

## ZnS: Mn 薄膜のエレクトロルミネセンス

原田光文\*・西田 宏\*\*・倉田勝正\*\*\*・宮田直之\*\*\*\*・三宅清司\*\*\*\*

## Electroluminescence in ZnS: Mn Films

Mitsufumi HARADA, Hiroshi SAITA, Katsumasa KURATA,  
Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

## Abstract

ZnS: Mn powder phosphors were prepared by firing of ZnS(99.9%)-Mn.

MnCl<sub>2</sub> or Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> was utilized as Mn activator. The concentration of Mn was 0.1 wt.%, 0.55 wt.%, and 5 wt.%. For the fired ZnS: Mn powder, a broad-band photoluminescent emission peaking at 5800 Å was observed by ultraviolet excitation.

Structure of EL cell used in this study was a (Al)-(ZnS: Mn)-(In-Sn oxide) layer type.

The films were deposited by evaporation of ZnS: Mn materials from quartz crucible in vacuum. A broad-band electroluminescent emission peaking at 5800 Å was observed under electric field more than  $2-7 \times 10^5$  V/cm applicable to ZnS: Mn layer. EL brightness follows the relation  $B \propto V^{-\frac{1}{2}}$  and also increases with frequency of AC voltage.

Electroluminescent mechanism is believed to the direct impact ionization of Mn centers.

## 1. 序 論

エレクトロルミネセンス (EL) は、1936年、硫化亜鉛 (ZnS) を主とする蛍光体に交番高電界を印加したときに発光する物理現象として発見されているが<sup>1)</sup>、実用素子を構成する上に必要な透明導電膜の開発が遅れたこともあって、1952年、蛍光体粉末をバインダで固めて薄層とした、いわゆる分散型 EL の発表までほとんど忘れ去られた状態にあった。その後、EL パネルは面光源としての観点から注目され、表示の分野においても平面型固体表示装置の観点から興味もたれた。しかし、開発の初期から問題となっていた発光輝度の不足とその寿命は解決されず研究はほとんど停滞した。1968年、ベル研究所から発表されたルモセン<sup>2)</sup> (LUMOCEN, LUminescence from MOlecular CENter) は、交流動作薄膜 EL 素子が新たな発展を

遂げる糸口をつくった。ルモセンは、ZnS を母材料とした薄膜 EL であり、分子発光中心を導入した点に特徴があり、比較的容易に数 100ft-L の輝度を実現した点で注目された。交流動作薄膜 EL の分野における著しい進展は、ZnS: Mn 薄膜 EL によってもたらされた。最近、猪口らによって ZnS に導入する発光中心としてマンガン (Mn) だけを用い、二重絶縁構造を採用し安定化処理を施すことによって、高輝度 (1500 ft-L, 5 KHz 動作) 長寿命 (連続 2 万時間以上) を達成している<sup>3)4)</sup>。しかし、駆動電圧が 125~250 V と高く、励起回路がやや複雑になる。EL 素子は効率が  $10^{-4}$  以下で輝度、あるいは寿命のためにも効率の改善が必要とされるなどの問題点が残っている<sup>5)</sup>。

本研究では、高効率、低電圧動作の交流薄膜 EL 素子の製作を目的として、RF 反応性スパッタ窒化シリコン (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 膜を絶縁膜として挿入したセルを製作し、活性剤として、MnCl<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> を使用し、その Mn 濃度をパラメータとして、蛍光体の製法、蒸着法、または製作されたセルの光電性質及び EL 特性を調べた。

\* 日立青梅電子(株)

\*\* 日本電気(株)

\*\*\* 日本電気(株)

\*\*\*\* 電子工学科

2. 実験装置及び実験方法

2.1 EL 蛍光体

ZnS:Mn の蛍光体粉末の調製は ZnS に Mn 化合物を加え、電気炉中で加熱するという焼成法によった<sup>9)~10)</sup>. 活性剤として加える Mn 化合物には  $MnCl_2$  または  $Mn(CH_3COO)_2$  を用いた Mn 濃度 (ZnS に対する Mn の重量百分率) を 0.1 wt.%, 0.55 wt.%, 5 wt.% の場合について、焼成温度及び時間をパラメータとして焼成を行なった.

