

## 粉末型エレクトロルミネッセンス素子の多色化

### Multi-Coloring of Powder Type Electroluminescent Devices

大西秀臣\* 上村明\*

Hideomi OHNISHI\* Akira UEMURA\*

The powder phosphors have been fabricated by use of zinc sulfide and alkaline-earth sulfide activated with copper, manganese and rare-earths. The electroluminescent (EL) characteristics have been measured under the 1 kHz sinusoidal voltage excitation. ZnS:Mn,Cu shows yellow emission, CaS:Eu meets red color phosphor, and copper activated sulfides show blue color. The driving voltage and degradation mechanism will be reviewed.

Key words : Electroluminescence, Powder phosphor, Host material, Activator, Emission color

#### 1. 緒言

蛍光体を適当な方法で成形し電極を付けて高電圧を印加すると発光し、この発光現象をエレクトロルミネッセンス(EL)という。半導体の種類によって発光ダイオードの発光色が決まるのに対して、ELの発光色は添加する不純物の種類によって決まり、しかもELの場合には単結晶である必要はなく多結晶でも粉末でも発光する。構造の点でELを分類すると、薄膜型ELと粉末型ELに大別される。薄膜型ELは、絶縁体、蛍光体、電極材料の全てが薄膜によって構成され、粒子性がないので高解像度であるなどの特徴を有し、電子ディスプレイへの応用研究が進められている。粉末型ELは、バインダーと呼ばれている誘電体中に蛍光体粉末を分散させ、二枚の電極で挟み込んだ構造をしており、別名を分散型ELという。また、バインダーと蛍光体粉末をペースト状に混合して、シルクスクリーン印刷などの厚膜技術で素子を形成することから、厚膜ELとよぶ場合もある。

薄膜型ELに比べて、通常の粉末型ELは低輝度であるため、電子ディスプレイとしての応用に向かない。粉末型ELは、組立工程において低温形成が可能なので、プラスチックなど耐熱性の低い基板にも素子を作製できるという特徴あり、大面積・薄型の発光体として応用研究がなされている。ZnS:Cuを単独で使った青緑ELランプおよびZnS:Cuと有機蛍光顔料と組み合わせた白色ELランプが代表的なものである。白色ELランプと光学カラーフィルタとを組み合わせたフルカラー標示板が開発され、各種のイベント会場を装飾した。この標示板のフルカラー化は“color by white”方式に分類されるものであるが、需要が高まるにつれて多様な要求がなされるようになった。color by white方式に採用された蛍光顔料が紫外線によって劣化するため無機赤色蛍光体で代替できないか、無機蛍光体だけで白色ELを実現できないかなど、粉末型EL研究への期待が高まった<sup>[1]</sup>。

\*松山市文京町3 愛媛大学大学院理工学研究科電子情報工学専攻 電気電子工学コース

\*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Ehime, Japan.  
ohinishi@devgw.ee.ehime-u.ac.jp

平成19年8月31日受付,平成19年10月31日受理

こうした社会のニーズに応えるべく、赤色蛍光体および青色蛍光体の開発、また無機白色ELの試作へと研究を展開してきた。これまで培ってきたEL用蛍光体に関する成果の中から、本稿では硫化亜鉛とアルカリ土類硫化物を母体として用いた蛍光体とその発光特性について概要を述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

母体としてZnS, SrSおよびCaS粉末を用い、主付活剤としてCu, Mn, EuならびにCeの化合物粉末を用いる。これらの粉末を混合し、エレクトロニクスグレードのArガス中で焼成し蛍光体を得る。最適焼成温度は母体とドーパントの組み合わせにより異なるので、それぞれの場合に対して実験により焼成温度を決定する。代表的な焼成温度は、ZnS:Cuの場合700°C、その他は900~1000°Cである。SrS:Euは例外的で高温で焼成するほど発光特性は向上するが、使用した電気炉の常用温度と石英炉心管の耐熱温度の制約を受け1,400°Cに制限される。ドーパントが母体に十分拡散すればよいので、焼成時間に制約条件はない。経験的に焼成時間3時間を標準としている。

