エレクトロルミネッセンス (EL) (1)

EL 素子の概要

辻 山 文治郎

NTT 光エレクトロニクス研究所 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 162

(1988 年 3 月 17 日 受理)

An Outline of Electroluminescent Devices

Bunjiro TSUJIYAMA

NTT Opto-Electronics Laboratories
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11

(Received March 17, 1988)

Recently, the electroluminescent (EL) technology has made a great progress in developing multi-color panels. In this paper, first, both AC and DC ZnS electroluminescent display devices having powder or thin film structures are reviewed, and their properties and characteristics are discussed. Secondly, the present fabrication techniques are outlined, and finally, the state of the arts in the electroluminescent display devices and its future trends also are discussed.

1. はじめに

近年の情報化社会の進展によって、平面表示素子の必要性がますます増加している。EL 表示は全固体型、発光型、表示の鮮やかさなどから、平面形ディスプレイの有力な候補として期待されている。

EL 素子の開発は、1936 年の Destriau¹⁾ の EL 現象の発見以来、幾多の変遷を経て現在に至っている。Table 1 に EL 表示の分類と特徴を示す。大別して分散形と薄膜形に分けられ、さらに駆動方式によって、それぞれが DC 形、AC 形の 4 つに分けられる。現在主に商品化されているのは、AC 分散形と AC 薄膜形であり、これらを中心に全体を概観する。

2. 分散形 EL

2.1 AC 分散形 EL

1) 素子構造

典型的な素子構造を Fig. 1 に示す。1950 年～1960 年初頭にかけて、ウエスティングハウス社やシルバニヤ社が中心となり平面光源としての研究が盛んに行われた。このタイプはバインダ材料により有機形と無機形に分けられる。

有機形：ZnS 粉末 (5～20 μm 径) を、バインダであり高誘電率 ($\epsilon \sim 10 \sim 20$) 樹脂中に分散させたものであり、塗布法やスクリーン印刷法によって発光層の厚さを 20～100 μm に形成する。この素子はフレキシブルであるため、任意形状に製造できる他、安価である長所を持つ。

無機形：ZnS 粉末を低融点ガラス等に分散させたもので、低輝度ながら防湿性に優れた特徴を持つ。

2) 発光層材料

母体材料には通常 ZnS 粉末が使われ、それに添加する付活剤および電荷補償のための共付活剤は、慣習により以下のように略記され、その発光色は

ZnS: Cu, Br (Cl, Al): 緑～青色

ZnS: Cu, Mn, Br: 黄色

ZnCdS: Cu, Br: 黄緑色

ZnSSe: Cu, Br: 黄緑色

である。いずれも付活剤として Cu が使われているのが特徴になっている。また、上記の色は添加剤の濃度によりかなり変わることには注意したい。

任意の色の素子は次の 2 方法で作製される。

1) 補色関係にある材料を混合分散させる。

2) 青緑色 EL 材料に赤色有機蛍光色素 (ローダミン

Table 1 Classifications and characteristics of EL display.

Powder EL	AC display.....	(A)	◆LCD back light, erasing lamp for drum
			◆High luminous efficiency (1~15 lm/W)
	DC display.....	(B)	◆Short life
			◆Matrix addressability
	AC display.....	(A)	◆Luminous efficiency (0.4 lm/W)
			◆Low reliability
Thin film EL	AC display.....	(A)	◆Muluti-color display
			◆High resolution matrix display
	DC display.....	(C)	◆Long life (>20000 hrs)
			◆Feasibility for full-color display
	Memory type.....	(C)	◆Problem for life and uniform characteristics
			◆Low reliability

(A): Commercial introduction stage (B): Laboratory demonstration stage (C): Laboratory verification stage

Fig. 1 Basic structure—AC powder EL.