この焼成粉末のフォトルミネセンス特性については、受光素子に CdS セルを用いて構成されたブリッジ回路により相対輝度を測定し、また分光特性は Fig.1 に示す装置を使用して測定を行なった<sup>11)</sup>. 試料をピーク波長 3650 Å の紫外線で励起し、試料からの光を分光光電光度計 (日立製作所製, EPU-2A) を用いて分光した. またその出力は光電子増倍管 (RCA 製, IP28) からの微小信号をロックインアンプ (NF 回路設計ブロック製, LI-572A) とチョップにより検出し、増幅した. ロックインアンプのモニター端子を直流電圧計 (NF 製, 155A) に接続して、その波長における相対輝度を表示した.

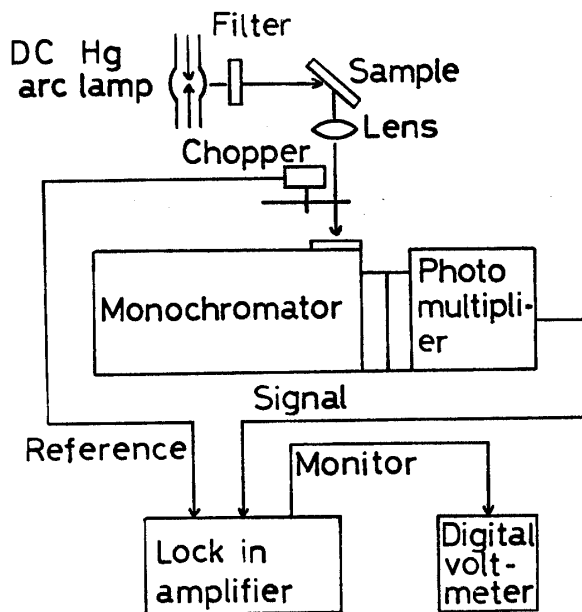


Fig. 1 The block diagram of the system on PL spectra measurement.

2.2 蒸着装置及び方法

Fig. 2 に蒸着装置の概略図を示す. 蒸発源には一端を封じた不透明石英管を使用し、基板の加熱には傍熱形式を採用した. 基板面は蒸発源より 8 cm の距離に

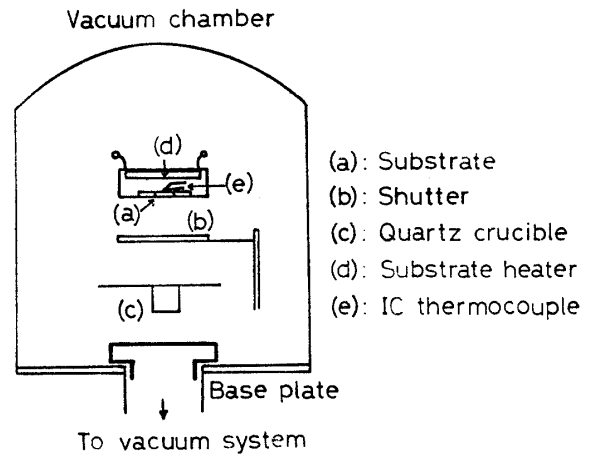


Fig. 2 Experimental apparatus for the preparation of ZnS:Mn films.

あり、蒸発源に対して垂直に置かれている. 製作した蒸発源を真空蒸着装置に設置し、約10分間脱ガスを行なった. 基板としては  $In_2O_3$  透明導電ガラス板を用い、基板温度は鉄-コンスタンタン熱電対を直接基板に接触させて測定した. ZnS の蒸着後、さらに Al を蒸着し電極とした. またその電極には、針と膜の接触を完全にするため、及び膜の破壊を防ぐために銀ペーストを付着し、ZnS:Mn の電気的特性を調べた. なお蒸発源温度は光高温計 (横河電機製, CHINO M700) を用い、膜厚は多重反射干渉計により測定した.

