連続蒸着法による ZnS(Cu, Mn) 薄膜の 作製条件と直流 EL

正 員 長谷川 秀 雄 (防衛大)

Fabrication and DC Electroluminescent Properties of ZnS(Cu, Mn) Thin Films by a Successive Vacuum Deposition Method

Hideo Hasegawa, Member (National Defense Academy)

To improve the characteristics of a DC thin film EL device, it is required to make a high crystalline phosphor film. In this paper, by using a successive vacuum deposition method, the fabrication conditions of the ZnS(Cu, Mn) thin film which has a high crystallinity are investigated. The ZnS(Cu, Mn) film is made by successively depositing ZnS(1), Mn, Cu and ZnS(2) on a glass substrate which was coated with SnO₂ electrode. The diffusion of Mn, Cu into the host ZnS is carried out by increasing the substrate temperature to 580°C during deposition of the ZnS(2) film. In order to grow the ZnS(2) film on the ZnS(1) film epitaxially, a highly oriented ZnS film as the ZnS(1) film is used. After diffusing most of Mn, Cu into the ZnS(1) film, the ZnS(2) film is deposited. It is found that the ZnS(1) film deposited under keeping the substrate at 300°C has best crystal orientation along <111> direction. Therefore, the ZnS(2) film grown along its direction is made and the highly oriented ZnS(Cu, Mn) film is obtained. With this ZnS(Cu, Mn) film, we have succeeded in fabricating the DC thin film EL device which has a luminous efficiency of 0.92 lm/W at the luminance of 1,300 cd/m² and which can continuously drive a luminance of 330 cd/m² for 1,100 hours (half-life of 3,400 hours).

キーワード：直流 EL, ZnS(Cu, Mn) 薄膜, X 線回折, PL, 発光効率, 寿命

1. ま え が き

近年、情報処理機器の普及は目覚ましく、その表示装置として、CRT (陰極線管) に代わる薄くて平板状のものが要求されるようになり、各種の薄形平面表示デバイスが実用化されている。完全固体で自発光形の平面表示デバイスとして期待されているものに、薄膜エレクトロルミネセンス (EL) 素子がある。この素子には、駆動方式により AC 駆動と DC 駆動の 2 種類がある。AC 薄膜 EL 素子のなかで表示デバイスとして期待されている素子に、猪口らにより開発された二重絶縁層構造形素子がある⁽¹⁾。この素子は高輝度で 1 万時間以上の長寿命の特性を有する。その後、この構造を基本にして希土類を発光中心とした多色化のための研究が活発に進められてきた^{(2)~(4)}。薄膜 EL 素子は、輝度、コントラスト、視野角、ちらつきなどの点で優れた特徴がある。現在、二重絶縁層構造形素子によるマトリックス表示パネルが市販され、AC 薄膜 EL 素子は実用レベルに入っている。なお、この素子は、駆動電圧が約 200 V と高いため、駆動電源に高耐圧 MOS・IC が使用されている。今後、AC 薄膜 EL 素子の応用範囲を広げてい

くためには、駆動電圧の低電圧化、フルカラー化、高効率化等を実現していく必要がある^{(5)~(6)}。

一方、DC 駆動の薄膜 EL 素子は、Thornton によって開発された⁽⁷⁾。この素子は低電圧で発光するという特徴を有しているが、発光効率が 10⁻² lm/W のオーダーと低く、また寿命は数時間と短時間であった⁽⁸⁾。その後、発光機構等の基礎的研究が行われたが^{(9)~(12)}、発光効率、寿命の改善は進まなかった。寿命改善の試みとして、Hanak は保護抵抗層を設けた素子を開発し、寿命 (半減期) 400 時間の特性を得ている⁽¹³⁾。また Abdalla らは、多源蒸発源を用いて同時蒸着する方法で素子を開発し、寿命 3,100 時間の特性を得ている⁽¹⁴⁾。しかし、発光効率は 0.11 lm/W と低かった⁽¹⁵⁾。以上のように、DC 薄膜 EL 素子は、まだ発光効率、寿命が不十分で実用化が進んでいない。一般に、EL 素子の低電圧駆動化に関しては、DC 薄膜 EL 素子の利用が有利であるといわれている。

従来、橙色発光の ZnS(Cu, Mn) 系薄膜の作製法としては、一源蒸着法が多く採用された^{(7)~(9)(16)~(18)}。この方法は、母体 ZnS 中に活性剤 (Cu, Mn) および付活性剤 (Cl) を添加した材料を真空蒸着する方法であるが、母体と活性剤が

分離蒸着されやすく、蒸着後の熱処理が必要である。更に、活性剤濃度を制御して膜中に添加することが困難であることなどの問題点があった⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。またそのほかに、気相反応法⁽¹⁹⁾、母体膜を蛍光体粉末中に入れて焼成するという方法の埋込み法^{(20)(11)~(12)} および Abdalla ら以外の多源蒸着法⁽²¹⁾ などが報告されている。これらの方法も活性剤の制御は容易でない。著者らは、Cu, Mn 濃度の制御を容易にするため、Mn, Cu, ZnS を連続蒸着したのち、600~650°C で熱処理を行うという方法で ZnS(Cu, Mn) 膜を作製し、比較的長寿命な素子を得ている⁽²²⁾。更に、最後の ZnS を蒸着するとき、基板温度を 550~600°C まで上げて、ZnS の蒸着中に Mn, Cu を母体中に拡散させるという方法も試みた⁽²³⁾。

