

# Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S : Ce, F 薄膜 EL 素子の特性

高 橋 小 弥 太  
内 海 健 太 郎  
近 藤 昭 夫

## Development of a Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S: Ce, F Electroluminescent Thin Film Device

Koyata TAKAHASHI  
Kentaro UTSUMI  
Akio KONDO

A new electroluminescent thin film phosphor, Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S: Ce, F, has been developed. X-ray diffraction analysis indicates that ZnS is soluble up to about 33 mol% and that the solid solution Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S has the NaCl type crystal structure. The Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S: Ce, F electroluminescent thin film device shows blue-green to green luminescence. The device exhibits a luminance level of 1400 cd/m<sup>2</sup> at 5 kHz drive, even though it was manufactured using an electron beam evaporation technique at a low substrate temperature.

### 1. はじめに

エレクトロルミネセント・ディスプレイ (ELD) は、ガラス基板上に積層した薄膜と、薄膜を被覆する封止構造及び駆動回路基板からなる平面型発光ディスプレイである。ELD は、完全な面発光型で、数万～数十万の小発光面 (ピクセル) で画素が構成されるために、視野角が広く、くっきりしたゆがみのない画像が得られる。現在、黄橙色発光のモノクローム ELD が商品化され、計測器、FA、OA、車載用などの用途に普及しつつある。

ELD の発光色は、積層薄膜中の発光層の材料に依存している。現在の黄橙色 ELD は、ZnS:Mn が、発光層材料である。その他の発光色の発光層は、緑色発光の ZnS:Tb, F が実用化に最も近く<sup>1)</sup>、さらに赤色発光の CaS:Eu、青緑色発光の SrS:Ce<sup>2)</sup>、白色発光の SrS:Ce, Eu<sup>3)</sup>、等の材料が、実用化に向けて研究されている。

これらの発光層の製法は、主に電子ビーム (EB) 蒸着法、スパッタ法、MOCVD 法、ALE 法<sup>4)</sup> である。EB 蒸着法による発光層の調整は、高真空中で成膜するため、不純物の混入が少なく、高融点の材料でも容易に蒸

発させることができるなどの特徴がある。EB 蒸着法で、発光層を形成する場合、蒸着中の基板温度は、ZnS では、150～300°C であるのに対して、CaS, SrS 等のアルカリ土類金属硫化物薄膜では、500°C 以上必要である。アルカリ土類金属硫化物の蒸気圧は、ZnS と比較して、非常に低いために、蒸着時の基板温度が高い程、結晶性が向上し、発光層の特性は向上することが期待される。しかしながら、ガラス基板の耐熱性に限界があり、さらに、下地の薄膜材料及びガラス基板からのイオンの拡散などの理由により、高温蒸着プロセスには限界がある。そこで、低温蒸着プロセスで高輝度発光する多色化用の発光層材料の開発が望まれている。

我々は、これまでバルク材料でも報告のなかった SrS と ZnS の EB 蒸着での混晶化を試み、Ce を付活した薄膜が、ZnS と同程度の基板温度で生成され、ポストアニーリングを施すことにより、優れた発光特性が得られたので報告する。

### 2. 実 験

#### (1) 発光層薄膜の調製

SrS, ZnS と  $\text{CeF}_3$  の粉末を、混合、ペレット化した後、焼成して EB ターゲットを調製した。薄膜は、 $5 \times 10^{-6}$  Torr 以下の真空中で、 $200^\circ\text{C}$  に保持したガラス基板上に、電子ビーム (EB) によりターゲットを加熱して蒸発させて、生成した。その後試料をランプアニール炉で、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度で10分間アニール処理を行った。

## (2) 発光層薄膜の評価

調製された薄膜の組成分析は、蛍光X線装置 (理学電機製3370) で、Sr, Zn, S, Ce について定量した。ただし、基板は、重元素の影響を避けるために、青板ガラスを用いた。

結晶性、結晶構造については、X線回折装置 (理学電機製 RAD-RB) で主に評価し、一部の試料については、透過型電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-2000FX) で、断面の TEM 像、電子線回折パターンにより評価した。

## (3) EL 素子の調製

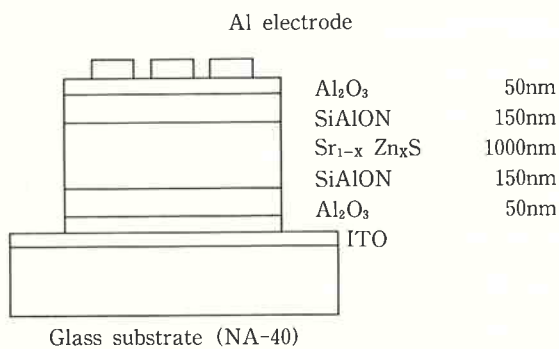


Fig. 1 Schematic cross section of the  $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}:\text{Ce}, \text{F}$  thin film EL device.