製作されたエレクトロルミネセンス素子の構造を Fig. 3 に示す. (A) は ITO 膜の上に発光層を堆積したものであり、(B) は ITO 膜と発光層の間に絶縁層として RF 反応性スパッタ窒化シリコン ( $Si_3N_4$ ) 膜をはさんだものである.

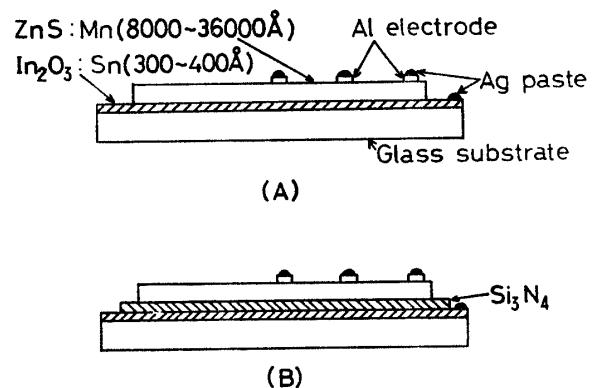


Fig. 3 The construction diagrams of EL cell.

誘電率の測定はインピーダンスブリッジ (三田無線研究所製, 1150S) を用い、そのとき周波数は 1 KHz で行なった. また膜の電流-電圧特性については 2 台のエレクトロメータ (タケダ理研製, M100 及び

KEITHLEY 製— 610C) を使用し, 試料をシールドケースの中に入れ測定した。

膜のエレクトロルミネセンス分光特性は Fig. 1 の PL 試料の代わりに EL 試料を置き, 交流電源を使用して測定を行なった。相対輝度の測定装置の構成及び接続図を Fig. 4 に示す。正弦波発振器 (NF 製, SY-118) からの信号をオーディオ用アンプを通し, その後真空管アンプ出力トランスにより昇圧して試料に交流電圧を印加した。また発光時における試料の印加電圧と試料を流れる電流は, 交流電圧計 (菊水電子工業製, 164 D, 161 D) を用いて測定した。試料からの光の強度を相対輝度とし, その光は分光光度計 (EPU-2A) の受光増幅部にある光電子増倍管 (IP 28) により検出した。

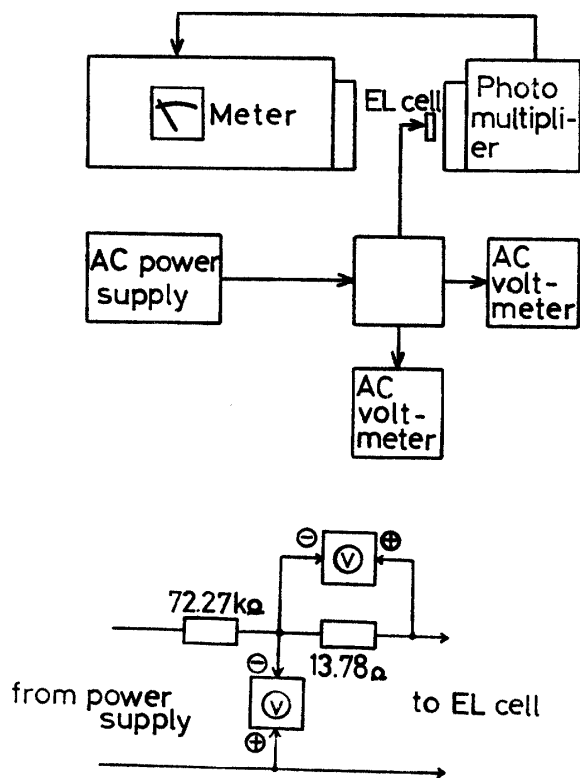


Fig. 4 The block diagrams on the relative brightness measurements.

