

ZnS:Mn 高輝度薄膜 EL パネル

渋谷 孝 二
内海 健 太 郎
柚木 崎 裕
近藤 藤 昭 夫

ZnS:Mn High Luminance Thin-Film Electroluminescent panel

Koji SHIBUYA
Kentaro UTSUMI
Hiroshi YUKIZAKI
Akio KONDO

We have developed ZnS:Mn orange-emitting thin-film electroluminescent panel of high luminance. By X-ray diffraction analysis it is concluded that small distortion of ZnS-crystallite is the more important factor for high luminance EL than half width and spacing-plane of that. The dielectric characters of insulating layers in EL has been also investigated. High dielectric constant and low dielectric loss are desirable for high luminance EL and SIAION has been selected as the most suitable insulating material. The 9" diagonal EL panel developed here shows luminance of 3,900cd/(at 1KHz), which is the highest luminance in EL panels of practical-use size.

1. はじめに

ELD (Electroluminescent display) は、現在市場が急成長期にさしかかったフラットディスプレイの1つである。他のフラットディスプレイと比較して広視野角、高応答性に優れた ELD は FA, OA, 測定機器等に幅広く用いられている。しかしさらに ELD 市場が発展していくためには、高輝度化（高コントラスト化）フルカラー化、低消費電力化といった課題を解決していかなければならない。

本報告は、高輝度 EL パネルの開発について発光層、絶縁層のそれぞれについて検討した結果の一部である。その内容は、発光層については EL 特性の成膜条件による変化とその膜結晶性の関係にポイントを絞り、絶縁

層については高誘電率、低誘電損失な材料の選択とその特性決定要因について述べたものである。本開発により、対角 9 inch 640×400 ドットの ELD の試作に成功し、その輝度は 1 kHz で 3900 cd/m² を達成した。

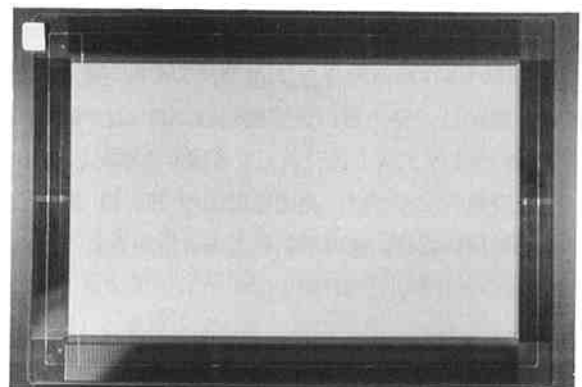
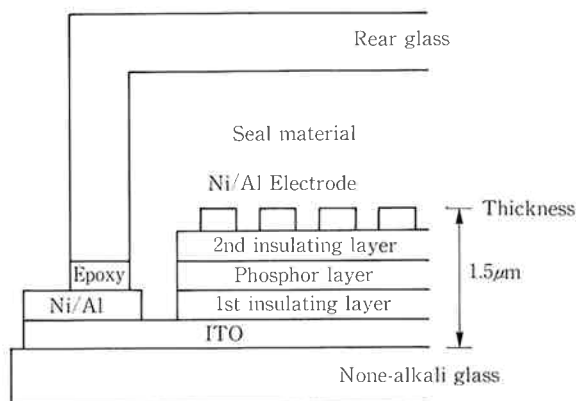


Photo. 1 The 9" diagonal EL panel



Photo. 2 Example of displayed image by the 9" diagonal EL panel



- <Phosphor layer materials>
 Orange ZnS:Mn
 Green ZnS:Tb
 Red CaS:Eu
 Blue SrS:Ce
 White SrS:Ce, K, Eu etc
- <Insulating layer materials>
 SiO₂, Si₃N₄
 Y₂O₃, Ta₂O₅
 Al₂O₃, SiON
 SiAlON

Fig. 1 Cross-sectional structure of EL Panel

Photo. 1, 2 は今回試作した対角 9 inch EL パネルである。パネル断面構造を Fig. 1 に示す。発光素子である薄膜部は、発光層、絶縁層をはさみこむ ITO, Al 各電極がマトリクス上に交差して各画素を形成している。

発光層材料としては、発光色により Fig. 1 に示す材料が主に用いられ、絶縁層材料も主に用いられるものを Fig. 1 に示した。

2. 実験方法

(1) 発光層について

(1) 薄膜調製

発光層である ZnS:Mn 薄膜は、真空槽を 5×10⁻⁶ Torr 以下に排気後、EB 蒸着法によって製膜しその後真空中で 600°C 1 Hr アニーリングを行った。製膜時には下に示すような成膜条件を各々変化させ、その EL 特性、膜結晶性等について調べた。

<発光層成膜条件>

ドーパ Mn 濃度 基板温度
 膜厚 導入 H₂S の流量

製膜時に H₂S を導入する理由は膜中の S 原子の欠損を補償するためである。

EL 特性評価のための絶縁層には第 1 絶縁層として SiO₂/SiAlON の積層膜、第 2 絶縁層として SiAlON/Al₂O₃ の積層膜を用いた。

(2) EL 特性評価

作製した素子の輝度は、市販のカメラ型輝度計で測定し、発光効率を Fig. 2 に示す Sawyer-Tower 回路^{1),2)}により Q-V ループを求めて、そこから算出した。

(3) 膜結晶性評価

作製した発光層の結晶性の評価には、X線回折装置を使用した。解析方法としては、得られた回折ピークより面間隔、半値幅、結晶子の大きさ、結晶子の歪みをそれぞれ算出して EL 特性との比較により高輝度 EL に必要な膜結晶性のパラメーターを検討した。

ここでそれらのパラメーターのうち、結晶子の大きさ、歪みの算出方法について説明する。結晶子の大きさとは Fig. 3-(a) に示すように粒径とは区別される。結晶子の歪みとは Fig. 3-(b) のように、同一もしくは隣接結晶子間で場所により異なる歪みを受け、面間隔がランダムに変化する度合である。HALL の方法^{3),4)}によれば

