3. EL ディスプレイ

EL Display

3-1 高輝度・高効率緑色 EL 素子

Green Color ACTFEL with Sputtered ZnS: TbF₃

三浦 照 信, 岡 元 謙 次
佐 藤 精 威, 正会員 安 藤 俊 士
大 西 秀 臣, 浜 川 圭 弘

高輝度, 高発光効率の緑色発光 EL 素子を, 発光層の ZnS: TbF₃ 膜の形成にスパッタ法を用いることで実現した. 発光効率は従来の蒸着法に比べて約 4 倍の 0.8 lm/W であり, 輝度は 5 kHz で 1000 fL 以上である. これらはスパッタ法により, 発光中心の TbF₃ が ZnS 膜中に均一に分布すること, 発光閾電界が高くなったことによると考えている.

1. ま え が き

EL 素子は, 高密度, 大画面の平面ディスプレイを実現する可能性のある素子として古くから研究が行われてきた. 近年の半導体技術の進展に伴う薄膜形成技術の向上と二重絶縁層構造の採用により, EL 素子の技術的課題である絶縁破壊が大幅に改善され, さらに輝度が高くなったため, 文字・グラフィック用ディスプレイとして実用化の段階を迎えている¹⁾.

ところが, 現在は発光層に ZnS: Mn 膜を用いた黄橙色発光だけであり, EL ディスプレイの機能を高めるためマルチカラー, フルカラー化を考えた場合, 高輝度で発光する他の発光色の開発が望まれている.

EL 素子で種々の発光色を得るため, ZnS 膜中に発光中心として希土類弗化物を用いる研究が広く行われている²⁾. その中で最も明るく発光する希土類弗化物として TbF₃ を用いた緑色の ZnS: TbF₃ EL 素子でも従来の黄橙色の ZnS: Mn EL 素子に比べると, 表

表 1 ZnS: Mn と ZnS: TbF₃ EL 素子の光学特性の比較

発光層 (蒸着膜)	発光色	輝 度 (fL)	発光効率 (lm/W)
ZnS: Mn	黄橙色	1000~2000	1~5
ZnS: TbF ₃	緑 色	400~700	0.15~0.2

1 に示すように輝度は 1/2 から 1/4 である⁵⁾⁶⁾. そこで, 緑色発光 ZnS: TbF₃ EL 素子の発光効率, 輝度を改善する検討を行った.

これまで発光層の ZnS: TbF₃ 膜は電子ビーム蒸着法を用いて形成されていた. しかしながら, 電子ビーム蒸着法では発光中心の TbF₃ がクラスター状になり易い. さらに, TbF₃ は膜中に熱拡散しにくいので, TbF₃ を ZnS 膜中に均一に分布させることが困難であった. 発光中心の均一な分布が, 発光効率, 輝度の向上に不可欠であると考え, その形成法として適したスパッタ法による検討を進めた. その結果, 蒸着法で作製した素子に比べて約 4 倍の発光効率を有する緑色 EL 素子が得られた.

2. 実 験 方 法

本実験で作製した EL 素子の構造を図 1 に示す. 透明電極をコートしたガラス基板上に, 絶縁膜として Al₂O₃ 膜を蒸着により作製し, その上に発光層である

Shoshin Miura, Kenji Okamoto, Seii Sato, Shizuo Andoh (Fujitsu Laboratories, Ltd., Kawasaki, 株式会社富士通研究所)

Hideomi Ohnishi (Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama, 愛媛大学 工学部)

Yoshihiro Hamakawa (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Osaka, 大阪大学 基礎工学部)

図1 素子構造の断面図

表2 ZnS:TbF₃膜のスパッタ条件

スパッタガス	Ar
ガス圧力	1.45 Pa
入力パワー密度	1.27 W/cm ²
ターゲット・基板間距離	40 mm
基板温度	150 °C

ZnS:TbF₃膜をスパッタにより形成した。スパッタは99.999%のZnS粉末と99.9%のTbF₃粉末の混合ターゲットを用いて表2に示す条件で行った。その後、ZnS:TbF₃膜上に第2絶縁膜としてY₂O₃膜、背面電極としてAl膜を蒸着した。素子の励起は5 kHzならびに100 Hz、パルス幅40 μsの両極性方形電圧で行い、輝度の測定にはトプコン社製BM-3を用いた。