### 3. 実験結果

#### 3.1 発光スペクトル

Fig. 5 は焼成粉末のフォトルミネセンス発光スペクトルとエレクトロルミネセンスセル発光スペクトルの分光特性を示したものである。活性剤には塩化マンガンまたは酢酸マンガンを用いたもので, とともにマンガン濃度は 0.55 wt.% とした。発光スペクトルのピーク

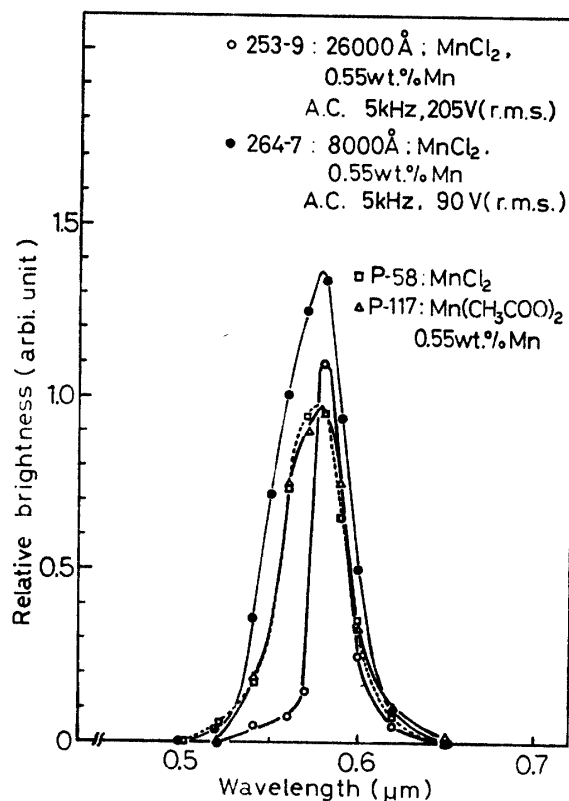


Fig. 5 Relative brightness versus wavelength.

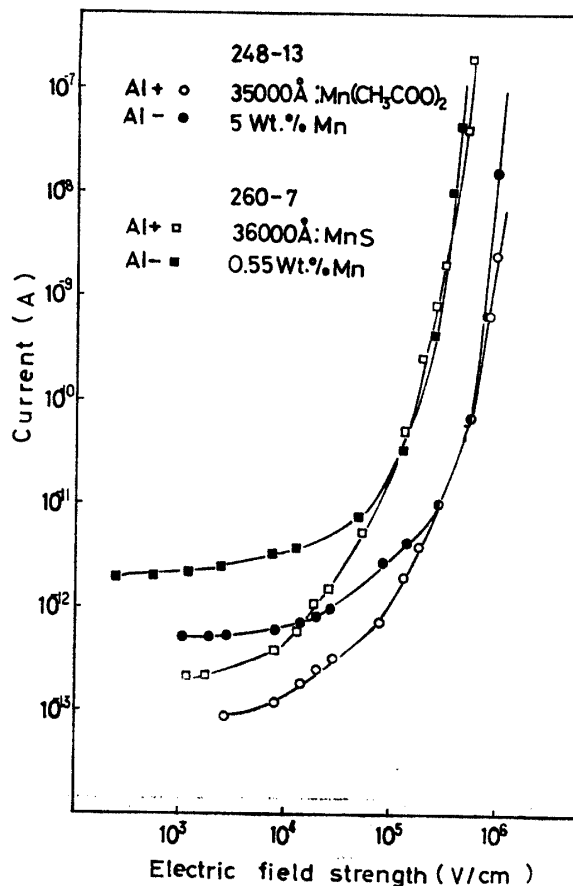


Fig. 6 Current as a function of electric field strength.

