アノード酸化皮膜を用いる厚膜 EL 素子

高 橋 恒*

Powder AC EL Lamp Using Anodic Oxide Film

Koh TAKAHASHI*

Key Words : Anodic Oxide Film, Powder EL Lamp, Insulator, Luminance, Emission Efficiency

絶縁層にバリアー型アノード酸化アルミナ皮膜を用いた新型厚膜 EL について解説する。従来型に比べ、薄形で、高輝度、高発光効率および優れた発光効率の温度特性を有する。

1. はじめに

エレクトロルミネッセンス (electroluminescence: EL) は蛍光体に電界を加えた時に発光する現象であり、一般的には ZnS を主とする蛍光体を用いて、1936 年、G. Destriau により発見されたものとされている¹⁾が、透明電極が開発されるまで、実用上の発展はなかった。1950 年に SnO₂ を主成分とする透明導電膜を用いた EL 発光パネルが Sylvania 社の Payne らにより発表されたこと²⁾を契機に世界的規模で研究開発がスタートすることになった。しかし、低輝度および短寿命の問題が解決されず研究が下火となった。その後、1961 年に Devol らにより防湿性に優れたフッ素系樹脂によりパッケージされた長寿命型の厚膜 EL 素子が発表された³⁾。70 年代に入りコンピュータの急速な発展により、平面ディスプレイとしての LCD が注目され、それに伴いバックライトとしての厚膜 EL 素子の研究も盛んに行われるようになった。また、樹脂フィルムを支持体とする透明電極膜によるフレキシブルで形状自由度のある厚膜 EL 素子が開発され、多岐にわたる用途に応用されるようになった。

現在では主に携帯電話や腕時計などのディスプレイ用バックライトに用いられ、その市場は年間 100 億円程度である。また、道路標識や案内板のような大面積での用途開発も進められており、今後市場は伸びるものと予想されている。

本稿では絶縁層としてアノード酸化アルミナ皮膜を用

いた薄形、高輝度、高効率および発光効率の温度特性に優れた新型厚膜 EL 素子について解説する。

2. アノード酸化皮膜と EL

アノード酸化皮膜と EL の歴史は古く、1898 年に F. Braun による Al/H₂SO₄水溶液/Pt での交流電場による発光の報告が最も古い⁴⁾。これは ZnS 蛍光体の EL 発見よりも 40 年近く古いことになる。その後、アノード酸化アルミナ皮膜を蛍光体とする EL の研究は更に進められ、発光の種類として 3 つあることが解明されている。それらは、a) Mn および希土類元素による発光^{5)~7)}、b) 皮膜の構造欠陥(flow)による発光^{8)~10)}、c) 脂肪酸カルボン酸による発光^{11)~13)} である。この中で、いちばん輝度が高いものは、a) Mn および希土類による発光であり、実用化の可能性を秘めている。しかし、いずれの研究も主に電解液中での EL であり、電流の大部分が皮膜生成用のイオン電流として消費されるため発光効率が極めて悪い結果となっている。また、陽極酸化に伴うガス発生の問題も有している。これに対し、水木らは Al/Al₂O₃/ネサガラス系での固体 EL 素子を試みた¹⁴⁾。固体化によりイオン電流、ガス発生は抑制できたが、動作電圧が高く、輝度、発光効率、素子の安定性の点でまだ十分な特性を得ることはできなかった。

アノード酸化アルミナ皮膜を発光層とする EL 素子の課題として、やはり輝度の向上が第一であり、発光層の最適化が重要といえるが、かなり困難な課題であると考えられる。

3. 厚膜 EL

EL 素子は図 1 に示すように分類することができる。

* 日本重化学工業(株) 筑波研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-9-6)
Tsukuba Research Lab., Japan Metals & Chemicals Co., Ltd. (5-9-6, Tokodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-2635)

図1 ELの分類

図3 厚膜ELの断面構造

図2 厚膜ELの発光原理

蛍光体の種類により無機と有機、更に発光層の厚さにより薄膜、厚膜(分散型)に分類できる。厚膜ELは蛍光体粉末を有機バインダーに分散させ50 μ m程度とした厚膜を発光層として用いている。厚膜EL素子の発光動作原理を図2に示す。背面電極と透明電極に挟まれた発光層に交流電界を印加することで蛍光体が発光し、透明電極側から光を取り出せる仕組みになっている。この時の輝度(明るさ)は、印加電圧および駆動周波数に依存し、電圧が高いほど、駆動周波数が高いほど、高い値を示す。実際の厚膜EL素子の断面構造は図3に示すように、背面電極としてアルミニウム箔(80 μ m)を用い、その上に高誘電体であるBaTiO₃粒子を有機バインダーに分散させた絶縁層(30 μ m)、ZnS系蛍光体粒子を有機バインダーに分散させた発光層(50 μ m)がドクターブレードなどの塗布工程により形成され、透明電極のITOフィルムでサンドイッチされている。更に吸湿用ナイロンフィルム(80 μ m)、防湿用フッ素樹脂フィルム(250 μ m)により、外装されている。発光層および絶縁層に用いられる有機バインダーには、高誘電率を有するシアノエチルプルランなどが用いられる。背面電極および透明電極にはリード線が取り付けられ全体の素子の厚みは約1mmとなる。

