある。無機 EL 素子については 1936 年に ZnS 系蛍光体でエレクトロルミネッセンスが発見⁴⁾された後、1950 年代から EL 素子の開発が本格化し、技術的な進展がいくつか達成されたが輝度、寿命等の課題があり未だ本格的な実用化には至っていない。

EL 素子は電氣的な外部場により発光する素子という広義の意味では、電流注入により発光する LED も EL に含まれる。有機 EL は Organic LED(OLED)とも呼ばれ、発光原理は pn 接合で発光する半導体 LED と同様であり、数ボルトで発光する。一方無機 EL は電極から注入された電子が高

* 電気電子情報工学科 ** 電気電子情報工学科学生

電界(1×10^6 V/cm)で加速され(hot electron)発光層(蛍光体層)内の電子を衝突励起し、その電子が元の状態に戻るときの輻射が EL 発光である。無機 EL 素子は電極に挟まれた発光層(と絶縁層)からなり、各層は分子線エピタキシーや真空蒸着法^{5,6)}等種々の高度な製膜法が試みられているが、基本的には樹脂に分散させた蛍光体粉末をスクリーン印刷することにより素子作製が可能であり低コスト化の可能性を秘めている。素子構造としてはスクリーン印刷による厚膜タイプ、蒸着法等による薄膜タイプがあり、絶縁層の構造にもいくつかの方法が提案されている⁷⁾。印加電圧は交流が主であるが直流印加のものも作製されている。無機 EL 素子は原理的に高電界が必要であり、低電圧化には限界があると考えられる。現状では LED や有機 EL 素子と比較して、低輝度、低変換効率、高電界が必要であるが、低コスト、長寿命化の可能性もあり高輝度化の見極めが急務である。本実験では ZnS(Cu)の EL 素子による基礎的な動作特性の確認及び色素添加による白色化の検討を行った。

2. 実験

ZnS 無機 EL 素子の作製： 作製した無機 EL 素子の構造を図 1 に示す。素子の各層は ITO フィルム(東洋紡 300R)上に EL 発光層として ZnS(Cu)粉末をフッ素ゴム系樹脂(樹脂 25%：溶剤 75%)に 6：4 の割合で分散(Unytek Inc.製)したものを、絶縁層として BaTiO₃ 粉末をフッ素ゴム系樹脂に同様に分散(Unytek Inc.製)したものを、上部の電極に黒鉛インクを用いた。電極リード箔を接続後、防湿のためのラミネートコートをした。

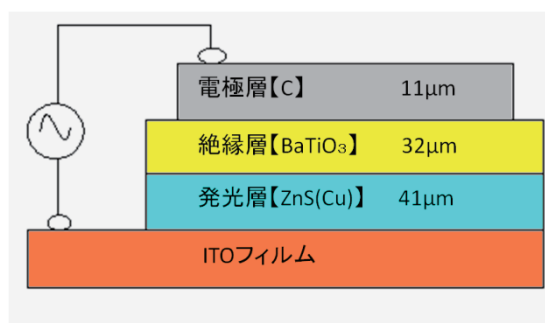


図 1. ZnS EL 素子の構造

EL 素子作製のプロセスを図 2 に示す。発光層及び絶縁層は 150 メッシュのスクリーンにより印刷した。1 回の印刷で 30~40 μm の層が得られる。印刷後各層を自然乾燥及び 70℃と 130℃で加熱硬化させた。発光層と絶縁層の膜厚比による蛍光層に印加される電界の影響(発光強度)を検討するため各層の印刷回数(膜厚)を変化させて素子を作製した。

白色発光素子は発光層の原料にローダミン系の赤色色素を重量で 1~10%の範囲で混合し上記と同様なプロセスで作製した。
素子評価：EL 素子のフォトルミネッセンス(PL)測定および EL

