

マルチカラー EL デバイス

大 西 秀 臣

愛媛大学工学部 〒790 愛媛県松山市文京町 3

(1988年3月7日 受理)

Multi-Color EL Devices

Hideomi OHNISHI

Faculty of Engineering, Ehime University

3 Bunkyo-Cho, Matsuyama, Ehime 790

(Received March 7, 1988)

Efforts have been paid to improve the performance of thin-film electroluminescent (EL) devices because of their high potential to be used in the field of a large area displays. EL devices have such advantages as solid-state emissive-type display, a capability of high density integrations and a low power dissipation. This article reviews the rapid progress for the last several years in materials, film growth methods, and device construction technologies for multi-color thin-film EL panels.

1. はじめに

エレクトロルミネッセンス (EL) は、適当な方法で成形した蛍光体に、 10^4 – 10^6 V/cm の高電界を印加することによって発光する現象である。蛍光体として、銅、マンガン、希土類元素で付活した II–VI 化合物が用いられる。母体に添加する付活剤の種類を変えることによって、発光スペクトルを自由に变化させることができる。蛍光体の形態には粉末と薄膜があり、単結晶を用いないので大面積化が容易である。EL は、発光色の選択自由度とパネル構成の簡便さという点で、平面形表示装置に適した資質をもつ。電子複写機の帯電ドラムの消去光源、液晶ディスプレイのバックライト光源など、EL ランプとして、さらにはキャラクタディスプレイとして、実用に供されている。従来の EL は、 ZnS: Cu と ZnS: Mn 蛍光体を用いたもので、単一発光色に限られる。他の平面形ディスプレイと同様に、より情報性に富んだ多色表示が求められるようになっている。本稿では、最近の進展著しいカラー EL の構成要素材料、発光特性、パネル構成法について概説する。

2. 材料と薄膜形成法

EL ディスプレイは、Fig. 1 に示しているような、X–Y ドットマトリックス構造をしている。ストライプ状の透明電極とアルミニウム電極に交流電圧を印加して各画素を選択発光させることにより、任意のキャラクタを表示することができる。一つの画素に着目すると2端子素子であり、ガラス板の上に透明電極膜、第1絶縁層、活性層、第2絶縁層、アルミニウム電極膜が順次形成されている。

電気回路要素でいえば EL 素子は一種のコンデンサであり、絶縁層は発光層に有効に高電界をかけるために必要である。絶縁層として具備すべき条件には、高絶縁破壊強度と高誘電率という電気特性に加えて、破壊モードがある。微小欠陥に電流が集中して熱破壊が起こり、非発光点が肉眼で認識されるようになると、表示品質が損なわれる。破壊点が微小なままで拡大しない場合を自己回復形破壊、破壊点が広がる場合を伝播形破壊という¹⁾。デバイスの信頼性から前者の破壊モードが好ましく、破壊の姿態は絶縁層の種類によって異なる。Table 1 は代表的な絶縁層の種類、成膜法、特性を整理したものである²⁾。また、1種類の材料だけでなく、2種類の

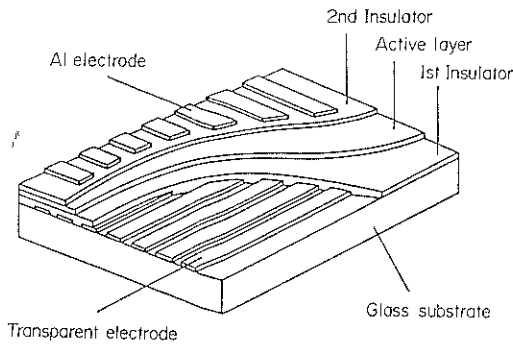


Fig. 1 Schematic construction of X-Y matrix EL display panel.