厚膜ELの特徴としては、薄形、軽量、フレキシブル、均一発光、低消費電力などが挙げられる。

4. アノード酸化皮膜を絶縁層とする厚膜EL

4.1 アノード酸化皮膜の絶縁層への適用

我々の研究グループは「厚膜EL素子の絶縁層にアノード酸化皮膜を用いることができないか」という考えから研究開発を行った¹⁵⁾。前述したように厚膜EL素子では背面電極としてアルミニウム箔が用いられていることからアノード酸化アルミナ皮膜を絶縁層とすることで塗布工程を省け、更に薄形化が達成されるものと考えられた。

厚膜EL素子の絶縁層は輝度および発光効率を高めるために非常に重要である。そのため、以下の特性が求められている。

- ・高抵抗 漏れ電流を抑制し、発光効率向上
- ・高容量 発光層分圧を高め、輝度向上
- ・高耐電圧 駆動電圧以上
- ・高反射率 背面反射による輝度向上

という特性が求められている。

また、アノード酸化アルミナ皮膜としては一般に硫酸、シュウ酸、リン酸水溶液などの酸性電解液で生成するポーラス型皮膜とホウ酸、リン酸アンモニウム水溶液などの中性または弱酸性電解液で生成するバリアー型皮膜がある。ポーラス型皮膜は微細なポアが多数あいた皮膜であり、絶縁耐圧が低いため、100V以上の駆動電圧では絶縁耐圧が不十分となり発光効率の低下が予想される。一方、バリアー型皮膜は1 μ m以下の薄く緻密で均一な皮膜であり電気絶縁性に優れ、アノード酸化電圧(化成電圧)に応じた膜厚および耐電圧とすることが可能である。

このことから、我々は厚膜EL素子の絶縁層としてバリアー型アルミナ皮膜が有効であると考え、開発を行った。

4.2 厚膜EL素子の作製

背面電極アルミニウム箔へのアノード酸化皮膜の形成はホウ酸系電解液を用いて行った。電解液として3 wt%ホウ酸アンモニウム水溶液、電流密度0.8 A/dm²、浴温25°Cで行い、所定の化成電圧となるまで定電流、

図4 化成電圧による輝度および発光効率

その後定電圧で電流値が1/10になるまで電解を行った。形成されるアノード酸化皮膜の厚さは化成電圧に比例し、1V 当たり約1.3 nmで、250V 化成では0.3 μm になった。また、電解液にホウ酸アンモニウム水溶液を用いた理由として、得られる皮膜が透明で、屈折率が1.7と高く光学的特性に優れていると考えたからである。

発光層はZnS系蛍光体粉末をシアノエチルプルランとシアノエチルポリビニルアルコールを等量混合した有機バインダーに重量比で3:1の割合でまぜ66 μm の厚さになるように形成した。その上にITOフィルムを熱圧着させ、更にナイロンの吸湿フィルム、三フッ化塩化エチレンの防湿フィルムでパッケージし厚膜EL素子とした。

4.3 アノード酸化電圧によるEL特性

図4に化成電圧(アノード酸化電圧)とEL特性の関係を示す。ELは400 Hz, 100Vで20°Cで駆動させている。輝度に関しては250Vまでの化成電圧では、ほとんど変わらず72~76 cd/m^2 であった。450V化成で輝度は66 cd/m^2 と低下しているが、これは皮膜厚が厚くなることによる容量の低下および高電圧化成時の結晶化に伴う白濁化による反射率の低下が原因と考えられた。発光効率は100V以下では化成電圧の上昇により高くなっていくが、100V以上では、7.2~7.6 lm/W とほぼ一定となった。これは、駆動電圧が100Vであるため、それ以下の化成電圧では絶縁層の漏れ電流が大きいために発光効率が低いのにに対し、100V以上の化成電圧では漏れ電流が抑制されて、発光効率が一定となるものと考えられた。

4.4 従来型絶縁層との比較

図5には従来型BaTiO₃絶縁層と250V化成のアノード酸化皮膜絶縁層を用いた厚膜EL素子の輝度および発光効率の電圧依存性を示している。発光層の厚さは66 μm と統一している。発光はともに30Vから始まり輝度は電圧の上昇に伴い、高くなっていくが、発光効率は60Vを最大に徐々に低下する。どの駆動電圧においてもアノード酸化皮膜を用いた厚膜EL素子の方が、輝度