はともに  $5800 \text{ \AA}$  付近にある。活性剤として塩化マンガンをを用いた場合、発光スペクトルの波長範囲は  $5000 \sim 6500 \text{ \AA}$  にわたっている。酢酸マンガンの場合は  $5200 \sim 6500 \text{ \AA}$  であり、塩化マンガンの方がやや短波長側によっている。蛍光粉末を蒸着した膜のエレクトロルミネセンス分光特性は、フォトルミネセンスとほぼ同じで図に示すように、 $5800 \text{ \AA}$  において強いピークをもって黄橙色を示す。波長は  $5200 \sim 6500 \text{ \AA}$  の範囲にわたっている。

### 3.2 蒸着膜の比誘電率

焼成粉末の蒸着膜の比誘電率は  $9.5 \sim 13.5$  の範囲にあり、硫化亜鉛のバルクの比誘電率  $8.5$  より少し大きい値を示し、堆積速度の依存性がみられない。

### 3.3 蒸着膜の電流と電圧の関係 (直流)

Fig. 6 は電極の極性を変えたときの電流と電界強度の関係を示したものである。Al 電極を負にしたときの方が正にしたときよりも低い電圧で電流が流れ始め、電流値も高く安定している。しかし  $5 \times 10^5 \text{ V/cm}$  以

上の電界になるとほとんど同じ値である。

### 3.4 相対輝度と印加電圧

Fig. 7 は蛍光粉末 ( $\text{ZnS} + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Mn 濃度  $0.55 \text{ wt.}\%$ ) の蒸着膜の相対輝度と印加電圧の関係を示したものである。パラメータとして周波数  $50 \text{ Hz}$ ,  $100 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$ ,  $30 \text{ kHz}$  をとった。発光開始電圧は周波数に依存し、周波数が高いほど発光開始電圧は低く、周波数が低いほど発光開始電圧は高い。周波数が低い時は輝度の低い所で飽和がおこる。

Fig. 8 は絶縁層として RF 反応性スパッタ窒化シリコン ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 膜を用いたセルの相対輝度と印加電圧の関係である。周波数  $100 \text{ Hz}$  及び  $1 \text{ kHz}$  では相対輝度の飽和傾向が僅かに見られるが、 $10 \text{ kHz}$  及び  $30 \text{ kHz}$  の周波数においては飽和現象が見られず、輝度は印加電圧に対して直線的に増加している。

Fig. 9 は相対輝度の印加電圧 (V) の依存性であり、横軸に、 $1/\sqrt{V}$  をとっている。相対輝度 (B) はかなり広い範囲で  $\log B \propto V^{-1/2}$  の関係を満足しているが、途中で折れ曲がりの点がある。周波数  $1 \text{ kHz}$  以下のとき

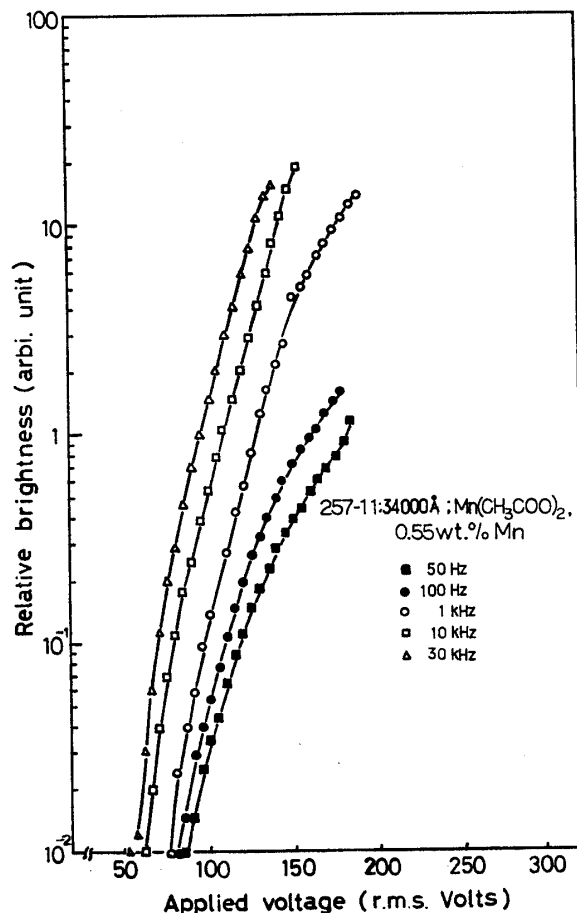


Fig. 7 Relative brightness as a function of applied voltage for EL cell ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ).