材料を積層した複合絶縁膜³⁾、2種類の材料を混ぜ合わせた混合絶縁膜⁴⁾も検討されている。

Table 2 は代表的な発光層の種類を示したもので、母材には硫化亜鉛系とアルカリ土類硫化物系とがあり、付活剤として希土類元素が使用される。硫化亜鉛は、IIb-VIb 族化合物の一つで、ジंकブレンド形 (β -ZnS) とウルツァイト形 (α -ZnS) の結晶構造がある。原子層エビタキシ法で形成した膜の結晶構造はウルツァイト形であるとの報告¹⁴⁾があるが、電子ビーム蒸着法など通常の方法で形成した硫化亜鉛膜は、ジंकブレンド構造と数%のウルツァイト構造を含有しているといわれている。エネルギーバンド構造は直接遷移形で、エネルギーギャップは約 3.7 eV である。希土類元素のイオン半径が亜鉛のイオン半径よりも大きいので、通常の熱拡散によって希土類元素を硫化亜鉛中へドープすることは困難である。

現在のところ厚膜 EL への応用の試みはなく、専ら薄膜 EL の発光層として用いられている。アルカリ土類硫化物は IIa-VIb 族化合物に分類され、EL 用蛍光体として本格的な研究が開始されたのは最近のことである。アルカリ土類硫化物は、塩化ナトリウム形の結晶構造をもち、イオン性が強く、エネルギーバンド構造は間接遷移形である。エネルギーギャップは、CaS が 4.41 eV、SrS が 4.30 eV で、硫化亜鉛よりも大きい。母体を構成しているアニオンの半径が希土類元素の半径よりも大きく、希土類元素が母体中に容易に熱拡散するので、薄膜 EL と厚膜 EL の両者にとって有用な材料である。

薄膜形成法として基本的には、真空蒸着法、化学気相成長法、スパッタリング法に大別され、それぞれ創意工夫を加えて独自の呼び名を付けている。真空蒸着法は、高真空あるいは超高真空中で物質を加熱蒸発させ、基板表面に薄膜を堆積させる方法で、加熱方式によって抵抗線加熱蒸着と電子ビーム蒸着に分類される。超高真空中での膜成長プロセスを高精度に制御した分子線エビタキシ法および原子層エビタキシ法がある。EL の研究分野では、超高真空中で成膜した例がほとんどなく、通常は圧力が 10^{-4} Pa 程度の高真空領域で成膜している。予め母材とドーパントとを混合した粉末を蒸発物質として用いる場合、母材とドーパントを個別に蒸発させる場合(共蒸着法あるいは2源蒸着法)、独立したソースから各元素を蒸発させる場合(多源蒸着法)などがある。

化学気相成長法は、ソースとなるガスを高温で熱分解あるいはプラズマ中で分解(プラズマ化学気相成長法)することによって、基板上に薄膜を形成する方法

Table 1 Properties of dielectric thin films.

Dielectrics	Deposition	Dielectric constant	Breakdown field (MV/cm)	Breakdown mode
Y ₂ O ₃	EB	11-12	3-5	SB
Sm ₂ O ₃	EB	15-16	2-4	SB
Al ₂ O ₃	EB, SP, ALE	8-10	5	SB
SiO ₂	EB, SP	4	6	SB
Si ₃ N ₄	SP, PCVD	8	6-8	SB/PB
Ta ₂ O ₅	SP	22-25	2-5	SB/PB
SiAlON	SP	8	8-9	SB
PbTiO ₃	SP	100-150	0.5	PB
BaTiO ₃	SP	14-55	2-3	PB
BaTa ₂ O ₆	SP	22	3.5	SB
PbNb ₂ O ₆	SP	41	1.5	SB
SrTiO ₃	SP	140	1.5-2	PB

EB: Electron beam deposition, SP: Sputtering, PCVD: Plasma chemical vapor deposition, ALE: Atomic layer epitaxy, SB: Self-healing breakdown, PB: Propagating breakdown.

Table 2 Active-layer materials and deposition methods.

Color	Host	Dopant	Deposition method	Film growth temp. (°C)	Deposition rate (nm/min)	Ref.
Green	ZnS	TbF ₃	EB	/	/	5)
			MOCVD	300	~17	6, 7)
			SP	~200	~30	8)
			MSD	~200	~20	7, 9)
Red	ZnS	SmCl ₃	MOCVD	300	17-27	6, 7)
	CaS	EuS	EB	680	/	10)
	SrS	Eu*	CVD	550	/	11)
Blue	ZnS	TmF ₃	EB	100-300	/	5)
	SrS	CeF ₃	EB	400-600	~30	7, 12)
	SrSe	CeCl ₃	R-VD	370	/	13)
	SrS	Cu*	CVD	550	/	11)

* by using SrI₂ containing Eu or Cu dopant dissolved in anhydrous methanol. EB: Electron beam deposition, MOCVD: Metallogenic chemical vapor deposition, SP: Sputtering, MSD: Multisource deposition, CVD: Chemical vapor deposition, R-VD: Reactive vacuum deposition.

