高周波スパッタ法による ZnS: Mn 薄膜 EL 素子の発光特性*

三上 明義**・安藤 慶一**

(昭和55年12月22日受理)

Electroluminescence in R.F. Sputtered ZnS: Mn Thin Films

Akiyoshi MIKAMI and Keiichi ANDO

(Department of Electrical Engineering, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558)

(Received December 22, 1980)

Electroluminescent characteristics have been investigated in the systems of Ta-Ta₂O₅-ZnS: Mn-Au thin films (M-I-S structure) whose optically active layers (ZnS: Mn) were formed by r.f. sputtering from several kinds of targets consisting of mixture of ZnS and Mn or MnS in powder. Dependence of electroluminescence spectra on Mn concentration and the decay characteristics of light emission were investigated in detail for the thin film EL devices and it was shown that electroluminescence is based on two kinds of emission centers; one is single Mn²⁺ ion with emission band centered at about 580 nm, and the other is pair of Mn²⁺ ions with emission band centered at about 620 nm. It has been shown that a considerably high brightness and high efficiency are obtained in the devices whose active layers are sputtered from the target containing MnS rather than Mn metal as luminescence center. In the paper, a series of technical data on this device are presented and discussed.

1. はじめに

薄膜エレクトロルミネッセンス素子（以下薄膜 EL 素子と呼ぶ）は平面型素子装置への応用に適することから各所で活発に研究が行われている¹⁾。とくに発光中心用材料として Mn を用いた ZnS 系薄膜 EL 素子は比較的高発光効率が高いことが知られており、高輝度で長寿命の素子が得られている。

ところで、ZnS系薄膜 EL 素子の発光層の生成には主として真空蒸着法が用いられており、ZnS および発光中心用材料を別々の蒸発源に設置し、互いに独立して蒸着量を制御する共蒸着法、あるいは ZnS と発光中心用材料の混合ペレットを用いて電子ビーム蒸着法で行われている。しかし、前者の場合には蒸発源の温度制御を精密に行う必要があり、後者の場合には ZnS と発光中心用材料の蒸気圧が異なるために生成した ZnS 膜中の発光中心濃度の制御が困難であり、また平面型表示装置への応用に不可欠な大面積化に適していないなどの欠点があ

る。このために、不純物濃度および濃度分布の制御性に優れているイオン注入法を発光中心の導入手段として用いたり²⁾、薄膜の成長の制御性に優れ、かつ結晶性の良い膜が得られる MBE 法³⁾や膜の組成を制御しやすいスパッタ法⁴⁾による薄膜 EL 素子の作製が試みられ、発光諸特性の改善が進められている。著者らも以前よりスパッタ法が発光中心濃度の制御や大面積化を行いやすいことに着目し、高周波スパッタ法による薄膜 EL 素子の作製とその特性について研究を行っており^{5,6)} 本論文は発光中心用材料として Mn あるいは MnS を用いた Ta-Ta₂O₅-ZnS: Mn-Au 構造薄膜 EL 素子の発光特性を調べた結果について述べたものである。

スパッタ法で作製した素子の EL スペクトルには蒸着法によって作製した素子では殆んど現れない発光のピークが観察される。著者らは、その原因を明らかにするため EL スペクトルの Mn濃度依存性、作製条件による変化および発光の減衰特性などを調べて検討した。その結果、スパッタ法により作製した素子において新たに観測される発光はペア Mnによる発光であることがわかった。ペア形成は後に述べるように Mn がZnS膜中に一様

* 昭和55年4月1日 第27回応用物理学関係連合講演会で講演

** 大阪市立大学工学部電気工学科（大阪市住吉区杉本町）

Fig. 1 Structure of the electroluminescent device.