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon}$$

ε : 結晶子の大きさ

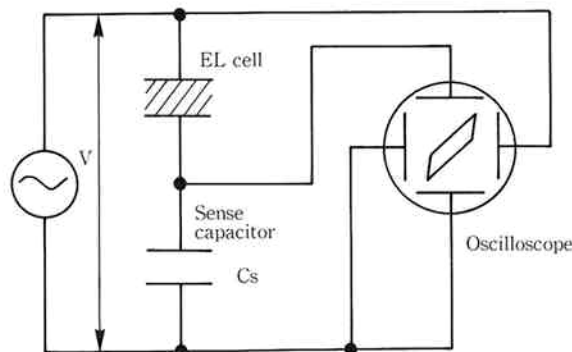


Fig. 2 Sawyer-Tower circuit

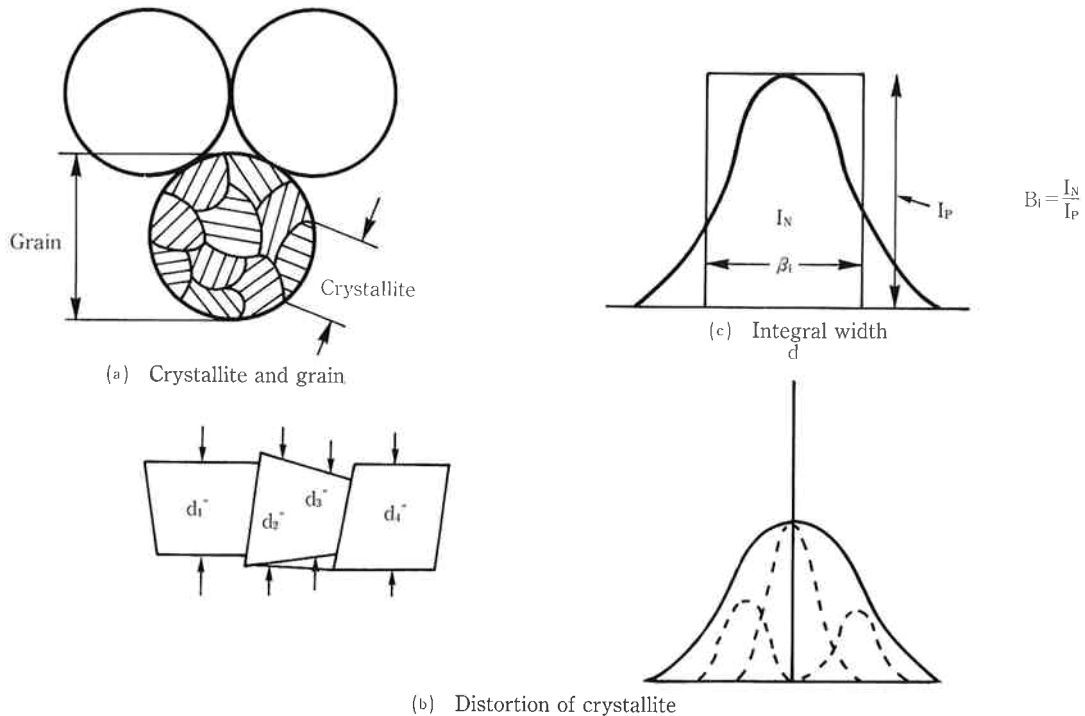
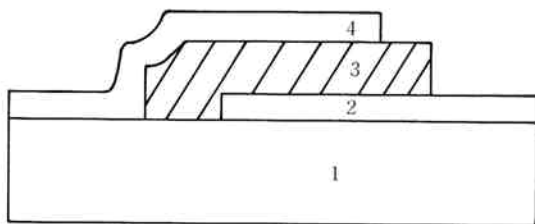


Fig. 3 Size and distortion of crystallite



1. None-alkali glass
 2. ITO or Al electrode
 3. Insulating layer
(thickness $\cong 2000 \text{ \AA}$)
 4. Al electrode
- cf) pixel size = 3 mm \times 5 mm

Fig. 4 Test sample structure for insulating layer

- η : 結晶子の歪み
- λ : X線波長
- θ : 回折角
- β : 積分幅 (Fig. 3-(c) 参照)

が成立し、2本以上の回折線のプロファイルを測定することで ϵ , η が算出できる。本報告ではこの方法を採用した。

〔2〕 絶縁層について

(1) 薄膜調製

評価用素子は Fig. 4 に示すように無アルカリガラス上に、スパッタリングで形成した ITO (絶縁耐圧評価

Table 1 Sputtering condition for insulating layers

Condition Insulator	Target	Sputtering gas	Sputtering Pressure
Si ₃ N ₄	Si	N ₂	4 mTorr
SiAlON	β -SiAlON	Ar, N ₂	3 mTorr
SiO ₂	SiO ₂	N ₂	5 mTorr
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ar, O ₂	2.5mTorr

用) もしくは Al 膜 (誘電率, 誘電損評価用) をリソグラフィにより下部電極として、評価する絶縁層を成膜後上部 Al 電極をマスクスパッタする。評価した絶縁層は薄膜 EL によく用いられる Si₃N₄, Al₂O₃, SiO₂ と調査した限りでは EL への使用例がなかった β -サイアロンターゲットより作製した SiAlON の4種類とした。各絶縁層は RF マグネトロンスパッタ法で作製され絶縁層の種類によりターゲット, スパッタガス, 放電圧力等を Table 1 のように設定した。

(2) 評価

誘電率, 誘電損失の測定には、市販のインピーダンスアナライザを使用した。絶縁耐圧の測定は幅 40 μ sec のパルス電圧を 1.7 V/sec の割合で印加していき、素子が破壊した電圧を読み取った。

膜組成分析には EPMA を、膜中原子の結合状態を調べるのに XPS 分析を行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 発光層について