Cu以外のドーパントを用いた蛍光体では、蛍光体粒子内部を移動する電荷量を増し、高輝度ELを得るために、Cuを同時添加する。Cu共付活剤は蛍光体粒子内部あるいは表面にCu<sub>x</sub>S導電相を形成し、これが蛍光体粒子中を移動する自由電子の供給源として働く。ZnS:Mn, CuおよびZnS:Cu蛍光体では化学エッチングにより粒子表面の過剰Cu<sub>x</sub>S導電相を除去するが、アルカリ土類硫化物系蛍光体は適切なエッチング液がないため粉末調製時のCu量を適正值に制御する。

粉末をシアノエチルセルロース系のバインダーに分散させ、ドクターブレード法で絶縁層と発光層を塗布する。アルミニウムシート上に、厚さ約20μmのチタン酸バリウム絶縁層と厚さ10~20μmの発光層を順次形成し、流体プレス機で透明導電膜をコートしたポリエステルフィルムを熱圧着する。界面にガス溜りが存在すると、特性評価中にガスは膨張してダークスポットが発生し、発光の均一性を損なうだけでなく、素子の劣化を早める。研究室で使用している流体プレス機の作業域は真空排気とホットプレスがシーケンス制御されており、熱圧着前に真空排気することで各界面に空気ガスが残留することを防止できる。

### 2.2 特性評価

蛍光体の伝導帯を走行する電子の運動エネルギーが発光中心に転移することによってELを示すので、ロングレンジオーダーで移動する自由電子が発光に関与する。伝導電子が発光に係る点が発光中心ならびにその近傍の電子状態しか観察できないフォトルミネッセンス(PL)と本質的に異なり、EL用蛍光体の発光特性を調べるためには素子化してEL特性を直接測定しなければならない。粉末型ELは、薄膜型ELのように素子化する手順の煩わしさがなく、電圧さえ印加できれば比較的簡便に特性を直接評価できるという利点がある。薄膜型EL用蛍光体の予備試験法としても、粉末型ELに対して期待が寄せられている。

試作した粉末型EL素子のアルミニウムシートと透明導電膜の間にしきい値電圧以上の交流電圧を印加すると発光する。発光は指向性がなく全面拡散面で、放射パターンはコサイン則に従う。周波数1kHzの正弦波交流電圧励起の下で、EL素子の電気的特性と発光特性とを測定する。発光強度を輝度計で測定し、入力電力との比をとれば発光効率を求めることができる。EL素子は内部損失を有するコンデンサと等価であるから、ソーヤータウア回路を用いて電荷-電圧曲線を描き、このヒステリシス曲線の面積から入力電力を算出することができる。実際の測定系は、ソーヤータウア回路と3電流計法による同時測定ができるように設計している。3電流計法は3台の電流計を使って歪み波の実効電力を測定する方法である。EL素子を流れる伝導電流は正弦波状ではないので、測定上このような工夫が必要である。

### 3. 発光特性

#### 3.1 発光色

ZnS, CaS および SrS を母体として用いた蛍光体の代表的な CIE 色度座標を Fig. 1 に示す。発光中心の種類という観点から、これらの蛍光体の特徴を以下に概観する。

II-VI 族化合物中で銅はドナーライクに働く不純物であり、アクセプタライクに働く不純物とで共同付活した場合に高輝度 EL が観察される。特に、ZnS:Cu, X がよく知られており、X にはハロゲンやアルミニウムなどが用いられる。この発光中心は、母体のエネルギーギャップ中に準位を形成するので、母体とのエネルギーカップリングが強く、蛍光体粒子の結晶性や大きさによって発光特性が大きく変化する。また、ZnS:Cu 系の場合、発光色が発光中心濃度に依存し、低濃度領域の青から高濃度領域の赤までで発光色が変わる。ZnS:Ag 系は、ZnS:Cu よりも短波長に発光スペクトルをもち、CRT 用青色蛍光体として実用化されている。いずれにしても、発光色との兼ね合いで発光中心濃度が規制され、しかも母体とのカップリングが

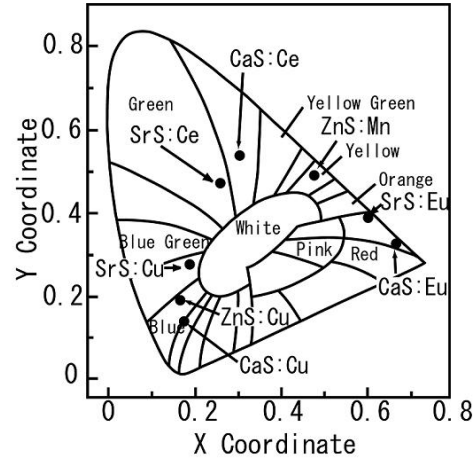


Fig.1. CIE diagram and color coordinates of EL phosphors.