試作した EL 素子の構造を Fig. 1 に示す。基板は、NA-40 ガラス、下部電極は、ITO である。ITO をフォトリソグラフィーでパターンニングした後、第1絶縁層の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiAlON を RF マグネトロンスパッタ法で作製した。その後、発光層を [1] の方法で作製し、さらに第2絶縁層の SiAlON,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を第1絶縁層と同じ方法で作製した。最後に、上部の Al 電極をスパッタ法で作製した。絶縁層の中で、SiAlON は、イオンの拡散を押さえる役割をしており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、他の膜との密着性を考慮したものである。

## (4) EL 素子特性の評価

EL 素子の ITO 電極と Al 電極の間に、5 kHz 正弦波の電圧をかけながら、輝度計 (東京光学製 BM-3) で輝度を測定し、輝度-電圧特性を得た。また、同じ方法で EL 素子に電圧を印加した状態で、デジタルオシ

ロスコープにより素子に印加している電圧と、電流を測定し、データをパソコン (PC9081) に転送して、電圧と電流の積を時間積分することにより消費電力を計算し、輝度の値と比較して、発光効率を求めた。また、発光スペクトルは、モノクロメータとフォトマル、ロックインアンプの構成で測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 発光層の組成

最初に、基板上に調製された薄膜における Sr, Zn 組成比のターゲットの組成に対する依存性を調べた (Fig. 2)。 $200^\circ\text{C}$  の基板温度で蒸着を行った結果、調製され

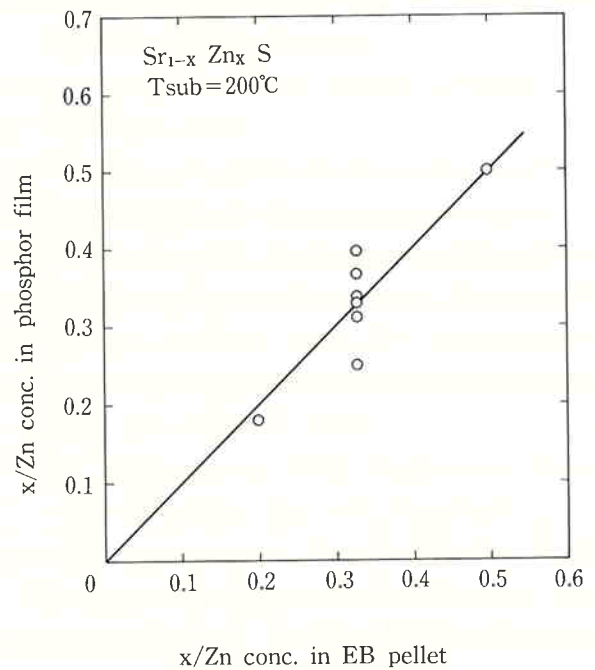


Fig. 2 Zn concentration in thin films.

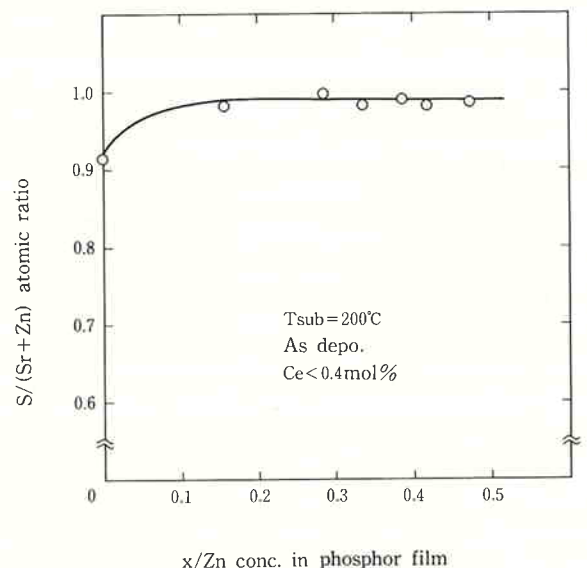


Fig. 3 Stoichiometry of phosphor films.

た薄膜中の Zn 濃度は、ペレット中の Zn 濃度とほぼ一致する結果が得られた。

次に生成した薄膜の化学量論性について検討した (Fig. 3)。SrS を蒸着した場合、基板温度 400°C 以下で S 欠損が生じやすいことが、すでに報告されており<sup>5)</sup>、実際、 $X=0$  では同様の結果が得られた。 $x \geq 0.15$  の領域では、 $S/(Sr+Zn)=0.98 \sim 0.99$  となり化学量論比は、ほぼ 1 であり、ZnS の添加により発光層の組成が、化学量論的に良好となることがわかった。

## (2) 発光層の結晶構造と結晶性

SrS と ZnS の間では、バルクにおいて状態図の報告がない。SrS は、イオン性が強い NaCl 型の結晶構造である。ZnS は、共有結合性で、低温相が、閃亜鉛鉱型で、高温相が、ウルツ鉱型の結晶構造である。