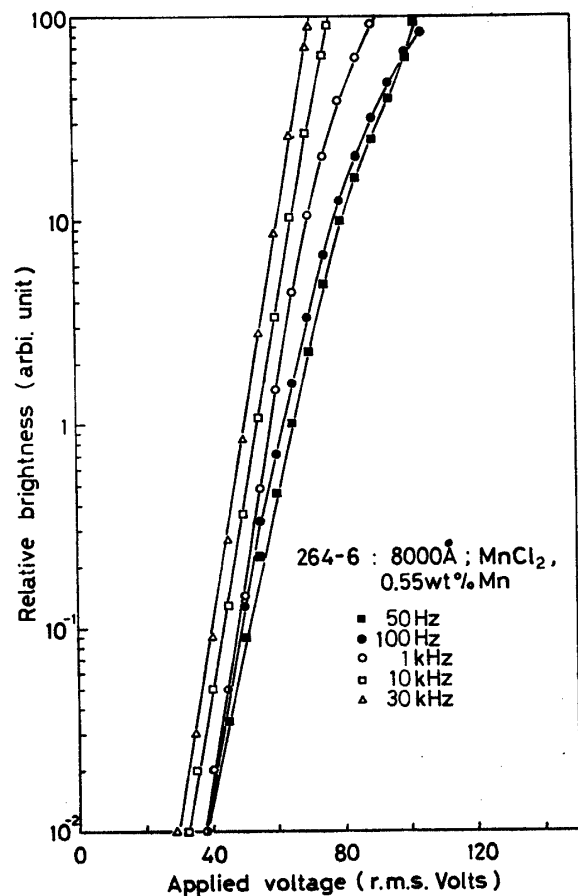
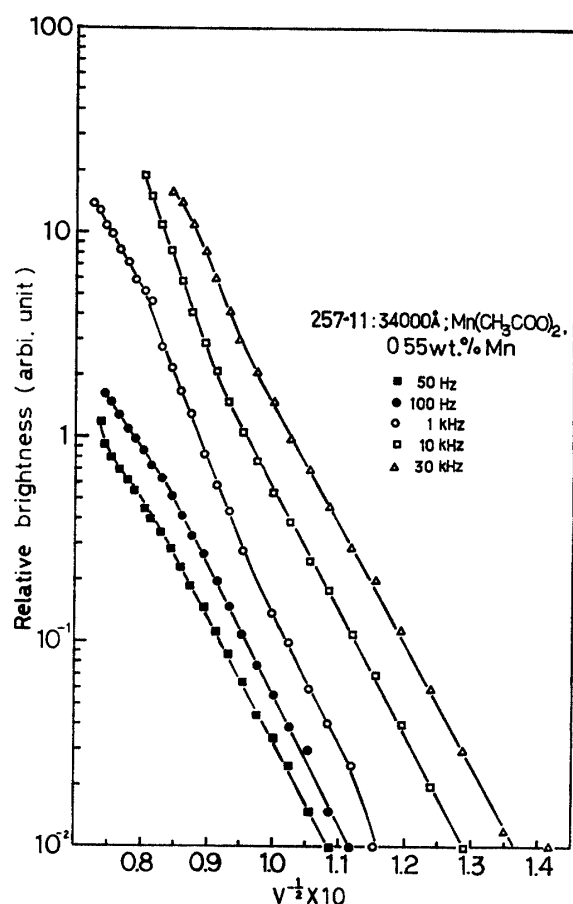


Fig. 8 Relative brightness as a function of applied voltage for EL cell ( $\text{MnCl}_2$ ).

Fig. 9 Relative brightness versus  $V^{-\frac{1}{2}} \times 10$ .