強いので、銅は高密度励起の発光中心としては不適である。CaS:Cu 蛍光体は深い青色を示すが、EL では輝度が低く実用化にはほど遠い。伝統的な蛍光体ながらも、ZnS:Cu が優位にある。

$\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Ce}^{3+}$  が d-f 遷移に基づく発光を示す。発光中心の d 軌道が励起準位を形成するので母体とのカップリングが強い。 $\text{Eu}^{2+}$  の場合、母体の種類により赤～青色までの発光が得られる。銅中心に比べると、母体とのカップリングが弱いので、高密度励起には有利である。しかし、母体の種類によって、 $\text{Eu}^{2+}$  ではなく  $\text{Eu}^{3+}$  になるので、母体との組み合わせが課題であり、種々の蛍光体が開発されている。 $\text{Ce}^{3+}$  は 3 価希土類イオンの中でも特異な存在で、f 軌道から分裂した準位には可視光域に相当するものではなく、d 軌道が励起準位となる。 $\text{Eu}^{2+}$  と同様に母体とのカップリングが強く、母体の種類により青～緑色までで発光色が変わる。EL 用蛍光体の候補として、CaS:Eu (赤), SrS:Ce (緑～青緑), CaS:Ce (緑) を検討した。CaS:Eu は色純度の良い赤色発光を示し、アルカリ土類硫化物系の蛍光体の中で最も注目されている。SrS:Ce は作製条件によって発光色が大幅に変化する。蛍光体焼成時の雰囲気ガスに硫化水素を混入すると緑色側に、硫化水素の量を減少すると青色側にシフトし、若干の酸素を含む状態でさらにブルーシフトする。 $\text{Tb}^{3+}$  などその他の 3 価の希土類イオンは粉末型 EL においてあまり発光しない。とくに、亜鉛に比べて 3 価の希土類イオンのサイズが大きく、ZnS への熱拡散は極めて困難である。

$\text{Mn}^{2+}$  は d-d 遷移に基づく黄色発光を示す。この発光遷移は、最外核の電子軌道が空であることから、若干母体の影響を受ける。3 価希土類イオンに比べて、電子構造が単純で、エネルギー損失が少ないので、高効率発光中心となり得る。 $\text{Mn}^{2+}$  濃度が低いと長残光を示すので、ある程度高濃度で使用しなければならない。濃度を高くし過ぎると、 $\text{Mn}^{2+}$  - $\text{Mn}^{2+}$  ペアの発光 (長波長シフト) が観察されたり、母体の種類によっては  $\text{Mn}^{4+}$  になったりすることがある。母体の種類と不純物濃度を適度に選べば、高効率の発光中心となり得る。ZnS:Mn は高輝度 EL を示すが、アルカリ土類硫化物中のマンガンは低輝度である。

### 3.2 青色 ZnS:Cu E L

最も高輝度で発光する黄色 ZnS:Mn と補色の関係にある青色 E L が実現できれば、これらの蛍光体を組み合わせて白色 E L を実現できる。ZnS:Cu 系蛍光体の中でも発光色が青色に近いものほど劣化が早く、E L の劣化機構を調べるのに好適である。これらのことが ZnS:Cu 系蛍光体の研究への刺激になって相応の研究期間を割いた。紆余曲折の末、粉末焼成後の冷却速度がキーポイントであることを見出し、結果としてクエンチングという急速冷却を導入するに至った<sup>[2]</sup>。ZnS:Cu 系蛍光体の焼成温度は 700°C、熱処理完了後、炉心管から試料を大気中に取り出し急速に冷却する。ZnS:Cu 蛍光体のキャリア源は、粒子内部の層状欠陥に析出した  $Cu_xS$  導電相である。クエンチングを施すことにより、キャリア源となる  $Cu_xS$  針状析出相と母体中の発光中心を凍結し、より多くのキャリア源と発光中心を形成できると考えたのである。