これらのことを手がかりとして、発光層の結晶構造や結晶性を調べるために、700°C で10分間アニールを行った試料についてX線回折パターンの解析を行った。

Fig. 4 は、 $X=0.31$  と  $X=0.5$  の場合のX線回折パ

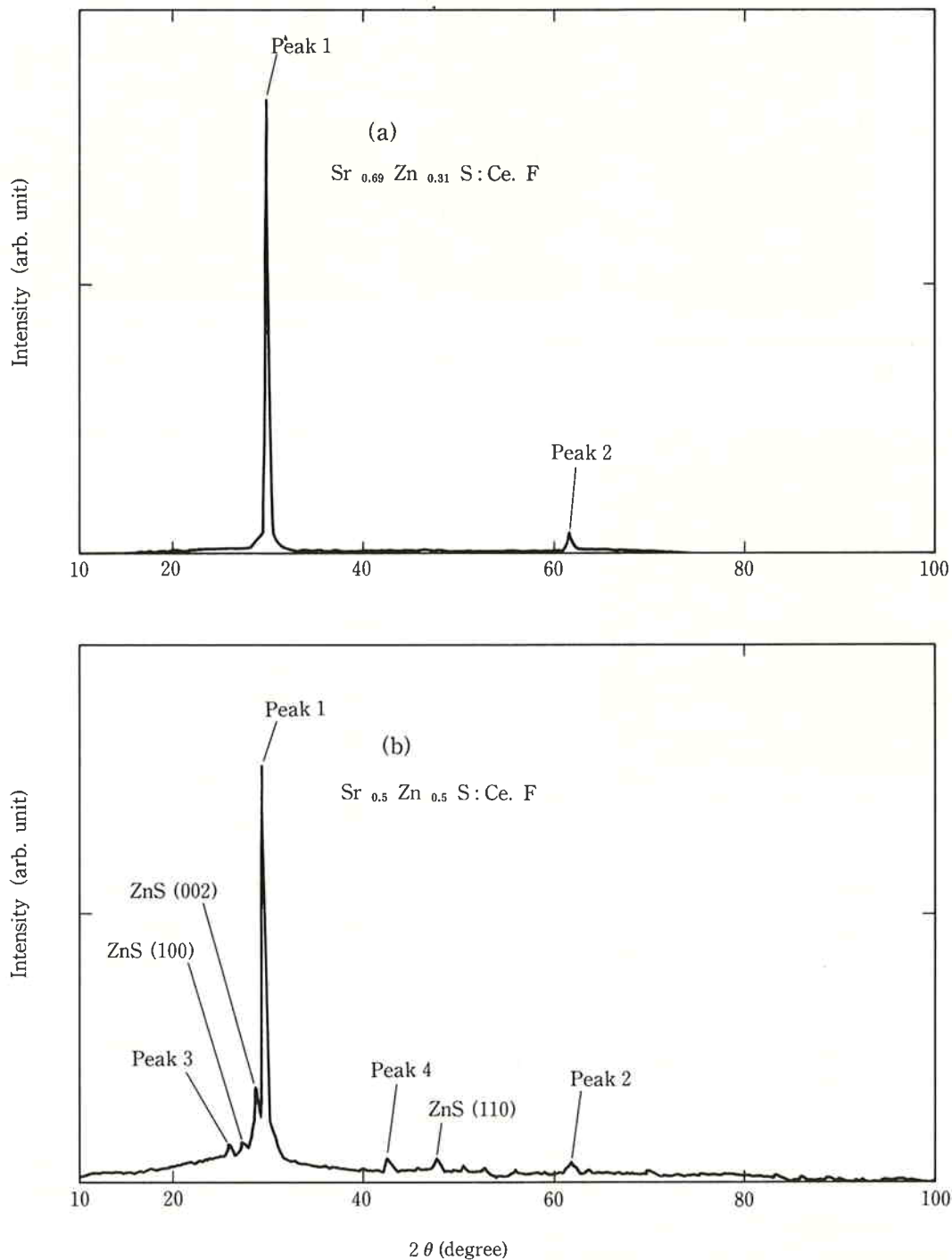


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a)  $Sr_{0.69}Zn_{0.31}S:Ce, F$  thin film and (b)  $Sr_{0.5}Zn_{0.5}S:Ce, F$  thin film.

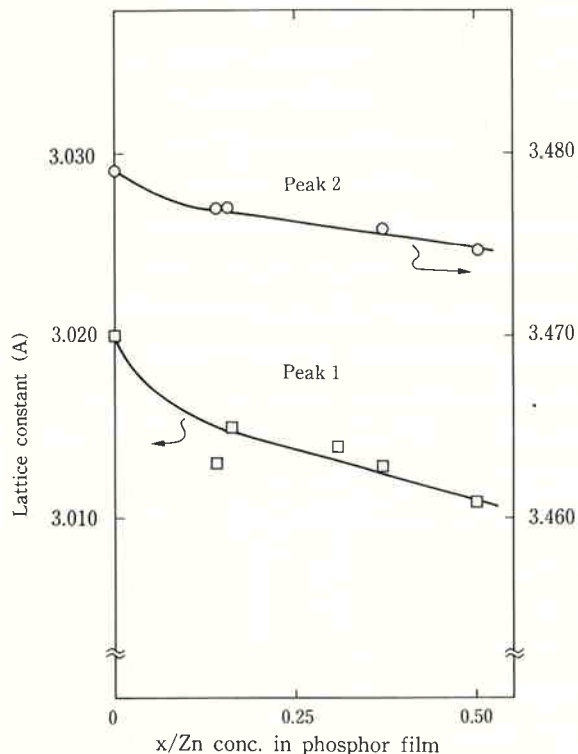


Fig. 5 Dependence of lattice constant on Zn concentration.