B, ロケットレッドなど)を積層する。

前者では経時特性がそろわないと、色相が変化する。後者では非点灯時の色素の色が問題になっている。

3) 発光機構

Fisher²⁾ は次のように説明している。蛍光体 (ZnS) を高温焼成し、冷却する時に、過剰な Cu が析出し、Cu_xS なる微小な導体針が結晶粒中に形成される。

蛍光体層に $10^4 \sim 10^5$ V/cm の電界が加わると、導体針の両端に形成される障壁には 10^6 V/cm 程度の高電界が加わり、ZnS: Cu, Cl の場合、Fig. 2 に見るように、電子はトンネル効果によって、アノード側へ向かって ZnS の伝導帯に飛び出し、ドナーである Cl⁻ レベルに一旦落ち、アクセプタである Cu²⁺ レベルのホールと再結合 (D-A ペア発光) して発光する。

同様にカソード側へは、価電子帯に正孔が飛び出し、Cu²⁺ のトラップに捕獲され、電界の向きが逆転した時に到来する電子と Cl⁻ を介して再結合し発光としている。

4) 劣化機構

このタイプの欠点は劣化である。劣化は大きく2つに分けられる。第1は湿気による化学変化(黒化)であり、第2は、その機構は必ずしも明らかではないが、導体針

Fig. 2 Fisher model of AC powder EL process.

端での局所的な加熱により、Cu²⁺ の拡散が起こり、針端の形状が丸みを帯びることにより電界が弱まるためとされている。また S 空孔の存在は Cu²⁺ の拡散路を提供し、劣化を促進させているという説³⁾もある。

5) 用途、特性

このタイプでは、導体針での障壁の状態が一様でないため輝度—電圧特性が急峻に立ち上がらず、マトリックス駆動には適しない。従って主なる用途は液晶用バックライト、感光体の消去光源、装飾用光源、並びに各種機器、スイッチ用のセグメント(定型)表示である。なお、代表的な特性としては、1kHz, 100 V_{op} で数 10cd/m², 効率約 10 lm/W, 半減寿命が数 1000 時間である。

6) 技術動向

開発段階は終り、地味ながら各用途に浸透しつつある。従来問題にされていた素子の半減寿命も1万時間程度(初期輝度 60cd/m^2 , 1kHz)のものが現われ、価格が安いこと、フレキシブル形状になること、小型で安価な駆動電源が容易に入手できることなどから普及が始まった段階である。

天津物理研究所⁴⁾が張り合わせ大型表示 (5×6 ユニット, 1字 (24×24 ドット)/ユニット, $460 \times 460\text{mm}^2$ /ユニット)を開発し、人民大会堂で試験したと聞く⁵⁾。新しい用途として興味深い。

2.2 DC 分散形 EL

1) 素子構造

このタイプは主に、A. Vecht⁵⁾ によって開発が進められた。予め Mn を添加した小粒径 ($0.5 \sim 1\mu\text{m}$) ZnS 粉末を Cu_2S でコートしておき、Fig. 3 のように少量のバインダと共に $40 \sim 50\mu\text{m}$ の厚さに発光層を形成する。また、特徴的な工程としてフォーミングがある。これは、素子に電圧を加え、電流を流し、素子温度が上昇するに従い透明電極と発光層との界面近傍が発光し始め、徐々に電流が減少して発光が安定化される工程をいう。

2) 発光機構

フォーミング工程で加熱された陽極(透明電極)近傍の Cu^{2+} が、電界によって陰極方向にドリフトした結果、界面に薄い高抵抗層が形成され、そこに障壁ができる。発光は、これを越えた電子が Mn を衝突励起するものと考えられ、後述する AC 薄膜形と同様であり、発光効率は 1lm/W 以下である。

3) 用途、特性

このタイプは、英国勢、特に Phosphor Products 社などが ZnS:Mn (黄橙色)を中心に実用化を進めてきており、その他、

- CaS:Ce (緑色): 300fL (70V)
- CaS:Er (黄緑色): 100fL (80V)
- SrS:Ce (青緑色): 120fL (70V)
- CaS:Eu (赤色): 30fL

を得ている。また、

- ZnS : 各種希土類 (各色)
- $\text{Ba}_2\text{ZnS}_3\text{:Mn}$ (赤色)

なども検討されてきた。

用途としては、輝度-電圧特性の立ち上がりが AC 形に比較して急峻であるため、マトリックス表示にも使える。欠点としては、 Cu^{2+} のドリフトのため、特性が絶えず変動すること、ブレイクダウンしやすいことである。

4) 技術の動向

国内での開発の動きは殆どない。最近、Cherry Com-

Fig. 3 Light generation model of DC powder EL.

