

a-C:H膜の電氣的スイッチングと発光*

小 山 内 淳 一**・森 本 廉**・飯 田 誠 之**

Electrical switching accompanying electroluminescence in
a-C:H films

Junichi OSANAI, Kiyoshi MORIMOTO and Seishi IIDA

Electrical switching behavior has been observed for the first time in a-C:H films prepared by rf glow discharge of C_3H_8 . The device was made by sandwiching the a-C:H film between two electrical contacts. The threshold voltage for electrical switching is about 30 V for a 1 μ sec pulse and the current in the low resistance state depends on the resistance connected in series to the device. The switching speed is less than 20 nsec. The device in the low resistance state exhibits electroluminescence, having a broad spectral distribution extending from the near UV to the near IR region, with several sharp-line structures. The emission intensity increases linearly with the current.

Key words : electrical switching/amorphous film/electroluminescence/hydrogenated carbon

1. まえがき

エレクトロルミネッセンスデバイスは、透明電極上に堆積させた発光層に電界を加え発光させる平面形アクティブディスプレイである。特徴としては、完全固体で取り扱いが簡単、大面積化が容易等が上げられる。この内、広い光学ギャップを持ち、膜の組成により簡単に光学ギャップを変える事ができる a-SiC:H 膜を発光層に用いたエレクトロルミネッセンスデバイスの研究が行なわれている。以前、松元¹⁾らは、a-SiC:H 膜を発光層とした二重絶縁デバイスを試作し、白色エレクトロルミネッセンスを観測した。また、松波²⁾らは、a-SiC:H 発光層を直接導電性電極で挟んだ素子を作製し、青色エレクトロルミネッセンスを得ている。しかし、これらの素子は交流の高電圧で駆動しており、直流の低電圧で駆動するデバイスの開発が待たれていたが、つい最近、浜川³⁾らは a-SiC

を用いて電流注入型 p-i-n ダイオードを作製し、多色の発光の観測に成功した。

さて、数年前から、我々はプロパンのグロー放電分解法による a-C:H 膜の作製及び評価を行なってきたが、今回、この a-C:H 膜を導電性電極のみで挟んだ素子を作製した。この素子は、パルスを印加すると電圧-電流特性がスイッチ的動作を示し、これに伴った直流型エレクトロルミネッセンスが観測された。上述のような以前の報告においては、電氣的スイッチングを伴った発光の報告はなく、大変興味深く思われる。本報告では、今まで得られた膜及び素子の特性を述べ、最後に、この実験結果を基に、今までの他の報告等との比較、検討を行った。

2. 素子作製

今回作製した素子の構造を Fig. 1 に示す。素子の作製としては、まず、ITO をコートしたガラス基板上に発光層である a-C:H 膜を堆積させ、その上に Al 電極を抵抗加熱蒸着でつけた。a-C:H 膜は、プロパンを用いた容量結合型グロー放電分解法で作製した。この際、チャンバー内圧力は約 200 mTorr とし、RF パワーは約 30~60 W とした。膜厚は約 1 μ m である。

原稿受付：昭和 61 年 3 月 31 日

・昭和 60 年 10 月、第 46 回応用物理学会学術講演会にて一部発表

・長岡技術科学大学電気系

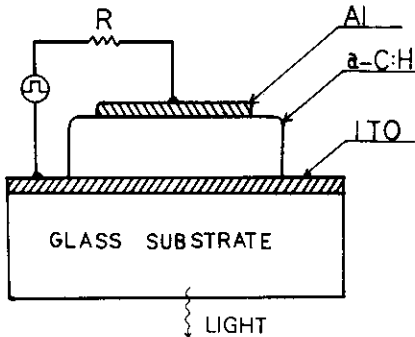


Fig. 1 Schematic structure of the a-C:H device.

3. 実験及び結果

3.1 a-C:H 膜（発光層）の一般的特性

a-C:H 膜の抵抗率の測定は、約 2 mm^2 の大きさの Al 電極で直接膜を挟んだものに、30 V までの直流電圧を除々に印加していき、この際流れる電流をピコアンメーター（タケダ理研製 TR-8641）を用いて読みとって行った。10 V までの印加電圧においては 10^{-10} A 程度、30 V までの印加電圧においては 10^{-9} A 程度の電流が観測され、これよりこの膜は通常約 $10^{12}\Omega\text{ cm}$ の高抵抗であることがわかった。