(1) Mn 濃度変化による EL 特性, 膜結晶性

Fig. 5-(a) に EL 特性の Mn 濃度依存を示す。Mn

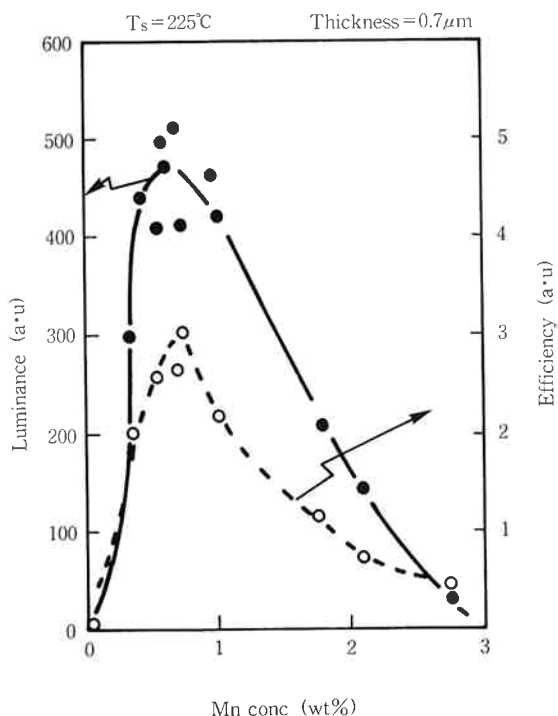


Fig. 5-(a) EL characteristics as a function of Mn concentration

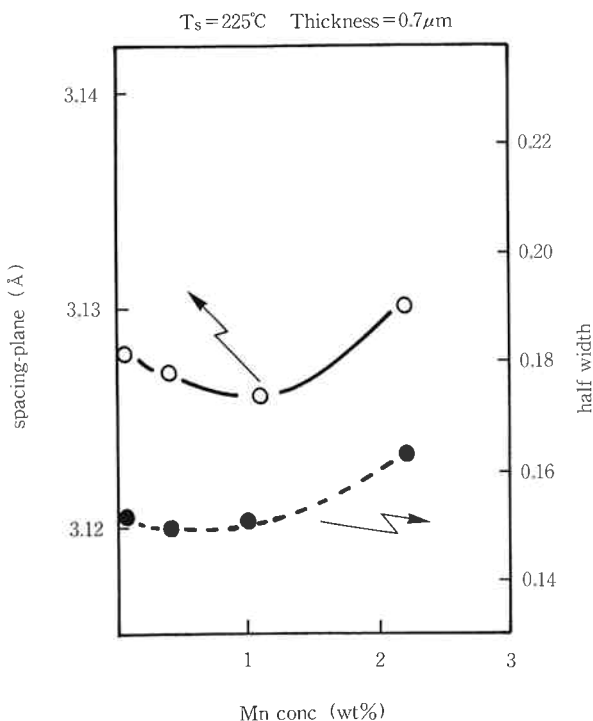


Fig. 5-(b) X-ray diffraction (111) peak as a function of Mn concentration ①

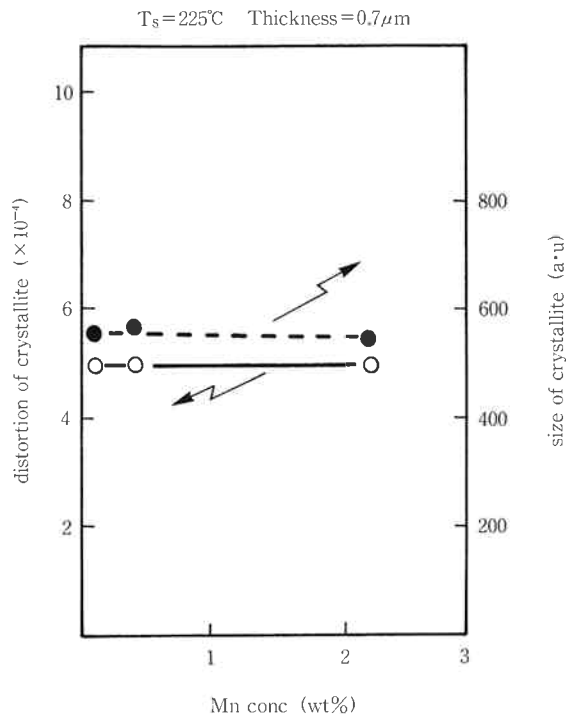


Fig. 5-(c) X-ray diffraction (111) peak as a function of Mn concentration ②

濃度が 0.5~0.6 wt% の狭い範囲に輝度, 効率とも最適値がある。これらの特性は Mn - 電子の衝突確率と, Mn - Mn 原子間の濃度消光作用によって決められている⁵⁾。膜の結晶性は基板温度 225°C において Mn 濃度が 0~2 wt% の範囲ではすべて Zinc Blende (111) に配向した構造となり, Fig. 5-(b), (c) に示すようにその結晶性パラメータもほとんど変化しない。

(2) 膜厚変化による EL 特性, 膜結晶性

Fig. 6 に EL 特性の膜厚依存性を示す。輝度は膜厚に対して単調に増加するが, 効率は逆に膜厚の増加とともに減少する。この効率の変化は, 膜厚が薄いほど, 二重絶縁構造の EL 素子特有の内部分極効果が大きくなることに起因する⁶⁾。膜厚が厚くなれば輝度も高くなるが発光開始電圧も高くなるので, 膜厚を制限なく厚くすることはできない。膜結晶性パラメータの変化は膜厚 0.3~1.3 µm の間では, Mn 濃度変化同様大きな変化はなかった。

(3) 基板温度変化による EL 特性, 膜結晶性

Fig. 7-(a) のように輝度, 効率とも基板温度の上昇とともに向上する。これらの特性変化の要因は, 膜結晶性の変化に起因すると考えられる。Fig. 7-(d) は結晶配向性の基板温度変化を示している。225°C では Z. B (111) の強い配向が見られるが 150°C ではその配向が弱まり, 25°C では, Z. B (220) に配向面が変わる。