3. 実験結果、考察

3.1 輝度-電圧特性

作製した素子ならびに、これまで報告されている代表的なZnS:TbF₃ EL素子の輝度-電圧特性を図2に示す。(1)はロックウェル社⁵⁾、(2)は大阪大学⁶⁾により報告されたデータであり、(3)は我々が得た、いずれも蒸着法により形成された素子の特性である。(4)は本実験のスパッタ法により得られたEL素子の特性である。励起周波数はすべて5 kHzである。図中の斜線で示した部分は、これまでに報告された蒸着法により形成されたEL素子の輝度レベルであり、スパッタ法を使用すると蒸着法よりも高い輝度レベルが得られることがわかる。ZnSの膜厚0.6 μmの素子を5 kHzで励起すると、得られる輝度は1000 fL以上となり、ZnS:Mn EL素子で得られる値と同程度になる。

次に、作製した素子の輝度、発光効率のZnS膜厚依存性を図3に示す。測定は100 Hzで行っている。輝度は膜厚が厚くなるに従い増加する。一方、発光効率は膜厚が0.1 μm以下では低いが0.15 μmでは1.0 lm/Wとなり、その後減少する傾向がある。これまで、蒸着法により作製されたZnS:Mn膜では0.2

μm以下の領域は蒸着初期で結晶性が悪く、発光効率が低いためデッドレイヤーと呼ばれている⁴⁾。

図3からわかるように、スパッタ法で作製したZnS:TbF₃膜はデッドレイヤーが0.1 μm未満と蒸着法より薄くなっており、ZnS膜が成長初期から良い結晶性を示していることが予想される。この結果は現在、薄膜EL素子を最も膜質良く形成できるといわれているALE (Atomic Layer Epitaxy) 法により作製されたZnS:Mn EL素子と類似した特性を示している⁴⁾。

3.2 ZnS膜中での発光中心の分布

ZnS:TbF₃緑色EL素子の発光スペクトルを図4に示す。発光はTb³⁺イオンの(4f)⁸電子遷移による⁵D₄→⁷F₅(545 nm)*がメインピークであり、緑色に見える。また⁵D₄からの発光線とともに短波長側に⁵D₃レベルからの極めて弱い発光が観測される。このTb³⁺イオンの⁵D₃からの発光線の強度には次の関係が知られている。

図2 ZnS:TbF₃ EL素子の輝度-電圧特性比較
(1) ロックウェル社(蒸着)、(2) 大阪大学(蒸着)、(3) 富士通研(蒸着)、(4) スパッタZnS:TbF₃

図3 輝度、発光効率のZnS膜厚依存性

TbF₃ 濃度が高くなるほど (⁵D₃→⁵D₄) → (⁷F₁→⁷F₃) の非輻射エネルギー伝達が起こるため ⁵D₃ からの強度は弱くなり、⁵D₃ と ⁵D₄ からの発光線の強度比は Tb³⁺ 濃度に対応する。また、⁵D₄ からの発光の時定数は、非輻射エネルギー伝達により Tb³⁺ 濃度が高くなるほど長くなる。そこでスパッタ膜と蒸着膜中での TbF₃ 濃度を推測するため、⁵D₃/⁵D₄ の比と ⁵D₄ からの発光の時定数をそれぞれの膜について測定し比較することを試みた。表 3 に結果を示す。⁵D₃/⁵D₄ の強度比ならびに発光の時定数ともにほぼ同じ値を示すことが表 3 からわかる。

この結果は、ZnS:TbF₃ 膜中において強い発光の生じている領域の TbF₃ 濃度は、ほぼ等しいことを示している。また、この値はこれまでに報告されている発光効率の高い素子の値とも一致している。しかしながら発光効率はスパッタ膜では発光層の通常の膜厚 0.4~0.6 μm の範囲において 0.8 lm/W と約 4 倍蒸着膜よりも高い。