puter Products Inc. (米) が素子構造を改善し、駆動回路に電流制限機構を付与することで信頼性を向上させ、完成度の高いパネルを試作している⁶⁾。

3. 薄膜形 EL

このタイプは、各層を真空蒸着法などのいわゆる薄膜形成法により作製され、全体の厚みも $1\mu\text{m}$ 内外と極めて薄く、厚膜形成技術を使う分散形 EL と区別される。

3.1 DC 薄膜形 EL

Abdalla ら⁷⁾が中心になって、 ZnS:Mn , ZnS:Cu , Cl , ZnS:Mn, Cu などの研究が行われてきた。また最近では高品質薄膜形成法を駆使して、異種基板上などへの素子作製などが検討されている。これらは以下のように分けられる。

1) ZnS:Cu, Mn 等に Cu_2S を介在させた構造。DC 分散形と類似しており、フォーミング工程が必要である。

2) Cu フリーである ZnS:Mn にブレイクダウン防止のため、電流制限用高抵抗層を設けた構造。印加電圧が高くなる。

3) GaAs 基板上に MBE 法などで ZnSe:Mn をエピ成長させた構造。他素子と比較して、格段の低電圧化 ($\sim 3.8\text{V}$, 300fL) がはかられている。 ZnSe と GaAs が格子整合が良く、電子親和力の差も小さいため、電子

の注入がスムーズであり、電界も活性層に集中するためである²⁰⁾。

いずれも信頼性が課題であり、研究段階である。

3.2 AC 薄膜形 EL

1974 年の猪口⁸⁾の発表を機に AC 薄膜形 EL 素子は実用素子の地位を擲んだと言える。この素子は、ガラス基板、透明電極、絶縁層、発光層、背面電極より成り、発光層を 2 つの絶縁層で挟んだ構造 (2 重絶縁構造; Fig. 4) である。現在の EL 素子の代名詞になっている。

3.2.1 発光機構

発光機構については総てが解明されている訳ではないが、代表的な ZnS:Mn の場合は次のように云われている。即ち、上下の電極に電圧を印加すると、Fig. 5 に示すように 10^5 V/cm 程度の電界で、発光層、絶縁層界面より 1 次電子が絶縁層の伝導帯に飛び出し、高電界により加速され局在型発光中心である $0.3 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ 程度添加された遷移金属イオン (Mn^{2+}) を衝突励起 (${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$) することで発光中心特有のスペクトルを持つ発光 (585 nm) を起こすと考えられている。

なお、Table 1 に分類したメモリ形⁹⁾は、輝度—電圧特性がヒステリシスを描くもので、 Mn^{2+} 濃度を上記適性値よりかなり添加することから、発光層中の deep なトラップ準位が関与していると見られ、特性の安定化が課題である。以下に記すのは通常非メモリ形についてである。

3.2.2 構成材料と特性

構成材料に必要な条件を略記すれば、

ガラス基板: Na フリーで耐熱性、平滑性に優れた低価格なもの。通常はコーニングの 7050 や HOYA の NA-40 などが使用される。

透明電極: 低抵抗で化学的に安定な材料。通常、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) などが使われる。その他、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, or F, CdSnO_3 , $\text{ZnO}:\text{Al}$ などが検討されている。

絶縁層: EL 素子の輝度 L は、

$$L = 2 \cdot f \cdot V_{th} \cdot \Delta Q \cdot \eta / \pi$$

で与えられる。 f は駆動電圧波形の周波数、 V_{th} は発光しきい値電圧、 η は発光効率、 ΔQ は絶縁材料の移動電荷量である。従って、絶縁層材料としては誘電率が大きく (低電圧化)、しかも ΔQ の最大値 Q_{max} が大きく、緻密な誘電薄膜材料。実際には単一の材料だけで低電圧化、高効率化、並びに高耐圧化を実現することは難しく、それぞれを役割分担した複合膜構成にするのが普通である。素子の信頼性を左右する極めて重要な材料である。主な材料を Table 2 に示す。

発光層: ZnS あるいは SrS , CaS などのアルカリ土類硫化物が使われる。発光中心には遷移金属イオン (Mn^{2+})

Fig. 4 Basic structure—AC thin film EL.