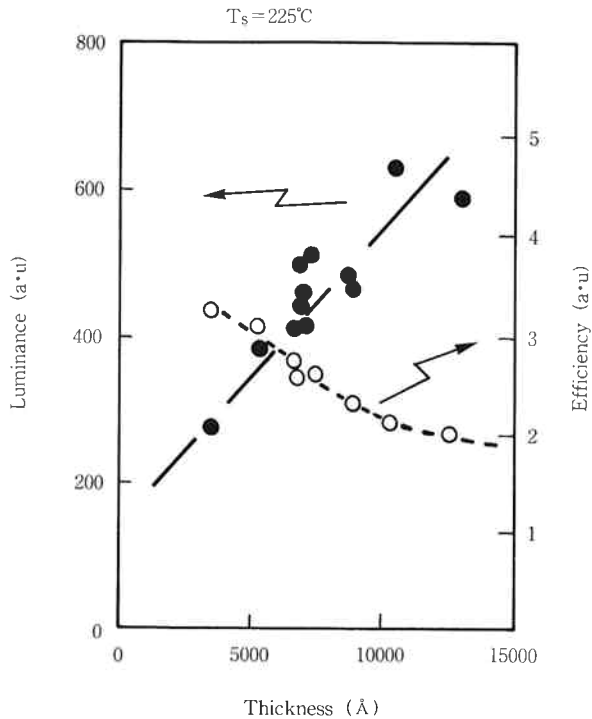


Fig. 6 EL characteristics as a function of phosphor thickness

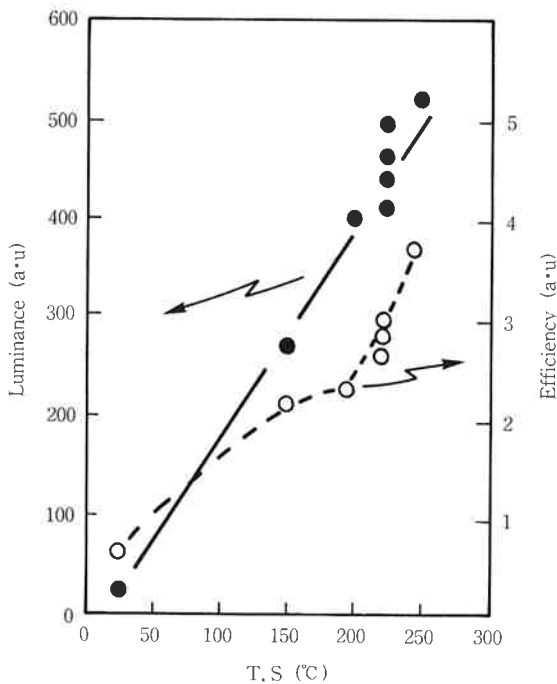


Fig. 7-(a) EL characteristics as a function of substrate temperature

275°C では新たに Z. B (311), (422) 等のピークが現われ、格子面が複雑になっているのがわかる。室温~225°C までの EL 特性の向上は結晶配向性の向上として理解できる。225°C 以上での EL 特性の向上は Fig. 7-(b), (c) に示されるように、結晶子の大きさの減

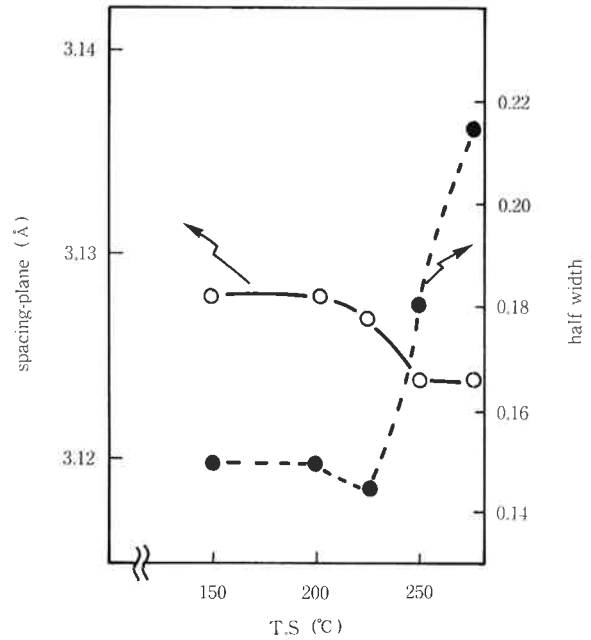


Fig. 7-(b) X-ray diffraction (111) peak as a function of substrate temperature ①

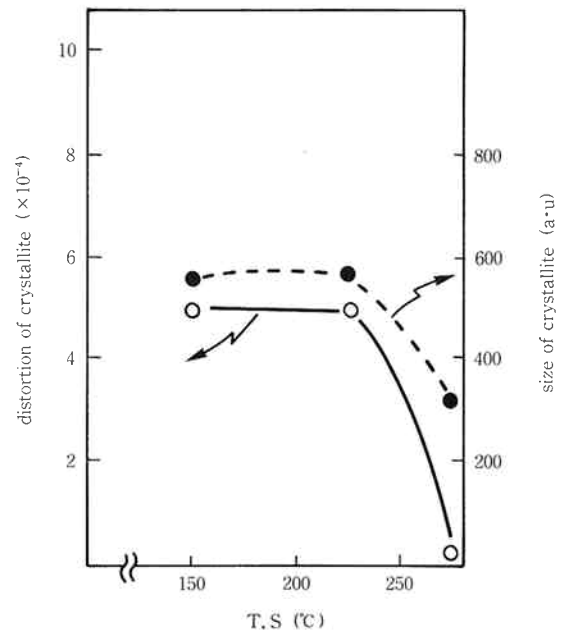


Fig. 7-(c) X-ray diffraction (111) peak as a function of substrate temperature ②

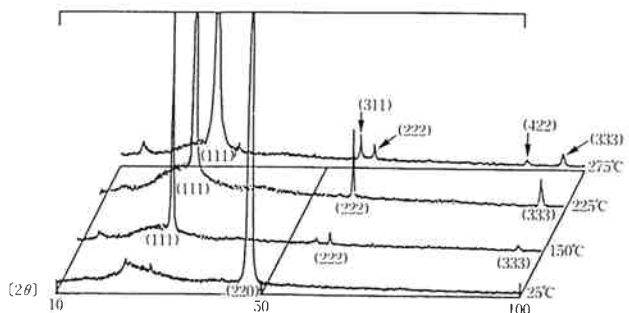


Fig. 7-(d) X-ray diffraction as a function of substrate temperature

少により半値幅は急増しているが、結果として発光層の結晶子の歪みが急減したことに起因していると考えることができる。

(4) H₂S 流量変化による EL 特性, 膜結晶性

Fig. 8-(a) のように EL 特性のピークに適合する H₂S 流量範囲が存在する。この特性変化も膜結晶性の変化として理解することができる。Fig. 8-(b), (c) では、H₂S の流量増加とともに半値幅が減少する。これは H₂S を導入しない場合、結晶子は大きい歪みが非常に大きいため半値幅を増加させている。H₂S を導入していくと歪みは極小点を持つが結晶子の大きさも小さくなるので半値幅は0.18程度となる。さらに H₂S 流量を増やすと歪みは増大するが結晶子の大きさが多少大きくなるので半値幅は0.14近くまで下がる。EL 特性が最適となる H₂S 範囲では基板温度が 225°C 以上の時と同様に、半値幅はやや大きい、結晶子の歪みが小さいことがわかる。つまり良好な EL 特性を持つ膜の結晶性において重要なのは結晶子の歪みである。