で、比較的低い基板温度でも良質の膜が形成される。出発物質が有機金属である場合を有機金属化学気相成長法とよび、化合物半導体薄膜の製法として近年急速に発展してきた。硫化亜鉛系蛍光膜では、亜鉛のソースとしてジメチルジンク (DMZ), イオウのソースとして硫化水素ガスを用いる。ドーパントとしての希土類元素の有機金属化合物が一般には入手困難なため、フッ化物あるいは塩化物を加熱蒸発させて不純物の添加を行っている。また、アルカリ土類金属の有機化合物も市販されていないため、IIa-VIb 族化合物の化学気相成長法に関する研究報告例はない。

スパッタ法は、高エネルギーイオンを固体表面に衝撃させ、固体表面から原子あるいは分子を叩き出して、基板上に膜を形成する方法である。固相から直接気化させるため、真空蒸着法に比べて化学量論的組成の整った膜が得られやすい。スパッタされた原子あるいは分子の運動エネルギーが高く、低温基板にも付着力の強い強固な膜が形成される。スパッタ法にもいくつかの種類があるが、高周波スパッタが最も一般的である。通常のスパッタは、イオンを生成し加速する空間と膜を成長する空間が同一で、不活性ガス分子による膜の汚染、高エネルギー粒子による膜の損傷などの問題がある。高周波スパッタが EL 素子の作製法として注目されるようになったのは、ZnS: Tb を発光層とする高輝度緑色発光素子が発表されて以来のことである^{15, 16)}。高周波スパッタ成膜法による EL の基礎研究、製造技術の開発など、新たなアプローチがなされようとしている。

3. 基礎特性

交流パルス電圧で EL を駆動する場合を考える。パルスがターンオンすると、発光層と絶縁層の界面に存在する準位から電子が放出される。注入電子は、発光層内の高電界で加速され、ホットエレクトロンとよばれる高エネルギー電子となる。ホットエレクトロンは、母体格子との衝突による電子正孔対の生成、深い捕獲準位の衝突イオン化、発光中心の直接衝突励起に寄与する。発光中心の励起機構は明確にされているわけではないが、何らかの過程を経て加速電子の運動エネルギーが転移し、発光中心は励起される。応答速度を規定しているのは、電子放出と発光中心の緩和時間である。セリウムを除く正 3 価の希土類イオンの f-f 遷移は本来禁制であり、発光の緩和時間は長い。正 3 価希土類イオンで付活した EL では、発光波形の立ち上がり時間は、主として電子放出の時間変化で決まり、数 μ s から 10 μ s である。発光波形の減衰特性は、概ね指数関数的で、減衰時定数は発光中心の緩和時間である。SrS: Ce³⁺, CaS: Eu²⁺ などの EL では、発光中心が許容遷移であるため、発光の緩和時間は短く、数 10 ns から数 100 ns である。このような場合には、発光が伝導電子の時間変化に追従し、発光波形は電流波形とよく対応する。発光中心のエネルギー準位の構造と母体材料の種類に依存するが、パルスがターンオンしてから発光出力が最大となるまでの時間はおよそ 10 μ s であり、EL の応答は液晶ディスプレイと比較すると格段に速い。

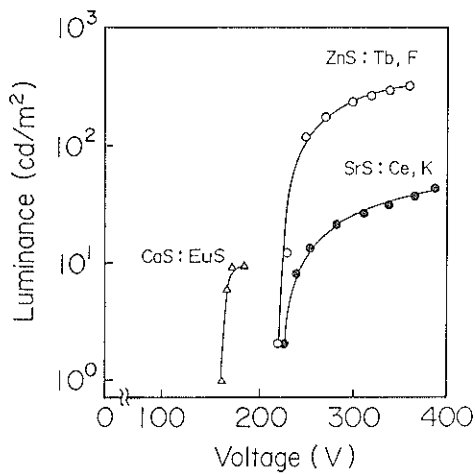


Fig. 2 Typical luminance-voltage characteristics of red-color CaS:EuS, green-color ZnS:Tb, F and blue-color SrS:Ce, K EL devices (60 Hz).