に分布していないことに基づくものと考えられる。さらに、発光中心用材料としてMnを用いた場合の素子とMnSを用いた場合の素子について、輝度-電圧特性、並びに発光効率のMn濃度依存性を調べた。

2. 実験方法

2.1 素子の作製

Fig. 1に本研究に使用した薄膜EL素子の構造を示す。まず、ガラス基板上に高周波スパッタ法によりTa膜を生成し、次にその表面を陽極化成法により酸化して厚さ1600ÅのTa₂O₅膜を生成する。この上に厚さ2000~3000ÅのZnSとMnの混合層を高周波スパッタ法により生成し、さらに、上部電極として半透明なAu膜を真空蒸着して、M-I-S (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造としたものである。

ZnS:Mn EL膜の生成には高周波二極スパッタ装置を使用した。スパッタ用ターゲットには純度5N、サイズ300メッシュのZnS粉末と純度3N、サイズ100メッシュのMn粉末あるいはMnS粉末（いずれもフルウチ化学社製）を十分に混合し、石英シャーレに入れて真空中で脱ガス処理を行ったものを使用した。ZnS中のMnあるいはMnSの濃度は0.35、1.76および8.54mol%とした。Table 1に実験に用いたスパッタ条件を示す。スパッタ後の熱処理はとくに述べない限り行わなかった。

2.2 測定方法

素子は交流電圧を印加すると橙色に発光する。ELスペクトルは素子を周波数10kHzの正弦波電圧で駆動した

Table 1 Sputtering conditions.

Anode voltage	1.5~1.7 (kV)
Anode current	140~170 (mA)
Input power	140 (W)
Base pressure	2×10^{-6} (Torr)
Gas pressure	$(5 \sim 15) \times 10^{-2}$ (Torr)
Substrate temperature	200 (°C)
Sputtering rate	200~300 (Å/min)
Sputtering gas	Ar (4N)
Target-substrate distance	50 (mm)
Target diameter	80 (mm)
Target materials	(a) ZnS, Mn (b) ZnS, MnS

Fig. 2 EL spectra of ZnS:Mn thin films formed by (a) sputtering with the target of Mn concentration of 1.76 mol%, (b) sputtering with the target of MnS concentration of 1.76 mol%, and (c) vacuum evaporation from the pellet with Mn concentration of 1.76 mol%.

状態で測定した。発光の減衰定数は素子にパルス幅30μs、周期10msのパルス電圧を印加し、発光出力波形を光電子増倍管とシンクロスコープで観察することにより求めた。なお、測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 発光スペクトル

Fig. 2は、MnあるいはMnSの濃度が1.76mol%のターゲットを用いて作製した素子について測定したELスペクトルを、蒸着法によって作製された同濃度の素子のELスペクトルと比較して示したものである。蒸着法によって作製した素子は580~600nmに発光のピークをもつ半値幅約50nmのブロードなELスペクトルを示

Fig. 3 Change of electroluminescence spectra of ZnS:Mn thin films with various Mn concentrations in the target. (a) 0.35 mol%, (b) 1.76 mol%, (c) 8.54 mol%.

Fig. 4 Change of electroluminescence spectra of ZnS: Mn thin films with various MnS concentrations in the target. (a) 0.35 mol%, (b) 1.76 mol%, (c) 8.54 mol%.

し、黄橙色に発光する⁷⁾。これに対し、スパッタ法によって作製した素子の EL スペクトルは、発光中心用材料として MnS を用いた場合には 580 nm 付近にピークがあり、比較的蒸着法によるものと類似しているが、Mn を用いた場合には 580 nm 付近に肩が、620 nm 付近にピークがあり、赤橙色に発光する。

Fig. 3 および **Fig. 4** にはそれぞれ Mn あるいは MnS の濃度が異なるターゲットを用いて作製した素子について測定した EL スペクトルを示す。いずれの図においても、発光のピークあるいは肩の位置は Mn あるいは MnS の濃度が変わっても殆んど変化せず、それらの濃度が高くなるにつれて 620 nm 付近の発光が 580 nm 付近の発光より相対的に強くなる傾向を示している。また、同濃度

Fig. 5 Effect of substrate temperature and annealing on the EL spectra of ZnS: Mn films sputtered from the target containing 8.54 mol% MnS; (a) $T_s = \text{r.t.}$, (b) $T_s = 200^\circ\text{C}$ and (c) $T_s = 200^\circ\text{C}$ with subsequent annealing for 1 hr at 400°C in vacuum.

Fig. 6 Time response of emission waveform (a) and exciting voltage pulse (b).