DC 薄膜 EL 素子の特性を向上させるためには、まず電子による発光中心の励起確率を高めることが重要である。この場合、第一に蛍光体膜の結晶性が高いことが要求される。前報の連続蒸着法⁽²²⁾⁽²³⁾ では、いずれも配向性の低い膜になっていた。その原因は高温処理にあると考え、本研究では連続蒸着法を改良して ZnS(1), Mn, Cu, ZnS(2) を SnO₂ 基板上に連続蒸着する方法で ZnS(Cu, Mn) 膜の作製を試みた。その結果、結晶性の高い ZnS(Cu, Mn) 膜が得られ、低電圧動作で比較的長寿命特性を有する DC 薄膜 EL 素子の作製に成功した。以下にその作製条件と素子の発光特性について述べる。

2. 素子の作製と実験方法

図1は連続蒸着法を用いて EL 素子を作製するための成膜手順と EL 素子構造の概略図である。(a)図は各膜の蒸着順序を、(b)図は完成された ZnS(Cu, Mn) 薄膜 EL 素子を示している。ここで、成膜の基板には SnO₂ 電極をコーティングしたパイレックスガラス板を用いた。(b)図の素子を作製する場合、Cu と Mn 膜を ZnS(1)膜と ZnS(2)膜の間にサンドイッチ状に蒸着し、基板温度を高くして、Cu, Mn を ZnS 中に拡散させる手法を用いた。ここで、ZnS(1)は最初に蒸着する ZnS, Zn(2)は、最

後に蒸着する ZnS である。蒸着に用いた各膜材の純度は 99.999% である。

ZnS(1)膜の作製には、基板温度を 220~500°C の範囲で変化して作製した。ZnS(1)膜の厚さは基板と蒸発源との距離と蒸着材料の仕込量を変えることにより制御した。蒸発源と基板との間には加熱した二重円筒の囲いを設け、高温基板への蒸着を容易にした。図2はその概略図である。Mn, Cu を蒸着する場合、その順序は、薄い Cu 膜上に ZnS(2)を蒸着すると、ZnS 膜の成長が容易になるという性質を利用している⁽²²⁾。Mn, Cu 素材は、タンタルボート上に別々に入れ、その全量を蒸発させて膜厚の制御を行った。なお、基板温度は 250°C 一定とした。最後に ZnS(2)を蒸着した。ところで、ZnS の蒸着は石英製のつぼ中に ZnS 粉末を入れ、そのつぼをモリブデン線ヒータで加熱するという方法で行った。

ZnS(1)および ZnS(2)膜作製時の蒸発源温度、および基板温度の温度上昇プログラムは、予備実験に基づき図3のように決定した。このプログラムは、結晶性の高い ZnS(Cu, Mn) 薄膜を作製する手段として、特に、(i) ZnS(1)膜は結晶性の高い膜が蒸着できること、および(ii) ZnS(2)膜が ZnS(1)膜上にエピタキシャル的に成膜するように、大多数の Mn, Cu を ZnS(1)膜中に拡散させたのち、ZnS(2)が蒸着できることを考慮して組み立てた。ここで、実線は蒸発源温度、破線は基板温度である。なお、予備実験から ZnS 素材を蒸着する際、蒸発源温度を毎分 3°C の割合で上昇させ 910°C まで上げると、その素材の約 95% が蒸発することがわかった。ここでは、毎分 3°C を最低温度上昇速度とした。

曲線(a)および曲線(b)は、それぞれ ZnS(1)および ZnS(2)の蒸発源温度上昇方法である。500°C 一定で 1 時間保持して ZnS 粉末中の不純物ガスを排除したのち、ZnS(1)については毎分 4°C, ZnS(2)については毎分 3°C の割合で最高 910°C まで上昇させた。曲線(a')および曲線(b')は、それぞれ ZnS(1)および ZnS(2)の基板温

図1 ZnS(Cu, Mn) 膜の (a) 成膜順序と (b) DCEL 素子構造
Fig. 1. (a) Deposition sequence of ZnS, Cu, Mn by the successive vacuum deposition method and (b) structure of ZnS(Cu, Mn) thin-film DC EL device.

図2 ZnS(1)および ZnS(2)膜の作製に用いた真空槽内の蒸着装置の概略図
Fig. 2. Schematic diagram of deposition apparatus in vacuum chamber used for making ZnS(1) or ZnS(2) films.

図3 ZnS(1)およびZnS(2)膜を作製するための蒸発源温度と基板温度の温度上昇プログラム
Fig. 3. Temperature program of evaporation source temperature (solid lines) and substrate temperature (dashed lines) for making ZnS(1) or ZnS(2) films.