Fig. 5 Light generation mechanisms of AC thin film EL.

や希土類イオンが用いられ、それぞれ固有のスペクトルを持つ発光が得られる。現在のカラー EL 材料の輝度のトップデータと発光効率を Table 3 に、色度座標上の位置を Fig. 6 に示した。三原色の実現する上では、緑色は問題がなく、赤色は高効率化が必要、青色は純色化が課題である。

背面電極: 通常 Al が使用される。

3.2.3 薄膜作製技術

発光機構からも明かなように、発光効率並びに信頼性向上のためには、発光層と絶縁層の薄膜形成の高品質化が必要である。薄膜作製法として従来電子ビーム蒸着法、スパッタ蒸着法が使われてきたが、カラー EL の高効率化をねらいとして Atomic Layer Epitaxy (ALE) 法¹⁰⁾, Multi Source Deposition (MSD) 法¹¹⁾, MOCVD 法¹²⁾, CVD 法¹³⁾ といった新しい作製法が試みられている。詳細は次章以降とする。

3.2.4 マルチカラーパネル形成技術

現在、商品化されているのは単色パネルである。さて、カラー材料の開発が進み、新たに問題になってきたのがマルチカラー画素形成法である。考えられる構成は

1) 直接積層構成: 3 色を積層する方法。上層になるに従い良質な膜形成が難しい。

Table 2 Dielectrics used in AC thin film panels.

Material	Fabrication	Dielectric constant	Breakdown field (MV/cm)	Q _{max} (μC/cm ²)	Failure mode
Y ₂ O ₃	E B	11~12	3~5	3~5	S B
Sm ₂ O ₃	E B	15~16	2~4	3~6	S B
Al ₂ O ₃	EB, SP, ALE	8~10	5	4	S B
SiO ₂	EB/SP	4	6	2	S B
Si ₃ N ₄	SP, PCVD	8	6~8	4~6	SB/PB
Ta ₂ O ₅	S P	22~25	2~5	4~11	SB/PB
SiAlON	S P	8	8~9	5~6	S B
PbTiO ₃	S P	100~150	0.5	7	P B
BaTiO ₃	S P	14~55	2~3	2~4	P B
BaTa ₂ O ₆	S P	22	3.5	7	S B
PbNb ₂ O ₆	S P	41	1.5	6	S B
SrTiO ₃	S P	140	1.5~2	19~25	P B

EB: Electron beam deposition SP: Sputtering deposition

PCVD: Plasma CVD SB: Self-healing type PB: Propagating type

Table 3 Color performance in AC thin film EL (5kHz).

EL material	Color	Luminance (cd/m ²)	Luminous efficiency (lm/W)
ZnS: Mn	Yellowish-orange	5000~10000	1~5
ZnS: TbF ₃	Green	6500	1.0~1.5
ZnS: SmF ₃	Red	1000	0.08
ZnS: TmF ₃	Blue	10	<0.01
CaS: Ce	Green	650	0.11
CaS: Eu	Red	900	0.05
SrS: Eu	Red	1000	—
SrS: Ce	Blue	1100	0.22
SrS: Cu	Blue	150	—

2) 間接積層構成: 1色と2色の素子を張り合わせる方法。視差の問題があり、高精細化には適さない。

3) 平面配列構成: カラー CRT と同様に3色を平面配列する方法。EL 材料の加工技術が必要。

がある。これらのうち, 1), 2) については2色程度の積層が試みられてきたが, 作製上, および使用上に問題があった。3) については, NTT が初めて, リフトオフ法を用いてセルフアライン (自己整合) 的に緑色, 赤色を平面構成させた方法を '87 SID で発表し¹⁴⁾, その可能性を示した。最近では3原色を3) の構成で試作したパネルが報告されており¹⁵⁾, カラー EL パネルの実用化は間近い。

3.2.5 技術の動向

1) AC 薄膜形 EL の現状は大略次の様になる。

商品段階: 400×640 ドット黄橙色パネル (ZnS: Mn), 解像度: 2.6 ドット/mm, ラップトップパソコン, ワープロに搭載されている。

Fig. 6 CIE chromaticity diagram.

