

ZnS: Mn 蛍光層のエレクトロルミネセンス

中本 行英*・宮田 直之**・三宅 清司**

Electroluminescence in ZnS: Mn Phosphor Layers

Yukihide NAKAMOTO, Naoyuki MIYATA and Kiyoshi MIYAKE

Abstract

This investigation was made on PL and EL of ZnS: Mn phosphors. ZnS: Mn powder phosphors were prepared by firing of ZnS and MnCl₂. A PL emission of ZnS: Mn powder phosphors peaking at both 4500 Å and 5800 Å was observed by UV excitation.

The EL cells in this study had an Al-ZnS: Mn-insulator layer-In₂O₃: Sn structure.

EL emission peaking at both 4500 Å and 5700 Å was observed under the operation of *ac* voltage more than 60–70 volts. The EL brightness followed the well-known $\log B \propto V^{-1/2}$ equation and also increased lineally with increasing the frequency.

The highest PL and EL brightness was obtained for ZnS: Mn under the condition of 0.55 wt% Mn concentration.

1. 序 論

情報社会の進歩に伴ない、表示装置は非常に注目を浴びるようになった。現在使われている表示装置としては、ブラウン管 (CRT)、液晶ディスプレイ・デバイス (LCD)、発光ダイオード (LED) 等がある。これらの表示装置に対し、EL パネルは、多くの利点を持っている。すなわち、CRT に比べて、小型・軽量で破損しにくく、LCD に比べて、作動温度範囲が広く、また、LED に比べて画面の大型化が容易である等が上げられるが、EL パネルの最大の特長は、純固体素子であるということである。

EL パネルは、硫化亜鉛などを主体とする蛍光体に高電界を印加したときに発光する電界発光現象を持つ素子であり、この EL 現象は、1936年、Destriau により発見された¹⁾。その後、1952年、透明導電膜の開発に伴ない、実用素子として、蛍光体粉末を高誘電体物質中に分散させて発光層を製作した、いわゆる分散型 EL 素子が発表されて以来、素子の材料、製作技術等の基礎的研究^{2),3)} や、画像表示及び照明板等に応用する研究^{4),5)} が盛んに行なわれている。

しかし、これまでの基礎的研究には、ZnS: Mn 蛍

光体粉末を用いた分散型 EL は少なく、ZnS: Mn, Cu, (Cl) 蛍光体粉末等の数種類の不純物を含んでいるものが多く、しかも、定量的報告は少ない⁶⁾。また、これまでの EL 素子は、実用素子として用いるためには、輝度・駆動電圧・寿命等の多くの問題点が残っている。

本研究は、高輝度、低電圧駆動の粉末型 EL 素子の製作を目的とし、母材料として、硫化亜鉛を、活性剤として、MnCl₂, Mn(CH₃COO)₂ を用いて、Mn 濃度を変化させた蛍光体粉末の PL 及び EL の諸特性を調べ、それらの関係の比較を試みたものである。

2. 実験条件

2.1 試料の製作

ZnS: Mn 蛍光体粉末は、母材料として ZnS (純度 99.9% 関東化学製) を、活性剤として MnCl₂ を用いて、前回の報告と同様⁷⁾、焼成法により調製を行なった。蛍光体粉末の組成は、ZnS に対する Mn の重量百分率 (単位 [wt%]) で表わし、これを Mn 濃度とした。焼成法は、ZnS 全体にまた均一に Mn を添加するために、混合粉末を製作しこれを焼成して蛍光体粉末を調製する方法である。混合粉末は、MnCl₂ 水溶液 10 cc に、硫化亜鉛 10 g を加えて混合したものを

* 東京芝浦電気(株)

** 電子工学科

ホットプレートを用いて乾燥させ、これを乳鉢で粉碎して製作した。焼成に用いた電気炉 (DD-20K, 国際電気製) は、温度が約 1280°C まで上げられ、均熱部は約 10 cm である。焼成は、窒素ガス雰囲気中で、温度 950°C, 時間60分として行なった。この時使用した窒素ガス (純度99.9%) 雰囲気の流速は、10.4 cm/sec 一定とした。蛍光体粉末は、この様な焼成条件の下で、混合粉末 1 g を焼成して得た。