度上昇方法である。ZnS 素材は 700°C 前後の温度から蒸発し始める。そこで、ZnS(1)については、蒸発源温度がその温度に達したとき、所定の基板温度、例えば 300°C (220~500°C の範囲) になるように調節した。ZnS(2)については、その温度までに Cu, Mn が ZnS(1)膜中に拡散することを考慮して、基板温度を 500°C まで上げた。更に、ZnS(2)膜中にも Cu, Mn が拡散するように最高 580°C まで上げた。なお、蒸発源温度についてもこの点を考慮して、その上昇速度を遅くした。〔曲線(b)〕。蒸着終了後、基板温度を毎分 0.3~0.5°C の割合で徐冷した。最後に、Al を蒸着して対向電極とし、図 1(b)の EL 素子を得た。

以上の各膜の作製は、通常の真空排気装置を使用して、すべて $3 \sim 4 \times 10^{-4}$ Pa の真空中で行った。ZnS(1)膜および Mn, Cu, ZnS(2)膜まで蒸着した膜の結晶性の評価は、X 線回折像および電子顕微鏡観察から行った。Cu, Mn の拡散の度合はホトルミネッセンス (PL) 強度から見積もった。以上の実験では島津製 XD-DIS 形 X 線回折装置、日本電子製 JSM-25 SII 形走査形電子顕微鏡および島津製 RF-5000 形蛍光分光光度計を使用した。更に EL 素子の特性評価として、電流-電圧特性、輝度-電圧特性、発光効率および寿命を調べた。これらの実験には、グラフテック製 WX 4401 形 X-Y レコーダ、トプコン製 BM-3 形輝度計および YHP 製 214 B 形パルスジェネレータを使用した。

3. 実験結果と考察

〈3・1〉 ZnS(1)および ZnS(Cu, Mn)膜の X 線回折

図 4 は、ZnS(1)膜蒸着時の基板温度と (111) 面 X 線回折強度との関係を示している。ここで用いた ZnS(1)膜の膜厚は 3.0~3.3 μm である。図中の回折強度は、基

図4 ZnS(1)膜の (111) 面 X 線回折強度の基板温度依存性

Fig. 4. Dependence of (111) X-ray diffraction intensity on the substrate temperature during deposition of ZnS(1) films.

板温度 300°C の膜が最も強く、それより温度を上げても強度は増加していない。なお、これらの膜には、後述するように (111) 面以外からもわずかな回折が現われていた。以上の結果、基板温度 300°C のときの膜が最も結晶性の良い膜になることがわかった。一般に、基板温度を高くするほど、結晶性の高い膜になるといわれているが²⁴⁾⁽²⁵⁾、本実験ではそのような結果は得られなかった。ところで、蒸発源温度の上昇速度を遅くするほど結晶性の高い ZnS(1)膜が得られるが、4°C/min と 3°C/min とではほとんど変化は見られなかった。しかし、2 倍の 8°C/min にすると、基板温度 300°C の場合で回折強度は約 60% に低下した。

図 5 は、基板温度 300°C の ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)膜を蒸着する過程の X 線回折特性である。図中 (A) は ZnS(1)膜の膜厚が 2 μm 、(B) は 3 μm の場合の特性である。図中、曲線(a)は ZnS(1)膜の特性、(b₁)は ZnS(1)膜上に Mn, Cu を蒸着したのち 500°C まで熱処理した膜の特性である。ただしこの段階では ZnS(2)は蒸着されていない。(b₂)は Mn, Cu を蒸着せず ZnS(1)膜を 500°C まで熱処理した膜の特性、(c)は ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)を蒸着したときの特性である。この場合、Mn および Cu の膜厚はそれぞれ約 70 Å、約 40 Å であり、ZnS(2)のそれは 1 μm である。なお、各曲線には、電極に用いた SnO₂ による弱い回折が現われていたが、本曲線では省略している。

(A)および(B)図とも、曲線(a)には (111) 面の強い回折と (222) 面のごく弱い回折が現われている。(111)面の回折強度は曲線(a)、(b₁)、(b₂)および(c)の順に増加しているが、(222)面の回折はほとんど変化していない。なお、(A)図の曲線(c)には、前述の 2 面以外に非常に弱い (200)、(220)、(311)面の回折が現われている。この膜は、〈111〉軸以外に複数の弱い配向軸をもった膜になっていることがわかる。この変化は、基板温度が高いため蒸着された原子が移動しやすくなり、多方向に膜が成長したものと考えられる。(B)図の曲線(a)の (111)

(a) : ZnS(1)膜, (b₁) : ZnS(1)膜上に Mn, Cu を蒸着後、500°Cまで加熱した膜, (b₂) : ZnS(1)膜を 500°Cまで熱処理した膜, (c) : ZnS(1)膜に Mn, Cu, ZnS(2)を蒸着した膜

図5 基板温度 300°Cの ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)膜を蒸着する過程の X 線回折図形
Fig. 5. X-ray diffraction patterns. (a) patterns of ZnS(1) films deposited with the substrate kept at 300°C, (b₁) patterns of films deposited Mn, Cu on the ZnS(1) films and then annealed at 500°C, (b₂) patterns of ZnS(1) films annealed at 500°C without depositing Mn, and (c) patterns of films deposited Mn, Cu, ZnS(2) on the ZnS(1) films.