Fig. 2 に、この膜の赤外吸収スペクトルの例を示した。この測定には Double beam infrared spectrometer（日立製 Model 261-10）を用い、参照光路中に試料基板と同一の単結晶 Si ウエハーを挿入した。この結果を見ると、以前、関⁴⁾らが a-C:H 膜の黒化と退色現象で報告しているものと大体似たスペクトルとなっており、 3400 cm^{-1} 付近に O-H のストレッチングモード、 2900 cm^{-1} 付近に C-H のストレッチングモードの吸収帯が見られた。また、この膜が C と H と O のみで構成されていると仮定

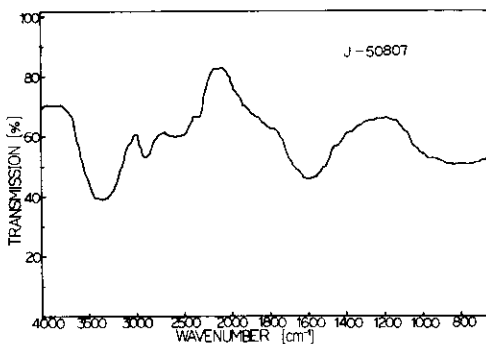


Fig. 2 IR transmission spectrum of an a-C:H Film.

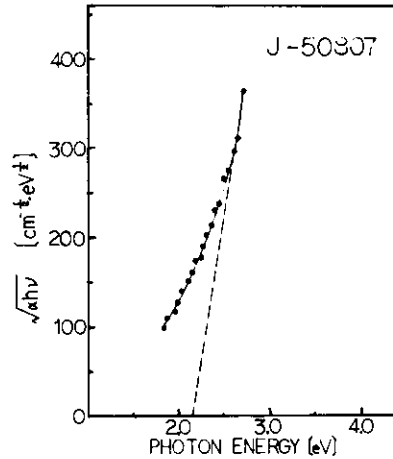


Fig. 3 Optical absorption of an a-C:H Film.

し、吸収係数より求められる各結合濃度と、膜の密度をベースに水素濃度を推定すると⁵⁾約 50 % と判断される。

Fig. 3 は、可視吸収スペクトルの例である。この測定は、光源の超高压 Xe ランプ（75 W、ウシオ 75 X-O）をプリズム分光器（溝尻光学工業所）を通して単色化し、光路中に試料を入れた時と、基板だけを入れた時の透過光の比から求めた。検出は、回折格子分光器（リソー応用光学 MC-10）に接続した光電子増倍管（浜松ホトニクス、R636）の出力をロックインアンプ（NF 社、IL-574A）を用いて読みとった。これより、光学ギャップは約 2 eV である事がわかる。この値は、やはり以前、関⁴⁾らが報告している a-C:H 膜の光学ギャップの値と大体一致しているが、スペクトルのすそ部分は、関⁴⁾らのものよりも持ち上がっており、我々の膜には局在準位が多いことが予想される。

3.2 素子の特性

Fig. 4 は、 820Ω の負荷抵抗を直列につなぎ、パルスジェネレーター（HP. 214B）を用いて Al 電極に正のパルスを加え、ITO 電極をアースした時の電圧-電流特性である（横軸は、素子そのものに加わる電圧を示している）。用いたパルス幅は $1\mu\text{sec}$ 、周波数は 500 Hz である。素子に電圧を加えていくと、初めは高抵抗のため、ほとんど電流は流れないが、ある電圧（図中 a 点、約 100 V）で急に低抵抗状態（図中 b 点）に移り、電流が流れ始め、素子に加わる電圧は低下する。ここでの電圧を保持電圧 V_h 、電流を保持電流 I_h と呼ぶ。この低抵抗状態は、印加電圧を下げ電流が I_h 以下になると、今度は、a 点より低い高抵抗状態（図中 c 点）に移り、2 度目からは、何度電圧を加えて行っても微少電流が流れる様に

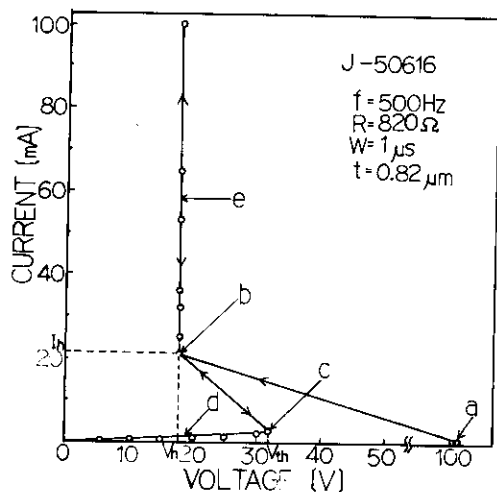


Fig. 4 Voltage-Current characteristics of an a-C:H device.