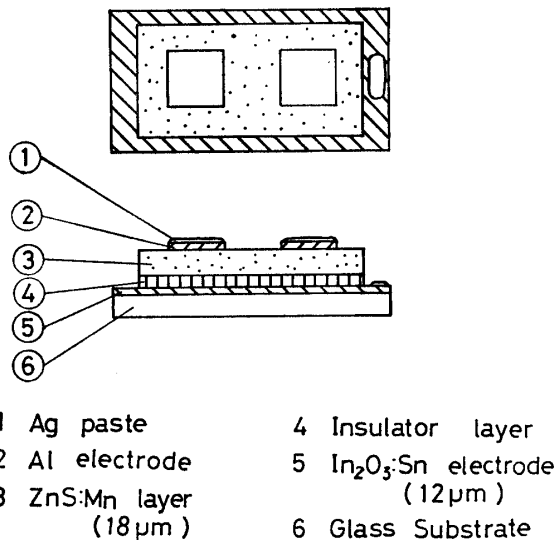


Fig. 1 The construction diagrams of EL cell.

粉末型 EL 試料の構造は、Fig. 1 に示す様に、Al 電極 - ZnS: Mn 発光層 - 有機物絶縁層 - ITO 透明導電膜である。ZnS: Mn 発光層は、ZnS: Mn 蛍光体粉末をバインダー (ビュートバー 9%) と練り合わせて、ペースト状にしたものを、スクリーンプリントにより製作した。ZnS: Mn 蛍光体粉末のペーストは、蛍光体粉末とバインダーの重量比を 7:3 (混合率70%) の割合で練り合わせて、得た。この様にして製作した発光層の厚さは約 18 μm であり、また、発光面積は、5×5 mm とした。絶縁層はポリウレタン樹脂ワニスを用い、スクリーンプリントにより製作した。この層の厚さは、約 12 μm である。

2.2 測定方法

前述の様にして調製した蛍光体粉末の PL 特性及び EL 特性は、Fig. 2 及び Fig. 3 に示した装置により測定を行なった。PL 試料は、グレーズドセラミック板の上に、蒸留水と蛍光体粉末の混合液を滴下し、自然乾燥させて製作した。PL 試料の励起光には、波長 3650 Å の紫外線を用いた。PL 相対輝度測定は、試料からの光を、CdS セルを用いた装置により検出し、そ

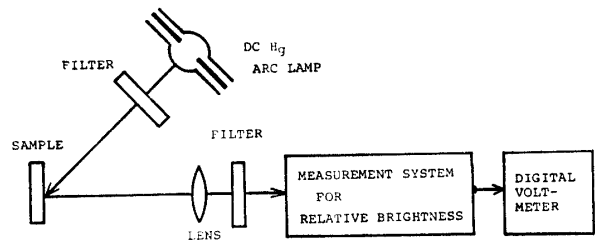


Fig. 2 The block diagram of PL brightness measurement system.

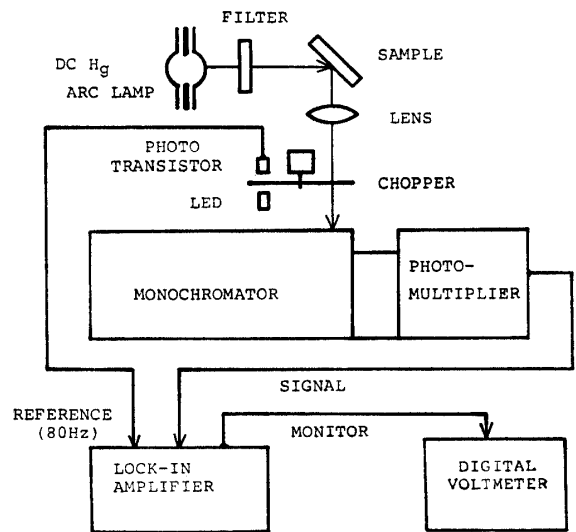


Fig. 3 The block diagram of PL spectra measurement system.

