

'87 年電気化学日米合同大会報告 ——ルミネッセンス関係——

中 西 洋 一 郎

静岡大学電子工学研究所 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1988 年 1 月 28 日 受理)

The 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Inc. cosponsored by The Electrochemical Society of Japan with the cooperation of The Japan Society of Applied Physics

Yoichiro NAKANISHI

Research Institute of Electronics, Shizuoka University
3-5-1 Johoku, Hamamatsu 432

(Received January 28, 1988)

'87 年電気化学日米合同大会が 1987 年 10 月 18 日から 23 日までの 6 日間にわたり、ホノルルで開催された。全発表件数は約 1900 件（そのうち日本からの発表は約 600 件）で、参加者は約 2500 人というマンモス大会であった（日立中研・山元 明氏による）。シンポジウムの大分類分科名は **Table 1** に示した 11 種類で、更にこれらを組み合わせたシンポジウムテーマと合わせて全部で 29 種類のシンポジウムテーマが準備された。それぞれが更にいくつかのセッションにわかれ、57 のセッションで発表が行われた。学会の運営に関する概要並びに表面関係の発表に関する概要については、日本側のチェアマンの一人として活躍された都立大の馬場先生より御報告があるので、筆者は Luminescence and Display Materials (以下 LDM) の主として Electroluminescence (EL) に関する発表について紹介する。

LDM の日本側のチェアマンは前出の山元氏があた

Table 1 Symposium theme.

| |
|---|
| Battery |
| Corrosion |
| Dielectric and Insulation |
| Electrodeposition |
| Electronics |
| Energy Technology |
| High Temperature Materials |
| Industrial Electrolytic |
| Luminescence and Display Materials |
| Organic and Biological Electrochemistry |
| Physical Electrochemistry |

Table 2 Session theme and number of papers in Luminescence and Display Materials.

| Session theme | Number of papers |
|---|------------------|
| General Session | 7 (4) |
| Physics and Chemistry of CRT Phosphors | 7 (3) |
| Rare Earth Phosphors: Spectroscopy and Technology | 6 (4) |
| CRT Manufacture and New CRT Technologies | 9 (2) |
| Materials for Fabrication Techniques for Storage Displays | 2 (1) |
| Electroluminescence | 22 (8) |
| Optical Imaging: IR Light Sources, Detectors and Imaging Techniques | 18 (0) |
| Total | 71 (22) |

れ、我が国からの発表の申込から発表に至るまで折に触れて情報を流していただき、お骨折りをいただいた。

LDM 各セッションのタイトルと発表件数を **Table 2** に示す。括弧内は日本人の発表件数である。Optical Imaging は Energy Techniques との Joint Session である。これを除けば依然として CRT に関する発表が多いことがわかる。内容的には大画面化、高精細化などに伴う技術的な研究並びに CRT 用蛍光体の改良、開発に関する研究であるが、CRT がこれからもディスプレイ・デバイスにおける中心的な位置を占め続けるであろうことを示唆するものである。

一方、EL に関する件数が CRT のそれに匹敵しているのも特徴的である。これは、このシンポジウム・テーマにはいろいろな他の自発光形、受光形ディスプレイ・デバイスと共に、最近の平面形ディスプレイの研究開発の趨勢を物語っているものと思われる。

さて、発表についての報告であるが、18 日は registration で、19 日から発表が行われた。LDM の初日は General Session でトップバッターは W. Lehmann 先生で、招待講演であった。今ではかなりのお年だと思われるが、講演は意欲的で若々しく、また、最終日まで会場に来て、精力的に質疑や個人的な discussion をしておられたのには感銘を受けた。先生のお話は蛍光体、特に lamp 用蛍光体、の開発における今後の展望といったもので、従来は silicate や phosphate といった酸素を含んだものが lamp 用蛍光体として用いられてきたが、この種の蛍光体では今以上の性能の向上は期待出来ない。今後は酸素を含まない新しい蛍光体の開発に着手すべきである。例えば、付活剤を添加した sulfo-halide

や sulfo-phosphate または complex nitride (例えば CaSiN_2 , YBN_2), 付活剤を添加しない BN が考えられるといった内容のものであった。

CRT 用蛍光体については, SRI International の P. N. Yocom 氏が CRT の市場は, 携帯用のマイクロコンピュータを除けば, 今後も大きいので, CRT 用の蛍光体の開発が必要であることを強調し, 化成オプトニクス(株)の坂本氏も同じ考えの上に立って, 現在どのような改良や開発が進められているかについて話をされた。