面回折の半値幅角 ($\Delta 2\theta$) は 0.19° であったが、曲線(c)のそれは 0.16° になった。

以上の結果、基板温度 300°Cの ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)を蒸着していくと、(111)面の回折強度が増加した膜になるが、ZnS(1)膜が薄いと<111>軸以外にも複数の弱い配向軸をもった膜になること、一方、膜厚を $3\mu\text{m}$ と厚くすると ZnS(2)膜は ZnS(1)膜の<111>軸の配向に沿って成膜され、配向度の高い柱状多結晶構造粒子の ZnS(Cu, Mn)膜になることがわかった。

図6は、ZnS(1)膜に基板温度 500°Cの膜を用いた場合の図5と同様な過程を調べた特性である。図中特に注目される点は、(A)、(B)図とも曲線(a)には、既に(200)、(220)、(311)面の回折が現れていること、および(A)図の曲線(b₁)では(200)面の回折が強くなっているのに対して、曲線(b₂)ではその面の回折は変わっていない点である。前者は前述の高温基板の影響であり、後者の変化は、Mn, Cuが ZnS(1)膜中に拡散したことによる影響と考えられる。そして、(A)図の曲線(c)は、曲線(b₁)膜の影響を受けて(220)面の回折がかなり強くなっている。三上らは、HT-CVD法で生成した ZnS膜は、Mnの拡散により結晶構造が立方晶系から六方晶系へ変わると報告しているが⁽²⁶⁾、そのような結果は得られなかった。

以上の結果、

(a), (b₁), (b₂), (c)は基板温度 500°Cの ZnS(1)膜を用いた以外、他の条件は図5と同じ

図6 基板温度 500°Cの ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)膜を蒸着する過程の X 線回折図形
Fig. 6. X-ray diffraction patterns. The film preparation conditions of (a), (b₁), (b₂) and (c) are the same as those of Fig. 5 except using ZnS(1) films deposited with the substrate kept at 500°C.

- (i) 基板温度 500°Cの ZnS(1)膜は<111>軸以外にも複数の配向軸をもった膜になること。
- (ii) その ZnS(1)膜が薄いと Mn, Cuの拡散の影響を受けて<110>軸方向にも強く配向した膜になり、配向性が悪くなること。

などがわかった。図5、図6から、ZnS(1)膜の配向性を維持しながら次の ZnS(2)膜が成膜するためには、Mn, Cuの拡散と高温基板の影響を受けないように、配向度が高く厚い ZnS(1)膜を用いることが重要であることがわかった。なお、複数の配向軸をもった ZnS(1)膜は基板温度 400°C付近の膜から観察された。

〈3・2〉 ZnS(1)および ZnS(Cu, Mn)膜の電子顕微鏡写真 図7(a), (b)は ZnS(1)膜表面および ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)を蒸着した膜表面の走査電子顕微鏡写真である。基板温度 300°Cの ZnS(1)膜[図7(a)-(1)]では小さな粒径が密集しているが、500°Cの ZnS(1)膜[図7(b)-(1)]では粒径は大きい、粒径内の凹凸がやや滑らかであることが観察される。ZnS(1)膜上に Mn, Cu, ZnS(2)を蒸着した膜は、基板温度 300°Cの ZnS(1)膜の場合[図7(a)-(2)], 粒径が大きくなり、結晶性が改善されていることがわかる。一方 500°Cの ZnS(1)膜の場合[図7(b)-(2)], 粒径の大きさはあまり変わらず、その表面が丸みを帯びているのが観察される。

〈3・3〉 ZnS(Cu, Mn)膜の PL特性 図8は ZnS(1), Mn, Cu膜を 500°Cまで熱処理した膜、およびその膜上に

更に ZnS(2) を蒸着した膜について、Mn のピーク波長 580 nm の PL 強度と ZnS(1) 膜蒸着時の基板温度との関係を示している。励起波長には、ZnS の吸収端波長より短い 330 nm の波長を使用した。この波長の ZnS に対する吸収係数は $1 \times 10^4 \text{ mm}^{-1}$ 程度⁽²⁷⁾ であり、この紫外線は膜のごく表面層を励起していることになる。ここで、紫外線を基板側 (SnO₂ 電極側) に照射した場合が曲線 (a)、膜表面側に照射した場合が曲線 (b) である。また、破線は ZnS(1)、Mn、Cu 膜を 500°C まで熱処理した膜の特性、実線は ZnS(1)、Mn、Cu、ZnS(2) 膜の特性である。