Fig. 2 は、試作した粉末型 E L の輝度電圧特性を示したものである。作製直後の素子は、輝度電圧特性が時間経過とともに高電圧側にシフトするが、10 時間経過すると輝度電圧特性のシフト量は小さくなり、安定化処理が完了する。安定化処理後の輝度電圧特性は、駆動時間が経過しても殆ど変化しなくなる。安定化処理に要する時間は素子を加熱することにより加速され、80°C におけるエージングでは 1 時間程度で安定化が完了する。さらに、粉末焼成後のクエンチングにより、ZnS:Cu E L 素子の発光色が駆動周波数に殆ど依存しなくなる、発光色の色純度が改善されるという付加的効果もある。こうして開発した青色 ZnS:Cu E L 素子の色度座標が前出の Fig. 1 のデータである。

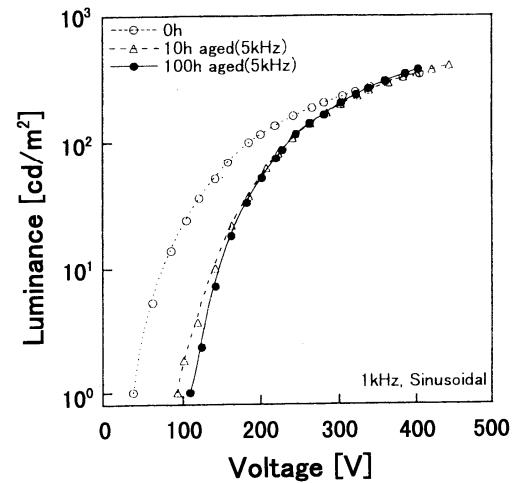


Fig. 2. Luminance-voltage characteristics of blue ZnS:Cu device.

### 3.3 赤色 CaS:Eu E L

CaS は、炭酸ガスと水分が共存する環境下で炭酸化物に変質し易く取り扱いが難しいため、期待とは裏腹に実用化が進んでいない。粉末型 E L の研究分野では、CaS:Eu の他に好適な材料は見出されていないので、現在でも CaS:Eu への期待は大きい。研究の発端は、青緑色 SrS:Ce との組み合わせにより白色 E L を実現することであった。ZnS 系蛍光体と違って CaS:Eu は化学的に不安定であるため、ウェットエッチングを採用できない。ドライプロセスで Cu-coating 処理を施さなければならない。そこで、研究室では、粉末焼成時に銅を同時添加すること、蛍光体作成後に銅処理を施すことなど、種々の銅処理のプロセスを検討した。結果的には適量の銅を同時添加することにより、粒子表面に  $Cu_xS$  導電相、粒子内部には Cu 増感中心を形成するに至った。その後、Eu 中心に近接する位置に酸素元素を配置することにより、発

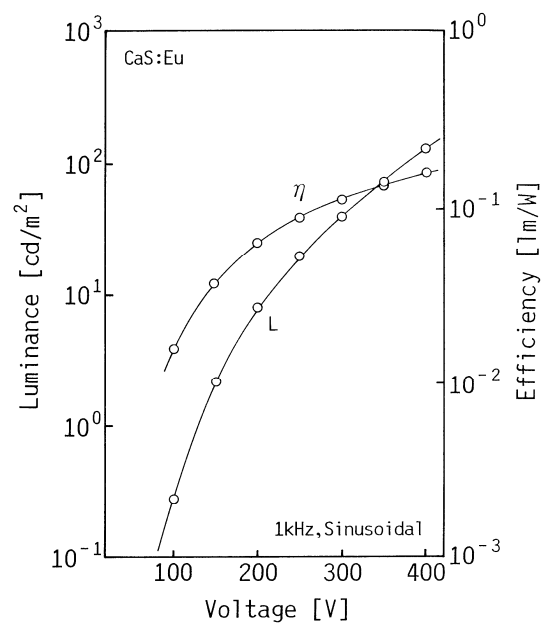


Fig. 3. Luminance-voltage and efficiency-voltage characteristics of red CaS:Eu device.