の場合には MnS よりも Mn を用いて作製した素子の方が 620 nm 付近の発光の 580 nm 付近の発光に対する相対的強度が大きく現れている。蒸着法によって作製した素子の EL スペクトルの Mn 濃度による変化については、すでに猪口ら⁸⁾によって報告されているが、それによると、Mn 濃度が高くなるにつれて発光のピークが長波長側へ移ると述べてあり、著者らの結果とは異っている。

Fig. 5 に MnS の濃度が 8.54 mol% のターゲットを用いて作製した素子について、成膜時の基板温度および成膜後の熱処理による EL スペクトルの変化を示す。熱処理はスパッタ後に Ar 導入を止め、同一真空槽で 10^{-6} Torr で 400°C —1 時間行った。これより、発光のピークあるいは肩の位置は基板温度および熱処理には殆んど依存せず、580 nm 付近の発光が 620 nm 付近の発光に対して相対的に強度が大きくなることがわかる。

以上述べたように、EL スペクトルの形状は発光中心用材料の種類 (Mn あるいは MnS)、発光中心の濃度、基

Fig. 7 Decay characteristic of the emission intensity. Experimental curve is expressed by the sum of the two solid lines.

Table 2 Brightness, decay time constant and light emission of two centers for sputtered EL devices.

Material for luminescence center	Concentration (mol%)	Initial brightness (%)		Decay time constant (ms)		Quantity of light emission (%)	
		B_{01}	B_{02}	τ_1	τ_2	Q_1	Q_2
Mn	0.35	66	34	1.13	0.21	91	9
	1.76	34	66	0.95	0.17	74	26
	8.54	5	95	1.02	0.17	24	76
MnS	0.35	77	23	1.23	0.23	95	5
	1.76	55	45	1.03	0.25	83	17
	8.54	13	87	0.98	0.21	41	59

板温度および熱処理によって大きく変化するが、発光のピークおよび肩の位置は殆んど変化しない。このことは EL スペクトルが2つの異なる発光源に起因する発光スペクトルの重ね合わせであることを示唆している。

次に、発光スペクトルの測定に用いたものと同一素子について、発光の減衰特性を調べた。Fig. 6 に、MnS の濃度が1.76モル%のターゲットを用いて作製した素子について、パルス電圧で駆動した場合の発光波形(a)を印加電圧波形(b)とともに示す。Fig. 7 は Fig. 6 (a) に示した発光波形を片対数グラフ紙上に書き改めたものであり、発光波形は2つの実直線で示される異なる減衰定数をもつ発光に分解することができ、次式が成り立つ。

$$B = B_1 + B_2$$

$$= B_{01} \exp(-t/\tau_1) + B_{02} \exp(-t/\tau_2)$$

ここで B は全発光強度、 B_1 と B_2 はそれぞれ減衰定数の異なる発光の強度、 B_{01} と B_{02} はそれぞれ B_1 と B_2 の初期発光強度、 τ_1 と τ_2 は減衰定数、 t は時間である。他の素子についても同様に発光の減衰特性を調べた結果、いずれも上式で表わすことができた。Table 2 に各素子の発光の減衰特性より求めた τ_1 , τ_2 , 百分率で表わした B_{01} , B_{02} および百分率で表わした発光量 $Q_1 = \int_0^\infty B_1 dt$, $Q_2 = \int_0^\infty B_2 dt$ を示す。ここで添字1および2はそれぞれ長い減衰定数および短い減衰定数の発光に対して付けられている。この表よりわかるように、いずれの場合にも τ_1 および τ_2 はそれぞれ 1 ms 程度および 0.2

ms 程度の値を示しており、これらの値はすでに報告されているシングル Mn およびペア Mn に基づく発光の減衰定数^{9,10)}とほぼ合致している。一方、 Q_1 と Q_2 とを比較すると、Mn 濃度が高くなるにつれて、 Q_2 が大きくなっており、短い減衰定数の発光が優勢になる。また、同濃度の場合には MnS を用いた素子よりも Mn を用いた素子の方が Q_2 が大きい。これらのことは Fig. 3 および Fig. 4 に示した EL スペクトルの Mn 濃度依存性との比較から、580 nm 付近および 620 nm 付近の発光は、それぞれ減衰定数が約 1 ms および約 0.2 ms の発光に対応していることを示している。さらに、それらの発光がシングル Mn およびペア Mn に基づくものであると考えると、EL スペクトルの Mn 濃度依存性(Fig. 3 および Fig. 4)、並びに基板温度と熱処理依存性(Fig. 5)は次のように定性的に理解できる。すなわち、Fig. 3 および Fig. 4 の結果は Mn あるいは MnS の濃度が高くなるにつれてペア Mn の数が増加するためであると考えられる。また Fig. 5 に関しては基板温度200℃の場合のペア Mn の発光強度減少の原因として付着係数の低下による Mn 濃度の減少および結晶成長が促進される結果として起る不純物 Mn の偏析による Mn 濃度の減少などが挙げられる。さらにこれを400℃で処理すると偏析が加速され Mn ペアはほとんど消滅すると考えられる。400℃処理では膜中の酸素などの不純物ガスとの反応も考えられるが MnO を原料とした実験結果(未発表)から排除できる。