CRT 用にしても, lamp 用にしても, 蛍光体は粉体であり, しかも発光はバルクの現象であるため表面科学の領域とは必ずしも近くないように考えられるが, 最近では XPS などの表面分析装置を用いることによる現象の解明も行われるようになってきた。例えば, ディスプレイの大画面化が最近の流行の一つであるが, その場合蛍光面の輝度を上げるために電子線による励起を強くしなければならぬ。そうすると, 蛍光体の劣化が顕著になる。投影型 TV Tube 用蛍光体のエイジングによる劣化に関する研究がいくつか発表された。その中で, 前出の山元氏は, $\text{InBO}_3:\text{Tb}$ 緑色蛍光体の劣化(焼付き)の原因を質量分析と XPS 測定によって調査し, 電子線を照射した時, $\text{InBO}_3:\text{Tb}$ から O 及び O_2 が放出されることが劣化の原因であることを見出した。このように蛍光体の分野においても表面科学的アプローチが用いられるようになってきたのであるが, EL 特に最近の薄膜 EL 素子は多層構造であるため, 表面ならびに界面と EL 特性との間には密接な関係があると考えられる。以下に 10 月 22 日と 23 日の 2 日間に亘って行われた EL のセッションについて述べる。

このセッションの中身は時流を反映して 22 件中 19 件までが薄膜 EL (以下 TFEL) に関係したもので, 残りは Diamond-like Carbon 薄膜の EL 材料としての可能性を探ろうということ, プラズマ CVD 法で作製した a-SiC 薄膜を用いた EL 素子についての途中経過のような発表と分散形 EL についての 2 件であった。薄膜 EL では, $\text{ZnS}:\text{Mn}$ を主たる対象としたものが 6 件, $\text{ZnS}:\text{Tb}$, F が 3 件, CaS , SrS が 2 件, 絶縁膜に関する発表が 2 件, その他作製, 評価及び測定に関する発表 4 件, Review が 2 件という内訳であった。Review は大阪大学の浜川先生と鳥取大学の小林先生の招待講演であった。

$\text{ZnS}:\text{Mn}$ TFEL については, 薄膜作製法に関するものが中心であった。これは膜の品質を向上させることによってまだまだ輝度の向上が期待出来ることや, パネルにする際に問題となる広い面積の膜の量産性に基づいた

研究である。Thames Polytechnic の A. Vecht は招待講演で, $\text{ZnS}:\text{Mn}$ TFEL の作製における CVD 技術の最近の発展について話をした。彼によれば, 従来の EB 法やスパッタリング法ではドーパントの制御だけでなく, 化学量論性が良く且つピンホールのない均一な膜を得ることに問題があり, 従って生産性は悪い。この問題を克服する方法として CVD 技術がある。特に Thames Polytechnic では従来の MOCVD とは異なった, 新しい MOCVD 法を開発した。それは Zn と S の両方を含んだ有機金属化合物を気相で分解させて ZnS 膜を作製するもので, 化合物は $\text{Zn}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) である。膜の形成過程は $\text{Zn}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2$ $\xrightarrow{350-400^\circ\text{C}}$ $\text{ZnS}+(\text{R}_2\text{NCS})_2\text{S}$, Mn の導入は $\text{Mn}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2$ などの熱分解によって行う。まだ実験室の段階ではあるが, 直流でも安定な動作を示す素子を作製しているようである。CVD 技術は今のところまだ TFEL 素子作製にはそれほど応用されていないが, パネル作製に対しては明らかに CVD が優れていることを Vecht は主張した。

輝度や効率の向上, 広い面積のパネルの作製のための薄膜作製技術の改良や開発については, 我園においても既に種々論じられているところであり, CVD 法による TFEL 素子作製もいくつかのところで試みられている。こういった状況の中にあつて, 我園では注目されている方法の一つに小松製作所の楡氏によって発表された Multi-Source Deposition (MSD) という方法がある。これは Zn と S を別々の蒸発源から蒸発させ, それぞれの蒸発源の温度を独立に制御することによって化学量論性の優れた膜が得られる。Mn は 3 番目の蒸発源から同時蒸着される。この方法で作製した膜では, 断面を透過電子顕微鏡で観察する限り, dead layer が殆ど認められない品質の優れた膜が得られており, 高効率化, 低電圧駆動化が実現されている。この発表に対してはかなりの反響があつたのであるが, 国内ほど外国では知れ渡っていないことがわかり, 今後の発展の仕方が期待される。

二重絶縁構造の TFEL 素子の発光特性に対して絶縁層の与える影響は大きい。GTE Electrical Products の J. L. Plumb は素子の絶縁破壊と絶縁層の抵抗との関係について調べ, 絶縁層を高抵抗と比較的抵抗の低い 2 つの層を重ねたものにするこゝとによって絶縁破壊が抑制されると報告した。また, NTT の大脇氏も, 絶縁層として複数の絶縁層を積層したものとすることによって絶縁破壊及び発光の特性が改善されることを報告した。 Ta_2O_5 は TFEL の絶縁層として適しているのであるが, こ