破線の曲線 (a) では、基板温度 260~500°C のどの膜も PL が現われている。これより 500°C の熱処理で Mn が基板側まで拡散されていることがわかる。また、PL 強度は基板温度 300°C の膜がいちばん強く、その基板温度依存性は、図 4 の ZnS(1) 膜の X 線回折強度特性とほぼ同じ傾向を示している。基板温度 300°C の ZnS(1) 膜は、PL 強度が高いことから配向性の良さだけでなく、格子欠陥や格子ひずみの少ない膜になっていることが考えられる。破線の曲線 (b) は曲線 (a) より低い値を示しているが、その低い原因は、膜表面側の Mn 濃度が高いための濃度消光現象⁽²⁸⁾ によるものと推定される。これより多くの Mn が ZnS(1) 膜中に入ったと考えられる。実線の曲線 (a)、(b) は、破線の曲線 (a)、(b) と同様な傾向を示しているが、PL 強度はそれぞれ低い。この低下は、ZnS(2) 膜中に Mn が拡散したことを示していると考えられる。

なお、Cu の拡散は ZnS(1) 膜蒸着時の基板温度 400°C 前後の温度から起こることを、Cu のピーク波長 450 nm

および 520 nm の PL 測定から明らかにしている⁽²⁹⁾。しかし、十分に拡散させるためには、500°C 以上の基板温度が必要で、今回もこの温度に設定した。更に、ZnS(2) 膜中にも Cu が拡散していることを前述と同様な PL 測定から確認している。以上、PL の測定から、ZnS(2) 膜を蒸着する以前に Mn、Cu の多くが ZnS(1) 膜中に拡散していること、更に ZnS(2) 膜中にもそれらが拡散していることを示唆しているデータが得られた。

〈3・4〉 発光特性 ZnS(1)、Mn、Cu 膜を 500°C まで熱処理した膜でも発光を示していたが、やや明るさと発光の均一性が不足していた。均一で明るい発光を示すためには、ZnS(2) 膜の基板温度を 580°C まで上げる必要があった。この素子は、SnO₂ 電極に対して、どちらの極性に電圧を印加しても発光するが、その電極にプラス電圧を印加したほうが明るく発光した。これは、PL 強度が SnO₂ 電極側のほうが高いからで、発光領域は、プラス電極に近い側の ZnS (Cu, Mn) 膜内に形成される。ZnS (Cu, Mn) 素子は、最初に大きな電流が流れるが、次第に電流が下がるとともに発光を開始するというフォーミング現象が起こる。このとき、発光層が形成される。著者らは、このフォーミングを加熱下で行うと、発光時に流れる電流が大幅に減少することを見いだした⁽²²⁾⁽³⁰⁾。以後の発光特性は、SnO₂ 電極にプラス電圧を印加した場合で、加熱下フォーミング処理を行っている。

図 9 は、ZnS(1) 膜上に Mn、Cu、ZnS(2) まで蒸着した ZnS (Cu, Mn) 薄膜 EL 素子の輝度-印加電圧特性である。実線は基板温度 300°C の ZnS(1) 膜を用いた素子の特

図 7 基板温度の異なる二つの ZnS(1) 膜とその膜上に Mn、Cu、ZnS(2) を蒸着した膜の走査電子顕微鏡写真

Fig. 7. Scanning electron microphotographs of [(a)1, (b)1] ZnS(1) films prepared at different substrate temperatures and [(a)2, (b)2] films deposited Mn, Cu, ZnS(2) on the ZnS(1) films.

図 8 ZnS(1)、Mn、Cu 膜を熱処理した膜および ZnS(1)、Mn、Cu、ZnS(2) 膜のピーク波長 580 nm の PL 強度の ZnS(1) 膜蒸着時の基板温度依存性

Fig. 8. Dependence of PL intensity at 580nm for ZnS(1), Mn, Cu films annealed at 500°C (dashed lines) and ZnS(1), Mn, Cu, ZnS(2) films (solid lines) on the substrate temperature during deposition of ZnS(1) films. PL intensity was measured with excitation by 330nm light (a) through the substrate and (b) through the outer surface.

性、破線は基板温度 500°C の ZnS(1) 膜を用いた素子の特性である。厚さ 2 μm の ZnS(1) 膜を用いた素子は、いずれの基板温度の膜とも発光開始電圧は低いが、1,000 cd/m^2 付近から輝度の飽和傾向が見られる。これらの膜は、比較的高い PL 値を示していたが、多くの電流が流れたことにより輝度飽和が早かったものと考えられる。素子に流れる電流は主として膜中の Cu 濃度によって決まる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。一方、厚さ 3 μm で基板温度 300°C の ZnS(1) 膜を用いた素子は、42 V で輝度 3,050 cd/m^2 の高い値を示している。

図 10 は、図 9 の素子の発光効率-輝度特性である。厚さ 3 μm の ZnS(1) 膜を用いた素子は、基板温度 300°C の膜の場合で最大 0.92 lm/W (輝度 1,300 cd/m^2)、基板温度 500°C の膜の場合で最大 0.60 lm/W の値になる。一方、厚さ 2 μm の ZnS(1) 膜の場合は、前述の輝度飽和と電流が多かったことによりやや低い発光効率値になっている。以上の結果、今回の連続蒸着法では、高輝度において比較的高い発光効率の膜を得ることができた。