ターンである。 $X=0.31$  の場合、特に明瞭なピークは、 $2\theta=29^\circ$  付近の Peak 1 と、その 2 倍の面指数をもつ Peak 2 であった。これに対して、 $X=0.5$  の場合、Peak 3, Peak 4 のほかに、ウルツ鉱型の ZnS (100), (002), (110) 面からの回折ピークが現われている。

Peak 1, Peak 3 の帰属を検討するために、Zn 濃度  $X$  に対する面間隔の変化を調べた (Fig. 5)。Zn 濃度の増加に従ってどちらの面間隔も単調に減少した。また  $X=0$  の場合、Peak 1 は、SrS の (200) 面、Peak 3 は SrS の (111) 面に帰属される。これらの結果から  $X=0.31$  および  $0.5$  の場合の、Peak 1, Peak 3 は、SrS と ZnS の NaCl 型の固溶体からのピークであると類推される。

Peak 1, Peak 3, ZnS (002) のピークの積分強度の Zn 濃度  $X$  に関する依存性を Fig. 6 に示す。 $X$  の値が 0 から 0.33 の範囲では、ZnS (002) のピーク強度は微弱であり、 $X$  の値が 0.33 以上で急激に増加した。図には示していないが、その他の ZnS の回折ピーク強度も同様な傾向を示しており、これらの結果から、ZnS の固溶限

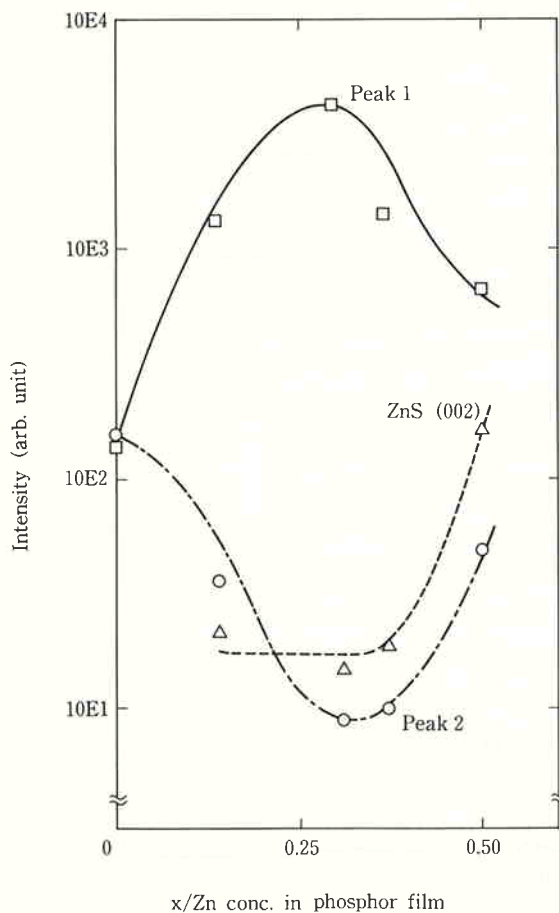


Fig. 6 Dependence of X-ray integral intensity on Zn concentration under  $700^\circ\text{C}$ , 10 min annealing condition.

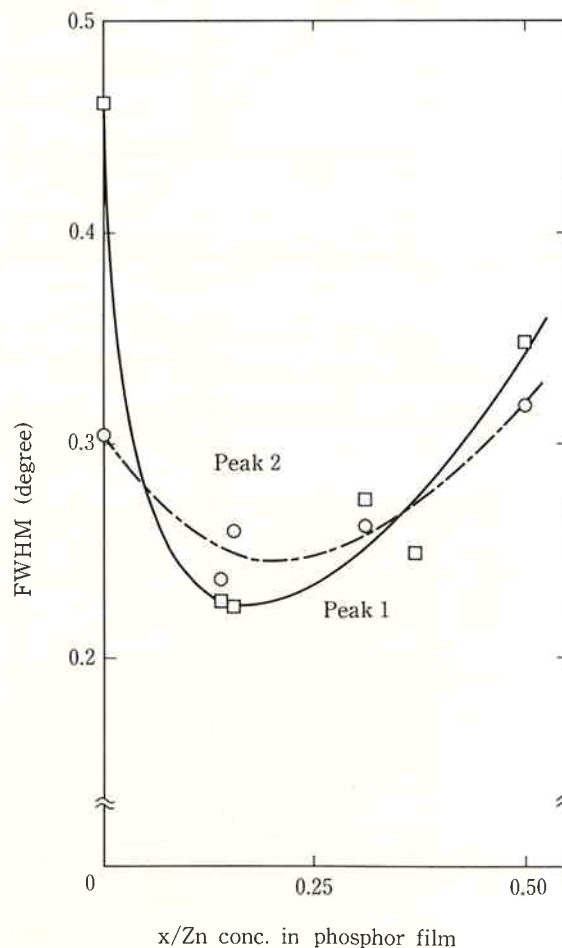


Fig. 7 Half peak widths of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  (111) line and (200) line.