の出力を PL 相対輝度とした。また、PL 分光測定は試料からの光を分光光電光度計 (日立製作所, EPU-2A) に入射させ、分光した。またその出力を光電子増倍管 (RCA 製, IP-28) により検出し、ロックインアンプ (NF 回路設計ブロック製, LI-572 A) を用いて増幅した。この時の出力を各々の波長に対する相対強度とした。EL 試料の励起源には、正弦波発振器 (NF 製, SY-118) 及びアンプで構成した電源装置を用いた。EL 相対輝度測定は、試料からの光を直接光電子増倍管 (IP-28) に入射させ、その出力を EL 相対輝度とした。また、EL 分光測定は、PL 分光測定装置と同じものを用いて行なった。以上の測定より得られた結果は、任意単位であり、この測定装置を行なったものについては、比較できるが、その他のものとは、比較できない。

3. 実験結果

3.1 PL 特性

以下の結果に用いた蛍光体粉末は、活性剤として

MnCl₂ を用い、窒素ガス雰囲気中で温度 950°C、時間 60 分の一定条件下で焼成したものである。

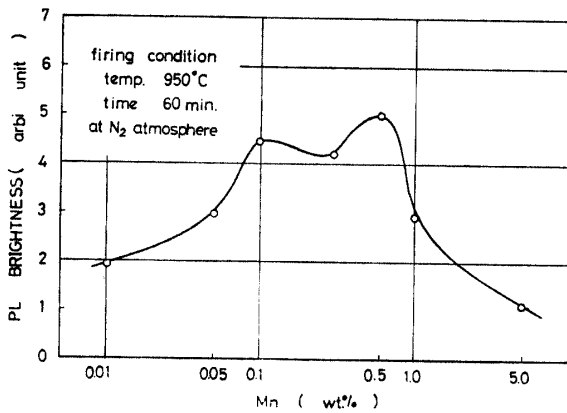


Fig. 4 PL brightness vs. Mn concentration of ZnS: Mn phosphors.

Fig. 4 は、ZnS: Mn 蛍光体粉末の PL 相対輝度と Mn 濃度の関係を示したものである。Mn 濃度 0.001~0.1 wt% の範囲では、Mn 濃度の増加に伴い、PL 相対輝度も高くなるが、濃度 0.3 wt% 付近で、PL 相対輝度は低くなり、再び、濃度 0.5 wt% 付近で高くなる。さらに、濃度を増加させていくと、PL 相対輝度は低下していく。この様に、Mn 濃度 0.1 wt% 及び 0.5 wt% 付近でピークを示し、最高の PL 相対輝度が得られたのは、濃度 0.55 wt% であることがわかる。

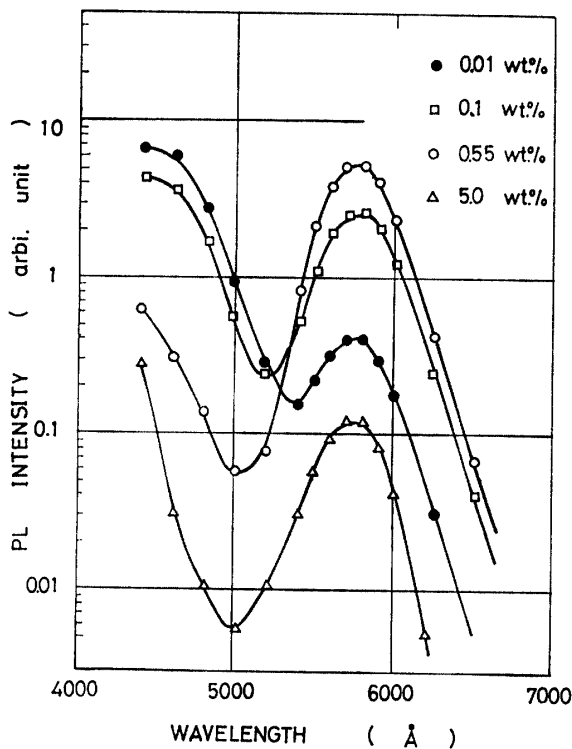


Fig. 5 PL emission spectra of ZnS: Mn phosphors.