〈3・5〉 寿命特性 図 11 は、図 9 の厚さ 3 μm の基板温度 300°C の ZnS(1) 膜を用いた素子(A)と基板温度 500°C の ZnS(1) 膜を用いた素子(B)のパルス駆動による寿命特性である。素子はシリコン系樹脂で被覆した。繰返し周波数は 1 kHz、パルス占有率は 1% である。素子(A)と素子(B)の初期輝度を同じくするため、それぞれに

パルス電圧 45 V と 58 V を印加した。素子(A)では、約 200 時間まで輝度が増加し、以後、約 1,100 時間まで輝度 330 cd/m^2 を維持している。この素子の半減期は 3,400 時間になる。一方、素子(B)の半減期は 500 時間程度になる。両素子とも輝度低下後、膜にわずかなひび割れが観察された。特に素子(B)の方のひび割れが大きかった。ひび割れの原因の一つとして、蒸着後、膜の徐冷速度が早かったことが考えられる。今後、ひび割れ防止を検討していきたい。なお、図 9 の厚さ 2 μm の 2 種類の膜は、いずれも劣化が早く、半減期は素子(B)の 1/2 程度であった。

表 1 は、これまでに報告された ZnS(Cu,Mn) 系薄膜 DCEL 素子の特性と本実験結果との比較である。最大輝度は本素子が最も高い 3,050 cd/m^2 の値を示している。発光効率は前報の連続蒸着法のほうがわずかに高いが、その

図 9 ZnS(Cu,Mn) 薄膜 DCEL 素子の輝度-印加電圧特性

Fig. 9. Luminance-applied voltage characteristics for ZnS(Cu, Mn) thin-film DCEL devices with ZnS(1) films deposited on the substrate kept at 300°C (solid lines) and 500°C (dashed lines). The deposition conditions of Mn, Cu, ZnS(2) in each device are the same.

図 10 ZnS(Cu,Mn) 薄膜 DCEL 素子の発光効率-輝度特性

Fig. 10. Relationship between luminous efficiency and luminance for ZnS(Cu, Mn) thin-film DCEL device in Fig. 9.

図 11 パルス駆動による ZnS(Cu,Mn) 薄膜 DCEL 素子の寿命特性

Fig. 11. Maintenance characteristics of ZnS(Cu, Mn) thin-film DCEL devices operated with DC pulse excitation. (A) ZnS(1) 3 μm (substrate temp. 300°C), Mn 70 Å, Cu 40 Å, ZnS(2) 1 μm ; (B) ZnS(1) 3 μm (substrate temp. 500°C), Mn 70 Å, Cu 40 Å, ZnS(2) 1 μm .

表 1 ZnS(Cu, Mn)系薄膜 DCEL 素子の特性の比較
Table 1. Comparison of properties of reported DCEL thin-film devices in ZnS(Cu, Mn) systems and our results.

製作方法	最大輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)	寿命 (半減期)
一源蒸着法 ⁽⁸⁾	2,070 (80 V)* ¹	0.05 (34 cd/m ²)* ²	数時間
気相反応法 ⁽¹⁹⁾	340 (60 V)	0.08	報告なし
埋込み法 ⁽²⁰⁾	1,700 (40 V)	0.1	数時間
スパッタ法 ⁽¹³⁾ (保護抵抗層付き)	2,650 (パルス 230 V)	0.4 (70 cd/m ²)	400 時間 (50 cd/m ²)* ³
多源蒸着法 ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾	340 (25 V)	0.1	3,100 時間 (70 cd/m ²)
前報の連続 蒸着法 ⁽²²⁾	1,400 (42 V)	1.2 (340 cd/m ²)	500 時間後 約 11%減* ⁴ (120 cd/m ²)
本報告	3,050 (42 V)	0.92 (1,300 cd/m ²)	3,400 時間 (320 cd/m ²)

* 1: 最大輝度時の印加電圧
* 2: 発光効率時の輝度
* 3: 寿命テスト開始時の輝度
* 4: 寿命テストは 500 時間まで

ときの輝度は本素子のほうが高い。寿命時間は Abdalla らの値⁽¹⁴⁾と同程度であるが、本素子は高い輝度においてテストを行っている。また、Abdalla らの結果は、1,000 時間後には初期輝度の 54%に低下しており、初期の輝度低下が大きい。粉末形 EL 素子は、粉末の粒径が大きいほど、長寿命な素子になることが知られている⁽⁵⁾。薄膜の場合、基板に対して柱状に成長した多結晶粒子の粒径が大きいことが必要と考えられる。本方法の膜は、図 7 の写真からも粒径が大きい。その結果、本素子が高い輝度で比較的長寿命な特性を示したものと思われる。