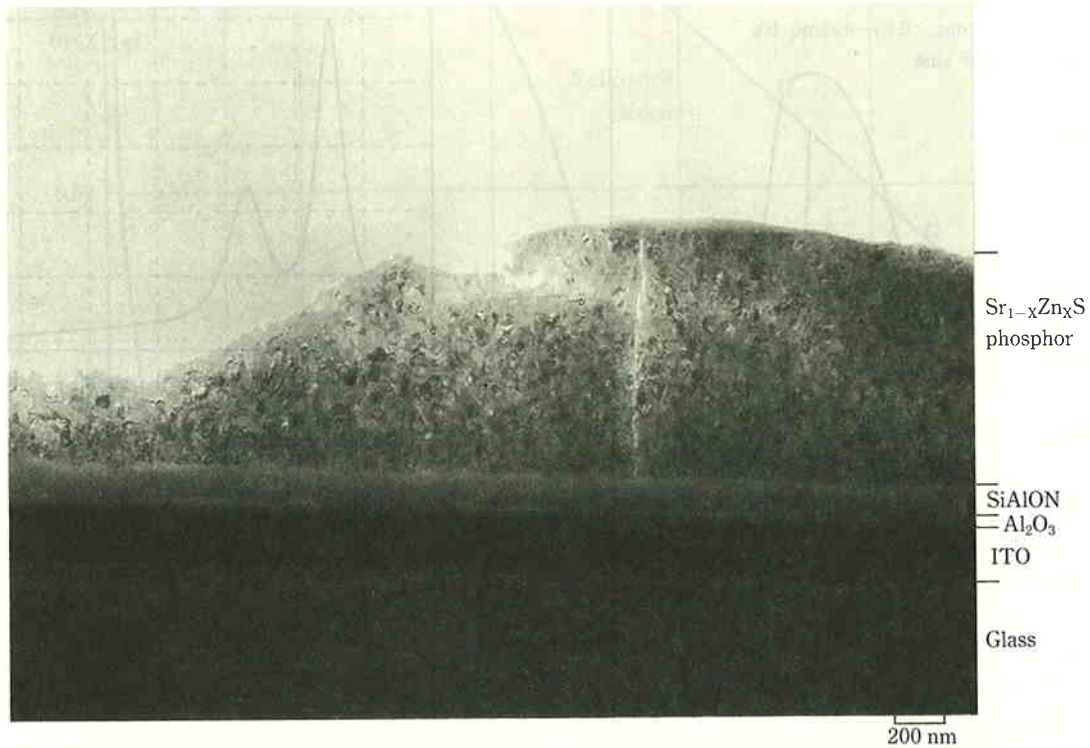


Fig. 8 TEM Image of Sr<sub>0.69</sub>Zn<sub>0.31</sub>S:Ce, F EL device.

界は  $X \approx 0.33$  と考えられる。また Peak 1 の Peak 3 に対する強度比は、 $X \approx 0.33$  で最大となり、この組成で Peak 1 が示す方向への結晶の配向性が最も強くなると考えられる。

さらに、結晶粒径に反比例するピークの半値幅は、 $X=0.2$  付近で極小値を示し、さらに  $X$  が増加すると半値幅が上昇する結果が得られた (Fig. 7)。

これらの結果は、 $0 < x \leq 0.33$  の領域で、SrS と ZnS が、NaCl 型の混晶を形成し、特に  $0.2 \leq x \leq 0.33$  の領域において、結晶性の良い薄膜が得られることを示している。

さらに SrS と ZnS が固溶体 (混晶) となっていることを確認するために、 $X=0.31$  の場合の発光層の断面についての TEM 像、電子線回折パターンを観測した (Fig. 8, Fig. 9)。この断面 TEM 像は、薄膜が柱状成長していないものの、20~70 nm の結晶粒子から成ることを示している。薄膜の電子線回折パターンは Fig. 9 のようになり、これを解析した結果を Table 1 に示す。この方法によって得た結晶の面間隔の値は、X線回折によって得た値とほぼ一致した。

上記の結果は、X線回折パターンの解析結果を支持するものである。従って、得られた薄膜は SrS と ZnS の NaCl 型の固溶体 (混晶) Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S であると結論される。

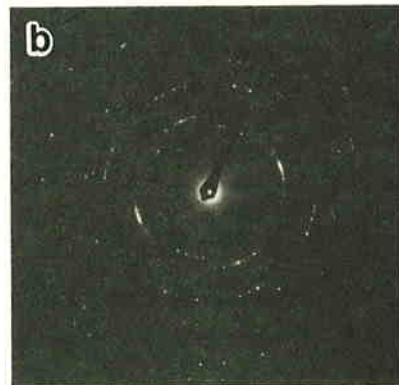


Fig. 9 Electron beam diffraction pattern of Sr<sub>0.69</sub>Zn<sub>0.31</sub>S:Ce, F thin film.