また、活性剤に Mn(CH₃COO)₂ を用いた場合も、ほぼ同様な結果が得られた。

Fig. 5 は、蛍光体粉末の Mn 濃度をパラメータとする PL 分光特性である。Mn 濃度 0.55 wt% の発光スペクトルは波長 5800 Å が強く、肉眼で観察した発光の色は黄橙色である。Mn 濃度 0.01 wt% の発光スペクトルは波長約 5800 Å の発光も存在するが、それ以上に青色のスペクトルが強く、肉眼で観察した発光の色は紫色に近い。また、すべての Mn 濃度における発光においても、黄橙色及び青色の発光スペクトルが認められた。

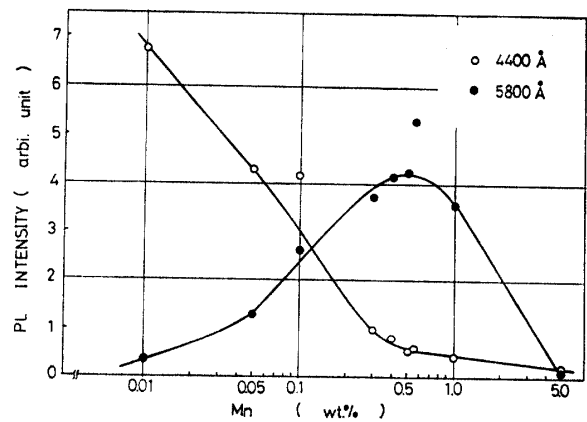


Fig. 6 PL intensity at 4400 Å and 5800 Å vs. Mn concentration of ZnS: Mn phosphors.

Fig. 6 は、Fig. 4 で使用した試料の測定結果を用いて、波長 4400 Å 及び 5800 Å における PL 相対強度と Mn 濃度の関係を示したものである。波長 5800 Å の黄橙色の発光強度は、Mn 濃度の増加に伴い、強くなり、濃度 0.55 wt% で最高となる。さらに、濃度が増加すると発光強度は低下している。波長 4400 Å の青色の発光強度は、濃度の増加に伴い、減少しているが、濃度 0.3 wt% 付近までは著しく、それ以上の濃度では、ゆるやかとなっている。また、活性剤に、Mn(CH₃COO)₂ を用いた場合にも、ほぼ同様な結果が得られた。

3.2 EL 特性

蛍光層に用いた蛍光体粉末は、以下の実験ではすべて活性剤として MnCl₂ を用い、窒素ガス雰囲気中で温度 950°C、時間 60 分の一定条件下で焼成したものである。

Fig. 7 は、粉末型 EL 試料に、周波数 1kHz の正弦波を用いて発光させた場合の Mn 濃度をパラメータとする EL 相対輝度と印加電圧の関係を示したものである。どの Mn 濃度の蛍光体粉末を用いても、印加

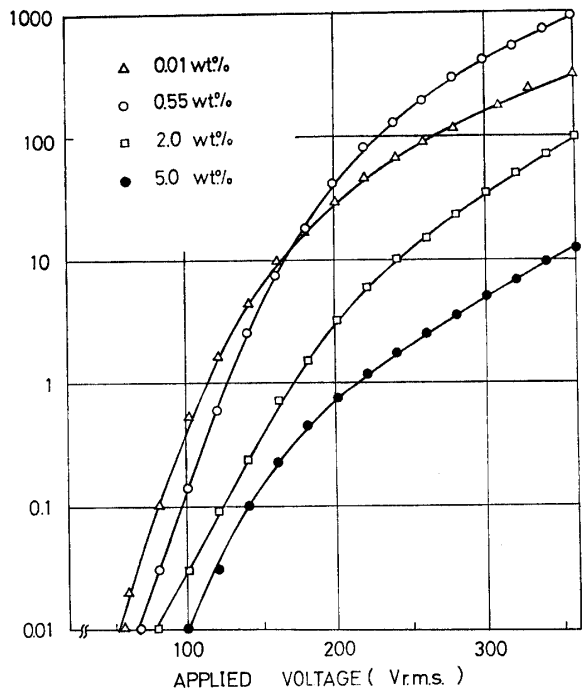


Fig. 7 EL brightness vs. applied voltage characteristics of ZnS: Mn phosphors.