H₂S 流量によるこのような結晶性の変化の原因は以下のように考えることができる。H₂S を導入しない場合、膜中にはS原子の欠損が多数発生すると推定され、これが平均の面間隔は良好値であるが歪みが大きい膜になる原因となっていると考えられる。また H₂S を過剰に導入すると蒸着粒子の平均自由行程が小さくなりその影響で歪み、面間隔が増大すると考えられる。

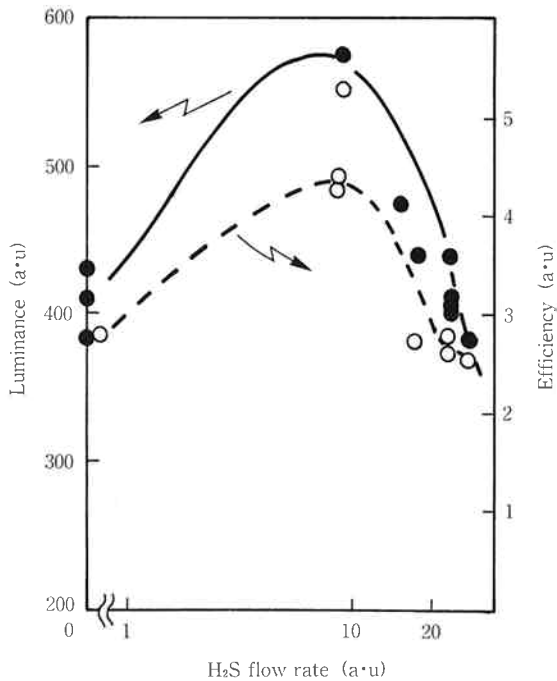


Fig. 8-(a) EL characteristics as a function of H₂S flow rate

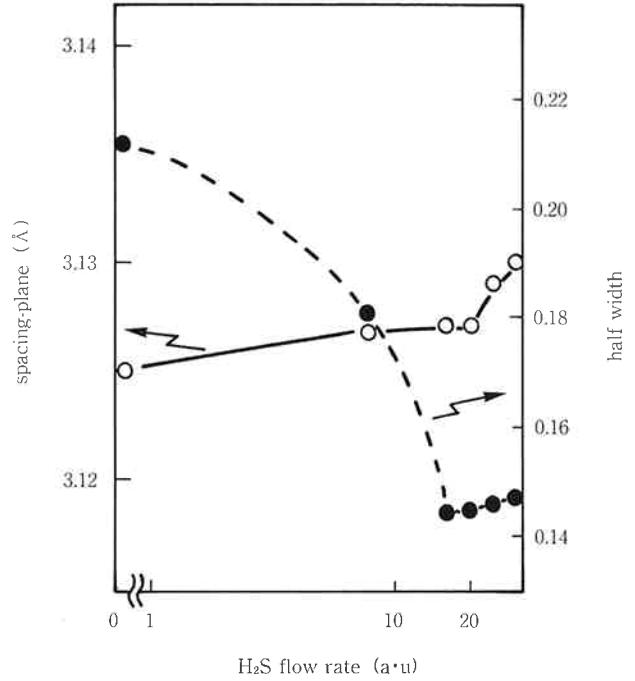


Fig. 8-(b) X-ray diffraction (111) peak as a function of H₂S flow rate ①

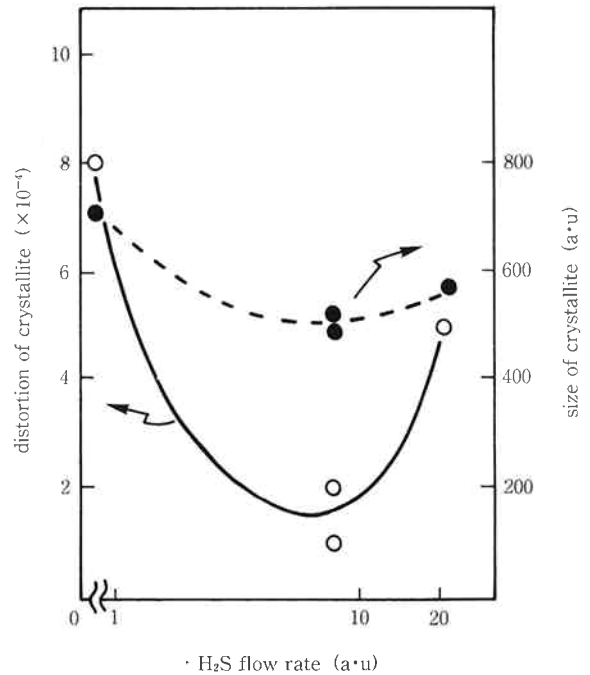


Fig. 8-(c) X-ray diffraction (111) peak as a function of H₂S flow rate ②

(2) 絶縁層について

(1) 各絶縁層の誘電率, 誘電損失について

1) 各絶縁層の特性差

Fig. 9 のように SiAlON 膜が最も誘電率 (Er) が大きい。また Fig. 10 のように誘電損失 (tan δ) については Si₃N₄ が測定温度の上昇とともに大きくなるが、他の膜

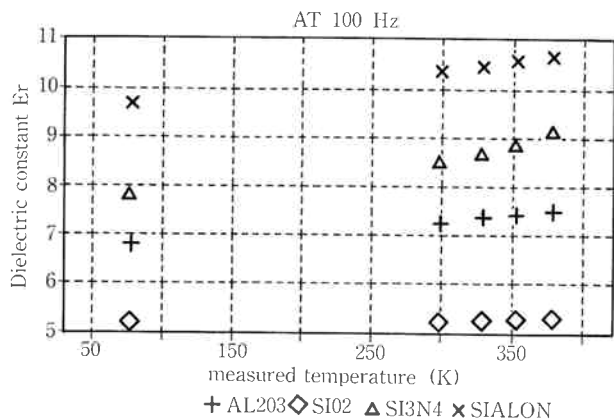


Fig. 9 Dielectric constant of insulating layers as a function of measured temperature