Table 1 電子回折の結果

観察試料面間隔 (Å)	SrS (ASTM 8-489)	
	d (Å)	hkl
3.41	3.479	111
2.97	3.007	200
2.08	2.129	220
1.87	1.814	311

### 〔3〕 EL 素子の特性

次に、Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S:Ce, F 薄膜を発光層とした EL 素子を作製した。発光特性と Zn 濃度及び Ce 濃度の関係について述べる。



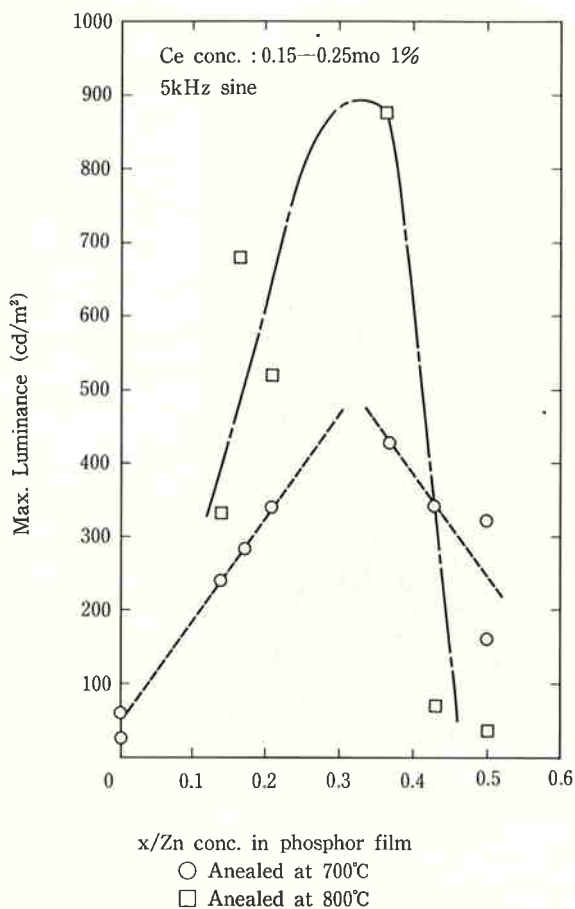


Fig. 10 Dependence of maximum luminance on Zn concentration.

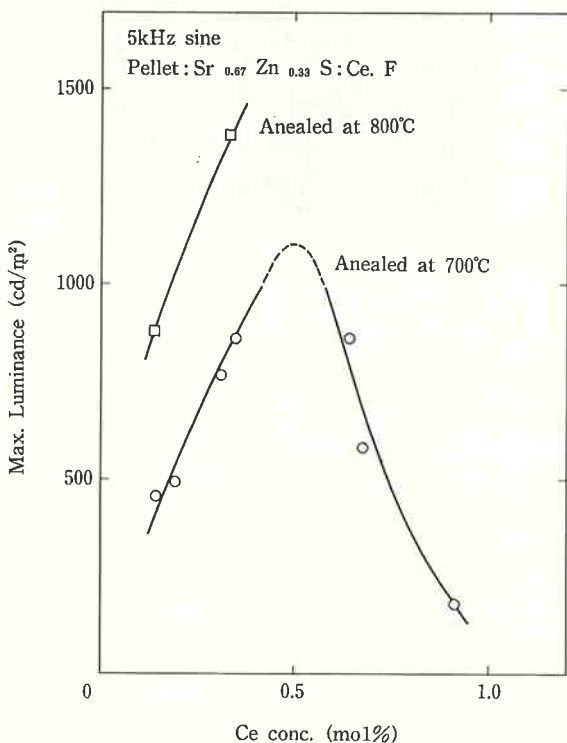


Fig. 11 Dependence of maximum luminance at 5 kHz sinewave on Ce concentration.