電圧の増加に伴ない、EL 相対輝度は増加しているが、印加電圧 200 Vrms 以上で、その増加はゆるやかになっている。また、相対輝度を B, 印加電圧を V で表わすと、 $\log B \propto V^{-1/2}$ の関係を満足しており、従来の EL と同様な結果が得られた。

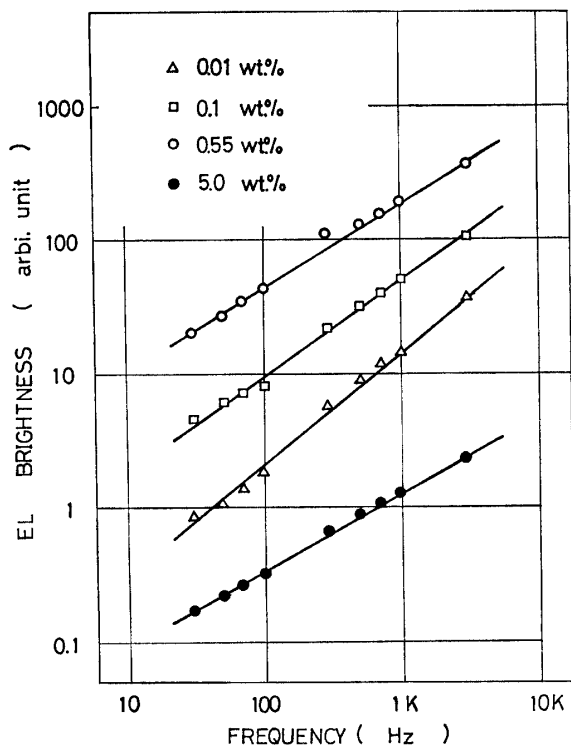


Fig. 8 EL brightness vs. frequency.

Fig. 8 は、Mn 濃度 0.01~5.0 wt% の蛍光体粉末を用い、電圧 300 Vrms の正弦波を印加した場合の EL 相対輝度と周波数の関係を示したものである。どの Mn 濃度の蛍光体粉末を用いても、周波数 30 Hz~3 kHz の範囲では、周波数と EL 相対輝度の関係は比例関係にあり、周波数の増加に伴ない、EL 相対輝度も増加していることがわかる。

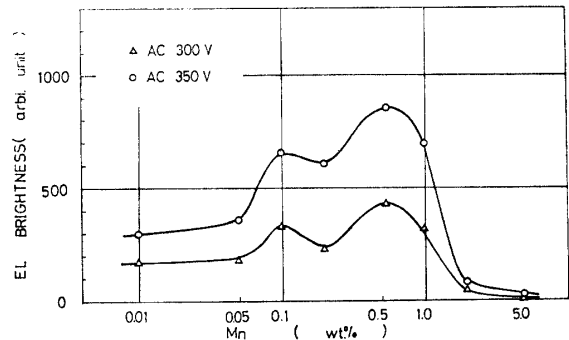


Fig. 9 EL brightness vs. Mn concentration of ZnS: Mn phosphors.

Fig. 9 は、電圧 300 Vrms 及び 350 Vrms で周波数 1 kHz の正弦波を印加した場合の EL 相対輝度と蛍光体粉末の Mn 濃度の関係を示したものである。Mn 濃度 0.01~0.1 wt% 付近の範囲では、濃度の増加に伴ない、EL 相対輝度も高くなるが、濃度 0.2 wt% 付近で、EL 相対輝度は低下し、再び、濃度 0.55 wt% で高くなる。さらに、Mn 濃度が増加していくと、EL 相対輝度は低下していく。この様に Mn 濃度 0.1 wt% 及び 0.55 wt% でピークを示し、最高の EL 相対輝度が得られる。また、この結果は、PL 相対輝度と蛍光体粉末の Mn 濃度の関係とほぼ同様である。

Fig. 10 は、Mn 濃度 0.01~5.0 wt% の蛍光体粉末を用い、電圧 350 Vrms, 周波数 1 kHz の正弦波を印加した場合の EL 分光特性を示したものである。Mn 濃度 0.55 wt% の蛍光体粉末を用いた場合の発光スペクトルは波長約 5700 Å が強く、肉眼で観察した発光の色は黄橙色である。Mn 濃度 0.01 wt% の発光スペクトルは波長約 5700 Å の発光スペクトルも存在するが、波長約 4500 Å の青色の発光スペクトルが強く、肉眼で観察した発光の色は紫色に近い。また、どの Mn 濃度においても波長 4500 Å 及び 5700 Å の発光スペクトルが認められた。なおこの分光特性のプロファイルは、印加電圧及び周波数を変化させても変わらず、これらには依存しないことも別の実験で確かめられた。