本素子をディスプレイの観点から検討すると、輝度は 100~150 cd/m²あればよく⁽³¹⁾⁽³²⁾、寿命は実用化に、最低 3,000 時間は必要といわれている⁽³³⁾。市販されている AC 粉末形 EL 素子の寿命はほぼこの程度である⁽⁵⁾⁽³⁴⁾。本素子は、必要輝度より高い値でその時間以上の寿命を示している。発光効率は、AC 薄膜形 EL 素子で 1~4 lm/W のものが実用化されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本素子はほぼこの値に近い。以上の輝度、寿命および発光効率に関して、本素子はほぼ実用化条件を満たしている。更に、駆動電圧の低電圧化に対しては、駆動電源の IC 化を容易にするため、50 V 以下で発光することが望ましいといわれている⁽³⁵⁾。この点に関しても本素子はその要求を満たしている。しかし、将来のディスプレイの高容量化のためには、なおいつその発光効率の向上と低電圧化が望まれる。

4. 結 論

本研究では、ZnS(1)、Mn、Cu、ZnS(2)の連続蒸着により、ZnS(Cu,Mn) 膜の作製を試みた。最初に、結晶

性の高い ZnS(1)膜の作製条件を見いだした。次に、その膜を用いることにより、Mn、Cu の ZnS 中への拡散と同時に、ZnS(2)が ZnS(1)膜の配向性を維持しながら成膜できる条件を明らかにした。その結果、結晶性の高い ZnS(Cu,Mn) 膜が得られ、高効率で比較的長寿命な DC 薄膜 EL 素子の作製に成功した。実験結果を要約すると以下ようになる。

(1) ZnS(1)膜を蒸着する実験から、基板温度 300°C で蒸発源温度を徐々に上昇 (4°C/min) させて蒸着することにより、〈111〉軸方向に最も強く配向した、(111) 面回折の半値幅角 (Δ2θ) が 0.19°の膜が得られた。

(2) 結晶性の良い基板温度 300°Cで、厚さ 3 μm の ZnS(1)膜上に Mn、Cu を蒸着し、多くの Mn、Cu を ZnS(1)膜中に拡散させたのち ZnS(2)を蒸着すると、ZnS(1)膜の配向軸に沿って ZnS(2)が成膜され、ZnS(1)膜と同様に結晶性の良い ZnS (Cu,Mn) 膜を得ることができた。この膜の(111)面回折の半値幅角(Δ2θ)は 0.16°であった。一方、結晶性の低い ZnS(1)膜を用いると、ZnS(2)蒸着時の基板温度の影響で〈111〉軸以外に複数の弱い配向軸をもった膜や Mn、Cu の拡散の影響を受けて〈110〉軸方向にも強く配向した膜になった。

(3) 基板温度 300°Cで厚さ 3 μm の ZnS(1)膜上に、約 70 Å の Mn、約 40 Å の Cu、1 μm の ZnS(2)を蒸着した ZnS(Cu,Mn) 膜において、輝度 1,300 cd/m²で発光効率 0.92 lm/W の高い値を得た。

(4) (3)の素子において、連続動作で高い輝度の 330 cd/m²を約 1,100 時間まで維持した特性 (半減期 3,400 時間)を示した。この特性は従来の報告より良い。これは、ZnS(Cu,Mn) 膜の結晶性が高いことによるものと考えられる。

なお、今後も、高品質膜を追求すると同時に、膜のひび割れ対策も明らかにして、更に長寿命な素子を完成させていきたい。

最後に、本研究を進めるに際し、本学電気工学教室主任室岡義広教授にはこの間終始、御懇篤なる御指導と激励を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。

(平成 6 年 3 月 15 日受付、同 6 年 8 月 18 日再受付)

文 献

(1) T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakiyama & M. Yoshida: "Stable High-Brightness Thin-Film Electroluminescent Panels", SID Int. Symp. Dig. Tech. p. 84 (1974)
(2) T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto & Y. Hamakawa: "Multi-color Electroluminescent Device", *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, 383 (1982)
(3) H. Kobayashi, S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, T. Kunou, J. Mita & H. Sasakura: "Multicolor Electroluminescent ZnS Thin Film Doped with Rare Earth Fluorides", *Phys. State Sol.*, **88**, 713 (1985)
(4) H. Ohnishi, K. Yamamoto & Y. Katayama: "Improved Efficiency of Green-Color ACTFEL Divices Grown by RF-Sputtering", Conf. Record 1985 Int. Display Res. Conf., IEEE, New York, p. 159 (1985)
(5) 電気学会: 「最近の電子ディスプレイデバイスの研究動向」, 電気学会技報(II), No. 205, 17 (昭 60)