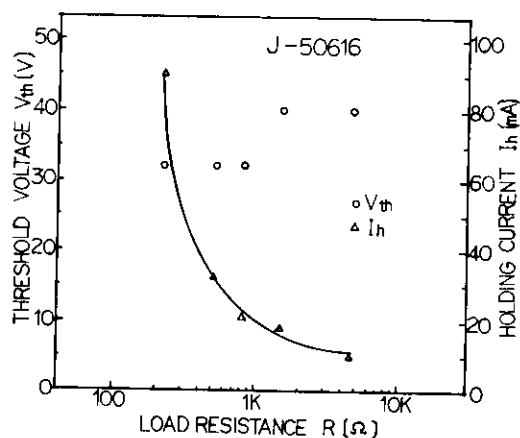


Fig. 5 Dependences of the threshold voltage and holding current upon load resistance.

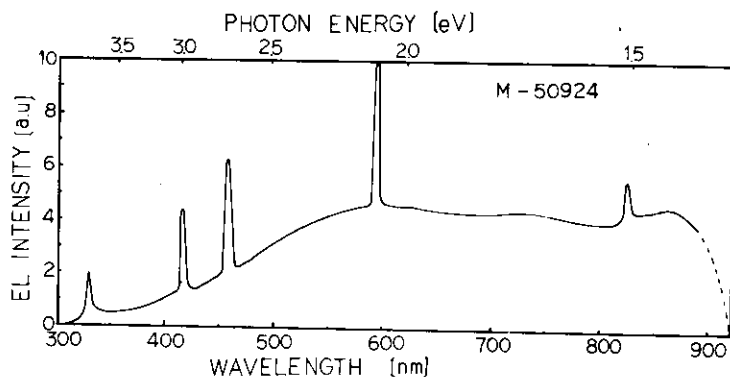


Fig. 6 EL spectrum of an a-C:H DC EL device at room temperature.
Apparent decrease at wavelength longer than 900nm (broken line)
is not certain, probably due to the rapid decrease of sensibility
of the detector.

なり(図中d), c点からb点にスイッチする様になる。また、一度低抵抗状態(図中b点)になると、印加電圧を上げて行っても、素子に加わる電圧はほとんど一定に保たれ、電流だけの増加が観測される(図中e)。つまり、低抵抗状態にあるこの素子は、ダイナミックレジスタンスと同様な動作を行すものと思われる。また、c点での抵抗率は $10^{-7}\Omega\text{cm}$ 、b点では $10^4\Omega\text{cm}$ である。以下、c点の電圧をしきい値、dの状態をOFF状態、eの状態をON状態と記する事とする。ITO側に正のパルスを印加した場合に関しては、やはり、Alに正のパルスを印加した時とほぼ同じ電圧でスイッチングをおこなすもの、つまりV-I特性が原点に対して対称となるものがほとんどであるが、中にはしきい値が非常に高く、原点に対し非

対称のものも観測された。

Fig. 5に、負荷抵抗Rに対するしきい値電圧 V_{th} と保持電流 I_h の関係を示す。これからわかる様に、負荷抵抗Rの増加に対し、しきい値電圧 V_{th} は大体一定となり、あまり依存性はない。しかし、保持電流 I_h は、徐々に低下しているのがわかる。

ELは、ON状態で観測された。ELスペクトルの測定に関しては、パルスジェネレーター(HP. 214B)による周波数500 Hz、パルス幅 $1\mu\text{sec}$ のパルスを試料に印加し、発光を直接分光器(ナルミ、RM-23)に導き、やはりこれと接続した光電子増倍管(浜松ホトニクス、R943-02)の信号を光子カウンタ(浜松ホトニクス、C767)により測定した。この際、光電子増倍管からの信

号は、パルスジェネレーターと同期させた TRS (浜松ホトニクス, C-767TR) により時間分解し、サンプリング時間は $1\mu\text{sec}$ とした。Fig. 6 に、測定系の分光感度補正を行った EL スペクトルを示した。約 300 nm から 930 nm にかけてのブロードなルミネッセンスとなっているが、 900 nm 以上のスペクトルは、検出系の感度が落ちている領域なので、正確なスペクトルではないと思われる。また、約 330 nm , 410 nm , 460 nm , 590 nm , 830 nm にシャープなピークが観測された。

Fig. 7 は、EL スペクトルの測定と同じ測定系を用い、分光器の波長を 500 nm に固定して測定した電流-発光強度特性である。この様に、電流の増加に対して発光強度は、ほぼ直線的に増加する傾向がある。発光電界強度は約 10^5 V/cm である。

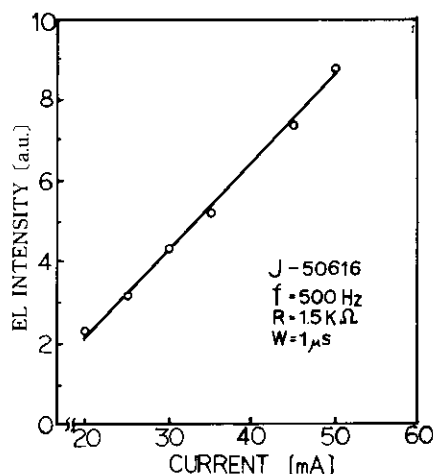


Fig. 7 EL intensity-current characteristic of an a-C:H DC EL device driven by $1\mu\text{sec}$ pulse.