は傾きがゆるやかになり、それ以上になると傾きが急になる。

### 3.5 相対輝度と周波数特性

相対輝度と電流の関係は 1 KHz 以下の周波数においては、ほとんど電流が流れず高い周波数ほどよく流れる。電流はほとんど直線的に増加し、各周波数において電流の流れ始める範囲がほぼ一定しており、1 KHz においては  $1.45 \sim 2.1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、10 KHz においては  $1.2 \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、30 KHz においては  $3.0 \sim 3.3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  である。

電圧を一定として相対輝度と周波数の関係を測定した結果の一例を Fig. 10 に示す。周波数の増加とともになだらかに相対輝度が増加している。しかし、なかには、高周波付近では輝度の飽和または低下が見られるものがあった。一般的には電流と周波数の関係はいずれの試料も周波数が高くなると電流は直線的に増加し、傾きもほぼ同じである。印加電圧を変えても同じ関係を保って電流は流れ、同じ周波数においては電圧の高いほど多く流れる。

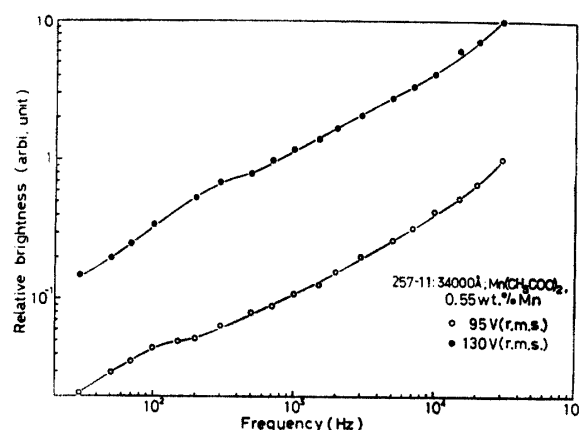


Fig. 10 Relative brightness versus frequency.

### 3.6 発光波形

シンクロスコープによる発光波形は周波数 500 Hz 以下においては、一周期に対して二つのピークをもち、そのピークは印加電圧に対してほぼ同位相である。Al 電極が正側のときピークの振幅が大きくて、非対称となっている。周波数の増加にともない二つのピークの振幅差がなくなっていき、1 KHz になるとピークが重なって一つになり、Al 電極が負側のときにピークとなる。周波数が高くなり 10 KHz になると発光波形はゆるやかな曲線となり、発光波形は電圧に対して位相のずれを生じ、直流分が増加する。

## 4. 考 察

硫化亜鉛に塩化マンガンを加え、焼成時間と温度を変化させて焼成した場合、X線回折パターンにより高温になるほどこれらの焼成粉末は、結晶化することが見出された。また、焼成粉末を蒸着した膜の X 線回折ピークはすべてブロードであった。

蒸着膜のエレクトロルミネセンスでは、焼成条件におけるマンガン濃度の違いによる著しい差異は見い出されなかった。

紫外線を照射したときの蛍光粉末のフォトルミネセンススペクトルは約  $5800 \text{ \AA}$  でピークを示し、蒸着膜のエレクトロルミネセンスの発光スペクトルも同じく約  $5800 \text{ \AA}$  でピークを示すことから、フォトルミネセンスとエレクトロルミネセンスの発光過程はともに  $\text{Mn}^{2+}$  センターによるものと思われる。また、エレクトロルミネセンスは周波数や電圧を変化させると発光強度は変化するが、発光色は変化しない<sup>10)12)</sup>。

硫化亜鉛にマンガンをドーピングした粉末の蒸着膜がフォトルミネセンスを示す場合は、硫化亜鉛の結晶内

の自己付活 (self-activated) センターからマンガンセンターへエネルギーが移動 (energy transfer) して発光すると考えられている。また、発光開始電界が  $2\sim 7\times 10^5$  V/cm と高く、かなり広い範囲で  $\log B\propto V^{-1/2}$  を満足していることからエレクトロルミネセンスにおける発光機構は加速電子によるマンガン中心の直接衝突励起によるものと考えられる<sup>10), 12)~15)</sup>。