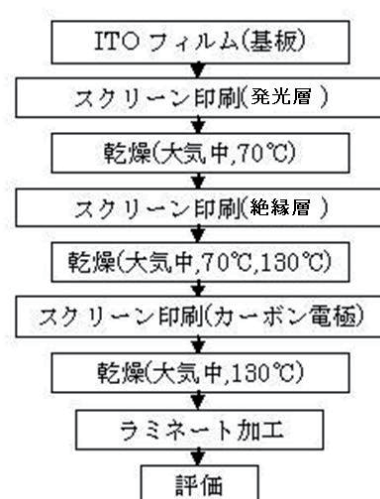


図 2. EL 素子作製工程

発光特性の評価は顕微フォトルミネッセンス測定装置(堀場製作所製：分光器；Jobin Yvon 製 iHR320、励起光源；He-Cd レーザ)を用いた。

3. 結果と考察

図3 に発光層に用いた ZnS(Cu)粉末の PL スペクトルを示す^{8,9,10)}。ZnS のバンドギャップは結晶構造が Zinc Blend のとき 3.54eV(350nm)、Wurtzite のとき 3.91eV(316nm)であり、He-Cd レーザ (325nm:3.81eV) 励起でバンド間遷移は Zinc Blend で優勢に生じる。また Zinc Blend は 1020℃以下で安定でありその

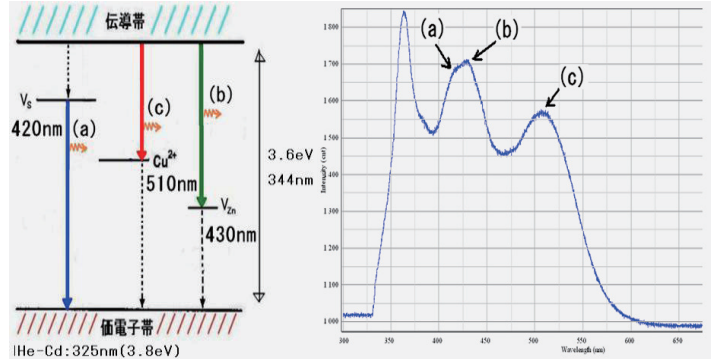


図3. ZnS のバンド構造および Photoluminescence

製法から判断して今回用いた ZnS(Cu)粉末は Zinc Blend と考えられる。365nm の鋭いピークはバンド間あるいは浅い不純物レベルが関与した発光と考えられる。Cu 添加した ZnS はバンド内に図3に示すように Zn および S の空孔によるレベルと Cu によるアクセプタレベルが存在し、伝導帯あるいは価電子帯とそれらのレベル間の遷移に対応した3つのピークを観測した。

今回試作した図1の構造を持つ素子は発光層と絶縁層からなる2つのコンデンサーが直列に接続されたものと見なされる。したがって素子に電圧が印加され発光開始に伴う電流が流れ始める直前の各層の電圧の分担比および発光層に印加される電圧 V_e は次式で表わされる。

$$V_e = \frac{\frac{1}{t_e}}{1 + \left(\frac{\epsilon_e}{\epsilon_d}\right)\left(\frac{t_d}{t_e}\right)} V$$

ここで V は素子に印加された電圧、 t は各層の厚さ、 ϵ は誘電率、下付きの添え字 e, d はそれぞれ発光層、絶縁層を示す。

この式からわかるように $(\epsilon_e/\epsilon_d)(t_d/t_e)$ が1に比べて十分小さければ外部から印加された電圧はほとんどが発光層に印加される。膜厚比がほぼ同程度あれば、発光層の ZnS の誘電率が 8.3、絶縁層の BaTiO₃ の誘電率が 1500 であるためこの条件を十分満たすと考えられる。厳密には各層は ZnS あるいは BaTiO₃ 粉末がフッ素ゴム系樹脂 (誘電率: 2~3) に分散されておりその厚さを考慮する必要があるが、樹脂と粉末が完全に層状に分離したと仮定した場合でも樹脂の各層での膜厚は最大でも 1/6 以下であり、発光層の ZnS 層に印加される電圧は発光層にかかる電圧の約 2/3 である。実際は ZnS が樹脂中に分散しており、樹脂の厚さ方向に占める割合はさらに2倍以上薄いと考えられ粗い近似で上記の項を無視しても差し支えない。