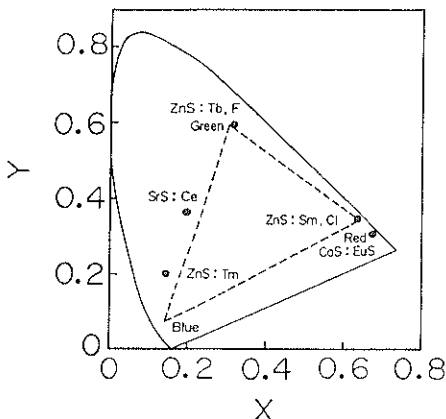


Fig. 3 CIE chromaticity diagram. Color coordinates of EL devices and CRT phosphors are plotted.

EL は電圧駆動形の電子素子であり、発光輝度と印加電圧の関係として発光特性を表現する。Fig. 2 に示しているように、印加電圧がしきい値を越えると発光を開始し、輝度電圧特性は非線形である。ZnS:Tb, F 素子は、発光輝度が 300 cd/m² 以上で、マルチカラー EL の緑色発光として利用する。赤色発光の候補は CaS:Eu, SrS:Eu, ZnS:Sm であり、発光輝度は 10-30 cd/m² である。青色発光蛍光体には、ZnS:Tm, SrS:Ce, SrSe:Ce がある。これまでに発表されているカラー EL で表示可能な色範囲を Fig. 3 に示す。ZnS:Tm は色純度は良いが低輝度であり、現在のところ実用化は困難である。SrS:Ce と SrSe:Ce は発光色が青緑であり色純

度は良くないが、青色領域の固体発光素子としては 10-30 cd/m² と高輝度である。Fig. 2 に示した特性はディスプレイ素子の発光輝度であり、RGB の輝度バランスと動作点を選定するために、実際の使用状態では発光輝度は 1/2-1/3 に低下する。表示パネルの駆動は、発光開始電圧に相当する維持電圧を常時かけておき、維持電圧に変調電圧を重ねて選択画素を点灯する。キャラクタディスプレイでは変調電圧を 30-60 V に設定するが、変調電圧の大きさを変えれば中間調を出すことも可能である。各画素間がわずかな静電容量で結合しているので、表示パネルを時分割駆動したとき非選択画素も低輝度で発光することがある。表示のクロストークを低減するためには、発光輝度が電圧に対して急勾配で増加するような特性が要求される。

4. マルチカラー表示パネル

表示パネルには単純マトリックスとアクティブマトリックスとがある。前者では駆動回路とパネルを個別に作ってハイブリッド構成し、後者は EL 素子と薄膜トランジスタとが 1 枚の基板上にモノリシックに形成される。アクティブマトリックスは解決すべき製造技術上の問題があり、将来の開発目標となっている。ここでは単純マトリックスマルチカラー EL の構造について述べる。マルチカラー EL は、発光色の異なる素子を 2 次元的に配列したデバイスと 3 次元的に配列したデバイス、および両者の構造の利点を取り入れたハイブリッドデバイスがある。

薄膜 EL では、構成要素の全てを無色透明な膜で作ることが可能であるから、発光色の異なる素子を 3 次元的に配置して、一つの発光点で多色表示が可能である。1 画素多色表示は薄膜 EL が有する特徴の一つで、他の表示デバイスでは容易に達し得ないことである。Fig. 4

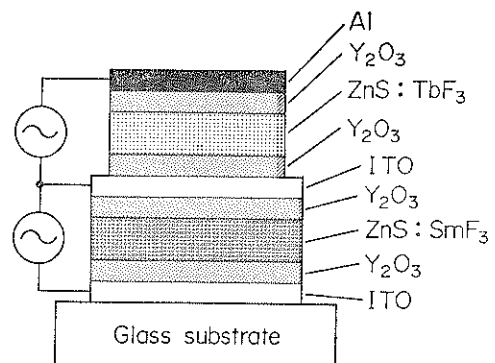


Fig. 4 Schematic illustration of three terminal tunable color EL device.