Mn が Zn と置換して ZnS 膜中に一様に分布している場合、シングル Mn およびペア Mn の存在確率は c を Mn のモル濃度として、それぞれ $(1-c)^{12}$ および $12c(1-c)^{18}$ で求められる¹¹⁾。Table 3 に c が 0.35, 1.76 および 8.54モル%の場合の計算値を百分率で示す。シングル Mn およびペア Mn に基づく発光の効率については不明であるが、それぞれの濃度に比例するものとして、これを Table 2 の Q_1 , Q_2 と比較すると、MnS を用いた場合の素子では良い一致を示しているが、Mn を用いた

Table 3 Statistical probabilities that a Mn^{2+} ion occupying a Zn site has no nearest-neighboring Mn^{2+} ion (single Mn^{2+} ion) and one neighboring Mn^{2+} ion (pair of Mn^{2+} ions).

Concentration of Mn (mol%)	Single Mn^{2+} ion (%)	Pair of Mn^{2+} ions (%)
0.35	96	4
1.76	81	15
8.54	34	21

Fig. 8 Variation in brightness versus applied voltage characteristics with Mn concentration in the target; (a) 0.35 mol%, (b) 1.76 mol%, (c) 8.54 mol%.

場合の素子では減衰特性より求めたMn ペア発光の割合が計算値と比べて大きくなっている。このことは、前述の Mn が Zn と置換して ZnS 膜中に一様に分布しているという条件が満たされていないことを示しているが、この原因については、スパッタ法では、ターゲット物質がクラスタ状に基板に堆積しやすいために、ターゲットとして ZnS と Mn の粉末混合物を用いた場合には Mn が ZnS 結晶格子に組み込まれず、ペアを形成する Mn の数が増えることによるものと考えられる。一方、Mn に代えて MnS を用いた場合には MnS 分子のまま ZnS 結

Fig. 9 Variation in brightness versus applied voltage characteristics with MnS concentration in the target; (d) 0.35 mol%, (e) 1.76 mol%, (f) 8.54 mol%.

Fig. 10 Variation in input power density versus applied voltage characteristics with Mn or MnS concentration in the target; (a) Mn: 0.35 mol%, (b) Mn: 1.76 mol%, (c) Mn: 8.54 mol%, (d) MnS: 0.35 mol%, (e) MnS: 1.76 mol%, (f) MnS: 8.54 mol%.

晶格子に組み込まれるために、同濃度の Mn を用いた場合と比べるとペア Mn の数が少なくなり、Mn ペア発光の割合が小さくなるものと考えられる。

3.2 輝度-電圧特性

Fig. 8 および **Fig. 9** には、それぞれ Mn および MnS の濃度が異なるターゲットを用いて作製した素子について測定した輝度-電圧特性を示す。Fig. 8 より、Mn を用いた場合の素子では Mn 濃度が高くなるにつれて輝度-電圧特性が低電圧側へ移動し、かつ最大輝度が低下する傾向を示しているが、MnS を用いた場合の素子では、Fig. 9 に示すようにそのような現象は認められない。一方、**Fig. 10** は輝度-電圧特性の測定の際に同時に測定した入力電力-電圧特性を示したもので、この特性も MnS を用いた場合の素子では Mn 濃度に殆んど依存しないのに対し、Mn を用いた場合の素子では Mn 濃度に依存し、その値が 0.35 モル%の素子では MnS を用いた場合の素子の特性と殆んど同じであるが、それ以上に Mn 濃度が高くなると、同一印加電圧に対して入力電力は増加している。これは、MnS を用いた場合と比べて Mn を用いた場合には結晶格子に組み込まれない Mn が多く存在してドナー不純物として働き、高濃度になる程、ZnS 膜の導電率が高くなることを示すものである。従って、Fig. 8 のように Mn 濃度の増加につれて輝度-電圧特性が低電圧側へ移動するのは、ドナー不純物濃度が高くなる程 ZnS 層と Ta₂O₅ 層あるいは Au 電極との接触部に生ずる空乏層¹²⁾の幅が狭くなり、その部分の静