プロトタイプ段階：400×640 ドット緑色パネル (ZnS: Tb, F)¹⁶⁾, 240×320 ドット緑, 赤色パネル (ZnS: Tb/ZnS: Mn)¹⁷⁾

実験室段階：704×1024 ドット大容量黄橙色パネル (ZnS: Mn)¹⁸⁾, 240×320 ドット三原色パネル (ZnS: SmCl₃/ZnS: TbF₃/SrS: Ce)¹⁵⁾

2) 今後の課題

1. 三原色発光材料：赤色 EL 材料の高効率化, および青色 EL 材料の純色化, 高効率化が課題である。

2. 高信頼度構成材料：上記発光材料に応じた, 絶縁材料, 高歩どまりプロセスが必要である。透明電極のより一層の低抵抗化がパネルの大型化に必須である。

3. パネル化技術：高密度電極にたいするボンディング法, 駆動ドライバ IC の実装法。コストの大部分を占めるドライバ IC の CMOS 化と低価格化が課題である。

4. おわりに

以上各種 EL 素子について概観した。AC 分散形素子は地味ではあるが, 寿命も若干延びてきたこともあり生産量も着実に増えているようである。

AC 薄膜形素子は情報表示用として発展が目覚ましく, 車載用, 可搬型パソコン, ワープロあるいはワークステーション用として導入されつつある。当面は単色パネルであるが, 1～2年後にはマルチカラーパネルが実用化されよう。ただ, 現状のままでは, 表示容量が制約されることになり¹⁹⁾, ブレークスルーとして超低電圧 EL 素子, メモリタイプ EL 材料, アクティブマトリックス駆動 EL 素子等の研究のより一層の進展が待たれる。

文 献

- 1) G. Destriau: J. Chem. Phys. **33**, 587 (1936).
- 2) A. G. Fisher: J. Electrochem. Soc. **109**, 1043 (1962).
- 3) 平林克彦: 博士論文 (東京工業大学) (1987).
- 4) L. Tongyu, M. Xianxin and Z. Zhongzhou:

Digest 1986 SID Int. Symp. (San Diego) p. 254.

- 5) A. Vecht, N. J. Werring and P. J. F. Smith: Brit. J. Appl. Phys. **1**, 134 (1968).
- 6) D. Glaser and G. A. Kupsky: Digest 1987 SID Int. Symp. (New Orleans) p. 292.
- 7) M. I. Abdalla and J. A. Thomas: Digest 1978 SID Int. Symp. (Los Angeles) p. 130.
- 8) T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida: Digest 1974 SID Int. Symp. (Los Angeles) p. 84.
- 9) K. Taniguchi, K. Tanaka, T. Ogura, Y. Kakihara, S. Nakajima and T. Inoguchi: Proc. 4th Display Research Conf. (Eurodisplay' 84) p. 89.
- 10) T. Suntola: '84 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984) p. 647.
- 11) T. Nire, T. Watanabe, S. Tanda and S. Sano: Digest 1987 SID Int. Symp. (New Orleans) p. 243.
- 12) K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi and B. Tsujiyama: Digest Japan Display '86 (Tokyo) p. 254.
- 13) J. Kane, W. E. Harty, M. Ling and P. N. Yocom: Digest 1985 Int. Display Research Conf. (San Diego) p. 163.
- 14) N. Yamauchi, H. Kozawaguchi, O. Kogure and B. Tsujiyama: Digest 1987 SID Int. Symp. (New Orleans) p. 230.
- 15) C. N. King, R. E. Coover and W. A. Barrow: Digest Eurodisplay '87 (London) p. 14.
- 16) K. Nunomura, N. Koyana, M. Ishiko, Y. Sano, S. Sakuma and Y. Fujita: Digest Eurodisplay '87 (London) p. 18.
- 17) W. A. Barrow, R. T. Tunge and M. J. Ziuchkovsky: Digest 1986 SID Int. Symp. (San Diego) p. 25.
- 18) J. Ohwaki, H. Kozawaguchi and B. Tsujiyama: '87 ECS fall meeting (Hawaii) p. 1699.
- 19) 辻山文治郎: 62 年度電子情報通信学会全国大会 S5-3 (熊本大).
- 20) 三島友義, 高橋 清: 電気学会誌 **103**, 47 (1983).