絶縁層においては BaTiO₃ 粉末の誘電率が樹脂の誘電率の 500 倍以上あり層状に分離した場合は絶縁層の静電容量が低誘電率層に支配され大幅に低下するため、絶縁層の分担電圧を無視できなくなる。しかし発光層と同様に樹脂層に印加される電圧は無視できると考えられる。この仮定は発光層の厚さを一定にして絶縁層

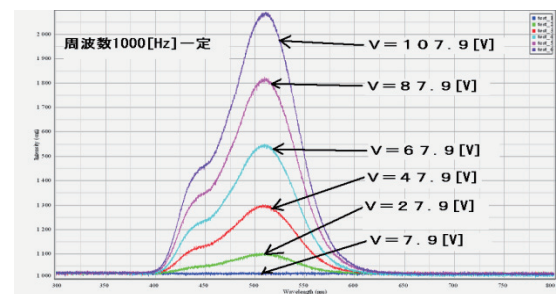


図4. ZnS(Cu) EL 発光の電圧依存性

の厚さを1～3倍の範囲で変化させた3種類のEL素子に同じ外部電圧を印加したときにEL発光のピーク強度がほぼ同じであることから、外部印加電圧がほぼすべて発光層に印加されており上述の仮定が正しいと考えられる。

図4にEL発光の印加電圧依存性及び図5に素子印加電圧に対するEL発光強度（特定発光のピーク値）を示す。発光開始電圧から発光強度は急激に立ち上がり、その後発光強度は印加電圧に比例して増加する。同じ電圧を素子に印加した場合膜厚が倍になると電界が半減するが発光体積が倍増するため図5の電界と発光強度の関係から発光強度が増大することが期待される。実験結果では発光層内での散乱と吸収の影響が大きく発光層の膜厚とともに発光強度が低下するため同程度の強度しか得られなかった。発光強度の印加電圧の周波数依存性を図6示す。周波数の増加とともに発光強度の増加がみられる。このことは励起されドナーレベル等にトラップされた電子が電界が反転するとき低いエネルギー準位に輻射遷移するメカニズムから説明される。

白色発光素子の発光層(ZnS(Cu)にローダミン系赤色色素を混合)のHe-Cdレーザ励起によるPLスペクトルを図7に示す。波長350～550nmの領域に存在するピークはZnS(Cu)に起因する(図3)のものであり、575nm付近のピークがローダミン系色素によるPLである。図8は発光層にローダミン色素を1～10重量%加えた素子のELスペクトルを示す。ELスペクトルにおいてもZnS(Cu)の440～530nmの発光によるローダミン系色素の励起、535nm付近の発光が観測された。ZnS(Cu)のEL発光強度に対するローダミン系色素の長波長のPL発光強度の比はローダミン系色素の添加重量比とともに3%まで増加し、それ以上では飽和する傾向が見られる。またローダミン系色素のPL発光波長は1～5重量%の範囲で添加量にほぼ比例して長波長にシフトする傾向