Fig. 11 は、Fig. 9 で使用した試料の測定値を用い

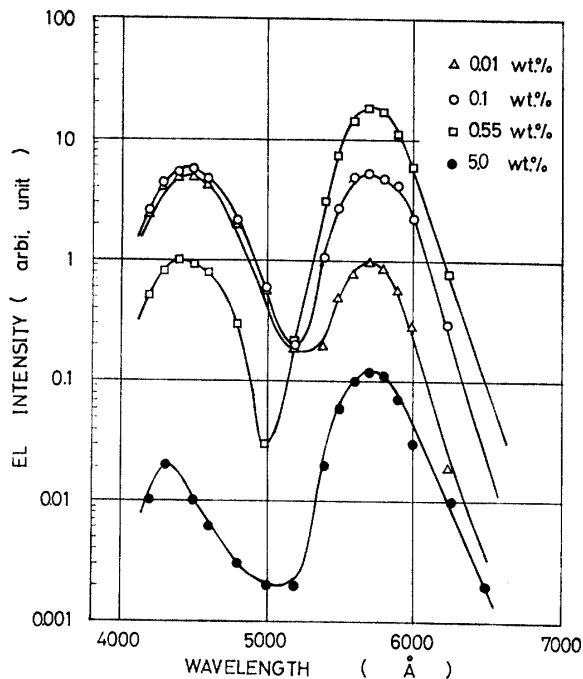


Fig. 10 EL emission spectra of ZnS: Mn phosphors.

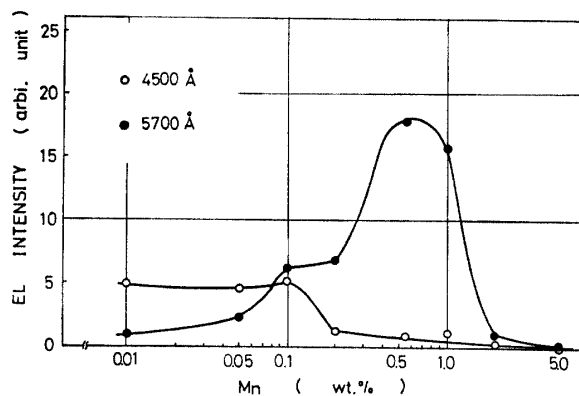


Fig. 11 EL intensity at 4500 Å and 5700 Å vs. Mn concentration of ZnS: Mn phosphors.

て波長 4500 Å 及び 5700 Å の EL 相対強度と蛍光体粉末の Mn 濃度の関係を示したものである。波長 5700 Å の EL 相対強度は Mn 濃度の増加に伴ない、強くなり、濃度 0.55 wt% で最高となる。さらに、濃度を増加していくと、その強度は、低下する。波長 4500 Å の EL 相対強度は、Mn 濃度の増加に伴ない、減少していることがわかる。また、この結果は、PL 相対強度と蛍光体粉末の Mn 濃度の関係とほぼ同様であることもわかった。

4. 考 察

PL 及び EL 相対輝度と Mn 濃度の関係では、濃度 0.1 wt% で小さなピークを生じたが、これは Fig. 6

及び Fig. 11 の青色及び黄橙色の発光スペクトルの強度と Mn 濃度の関係より、濃度 0.1 wt% の発光は濃度 0.2 または 0.3 wt% より黄橙色の強度がそれ程差異がないのに対し、青色の強度が大きく異なっているために、この様な結果が得られたものと推察される。また、分光特性の結果より PL 及び EL の両方の場合に、青色の発光スペクトルが観察されたが、ブラケットテストの結果、関東化学製の硫化亜鉛（純度 99.9%）は、PL 及び EL を示し、共に青色の発光が観察されたことより、母材料の硫化亜鉛に含まれる不純物または格子欠陥によるものではないかと考えられる。これらのことより、Mn による発光は、黄橙色であり、その濃度依存性は、波長 5700 Å 及び 5800 Å の強度で表わした Fig. 6 及び Fig. 11 の結果から明らかである。これらの結果を比較すると、PL と EL の濃度依存性は、ほぼ一致していることがわかる。