発光時における電流と周波数の関係において、電流が周波数に比例して直線的に増加していることから試料のインピーダンス ( $z$ ) は、 $z=R+1/j\omega c$  と考えられる。また、発光時における電流と電圧の関係において、電流と電圧が直線関係となっている範囲では傾きから求まるインピーダンスと試料の静電容量から算出したインピーダンスとほぼ一致する。電圧と電流の波形において、発光時はもとより非発光時においても  $90^\circ$  近い進相電流が観察される。これらのことより試料のインピーダンスは容量分が支配的であると考えられる<sup>4)</sup>。

一般にエレクトロルミネセンスセルに絶縁層を入れることによってこのセルの絶縁破壊強度が大きくなる。周波数 100 Hz 及び 1 KHz では相対輝度の飽和の傾向が僅かに見られるが、10 KHz 及び 30 KHz の周波数においては飽和現象が見られない。これは絶縁破壊強度が高くなったことより、相対輝度の飽和現象が高電圧側に移行したのと考えられる。また効率の点においても、ある程度の限界をもって発光層を薄くし、高誘電率の絶縁層を用いることによって絶縁層のないセルより同じ電圧で輝度の高い効率のよいセルの製作が可能であると思われる。

## 5. 結 論

ZnS:Mn 蒸着膜の製作過程、電場発光特性及び関連する二、三の電気的特性について、それらの得られた結論を以下に示す。

焼成法により調製した粉末原料はフォトルミネセンスを示すが、蒸着膜においてはフォトルミネセンスは観測できなかった。フォトルミネセンスとエレクトロルミネセンスの発光スペクトルはともに黄橙色を示し、

約  $5800 \text{ \AA}$  にピークをもつ。

エレクトロルミネセンスセルの発光開始電界は  $2\sim 7\times 10^5$  V/cm であり、相対輝度はかなり広い範囲で  $\log B\propto V^{-1/2}$  を満足する。従ってエレクトロルミネセンスの励起過程が加速衝突機構であると考えられる。

測定周波数 50 Hz~30 KHz において、周波数が高いほど発光開始電圧は低く、セルに流れる電流は周波数に比例して増加し、セルのインピーダンスは容量分が支配的である。また発光波形においては、500 Hz 以下では一周期当り二つのピークをもち Al 電極が正のときに大きいピークが表われる。500 Hz 以上においては二つのピークが重なることにより Al 電極が負のときにピークが表われ、周波数の増加とともに直流成分が増し、位相がずれる。

終りに、本研究を行なうにあたり、協力又は援助をいただいた関係各位に心からの感謝の意を表したい。

## 参 考 文 献

- 1) G. Desfriau: J. chem. phem. phys., **33**, 620 (1936)
- 2) Kahng, D.: Appl. Phys. Letters, **13**, 210 (1968)
- 3) T. Inoguchi, et al.: SID International Symposium Digest of Technical Papers, (1974) p. 84
- 4) 猪口敏夫, 鈴木忠二: 日経エレクトロニクス, No. 95, 84 (1974)
- 5) 鈴木忠二, 佐々木正: 電子通信学会誌, **61**, 1170 (1978)
- 6) A. Vecht, et al.: Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), **2**, 954 (1969)
- 7) H. Kawarada and N. Oshima: Proceedings of the IEEE, **61**, 908 (1973)
- 8) W. Uchida: Japan. J. Appl. Phys., **7**, 378 (1968)
- 9) T. Soeya and Y. Kimura: Japan. J. Appl. Phys., **5**, 838 (1966)
- 10) 二階堂靖矩, 他: 電子通信学会誌, **45**, 888 (1962)
- 11) H. Kobayashi, et al.: Japan. J. Appl. Phys. **13**, 1111 (1968)
- 12) 難波進, 竹田幹郎: 応用物理学会誌, **32**, 610 (1963)
- 13) S. Tanaka, et al.: J. Appl. Phys., **47**, 5391 (1976)
- 14) 和田正信: 半導体工学, 朝倉 (1976) p. 66
- 15) 田中哲郎: 電子・通信材料, コロナ社 (1976) p. 145  
(昭和 54 年 4 月 16 日 受理)