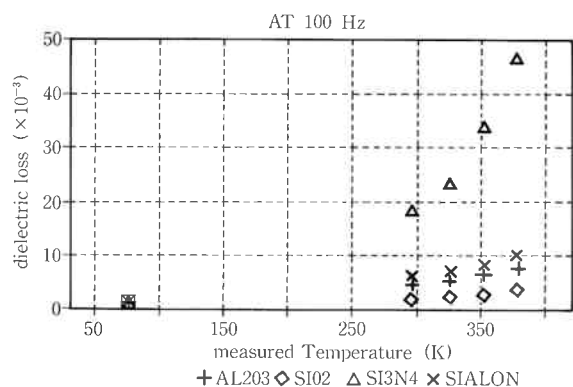


Fig. 10 Dielectric loss of insulating layers as a function of measured temperature

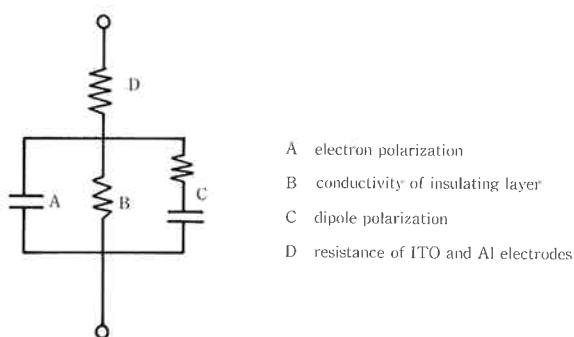


Fig. 11 Equivalent circuit of test sample for insulating layers

は低い $\tan \delta$ を保っている。高 E_r , 低 $\tan \delta$ な特性を持つ SiAlON がこれらの膜の中では EL 用絶縁層として最も優れていると言える。Fig. 11 に測定試料の等価回路を示す。試料の E_r は電子分極と双極子分極の容量成分の和として考えられる⁷⁾。 $\tan \delta$ については電極抵抗を除けば膜電導度と双極子分極の抵抗成分によって決まる。Fig. 10 で試料を液体窒素温度まで下げると各絶

縁層の $\tan \delta$ はほぼ0になるので、このときの E_r の差は電子分極の差である。SiAlON 膜が電子分極の容量においても最も大きいことがわかる。SiAlON は組成的には Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2 等の混合物と考えられるので E_r もそれらの物質の平均的な値と予想されるが、実験結果では電子分極においても明らかに他の物質より高い E_r を持つ。

2) SiAlON 膜が高い E_r を持つ原因

Fig. 12, 13 は SiAlON 膜の成膜条件を変えたときの E_r と $\tan \delta$ の特性である。各試料の作製条件を Table 2 に示す。試料Aが Fig. 9, 10 の SiAlON と同一試料である。

Table 3 には各試料の組成分析結果を示す。試料のBやCのように放電パワーを下げたり基板温度を高くすると、組成はほぼ同一であっても E_r が変化する。また $\tan \delta$ においてもCとA, Bを比較すると優位差が見られる。これらの試料の XPS 分析を行った結果が Fig. 14, 15 である。測定されたピークより、予想される結合によるピーク分離を行いその強度比を出したのが

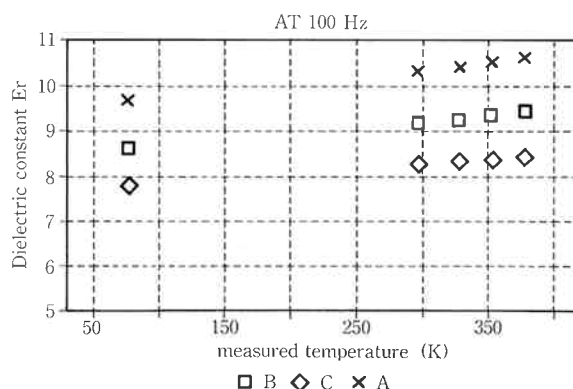


Fig. 12 Dielectric constant of SiAlON as a function of preparation condition

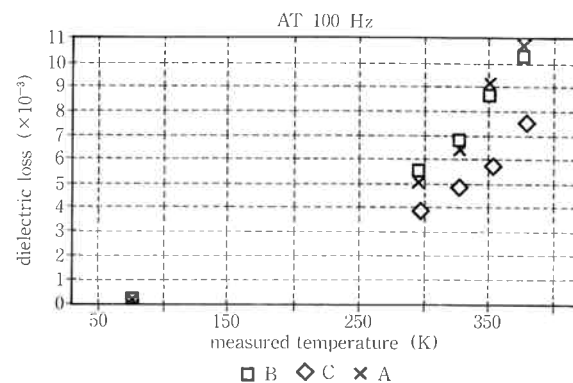


Fig. 13 Dielectric loss of SiAlON as a function of preparation condition

Table 2 Preparation condition of SiAlON

Condition Sample	Substrate temperature	Sputtering power	Sputtering pressure
A	100°C	8.8 W/cm ²	3 mTorr
B	100°C	4.3 W/cm ²	3 mTorr
C	200°C	4.3 W/cm ²	3 mTorr

Table 3 EPMA results of SiAlON

Composition Sample	Si	Al	O	N	Y
A	36.0	2.9	11.6	48.0	1.5
B	33.6	3.2	16.4	45.5	1.4
C	35.5	3.2	14.4	45.5	1.4