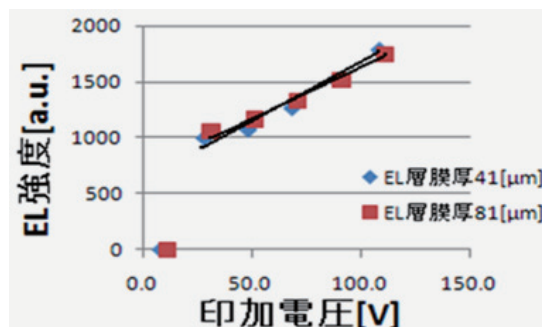


図5．発光強度の電圧依存性

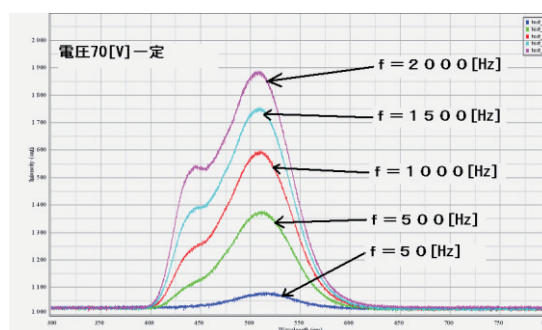


図6．EL発光の周波数依存性

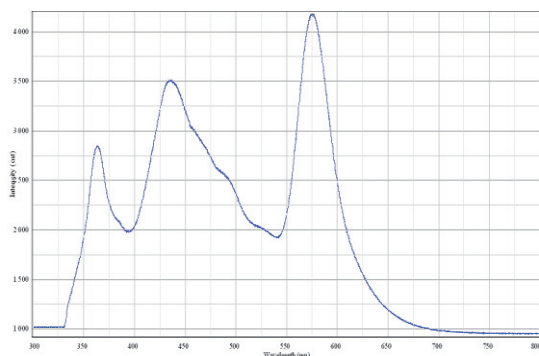


図7．発光層に赤色色素3%添加したときのPLスペクトル

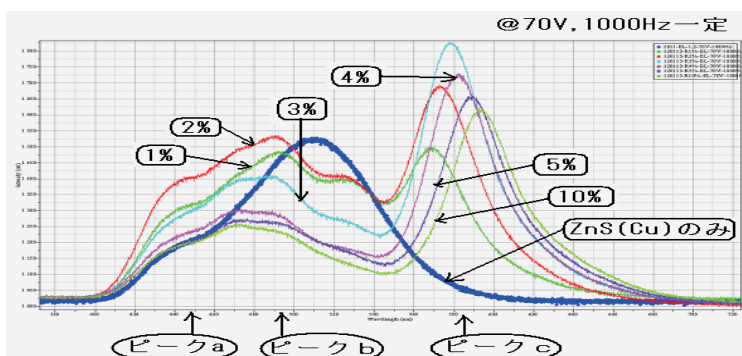


図8．ELスペクトルの色素添加率依存性

が見られた。(図 9)この redshift の原因は不明である。目視による判定では 2 重量%のときが最も白色発光に近かった。

4. まとめ

ZnS(Cu)の無機EL素子をスクリーン印刷法で作製し、その基本的な動作特性を測定した。白色照明については色素添加により擬白色化が十分可能であり色調の制御も原理的には可能であることを確認した。2種類の色素を使用することでさらに改善が期待できる。低電圧、高輝度化については電流注入タイプでの発光可能性を引き続き検討を進める。

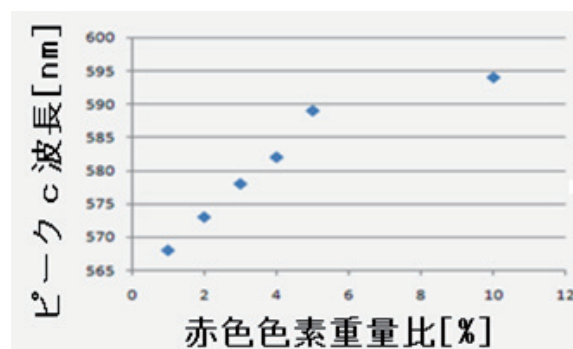


図 9. ピーク C 波長の色素添加率依存性

参考文献

- 1) 中西洋一郎、応用物理、**80**, 284(2011)
- 2) 三上明義、応用物理、**80**, 277(2011)
- 3) “最新無機 EL 開発動向” 情報機構、(2007)
- 4) G.Deestriau, J.Chem.Phys.,**33**,587(1936)
- 5) S. Mito, C.Suzuki, Y. Kanatani and M. Ise, '74 SID Intern.Symposium Digest, 86(1974)
- 6) 龍見雅美、島谷圭市、小西信行、元木健作、福井工業大学研究紀要、**38**, 45(2008)
- 7) 猪口敏夫、応用物理、**60**、371 (1991)
- 8) S. Shionoya, T. Koda, K. Era and H. Fujiwara, J. phys. Soc. Jpn., **19**,1157(1964)
- 9) A. Suzuki, S.Shinoyama, J. Phys. Soc. Jpn., **31**, 1445(1991)
- 10) W. Q. Peng, G. W. Cong, S. C. Qu and Z. G. Wang, Optical Materials, **29**, 313(2006)

(平成 24 年 3 月 31 日受理)