光特性が改善されることを見出し、蛍光体の表示法に従うと  $\text{CaS:Eu-0,Cu}$  のように表される蛍光体を作製するようになった。この蛍光体を用いた粉末型 EL の輝度電圧特性を Fig. 3 に示す。図から分かるように、 $100\text{cd/m}^2$  以上の発光輝度が得られている。

アルカリ土類硫化物蛍光体を用いた粉末型 EL に対して一般的にいえることは、初期劣化特性が激しいことである。素子構成材料を工夫することで薄膜型 EL の初期劣化特性は大幅に改善されるのに対して、粉末型 EL の劣化特性はあまり改善されない。 $\text{CaS:Eu}$  粉末型 EL では、数時間のエージングで初期輝度の 20% にまで輝度が低下し、エージング後の輝度低下は極めて緩やかになる。初期劣化機構の解明と改善、あるいは初期輝度の大幅な改善が達成されれば、 $\text{CaS:Eu}$  粉末型 EL の用途が広がるであろうと考えている。

## 4. 検 討

### 4.1 輝度レベル

粉末型 EL の発光輝度は、最も大きい  $\text{ZnS:Mn}$  (黄色) でも  $2,000\text{cd/m}^2$ 、本文で紹介した  $\text{ZnS:Cu}$  (青色) は  $300\text{cd/m}^2$ 、 $\text{CaS:Eu}$  (赤色) は  $100\text{cd/m}^2$  である。用途により要求される輝度レベルは異なる。イルミネーションの用途では  $10\sim 100\text{cd/m}^2$ 、標識板の用途では  $50\text{cd/m}^2$  以上、カラー液晶のバックライトでは  $2,000\text{cd/m}^2$  以上である。現在の輝度レベルでは用途が限られ、数倍以上の輝度向上が望まれる。しかし、従前の作製法では輝度向上に限界があり、ブレイクスルーと成りえるような斬新な発想が求められる。2005 年 10 月横浜で開催された FPD 展で、超高輝度直流 EL のデモンストラーションがあった。バックライト用途として研究開発の過程で発明されたもので、展示担当者に聴取した報告では、薄膜型が約  $200$  万  $\text{cd/m}^2$ 、分散型が約  $1$  万  $\text{cd/m}^2$  で発光する。出展されていたデバイスは、青色 EL 薄膜から放射された光により EL 層上に塗布した黄色蛍光体層を励起した青味を帯びた白色発光 EL で、発光しきい値電圧は 3V、7V 印加時で  $200$  万  $\text{cd/m}^2$ 、 $35$  万  $\text{cd/m}^2$  点灯下で 2 万 5 千時間の連続駆動後も輝度変化は見られない。高輝度化と長寿命化の技術データが公表されていない現状では憶測の域を出ないが、作製条件を整えば高輝度化が可能であるという夢をもつことはできる。

### 4.2 しきい電圧

蛍光体が EL を示すためには、 $1\text{MV/cm}$  以上の高電界が必要とされている。これは、電子が発光中心を衝突励起するに必要な運動エネルギーをもつための条件であると同時に、界面準位等に捕獲されている電子を電界放出させるに必要な電界強度でもある。蛍光体内部の電界強度はホットエレクトロン分布に大きく影響し、電界強度が高ければ電子の分布は高エネルギー側にシフトするので、EL 効率は高くなる。しかし、 $1\text{MV/cm}$  未満の低電界であっても、発光中心を励起可能な高エネルギー電子が存在する確率はある。したがって、EL の発光開始電圧は、キャリア供給源からの電子放出に対するしきい値であると考えるのが自然である。 $\text{ZnS}$  系 EL 素子の発光層中の電界を平等であると仮定して電界強度を計算すると  $0.1\text{MV/cm}$  のオーダーである。それでも EL を示すのは、粒子内部に析出した  $\text{Cu}_x\text{S}$  導電相の先端に電界が集中するため、局部的に  $1\text{MV/cm}$  以上の電界が発生し、電界放出により電子は  $p\text{-Cu}_x\text{S}$  の価電子帯から  $\text{ZnS}$  の伝導帯に注入される。一方、 $\text{CaS}$  系の蛍光体では、粒子内部の  $\text{Cu}_x\text{S}$  導電相は殆ど無く、 $\text{Cu}_x\text{S}$  導電相は粒子表面形成されている。 $p\text{-Cu}_x\text{S}$  と  $\text{CaS}$  のヘテロ接合界面を通して電子が蛍光体に注入される。このように、 $\text{ZnS}$  と  $\text{CaS}$  を比較すると、 $\text{CaS}$  の方が動作電圧は高くなること、エージング特性が異なることを解釈できる。