図5 絶縁層の違いによる輝度および発光効率の電圧特性

図6 絶縁層の違いによる発光効率の温度特性

および発光効率が高い結果となっている。

図6には従来型BaTiO₃絶縁層と250V化成のアノード酸化皮膜絶縁層を用いた厚膜EL素子の発光効率の温度依存性を示している。なお温度特性の測定は20°Cの輝度を60 cd/m^2 と一定にし、行っている。どの温度においてもアノード酸化皮膜を用いた厚膜EL素子の方が発光効率が高く、特に高温で大きな差となっている。発光効率の温度依存性は主に発光層、絶縁層に用いられる有機バインダーの損失($\tan \delta$)に依存するが、従来型絶縁層に用いられるているBaTiO₃自体も高温で損失が大きくなるため漏れ電流が大きくなり、発光効率が低下したものと考えられる。一方、アノード酸化皮膜の損失は、この温度範囲では1%と小さく一定である。このことからアノード酸化皮膜を用いた厚膜EL素子は高温での発光効率低下が抑制されているものと考えられる。

4.5 絶縁層の電気的特性

絶縁層を代えたことにより、EL特性が大きく改善する理由は何であろうか。これはアノード酸化皮膜と従来型BaTiO₃絶縁層の電気的特性の違いに起因する。厚膜ELの輝度は発光層にかかる電圧により決まり、発光層分圧は発光層のインピーダンスと絶縁層のインピーダンスとの比率によって決まる。交流並列回路におけるイ

インピーダンス Z は次式により求められる。

$$Z = 1 / \sqrt{((1/R)^2 + C^2)}$$

ここで、 R は抵抗成分であり、 C は容量成分である。発光層の R は 100 k Ω 、 C は約 10 nF であり、インピーダンスは 92.8 k Ω となる。アノード酸化皮膜 (250V 化成) の R は 53 k Ω 、 C は 600 nF で Z は 4 k Ω 、従来型 BaTiO₃ 絶縁層の R は 125 k Ω 、 C は 70 nF で Z は 34 k Ω と計算される。いずれの値も発光面積 25 cm² に換算したものである。これから、発光層分圧を計算するとアノード酸化皮膜では素子全体にかかる電圧の 96% となり、効率良く発光層に電圧をかけているといえる。これに対し、従来型では 73% となるため、輝度において差がでたものと考えられる。従来型絶縁層で発光分圧を上げるためには、膜厚を薄くし容量を大きくすることが考えられるが、実際には塗布工程で形成しているため薄くすることにより、耐電圧不足や漏れ電流の増大などの問題が生じる。

このようにアノード酸化皮膜は発光層分圧を高め、漏れ電流を抑制でき、耐電圧に優れたものであり、厚膜 EL 素子にとって理想的な絶縁層であると言える。

5. おわりに

アノード酸化皮膜を用いた厚膜 EL 素子について解説した。従来の厚膜 EL 素子では背面電極の上に塗布工程により BaTiO₃ 粉末を有機バインダーに分散させた厚

膜を絶縁層として形成していた。本法では背面電極 Al にアノード酸化という簡便な手法により、バリヤー型アルミナ皮膜を形成し絶縁層とした。これにより、塗布工程が省け、均一で薄い絶縁層が達成された。この絶縁層は電気的特性として高抵抗、高容量、高耐電圧であり、厚膜 EL の絶縁層として理想的である。そのため、従来型の BaTiO₃ 絶縁層を用いた場合に比べ、高輝度、高発光効率かつ発光効率の温度特性に優れた厚膜 EL 素子の実現できた。

(1998-11-16 受理)

文 献

- 1) G. Destriau ; *J. Chem. Phys.*, **33**, 620 (1936)
- 2) E.C. Payne ; *Illum. Engng.*, 688 (1950)
- 3) I.C. Devol ; *Illum. Engng.*, LVI, 10, 621 (1961)
- 4) F. Braun ; *Ann. d. Physiku. Chem.*, **65**, 361 (1898)
- 5) H. Betz ; *Z. Physik.*, **95**, 189 (1935)
- 6) W.P. Ganley ; *Thin Solid Films*, **3**, 377 (1969)
- 7) W.P. Ganley ; *Thin Solid Films*, **11**, 91 (1972)
- 8) K. Shimizu ; *Electrochim. Acta*, **25**, 259 (1980)
- 9) G.E. Thompson ; *Nature*, **286**, 471 (1980)
- 10) K. Shimizu ; *Electrochim. Acta*, **27**, 245 (1982)
- 11) K. Shimizu ; *Thin Solid Films*, **41**, L 35 (1977)
- 12) K. Shimizu ; *Electrochim. Acta*, **23**, 295 (1978)
- 13) L.S. Dekovic ; *Thin Solid Films*, **78**, 279 (1981)
- 14) 水木一成 ; 表面技術, **40**, 1405 (1989)
- 15) 関紳一郎 ; 信学技報, EID 93-104, (1994-01)