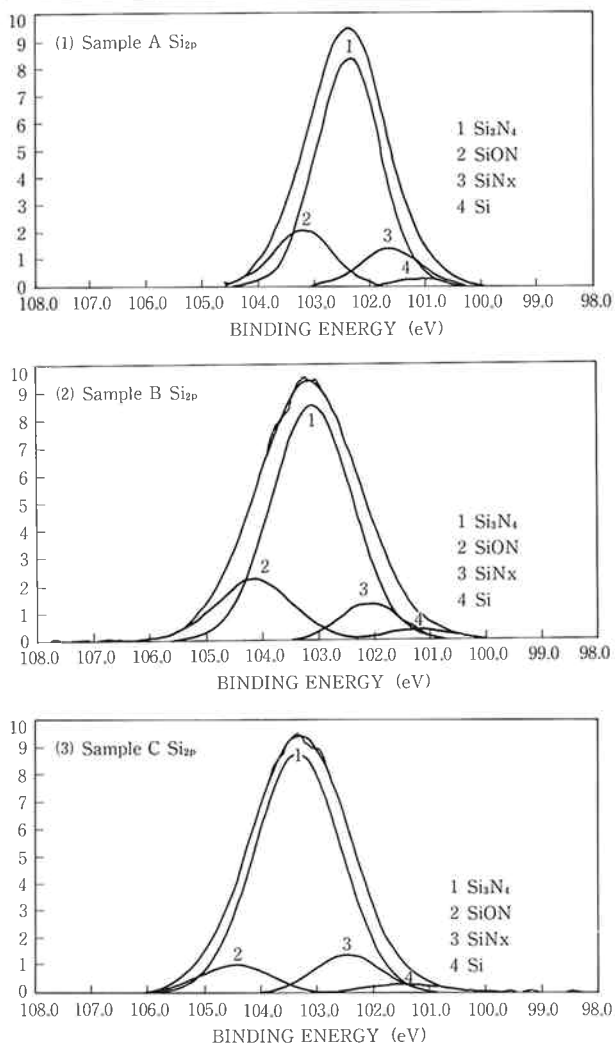


Fig. 14 Si_{2p} XPS spectrum of SiAlON

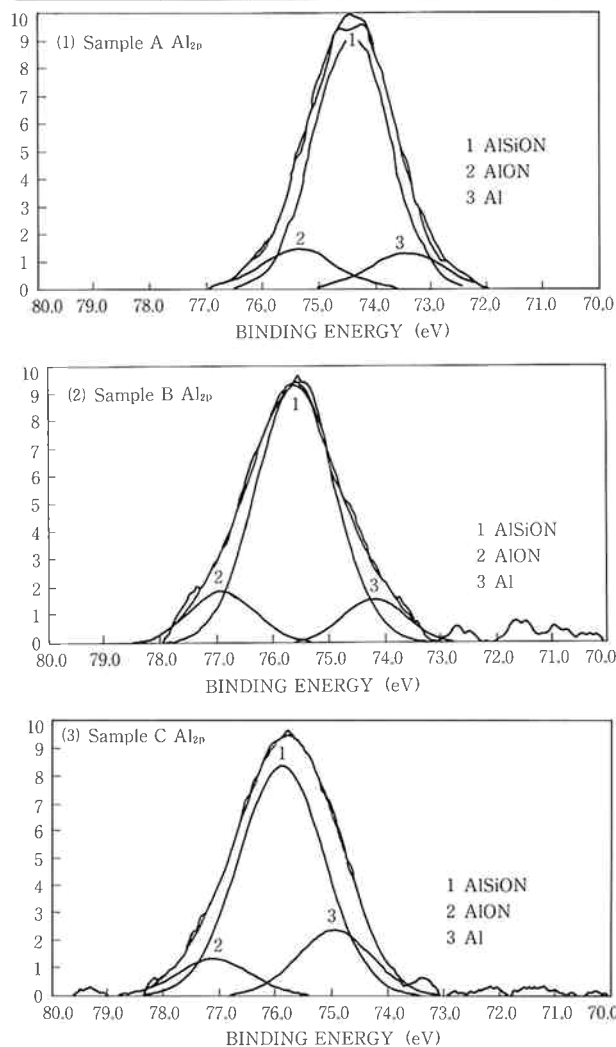


Fig. 15 Al_{2p} XPS spectrum of SiAlON

Table 4 Si_{2p} XPS spectrum strength of SiAlON

Bonding Sample	Si ₃ N ₄	SiON	SiN _x	Si
A	71.4	16.1	10.6	2.0
B	70.5	18.5	8.4	2.6
C	79.6	7.8	10.0	2.6

Table 5 Al_{2p} XPS spectrum strength of SiAlON

Bonding Sample	AlSiON	AlON	Al
A	81.8	9.1	9.1
B	78.4	11.8	9.8
C	73.2	8.9	17.9

Table 4, 5 である。Si_{2p} については Er, tan δ が低い試料Cが SiON 結合が少なく Si₃N₄ ピークが強調されている。組成分析結果、試料CのO原子の含有量はA,

B試料のそれより1/2以下ということはないので、試料CのO原子は膜中では、SiO₂, Al₂O₃ 等の形で存在する割合が多いと推定される。Al_{2p} では、AlSiON 結合量

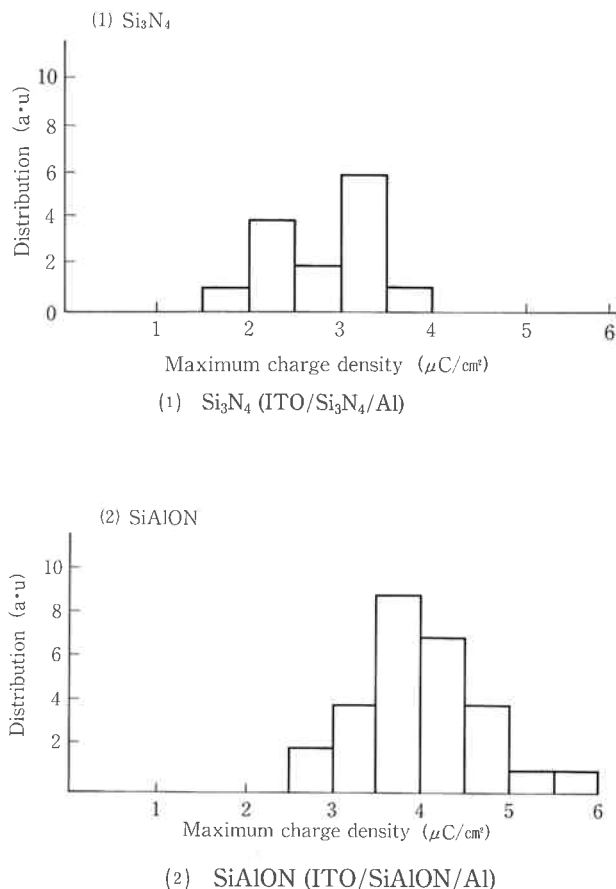


Fig. 16 Dielectric breakdown strength of SiAlON and Si₃N₄

が $C < B < A$ となっていて Er の大小関係と一致する。各原子の固溶度が変化すれば、電子の状態密度も変化するので Er が変化するのは理解できる。以上の XPS 分析の結果より、同組成の試料でも原子間の固溶度の差によって Er に差が出ることがわかった。結論として SiAlON 膜が Si₃N₄, Al₂O₃ 等より高い Er を持つのは AlSiON のような固溶した原子結合状態が電子の状態密度に影響を与えていることに起因すると考えられる。