この発光効率の違いの原因は、図 5 に示すように、ZnS 膜中における発光中心の分布の不均一性にあると考えられる。もし ZnS 膜中における TbF₃ の励起

確率がスパッタ膜と蒸着膜とで等しいとすれば、ZnS 膜中で TbF₃ 濃度が最適化されていない領域の多い素子ほど発光効率が悪くなる。

このような TbF₃ の濃度の不均一性は、蒸着源として使用する ZnS と TbF₃ の混合ペレット中の均一性と直接関連していると思われ、蒸着膜ではターゲット中の不均一性がそのまま現れるのに対して、スパッタ膜ではスパッタされた ZnS 分子、TbF₃ 分子がスパッタ中のガスと何度も衝突するため、基板上ではターゲット中の不均一性が解消されるものと考えられる。

ZnS 膜の光学顕微鏡写真を写真 1 に示す。スパッタ膜は表面状態も良好であり特に異常な点は観測されないが、蒸着膜中には ~10 μm の島状の粒状物が数多く観測される。この島状の物質(写真 2)の組成を明らかにするため、XMA により分析したところ、図 6 に示すように TbF₃ のかたまりであることが判明した。この結果は、蒸着膜(電子ビーム法)では、ターゲット中の TbF₃ が完全に分解しない状態で ZnS とともに蒸着されていることを示しており、このような TbF₃ のクラスターは分子サイズのものも含めて蒸着膜中に無数に存在し、発光効率を低下させる主因になっているものと考えられる。

3.3 電気特性

同一の膜厚(0.6 μm)で作製した蒸着膜とスパッタ膜の輝度-電圧特性を図 7 に示す。得られる輝度は、先にも述べたようにスパッタ膜の方が高い。発光閾電圧と素子の膜構成から計算した ZnS:TbF₃ 膜の発光閾電界強度 E_{ZnS} を図中の表に示す。また同時に笹倉らによって報告されている蒸着膜の E_{ZnS} を示す⁷⁾。

この表からもわかるように、スパッタ膜の発光閾電界は蒸着膜よりも高い。薄膜 EL 素子において発光効率は Chen らが計算しているように ZnS 膜内の電界に強く依存するため、スパッタ膜中の E_{ZnS} が蒸着膜中の E_{ZnS} より高い事実は、スパッタ膜の発光効率が高い一因になっていると考えられる⁸⁾⁹⁾。スパッタ膜の発光閾電界が蒸着膜よりも高い原因は、発光に寄与するキャリアの源である発光層-絶縁膜の界面単位の

図 4 ZnS:TbF₃ EL 素子の発光スペクトル

表 3 蒸着とスパッタの ZnS:TbF₃ EL 素子の光学特性比較

ZnS:TbF ₃	発光強度比 (⁵ D ₃ / ⁵ D ₄)	時定数 (μs)	発光効率 (lm/W)
蒸着膜	1.1×10 ⁻⁴	550	0.2
スパッタ膜	1.4×10 ⁻⁴	520	0.8

* ^{2S+1}L_J

L: 合成された軌道量子数.

L=0, 1, 2, 3, ... に対して S, P, D および F の記号が用いられている.

J: 全角運動量を示す量子数.

2S+1: 量子数 J によって示されるエネルギー準位の多重度を表し、合成スピンの大きさ S によって定まる.

(a) 蒸着 ZnS:TbF₃ 膜中の不均一な TbF₃ の分布モデル (b) スパッタ ZnS:TbF₃ 膜中の均一な TbF₃ の分布モデル

図 5 蒸着、スパッタ ZnS:TbF₃ 膜内の TbF₃ の分布モデル

(a) 蒸着 ZnS:TbF₃ 膜

(b) スパッタ ZnS:TbF₃ 膜

写真 1 蒸着、スパッタ ZnS:TbF₃ 膜の光学顕微鏡写真

10 μm

写真 2 蒸着 ZnS:TbF₃ 膜内のクラスターの SEM 写真

図 6 クラスターの XMA 分析結果

レベルが、スパッタ膜の方が蒸着膜よりも深いためと考えられるが、その原因については現在のところ明らかでない。

3.4 表示例

スパッタ法を用いて作製した EL パネルを駆動し、文字を表示した一例を写真 3 に示す。画素数は 100×100、ピッチは 0.3 mm、文字フォントは 16×16 である。