- (6) 猪口敏夫:「エレクトロルミネセントディスプレイ」, p. 95 (平3) 産業図書
- (7) W. A. Thornton: "Electroluminescent Thin Films", *J. Appl. Phys.*, **30**, 123 (1959)
- (8) W. A. Thornton: "dc Electroluminescence in Zinc Sulfide Films", *ibid.*, **33**, 3045 (1962)
- (9) P. Goldberg & J. W. Nicerson: "DC Electroluminescence of ZnS", *ibid.*, **34**, 1601 (1963)
- (10) N. A. Valasence & A. N. Gersell: "On the Mechanism of DC Electroluminescence in pCu₂S-nZnS: Mn, Cu, Cl Film Structures", *Phys. State Sol.*, **26**, k77 (1968)
- (11) W. Riemer and R. E. W. Lake: "Preparation, Forming, and Aging of Electroluminescent ZnS: Mn, Cu, Cl Films", *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1293 (1970)
- (12) J. M. Plumb: "DC Characteristics of Electroluminescent Evaporated ZnS: Mn, Cu, Cl Films", *Japan. J. Appl. Phys.*, **10**, 326 (1971)
- (13) J. J. Hanak: "Electroluminescence in ZnS: Mn, Cu, rf-Sputtered Films", *ibid.*, Suppl. 2, Pt. 1, 809 (1974)
- (14) M. I. Abdalla, J. A. Thomas, A. Brenac & J. P. Noblanc: "Performance of DC EL Coevaporated ZnS: Mn, Cu Low Voltage Devices", *IEEE Electron Devices*, **ED-28**, 694 (1981)
- (15) M. I. Abdalla & J. A. Thomas: "LOW VOLTAGE D.C. ELECTROLUMINESCENCE IN ZNS (MN, CU) THIN FILMS", *Proc. SID*, 19/3, 91 (1978)
- (16) W. Uchida: "Electroluminescence of ZnS: Mn, Cu, Cl Films", *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 378 (1968)
- (17) T. Miyata, S. Nakagawa, H. Hirayama, H. Hasegawa & M. Korenaga: "dc Electroluminescence and Related Properties in Evaporated Thin Films of ZnS (Cu, Mn, Cl)", *ibid.*, **9**, 615 (1970)
- (18) 長谷川秀雄・中川修三・高木邦雄:「ZnS 蒸着 EL 膜の蒸着条件と膜の諸特性」, 防衛大理工学研報, **17**, 243 (昭54)
- (19) D. A. Cusano: in *Luminescence of Organic and In-organic Materials* (ed. by H. P. Kallman and G. M. Spuch), p. 494 (1962) John Wiley and Sons
- (20) W. A. Thornton: "PREPARATION AND PROPERTIES OF ELECTROLUMINESCENT FILMS", *Electrochemical Abstract* (Pittsburgh Meeting), **12**, 59 (1963)
- (21) N. A. Valasenco & Iu. A. Porkov: "Study of the electroluminescence sublimed ZnS: Mn phosphor", *Optics & Spectros.*, **8**, 39 (1960)
- (22) H. Hasegawa & S. Nakagawa: "DC Electroluminescence in ZnS (Cu, Mn) Prepared by a Successive Vacuum Deposition Method", *Proc. SID*, **28**, 27 (1987)
- (23) 長谷川秀雄:「蒸着拡散 ZnS (Cu,Mn) 薄膜の直流 EL 特性」, 第33回真空に関する講演会, 29 B-6 (平4)
- (24) T. J. Coutts (ed): *ACTIVE AND PASSIVE THIN FILM DEVICES*, p. 518 (1978) Academic Press
- (25) 沢木 司: 真空蒸着, p. 174 (昭40) 日刊工業新聞社
- (26) A. Mikami, K. Terada, K. Okibayashi, K. Tanaka, M. Yoshida & S. Nakajima: "Chemical vapor deposition of ZnS: Mn electroluminescent films in a low-pressure halogen transport system", *J. Cryst. Growth*, **110**, 381 (1991)
- (27) H. W. Leverenz: An introduction of Luminescent solid, p. 161 (1951) John Wiley & Sons
- (28) 蛍光体同学会編: 蛍光体ハンドブック, p. 78 (昭62) オーム社
- (29) 長谷川秀雄:「ZnS (Cu,Mn) 薄膜直流 EL 素子の作製」, 第51回応用物理学会学術講演会, 9 aG 2 (平3)
- (30) 長谷川秀雄:「ZnS (Cu,Mn) 薄膜直流 EL 素子のフォーミングと発光」, 応用物理, **59**, 653 (平2)
- (31) テレビジョン学会編: 画像ディスプレイ, p. 193 (昭50) コロナ社
- (32) 畑田豊彦:「ディスプレイに要求される機能」, 照明学誌, **73**, 724 (平元)
- (33) A. Vecht: "D.C. ELECTROLUMINESCENCE IN ZINC SULPHIDE AND RELATED COMPOUNDS", *J. Luminescence*, **7**, 213 (1973)
- (34) 松原 修:「エレクトロルミネッセンスパネル」, 照明学誌, **73**, 729 (平元)
- (35) 浜川圭弘・山本敏雄・深尾隆三:「チューナブルカラー EL 素子」, テレビジョン学誌, **40**, 998 (1986)

長谷川 秀 雄 (正員) 1940年9月3日生。1963年3月東京電機大学工学部電子工学科卒業。現在, 防衛大学校電気工学科講師。工学博士。主として, 薄膜 EL 素子に関する研究に従事。応用物理学会, SID 学会, 日本結晶成長学会, 日本真空協会会員。