は、チューナブルカラー EL という名称で発表された、カラー EL の断面構造を示している¹⁷⁾。ガラス基板の直上に赤橙色発光 ZnS: Sm 素子を形成し、その上に緑色発光 ZnS: Tb 素子を積み重ねる。素子としては3端子形で、それぞれの素子に加える電圧の大きさを制御することによって、緑色と赤橙色の間で色範囲を自由に変わることができる。チューナブルカラー EL は、異なる発光色の素子を同一位置に積層しているため、各色を2次元的に配列した CRT と比べて、本質的に画質と解像度が向上する。しかし、積層構造のカラー EL の場合、下部に位置している素子の破壊が上部に位置する素子にまで伝播することがあり、信頼性の点で問題が残る。単一発光色素子の高信頼性を保ちながら、発光色の制御性をもたせたカラー EL が発表されている。Fig. 5 は、発光色の異なる蛍光体層の間にフローティングゲートを介在させたカラー EL の断面構造である¹⁸⁾。駆動周波数あるいは印加電圧を変えれば、発光色を緑から赤橙色まで任意に変えられる。駆動条件を変えて発光色を変化させ

るから、発光輝度を一定にしてカラー表示ができないという問題が残る。

現在の材料技術では積層形カラー EL の信頼性向上を達成することが困難であるとの反省から、発光色の異なる素子を2次元的に配列したカラー EL の開発が進められている^{19,20)}。ガラス基板上に透明電極と第1絶縁層を形成するまでは従来と同じで、フォトリソグラフィにより発光層をパターンニングし、発光色の異なる蛍光体膜を2次元的に塗り分ける。たとえば、第1絶縁層の上に赤色蛍光体を成膜し、フォトリソグラフィでストライプ状にパターンニングする。次に、緑色蛍光体を全面に蒸着し、リフトオフ法により不要な部分の緑色蛍光体を除去する。同様なプロセスによって、第1絶縁層の上に青色蛍光体を形成する。最後に、第2絶縁層とアルミニウム電極を形成し、Fig. 6 に示しているような構造のパネルを構築する。これまでに培われてきたエッチング技法を採用でき、電極構造も簡単であるので、技術的に無理なく工業化できる。また、片側の電極が透明であれ

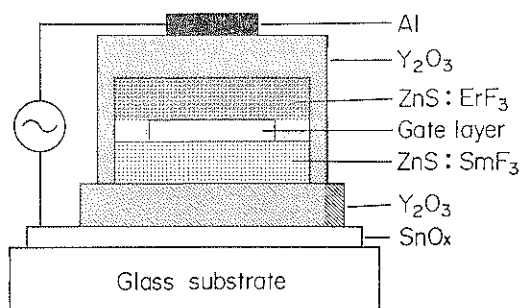


Fig. 5 Cross-sectional illustration of tunable color EL device with floating gate layer.

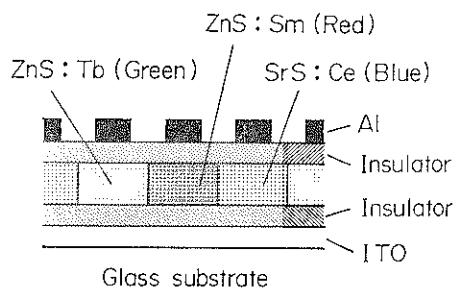


Fig. 6 Multi-color EL panel consisting of three patterned phosphor films.

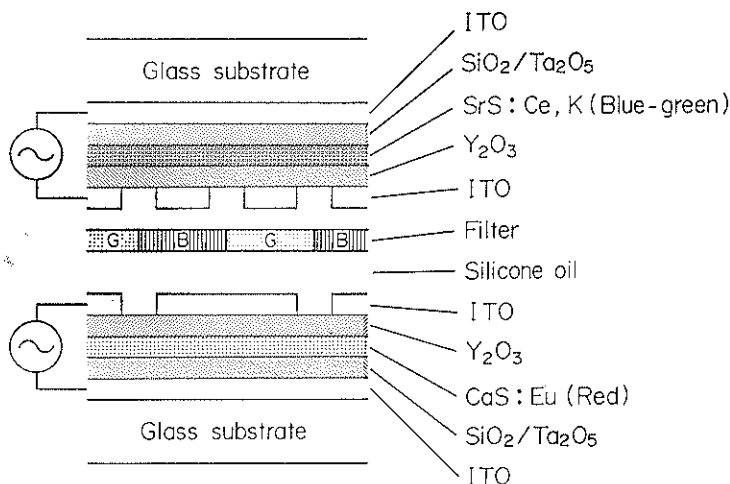


Fig. 7 Full-color EL panel using hybrid stacked substrates and two phosphor films.