### 4.3 劣化機構

劣化に関する古典的な研究成果は文献に集約されている<sup>[3]</sup>。それによると、劣化に対して、水分の影響が大きく、劣化した蛍光体は深い捕獲準位が形成されている。熱ルミネッセンスの測定

結果によると、硫黄サイトを占める酸素の捕獲準位の深さは 0.56eV と見積もられているから、一度捕獲された電子は室温では容易に開放されることはない。また、酸素は硫黄と同族であるが、酸素は硫黄に比べて移動しやすい。その結果、蛍光体内の電界分布を歪ませ、素子の駆動電圧を上昇させる原因になる。

内因性劣化の代表的なものは発光中心の失活である。例えば、DA ペア型の発光中心では、ハロゲンイオンが移動することによって、発光中心は機能を消失する。硫化亜鉛に添加した銅と塩素は、前者がアクセプタ、後者がドナー準位を形成し、それぞれの幾何学的距離がある範囲内であればドナー準位の電子がアクセプタ準位の正孔と放射再結合して光を放出するが、それぞれの準位間の距離が大きくなると放射再結合確率が低下し、励起状態のエネルギーが非放射再結合中心に転移するため発光中心は失活する。DA ペア型の発光中心は、ハロゲンイオンだけでなく、銅イオンのマイグレーションが大きいのので、印加電圧の極性が非対称であるとそれぞれのイオンが反対方向に移動するので失活し易い。希土類元素やマンガンのような内核遷移に基づく発光では、発光中心間の相互作用がなければ自分自身が失活することはないが、硫黄欠陥などによって形成された非放射再結合中心が近傍に存在すると散逸した励起エネルギーが吸収され、発光中心の能力を低下させる。表面処理等の防湿対策はもちろんのこと、発光に寄与するもの以外の不純物と硫黄欠陥を低減した良質の蛍光体の作製、汚染の原因となるような構成元素を含まない周辺材料の採用および素子構成材料間の相互拡散の防止策をこうじることが長寿命 EL を実現するためのキーテクノロジーである<sup>[4]</sup>。

## 5. ま と め

粉末型 EL 素子のカラー化を目指して取り組んできた研究のうち、硫化亜鉛とアルカリ土類硫化物を母材として用いた蛍光体に関する主要部分を本稿で紹介した。得られた成果の要点は以下のとおりである。

### (1) 青色 ZnS:Cu 蛍光体

蛍光体焼成後に急速冷却を施すことにより、発光輝度の向上、発光色および劣化特性を改善することができる。クエンチングによる特性改善は、キャリア源として働く導電相と発光中心をより多く形成できたからであると考えられている。

### (2) 赤色 CaS:Eu 蛍光体

ZnS のように粒子内部にキャリア源を形成することは期待できないが、ドライプロセスによりキャリア源として粒子表面に Cu-coating を施すことにより、アルカリ土類硫化物蛍光体ベースの EL 用蛍光体を作製することができる。

## 6. 引 用 文 献

- [1] 坂東能英, 右谷仁孝, 大西秀臣: 分散型 EL 素子のカラー化, ディスプレイ アンド イメージング, 3, pp.225-231, 1994.
- [2] A. Uemura, D.N. Huyen and H. Ohnishi: Transient Thermoluminescence of Quenched ZnS:Cu Powder Phosphors, Proceedings of The Seventh International Display Workshops, pp.893-896, 2000.
- [3] H. F. Ivey: Electroluminescence and Related Effects, pp.68-77, Academic Press, 1963.
- [4] 上村 明, 大西秀臣: 最新無機 EL 開発動向～材料特性と製造技術・応用展開, 第 6 章無機 EL 評価法, pp.181-200, 情報機構, 2007.