Fig. 11 Variation in luminous efficiency versus brightness characteristics with Mn or MnS concentration in the target; (a) Mn: 0.35 mol%, (b) Mn: 1.76 mol%, (c) Mn: 8.54 mol%, (d) MnS: 0.35 mol%, (e) MnS: 1.76 mol%, (f) MnS: 8.54 mol%.

電界が強くなるとともに、同一印加電圧での自由電子数が増加すると考えることによって説明できる。

3.3 発光効率

Fig. 11 に Mn あるいは MnS の濃度が異なるターゲットを用いて作製した素子について測定した発光効率-輝度特性を示す。図のように発光効率は高電圧領域での輝度の飽和のために高輝度で低下する。発光中心用材料として Mn を用いた場合の素子と MnS を用いた場合の素子とを比較すると、同じ Mn 濃度の場合には後者の方が高い発光効率を示している。また、同じ発光中心用材料を用いた場合には Mn 濃度が 1.76 mol% のときが最も高い効率を示しており、この値は蒸着法によって作製した素子の最高効率を示す Mn 濃度の値とほぼ一致している¹³⁾。なお、Mn を用いた場合の素子の発光効率の低下については、ZnS 結晶格子に組み込まれない Mn が多く存在することにより導電率が高くなるために熱損失が増加することによるものと考えられる。

4. ま と め

高周波スパッタ法により生成した ZnS : Mn 薄膜 EL 素子の EL スペクトルには波長 580 nm 付近にピークをもつシングル Mn に基づく発光の他に、これまで蒸着法によるものではほとんど報告されていない波長 620 nm 付近にピークをもつ発光が観察された。このピークが Mn 濃度が高くなる程強く現れること。基板温度を高くした

り、熱処理すれば弱くなること、発光中心用材料として MnS を用いた場合の素子よりも Mn を用いた場合の素子に強く現れること、および発光の減衰定数が約 0.2 ms であることから Mn ペア発光であることが推論された。

また、発光中心用材料として Mn を用いた場合の素子は Mn 濃度が高くなる程、輝度-電圧特性が低電圧側へ移動し、かつ最大輝度が低下する傾向を示すが、MnS を用いるとこのような傾向がなく、さらに発光効率も高くなることがわかった。

最後に本研究を進めるにあたり、種々協力して頂いた研究室各位に感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- 1) たとえば C. Suzuki, M. Ise, K. Inazaki and K. Machino: SID. Int. Symp. Dig. Tech. Papers (1978) 134, K. Okamoto and Y. Hamakawa: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 508, V. Marrello and A. Onton: IEEE Trans. Electron Devices **ED-27** (1980) 1767.
- 2) T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki and T. Ishibashi: IEEE Trans. Electron Devices **ED-20** (1973) 1110.
- 3) 三島友義, 王全坤, 北川克孝, 高橋清: 第 27 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1980) 577.
- 4) J. J. Hanak: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2 (1974) 809.
- 5) 三上明義, 安藤慶一: 昭和 54 年電気学会全国大会論文集 469.
- 6) 三上明義, 安藤慶一: 第 40 回応用物理学学会學術講演会予稿集 (1979) 492.
- 7) E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka and D. Kahng: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2512.
- 8) 猪口敏夫, 竹田幹郎, 柿原良亘: シャープ技報 **10** (1971) 5.
- 9) W. Busse, H. E. Gumlich, B. Meissner and D. Theis: J. Lumin. **12/13** (1976) 693.
- 10) E. Walentynowicz, E. Chimczak and W. Gordon: J. Lumin. **17** (1978) 109.
- 11) D. S. McClure: J. Chem. Phys. **39** (1963) 2850.
- 12) H. Matsumoto, S. Tanaka and T. Yabumoto: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 1543.
- 13) 辻田幸作, 見田充郎, 田中俊彦, 田中省作, 小林洋志, 笹倉博: 第 28 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1981) 645.