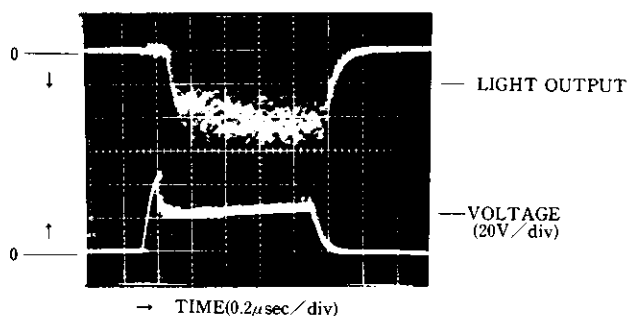


Fig. 8 Applied voltage and light output waveforms of the a-C:H DC EL device.

Fig. 8 は、電圧波形と発光波形である。これは、分光器に接続した光電子増倍管 (浜松ホトニクス, S-20) の信号を直接オシロスコープに接続し観測したものである。この波形を見てわかる様に、発光は印加電圧とほぼ同時に始まり、印加電圧が切れるまで持続し、 $0.2\mu\text{sec/div}$ の sweep では decay がほとんど観測されない。また、この波形より、この素子のスイッチング速度は 20 nsec 以下と推定される。なお、長時間駆動した後のこの素子において、膜の一部が変質しているのが観測された。

4. 検 討

4.1 カルコゲナイド系スイッチング素子との比較

Fig. 4 に示した様に、電気的抵抗に 2 つの状態、つまり高抵抗の状態と低抵抗の状態とが存在し、外部条件の変化によってそれらの状態間の転移が行なわれる現象をスイッチ現象と呼ぶが、以前、Ovsinsky⁶⁾らは、カルコゲナイド系のアモルファス半導体においてこれを見出している。素子は、約 $1\mu\text{m}$ 程度の $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{S}_{12}\text{Ge}_{10}$ (数字は成分比) 薄膜を導電性電極でサンドイッチして構成している。これと、今回の我々の素子の V-I 特性を比較してみる。まず、印加電圧があるしきい値を越えると高抵抗状態から低抵抗状態に転移する様子はまったく我々の素子と同じである事がわかる。しきい値は、我々の素子の方はカルコゲナイド系に比べ高いが、電界強度で比較するとどちらも約 10^5 V/cm のオーダーで大体似た様な値となっている。

スイッチング速度に関しては、カルコゲナイド系の方は、電圧印加後、転移が起るまで数 μsec 程度の待ち時間が必要とされるが、我々の素子は Fig. 8 を見てわかる様に、転移を起こすまでの待ち時間は 20 nsec 以下と大変速くなっており、高速スイッチング素子としても有望である。

次に、ON 状態に関しては、やはり我々の素子もカルコゲナイド系と同様の動作が観測された。V_n はほとんど変わらず、電流の増加だけが行なわれる。V_n の値は、カルコゲナイド系では約 1 V 、我々の方は約 18 V と多少違いはあるが、電流に依存しない事は同じである。

この電気的スイッチングのメカニズムとして、スイッチングはギャップ間の局在状態の衝突電離、ON 状態の保持はキャリア注入が考えられている⁷⁾、今回の我々の素子も動作から考えて同様のメカニズムが原因と推定される。

4.2 発光についての検討

Fig. 8 に示した様に、今回観測された発光波形は従来の交流型 a-SiC:H 系の EL 素子の発光波形とは異なっ

ている。松元¹¹⁾らが報告している a-SiC:H 系二重絶縁デバイスの発光波形は、印加パルスの極性の変わり目で鋸歯状の発光波形が観測されており、これは交流型 EL デバイスの典型的な発光である。これに対し、我々の方の発光波形は、印加パルスと共に発光が始まり、電圧がかかっている間は発光が持続し、パルスが切れても decay はほとんど観測されない。