母材料として用いた硫化亜鉛の異なる結晶構造、すなわち、立方晶系、六方晶系、立方晶系—六方晶系混在、非晶質のものを用いて、同じ条件で焼成した場合、PL 及び EL の輝度には明らかな差が認められた。また、母材料に立方晶系の硫化亜鉛を、活性剤に $MnCl_2$ を用い、温度 1100°C で焼成すると、六方晶系が現われ、PL 輝度は低下した。これらのことより、PL 及び EL の輝度は、蛍光体粉末の結晶構造にも依存していると考えられる。なお、本実験で用いた硫化亜鉛（関東化学製、純度 99.9%）の結晶構造は、X 線回折の結果より、立方晶系であり、蛍光体粉末は、濃度 0.01, 0.55 wt% は立方晶系であるが、濃度 5.0 wt% は、立方晶系—六方晶系混在であることがわかった。

EL の輝度は、印加電圧及び周波数に依存していることがわかったが、EL 相対輝度 B と印加電圧 V の間には、 $\log B \propto V^{-1/2}$ の関係を満足していることより、発光機構は、加速された電子による Mn 中心へ直接衝突励起であると推察される^{6), 8)}。

シンクロスコープによる発光波形の観察結果は、正弦波を用いた場合、周波数 100 Hz 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、印加電圧の位相に対して、ほぼ同位相である。周波数 1 kHz においては、二つのピークは観察されず、一つのピークとなり、印加電圧の位相に対して、少し位相のずれが生じている。また、方形波を用いた場合、Al 電極側が負になる時のみ発光し、位相のずれは生じていない。

5. 結 論

ZnS: Mn 蛍光体粉末の PL 及び EL について得られた結論を以下に示す。

- 1) 蛍光体粉末の PL の発光色は、黄橙色を示し、発光スペクトルは、波長約 5800 Å にピークを持つ。また、EL の発光色は、PL の場合と同様で黄橙色を示し、発光スペクトルは、波長約 5700 Å にピークを持つ。
- 2) 蛍光体粉末の PL 及び EL の輝度の Mn 濃度依存性は、ほぼ同様であり、窒素ガス雰囲気中で温度 950°C、時間60分の焼成条件では、Mn 濃度 0.55 wt% で最高の輝度が得られた。
- 3) 活性剤として、 MnCl_2 及び $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた場合、PL における分光特性及び Mn 濃度依存性は、ほぼ同様の結果が得られた。
- 4) EL 発光輝度は、印加電圧及び周波数に依存する。しかし、EL 分光特性はこれらに依存せず、常に同様である。また、輝度 B と印加電圧 V は、 $\log B \propto V^{-1/2}$ を満足することにより、ZnS: Mn

蛍光体粉末の発光機構は、直接衝突励起によるものと推察される。

- 5) PL 及び EL の発光輝度が最高となった Mn 濃度 0.55 wt% の蛍光体粉末の結晶構造は、立方晶系であることがわかった。

最後に、本研究を行なうにあたり、スクリーン印刷法に関して、多大の御援助を戴いた岡村和男氏に心からの感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) G. Destriau: J. Chem. Phys., **33**, 620 (1936)
- 2) A. Vecht. et al.: Brit. J. Appl. Phys. (J. phys. D) **2**, 953 (1969)
- 3) W.A. Thornton: Phys. Rev. **113**, 1187 (1959)
- 4) 伊吹順章他: 三菱電機技報, **44**, 1534 (1970)
- 5) H. Kwarada and N. Oshima: Proceedings of the IEEE, **61**, 907 (1973)
- 6) A. Vecht and N.J. Werring: J. Phys. D., **3**, 105 (1970)
- 7) 原田光文, 西田宏, 倉田勝正, 宮田直之, 三宅清司: 山口大学工学部研究報告, **30**, 100 (1979)
- 8) S. Tanaka et al.: J. Appl. Phys., **47**, 5391 (1976)

(昭和 56 年 4 月 15 日 受理)