ばもう一方の電極は必ずしも透明である必要がなく、薄膜トランジスタとモノリシック構成が可能で、将来的にはアクティブマトリックスを開発する場合の利点となる。

通常は RGB の 3 原色を出すために 3 種類の蛍光体が必要だが、2 種類の蛍光体でフルカラー表示パネルを試作した例がある²¹⁾。フルカラー EL パネルの断面構造は Fig. 7 のようになっており、一つのガラス基板に赤色発光素子、もう一つのガラス基板に青緑発光素子を形成する。両素子がお互いに向かい合うように、それぞれのガラス板を配置する。SrS:Ce は青から緑までの幅広い波長域のスペクトルをもち、しゃ断波長が 500 nm のローパスフィルタとハイパスフィルタを用いて青と緑を選択透過させ、SrS:Ce 素子から青と緑の 2 色を得る。フィルタ付き SrS:Ce 素子を後側に、CaS:Eu 素子を前側に配置して、フルカラーを表示する。青色と緑色の明さを電気的に独立に変えることはできないから中間調を出すことは出来ない。通常の EL では封止用に背面ガラスを設けるが、ハイブリッド構造カラー EL では 2 枚のガラス基板の間に透明な防湿剤を封入するので、背面ガラスをも有効に利用できるという利点がある。

5. おわりに

ここ数年来急速に進展してきたカラー EL の研究成果をどこまでの確にご紹介できたか甚だ心許ない。EL は発明期から起算すると半世紀以上の長い研究歴をもち、紆余曲折を経て未熟ながらもマルチカラー平面形ディスプレイの仲間入りができるようになってきた。EL の魅力ある資質を十分に発揮できるようなプロセス技術の開発がなされ、次世代のフラットパネルディスプレイとして期待が寄せられている EL ディスプレイの飛躍的進展を念願しつつ、本稿を閉じる。

文 献

- 1) Y. Fujita, J. Kuwata, T. Tohda, T. Matsuoka, A. Abe and T. Nitta: Proc. 3rd Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1983) p. 76.
- 2) 小沢口治樹, 辻山文治郎, 平林克彦: 学振光電相互変換第 125 委員会第 118 回研究会資料 (1986) p. 14.
- 3) S. K. Tikku and G. C. Smith: IEEE Trans. Electron Devices **ED-31**, 105 (1984).
- 4) T. Hayashi, M. Koizumi, H. Kanno and J. Mita: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1987) p. 249.
- 5) T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, Suppl. 2-1, 383 (1982).
- 6) K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi and B. Tsujiyama: Proc. 6th Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1986) p. 254.
- 7) 大西秀臣: Semiconductor World **6**, 153 (1987).
- 8) H. Ohnishi, Y. Yamasaki and R. Iwase: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1987) p. 238.
- 9) T. Nire, T. Watanabe, S. Tanda and S. Sano: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1987) p. 242.
- 10) M. Yoshida, A. Mikami, T. Ogura, K. Tanaka, K. Taniguchi and S. Nakajima: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1986) p. 41.
- 11) J. Kane, W. E. Harty, M. Ling and P. N. Yocom: Conf. Record 1985 Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1985) p. 163.
- 12) S. Tanaka, H. Deguchi, Y. Mikami, M. Shiiki and H. Kobayashi: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1986) p. 29.
- 13) Y. Kageyama, K. Kameyama and S. Oseto: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1986) p. 33.
- 14) R. Törnqvist, J. Antson, J. Skarp and V. P. Tanninen: Conf. Record 1982 Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1982) p. 34.
- 15) T. Tohda, Y. Fujita, T. Matsuoka, A. Abe and T. Nitta: Extended Abstracts Vol. 83-2 (Electrochem. Soc., Pennington, 1983) p. 725.
- 16) S. Miura, K. Okamoto, S. Sato, S. Andoh, H. Ohnishi and Y. Hamakawa: Proc. 3rd Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1983) p. 84.
- 17) 浜川圭弘, 山本敏雅, 深尾隆三: テレビ誌 **40**, 998 (1986).
- 18) T. Hirate: Conf. Record 1985 Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1985) p. 167.
- 19) N. Yamauchi, H. Kozawaguchi, O. Kogure and B. Tsujiyama: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1987) p. 230.
- 20) C. N. King, R. E. Coovet and W. A. Barrow: Conf. Record 1988 Int. Display Res. Conf. (SID, Playa del Rey, 1988) p. 14.
- 21) S. Tanaka, Y. Mikami, J. Nishiura, S. Ohshio, H. Yoshiyama and H. Kobayashi: SID Int. Symp. Digest Tech. Papers (SID, Playa del Rey, 1987) p. 234.