また、松波¹²⁾らが報告している a-SiC:H 膜を直接導電性電極で挟んだ素子の発光波形を見ると、パルスが印加している間発光が持続する直流的な特性と、パルスの極性が変わる時に鋸歯状の波形が出る交流的な特性の両方を持っていると思われる。これに対し、我々の方は、パルスが印加している間は発光が持続している点では松波らの報告と同じであるが、鋸歯状波形は観測されていない。

この様に、今回我々が作った素子の発光は、これらの報告とは異った直流的な発光であると見なされる。また、しきい値は上述のものに比べ大変低くなっている。更に、発光時の電界強度も 10^5 V/cm と松元¹¹⁾らのものより一桁小さくなっている。

Fig. 6 の EL スペクトルを見ると、紫外域から赤外域までのかなりブロードなスペクトルとなっており、約 330 nm, 410 nm, 460 nm, 590 nm, 830 nm にシャープなピークが観測された。肉眼では青白く見える。365 nm 光励起の PL スペクトルを測定した所、やはり全体的にブロードな形となっており、シャープな構造を別とすれば EL スペクトルと対応している。現在の所、EL スペクトルのシャープなピークの原因については不明であるが、今後検討して行きたいと思っている。

4.3 発光メカニズムについての検討

浜川¹³⁾らの注入型 a-SiC/p-i-n ダイオードは、p 型と n 型の a-SiC 層で a-SiC i 層を挟み、それぞれの多数キャリアであるホールと電子を i 層に注入し発光させている。このため、発光強度 L は電流 I と $L \propto I^n$ ($n \sim 2$) という関係にある。我々の素子も 4.1 項に述べた様にスイッチングにキャリア注入が関係していると考えられる事、4.2 項で述べた様に直流的な発光を示す事などから考えると、注入型発光である可能性が高い。しかし、我々の素子は、発光強度 L が電流 I の 1 乗に比例する $L \propto I^n$ ($n=1$) という関係にある。以前、高橋らは¹⁴⁾ Zn Se: Mn/GaAs で直流的 EL を観測し、発光強度 L は電流の 1 乗に比例する関係を報告している。この場合、発光強度の電圧依存性から発光は衝突励起が原因であると結論づけている。我々の素子は、発光時の電流に対する電圧の変化が少なすぎるため発光強度の電圧依存性は得られ

なかったが、衝突励起による直流発光素子の可能性もあり、今の所、注入型か衝突励起型か判断がつかない。今後、さらに詳しい検討を加えて行きたいと思う。

また、今回作製した素子は、周波数 500 Hz、パルス幅 1 μ sec の条件下で約 60 分程度で劣化するが、これは、前述の発光による膜質変化と関係があるものと思われる。更に、EL スペクトルで観測されたシャープなピークもこの膜質変化と対応する可能性があり、今後、変質した部分の組成変化、構造変化を調べて行く必要があると思われる。

5. むすび

a-C:H 膜を直接導電性電極で挟んだ素子を作製した。この素子は、電圧—電流特性がスイッチ素子の動作を示す。スイッチング速度は 20 nsec 以下で、カルコゲナイド系のものに比べ 2 桁以上も速く、高速スイッチング素子の可能性もある。ON 状態で観測された EL スペクトルは、紫外域から赤外域までのブロードなスペクトルで、半値幅約 70 Å の数本のピークがある。肉眼では青白く見える。この発光は、発光強度 L が電流 I の 1 乗に比例している直流的な発光である。また、この素子は、長時間駆動後では膜が変質しており、これが寿命を決定している可能性があり、今後の検討が必要である。

参考文献

- 1) Munekata, Hiro. Kukimoto, Hiroshi. : Appl. Phys. Lett. **42** (5) 432 (1983).
- 2) 吉本昌広、葛永浩二、冬木隆、松波弘之：春季応物予集 396 (1985).
- 3) Kruangam, Dusit. Endo, Toshihito. Wei Guang-Pu. Okamoto, Hiroshi. Hamakawa, Yoshihiro. : J. J. A. P. **42** (10) 806 (1985).
- 4) 関孝則、大瀧哲也、飯田誠之：長岡技科大報告 **6** 9 (1985).
- 5) 大瀧哲也、飯田誠之：長岡技科大報告 **5** 31 (1983).
- 6) Stanford R. Ovshinsky, Hellmut Fritzsche : IEEE Trans. Electron Devices ED-20 (2) 91 (1973).
- 7) H. K. Henisch, E. A. Fagen, Stanford R. Ovshinsky : J. Non-Cryst. Solids **4** 538 (1970).
- 8) Mishima, Tomoyoshi. Wang Quan-Kun. Takahashi, Kiyoshi. : J. A. P. **52** (9) 5797 (1981).