3) SiAlON と Si₃N₄ の tan δ の差について

Table 3 のように SiAlON は Si₃N₄ に近い組成を持っているが、tan δ は Si₃N₄ に比べかなり低い。この原因については、SiAlON では O 原子の導入による不対電子の減少、各原子 (Al, Si, O, N 等) の固溶による双極子分極の減少等に起因しているのではないかと推定している。

(2) SiAlON, Si₃N₄ の絶縁耐圧テスト

現在 EL 絶縁層としてよく用いられる Si₃N₄ と(1)で好特性や認められた SiAlON について比較をする形で行なった⁸⁾。Fig. 16 のように絶縁破壊密度は明らかに SiAlON の方が優れていることがわかる。この結果は(1)

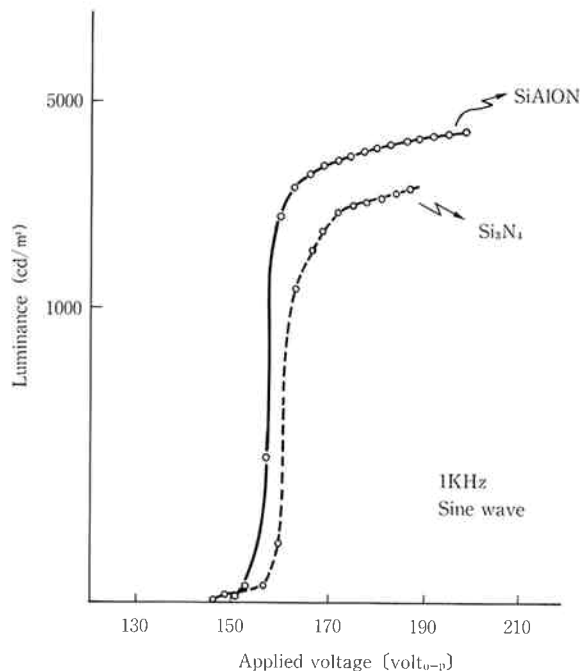


Fig. 17 L-V characteristics of EL devices with insulating layer using SiAlON, Si₃N₄

の tan δ の測定結果と一致する。

(3) SiAlON, Si₃N₄ の EL 特性への影響

Fig. 17 は絶縁層容量が同一になるようにそれぞれ膜厚を調整した SiO₂/Si₃N₄, Al₂O₃/SiAlON の第1絶縁層を持つ2つの試料において、同一バッチで発光層を成膜した後アニールを行い再び同一容量の Si₃N₄/Al₂O₃, SiAlON/Al₂O₃ の第2絶縁層を成膜して作製した EL 素子の評価結果である。Si₃N₄ を使用した素子は輝度の立ち上がりが鈍く、発光開始電圧より ⊕42 V 印加したときの輝度は SiAlON 系の 3900 cd/m² に対し 2600 cd/m² となった。この原因については現在調査中であるが、輝度の立ち上がり方から考えると Si₃N₄ の場合、発光層と絶縁層の界面に何か EL 発光の妨げになる要素 (トラップ準位等) があるのではないかと推定している。

4. ま と め

(1) 発光層について

1) Mn 濃度と膜厚の変化による膜結晶性の変化は実験を行なった範囲では、認められなかった。

EL 特性の変化は、その成膜条件の変化に起因するものであった。

2) 基板温度については、温度の上昇によって EL 特性が向上することが分かった。その要因は、225°C 以下では、結晶の配向性の向上、225°C 以上では、膜結晶子の歪みの減少によるものである。

- 3) H_2S 流量については, EL 特性は H_2S 流量に対し一定の範囲で最適値を持ち, それは結晶子の歪みが極小になる範囲と一致する。
- 4) EL 特性と膜結晶性全搬については以下のようにまとめることが出来る。一般に EL の発光層の結晶性を評価するとき, パラメータとして, 半値幅や面間隔について議論することが多い。しかしこの実験結果によれば, H_2S を導入しない極端に結晶性の悪い膜を除いて, 結晶性評価のパラメータとしては, 半値幅, 面間隔よりも結晶子の歪みがより重要であることが分かった。我々が実験した範囲においては, 半値幅と面間隔は EL 特性と明確な関係が認められなかった。加えるに結晶子の歪みが同程度の素子どうしであれば半値幅が小さい(言い換えれば, 結晶子が大きい)素子の方が, 優れた EL 特性を持つことも我々は確認している。

〔2〕絶縁層について

- 1) 高い誘電率, 低い誘電損失特性をもつ材料として, $SiAlON$ が優れていることが分かった。
- その特性の決定要因は, Al, Si, O, N 原子の膜中で

の固溶化の割合にあることが分かった。

- 2) $SiAlON$ と Si_3N_4 の比較では, 絶縁耐圧に関しては, $SiAlON$ が優れ, 同一の発光層で形成した EL 素子で比較した結果でも, $SiAlON$ の方が高輝度 EL を作製するのに適していることが判明した。

文 献

- 1) M. Yoshida et al.; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(10), 4089 (1972)
- 2) D. H. Smith; *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**(11), 1850 (1979)
- 3) HALL, W. H.; *J. Inst. Met.*, **75**, 1127 (1950)
- 4) HALL; *Process. Phys. Soc. A62*, 741 (1949)
- 5) 蛍光体同学会; “蛍光体ハンドブック”, 78 (オーム社)
- 6) Markku Leskelä; “MATERIALS FOR ELECTRO LUMINESCENT THIN FILMS”, *MATetials chemistry and Physics*, **6**, 349 (1987)
- 7) 電気学会; “誘電体現象論”, p. 142
- 8) *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.* **28**, 61 (1987)



著 者
氏名 渋谷 孝二
Koji SHIBUYA
入社 昭和63年1月4日
所属 研究本部
新材料研究所
第四研究室
副主任研究員



著 者
氏名 内海 健太郎
Kentaro UTSUMI
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第四研究室



著 者
氏名 柚木崎 裕
Hiroshi YUKIZAKI
入社 昭和62年3月16日
所属 研究本部
新材料研究所
第四研究室



著 者
氏名 近藤 昭夫
Akio KONDO
入社 昭和51年4月16日
所属 研究本部
新材料研究所
第四研究室
室長