図 7 蒸着とスパッタ ZnS:TbF₃ EL 素子の電気特性比較

写真 3 スパッタ ZnS:TbF₃ 膜を用いた EL パネルの文字表示例

4. む す び

従来の蒸着法に代り、スパッタ法により ZnS:TbF₃ 緑色薄膜 EL 素子を作製し、蒸着法による緑色 EL 素子と光学的電気的特性の比較を行った。その結果、次のことが明らかになった。

(a) スパッタ法により作製した $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 緑色 EL 素子は 5 kHz で 1000 fL 以上の高い輝度を示し、発光効率は従来の蒸着法に比べて約 4 倍の 0.8 lm/W である。

(b) スパッタ法による $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 膜は、 TbF_3 の分布が均一であるが、蒸着膜では不均一であり、発光に寄与しない TbF_3 クラスタが数多く存在する。この不均一性の違いがスパッタ膜と蒸着膜の発光効率の相違の一因と考えられる。

(c) スパッタ膜の方が蒸着膜よりも発光閾電界が高く、スパッタ膜が高い発光効率であることに寄与していると思われる。

スパッタ $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ 膜を用いた薄膜 EL 素子は、現段階では $\text{ZnS}:\text{Mn}$ EL 素子に比べて発光効率、輝度とも劣るが、本スパッタ法の改良により将来実用的な素子を実現できる可能性を秘めており、これからの研究がさらに望まれる。

本研究を行うにあたり、試料の作製に御協力いただいた愛媛大学工学部 芳野洋文、大阪大学基礎工学部 大石芳郎両氏に感謝致します。(昭和 59 年 1 月 17 日受付)

[参 考 文 献]

- 1) M. Takeda, Y. Kanatani, H. Kishishita, T. Inoguchi, and K. Okano: "Practical Application Technologies of Thin-Film Electroluminescent Panels", Proc. SID, **22**, 1, pp. 57-62 (1981)
- 2) E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and D. Kahng: "Electroluminescence of ZnS Lumocen Devices Containing Rare-Earth and Transition-Metal Fluorides", J. Appl. Phys., **40**, 6, pp. 2515-2519 (1969)
- 3) L. Hale, R. D. Ketchpel and W. Hall: "Efficiency of Thin Film A. C. EL Emitter", Digest 1979 IEDM, p. 23.2 (Dec., 1979)
- 4) R. Tornqvist, J. Antson and J. Skarp: "How the ZnS: Mn Layer Thickness Contributes to the Performance of AC Thin Film EL Devices Grown by ALE", Conf. Record 1982 Int. Display Reseach Conf., pp. 34-37 (1982)
- 5) L. G. Hale, B. Garcia, R. O. Ketchpel and T. C. Lim: "Multicolor Thin Film Emitters", Digest 1980 IEDM, pp. 719-722 (Dec., 1980)
- 6) T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto and Y. Hamakawa: "Multi-coloring of Thin-film Electroluminescent Device", Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **21**-1, pp. 383-388 (1982)
- 7) H. Sasakura, H. Kobayashi, S. Tanaka, J. Mita and T. Tanaka: "Electroluminescent Mechanisms ZnS: Mn and ZnS: TbF_3 ac Thin-Film Devices", J. Luminescence, **24/25**, pp. 897-900 (1981)
- 8) S. Miura and S. Sato: "Thin Film AC $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$: Mn-EL", Digest 1980 IEDM, pp. 715-718 (Dec., 1980)
- 9) Y. S. Chen and D. C. Krupa: "Limitation imposed by Field Clamping on the Efficiency of High-field AC Electroluminescence in Thin Films", J. Appl. Phys., **43**, 10, pp 4089-4096 (Oct., 1972)