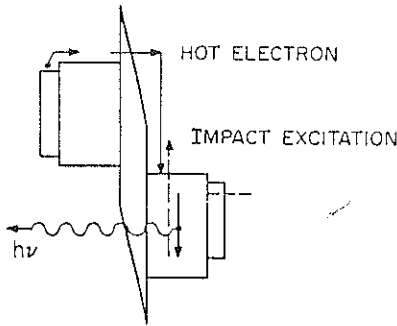


Fig. 1 Schematic band diagram of new EL device in tunneling mode. (J.I. Pankove: Abstract No. 1226)

れを単独で用いた場合、絶縁破壊のモードが伝播形であるため使用が困難であったが、これに自己回復形の絶縁層 (SiO₂, Al₂O₃ など) を重ねることによって、Ta₂O₅ の優れた電気的特性を保持したまま特性を改善することが出来た。絶縁層を SiO₂, Ta₂O₅ 及び Al₂O₃ の3層構造とすることによって、200×300 mm² の ITO ガラス上に 704×1024 ドットのパネルを完成したことが報告された。

筆者が最も関心を持ったのは、Colorado 大学の J. I. Pankove の “A New Electroluminescent Display Device” と題する発表であった。Pankove 先生は “Electroluminescence” (1977 年) という単行本の編集・執筆もあり、発光デバイスの分野では有名な方である。今回の発表の中身は Fig. 1 に示すような構造の TFEL 素子についてである。EL 素子の発光の基本原理はホットエレクトロンによる発光中心の衝突励起である。従来の二重絶縁構造の場合、発光層が2枚の絶縁層によってサンドイッチされており、発光層内で高電界によるホットエレクトロンの生成と発光中心の衝突励起の両方が行われている。この場合、ドリフトの過程で色々の損失があって、電子が発光中心を励起するのに十分な運動エネルギーを得る確立は高々 10⁻³ 程度である。もう一つ重要なことは、発光層に高電界が印加されているので伝導帯中の電子のドナへの捕獲確率が極端に小さくなるために D-A ペア形発光中心の EL が期待出来ないことである。これに対して、Fig. 1 に示されているように、非常に薄い絶縁層を2枚の発光層でサンドイッチし、電界を印加すると電子が絶縁層をトンネリングによって通過し、発光層内に注入されると、そこでは発光中心を衝突励起するのに必要なエネルギーを持っていることになる。このよ

うな考え方に基いた EL パネルでは印加電圧を低くすることが出来、市販の IC で直接駆動出来る可能性が出てくる。また、発光層には大きな電界は印加されていないので、D-A ペアの EL も可能となるかもしれない。まだアイデアの段階のように思われるが興味ある考え方である。Fig. 1 以外にもいくつかの素子構造が考えられると思われるが、要するにホットエレクトロンを供給する領域と発光する領域を別々にすることが重要な点である。今後の発展を大いに期待したい。

筆者は、CaS: Cu, F TFEL について、薄膜の構造及び発光特性と基板温度並びに Cu 及び F の添加量との関係について発表した。CaS にドーパントとして Cu 及び F を用いたのは青色の TFEL を作製するためであるが、これは W. Lehmann の Ib 族及びハロゲンで付活した CaS, SrS 螢光体の Cathodeluminescence についての論文を参考にしたものである。筆者の発表後 Lehmann 先生がいくつか助言して下さい、これだけでも筆者にとって有意義な大会であった。

最後にパネルディスカッションが行われた。コーディネータには E. Schlam があたり、パネラーは J. Owen, A. Vecht, Xu-Xurong, 小林, 大脇, 浜川, J. I. Pankove 及び大西の合計 8 人の先生方であった。話題の中心は製膜方法で、浜川先生のところでは CVD 法で良質の Zn (SSe) 膜を作製しており、また PbTiO₃ 膜を光 CVD 法で作製すれば基板温度を下げる事が可能であるとの紹介があった。このあと Schlam 先生が製膜方法として CVD が良いと思う人は手をあげて下さいとの質問に対して多くの人が挙手したのが印象的であった。その他、小林先生から、高電界下では D-A ペア発光は無理だろうという発言があり、これを受けて Pankove 先生は Fig. 1 に示すような励起機構がとられるならば (彼は Injection EL と呼んでいた)、前述の理由で D-A ペア発光も可能であると発言した。

筆者の筆不足で、どれも立派な内容の発表でありながら全部を紹介出来なかったことを御容赦願いたい。関心のある方は Extended Abstract があるので、そちらを参照していただきたい。

最後に、今大会では、塩谷, 小林両先生並びに馬場先生をはじめ多くの方々にお世話になりました。誌面をお借りして感謝の意を表します。また、今大会のチェアマンをはじめとして種々の運営に当たられた方々、ほんとうにご苦勞様でした。お蔭様で筆者にとりましてはほんとうに良い思い出となりました。ありがとうございました。