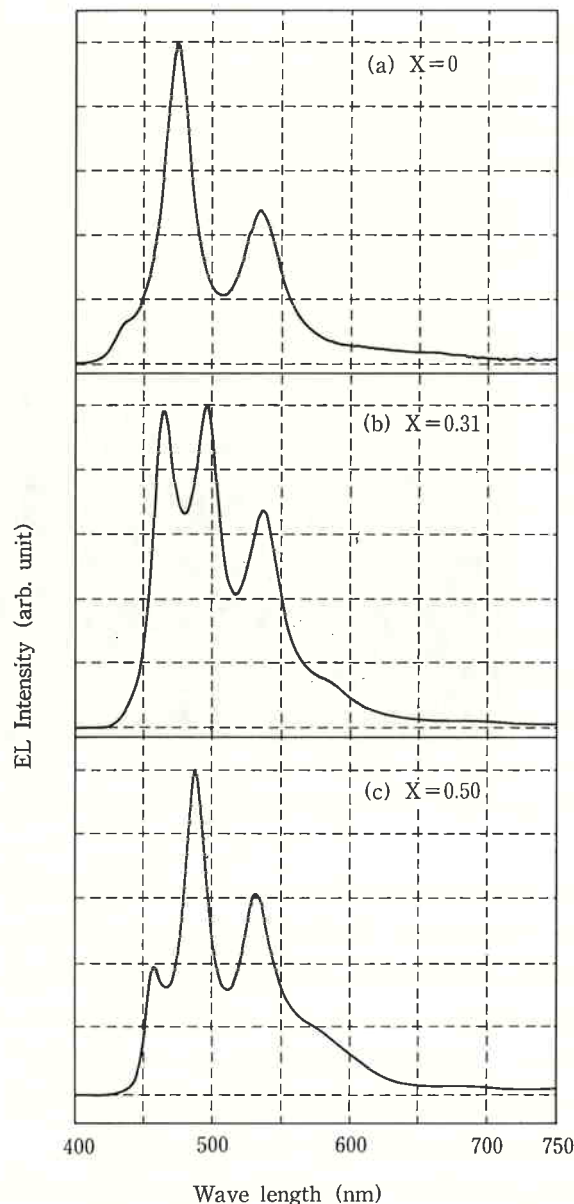


Fig. 12 EL spectra of  $Sr_{1-x}Zn_xS:Ce, F$  EL device. (a)  $X=0$ , (b)  $X=0.31$ , (c)  $X=0.50$ .

Fig. 10 に、発光層中の Ce 濃度が、0.15~0.25 mol% の場合について、Zn 濃度  $X$  に対して、5 kHz 正弦波電圧を印加した場合の、最高輝度の依存性を示す。アニール温度 700°C の試料については、 $X \approx 0.33$  で輝度が極大となり、それ以下で  $X$  の増加に伴って輝度は、単調増加し、それ以上で、輝度は減少している。また、アニール温度 800°C の試料についても、同様の傾向を示し、特に  $x < 0.4$  では、アニール温度 700°C の場合より輝度は向上した。

この結果を Fig. 6 と比較すると、輝度の Zn 濃度依存性は、Peak 1 つまり  $Sr_{1-x}Zn_xS (002)$  のピーク強度の Zn 濃度依存性と一致している。従って、結晶の配向性が、輝度の向上の主要な因子となっていることがわか

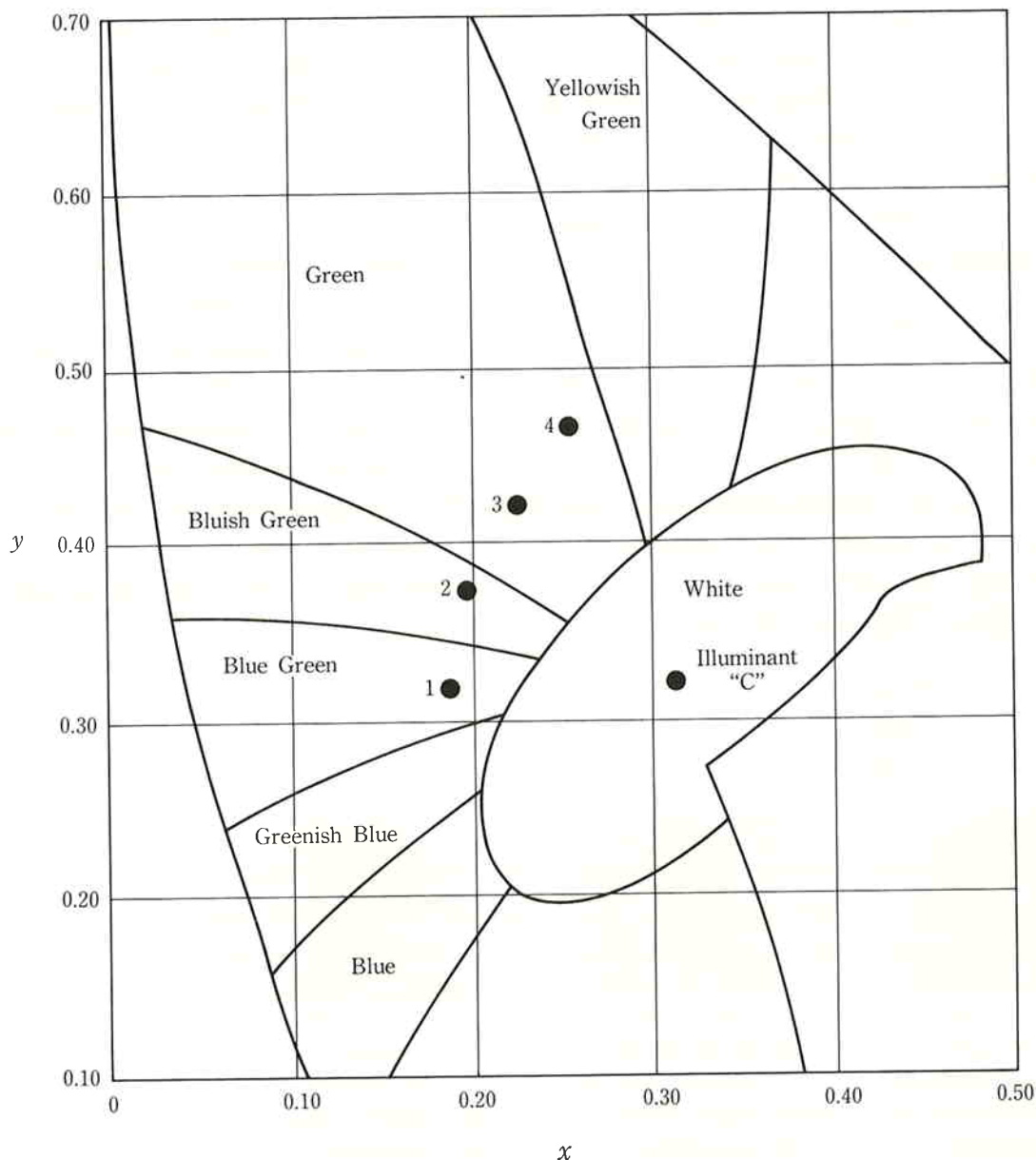


Fig. 13 The chromaticity values for  $Sr_{1-x}Zn_xS:Ce, F$  EL devices.

1~3 : Ce conc.=0.15~0.25 mol%

1 :  $X=0$  2 :  $X=0.31$  3 :  $X=0.50$

4 : Ce conc.=0.36 mol%,  $X=0.37$

った。

以上の結果に基づいて、発光輝度のドーパント濃度依存性を調べた。EB ペレット中の Zn 濃度は  $X=0.33$  として Ce 濃度を 0.1~1.0 mol% まで変化させた (Fig. 11)。発光層中の Ce 濃度は、蛍光 X 線装置により定量した。アニール温度 700°C の試料では、Ce 濃度が、0.3 から 0.7 mol% の範囲において、輝度が極大になることがわかった。Ce 濃度が 0.36 mol% の試料の場合、700°C で10分間のアニールをした試料では、最高輝度 860  $cd/m^2$  (5 kHz), 発光効率 0.15  $lm/W$  (発光開始電圧+25 Vrms), 800°C 10分間のアニールをした試料で

は、最高輝度 1400  $cd/m^2$  (5 kHz) 発光効率 0.23  $lm/W$  (発光開始電圧+25 Vrms) が得られた。この特性値は、基板温度 500°C, 硫黄雰囲気下で蒸着して得られたと報告されている  $SrS:Ce, K$  EL 素子<sup>3)</sup> の最高輝度 1600  $cd/m^2$ , 発光効率 0.3  $lm/W$  とほぼ同等である。

#### 〔4〕 EL 素子の発光色

Ce 濃度 0.15 mol%~0.25 mol% で、700°C でアニールした試料について EL 発光スペクトルの測定を行った。Fig. 12 は  $X=0, 0.31, 0.50$  の場合を比較したものである。 $X$  が大きくなるに従って発光スペクトルは、長波長側へシフトした。さらに、Fig. 12 の発光スペク

トルを色度座標に換算して比較した。(Fig. 13)  $X$  が大きくなるに従って発光色は, Blue Green から Green まで変化している。また, 比較のために Ce 濃度 0.36 mol%,  $X=0.37$  の試料の色度座標も示してある。膜厚の違いなどによる微妙な干渉効果などがあり, 完全な再現性はないが, Ce 濃度が高くなると発光色は, Green に近づく傾向がある。

#### 4. ま と め

- 1) 従来, 結晶構造上, 不可能とみなされていた SrS と ZnS の混晶化が可能であり, 新しい EL 母材として使用できることを見出した。
- 2) 200°C の基板温度での EB 蒸着と, アニールにより, NaCl 型の結晶構造をした  $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}:\text{Ce}, \text{F}$  混晶薄膜が調整され, 500°C の基板温度で調製された SrS:Ce 発光層と同等の輝度で発光することが示された。

- 3)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}:\text{Ce}, \text{F}$  薄膜は, 固溶限界 ( $X \approx 0.33$ ) 付近で,  $\langle 001 \rangle$  に配向し, 最も高い輝度を示した。また,  $X$  が大きくなるに従って発光色は, Blue Green から Green まで変化した。

#### 文 献

- 1) T. Ogura, A. Mikami et al.; *Appl. Phys. Lett.* **48**, No. 9, 1570-1517 (1986)
- 2) S. Tanaka, H. Deguchi et al.; *Proc. Soc. Inf. Disp.* **28**, No. 1, 21-25 (1987)
- 3) S. Tanaka, H. Yoshiyama et al.; *Appl. Phys. Lett.* **51**, No. 21, 1661-1663 (1987)
- 4) T. Suntola, J. Hyvärinen; *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1985. 15**, 177-95 (1985)
- 5) 田村保暁ほか; 1987 秋期応用物理学会講演予稿集 861



著 者

氏名 高橋 小弥太  
Koyata TAKAHASHI  
入社 昭和59年4月1日  
所属 新材料研究所  
第4研究室



著 者

氏名 内海 健太郎  
Kentaro UTSUMI  
入社 昭和61年4月1日  
所属 新材料研究所  
第4研究室



著 者

氏名 近藤 昭夫  
Akio KONDO  
入社 昭和51年4月16日  
所属 新材料研究所  
第4研究室  
第4研究室長