

蒸着による ZnS : 希土類エレクトロルミネッセンス薄膜の作製

小林 洋志*・大森 秀樹*・田中 省作*・笹倉 博*

(1973年10月1日受理)

Fabrication of Electroluminescent Thin Films Doped with Rare-Earth Ions by Evaporation Method

Hiroshi KOBAYASHI, Hideki OHMORI, Shosaku TANAKA and Hiroshi SASAKURA

(Received, October, 1. 1973)

Abstract

The fabrication conditions of the electroluminescent ZnS:TbF₃, ZnS:ErF₃, and ZnS:NdF₃ thin films have been investigated. The effects of pre-heating upon the electroluminescent properties, and the relationship between crucible temperature and deposition rate, have been studied.

The optimum fabrication conditions of the strong electroluminescent films have been found to be as follows; crucible temperature for ZnS of 760~780°C, crucible temperature for rare-earth fluorides of 780~820°C, and the deposition rate of 300Å/min. These conditions were independent of the rare-earth ions doped.

The EL emission spectra of the films have been related to known energy level schemes of doped rare-earth ions. The external power efficiency of 5×10⁶ have been obtained.

1 ま え が き

ZnS に希土類イオン (Ln³⁺) を添加することによって得られる薄膜は、10⁶ V/cm 程度の高い電界のもとでエレクトロルミネッセンス (EL) を示す¹⁾。この薄膜素子は、発光中心となる希土類イオン固有の発光スペクトルを示し、そのため、さまざまな発光色をもつ EL 素子が得られる²⁾。

この薄膜素子の作製には、次のような特徴をもつ、ZnS および希土類フッ化物 (LnF₃) の同時蒸着法が用いられる。^{1,2)} 一般に ZnS 中の希土類イオンの固溶度は低い³⁾ が、同時蒸着によるとこの欠点を取り除かれ、高濃度の希土類イオンの添加が可能になる。ZnS, 希土類フッ化物を独立した2個の蒸発源より蒸着するため、任意の濃度のものが得られる。さらに発光中心となる希土

類イオンを ZnS 中に良好に分散させて添加することができるため、発光効率を高くすることができる。

これまでこの同時蒸着による素子の製作条件が明らかにされていないので、本論文では、良好なエレクトロルミネッセンスを示す素子の作製法について報告する。TbF₃, ErF₃, NdF₃ の3種類の希土類フッ化物について、素子を再現性よく作製するための製作条件を研究した。製作した素子は、良好なエレクトロルミネッセンスを示し、その発光スペクトル、発光効率等が測定された。

2 実 験

2.1 蒸着装置

Fig. 1 に素子を製作するのに用いた蒸着装置を示す。ZnS 粉末は、直径 10mm の円筒型の石英のつぼに、

* 電子工学科

Department of Electronics

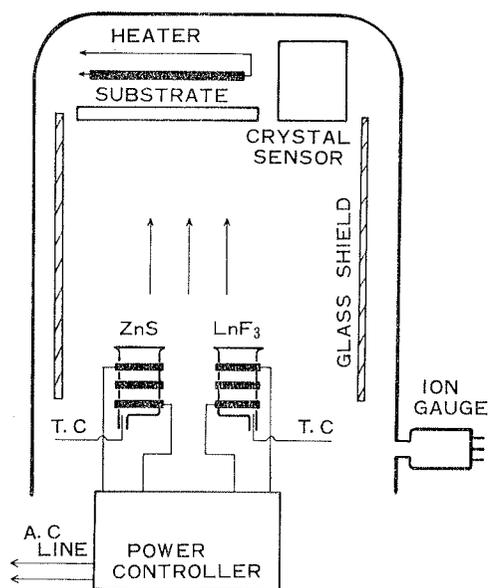


Fig. 1 Evaporation system.

また希土類フッ化物は、同様の石英るつぼに挿入された白金るつぼに、それぞれ入れられ、タングステン・コイルで加熱される。基板背面に、基板加熱用ヒーターがセットされる。基板面は蒸発源に垂直に、蒸発源から30cm程度の位置に取り付けられる。蒸発源と基板との間には、円筒状のガラス・シールドおよびシャッターが置かれる。基板の近く基板と同一平面上に、膜厚、堆積速度を測定するためのクリスタル・センサが取り付けられる。蒸着中の膜厚、蒸着速度のほか、ZnS および希土類フッ化物を入れたるつぼの温度、基板の温度が、アルメル・クロメル熱電対を使って測定される。また、ベルジャ内の真空度が、電離真空計により測定される。

2.2 素子の作製

Fig. 2 に我々が製作した、Ta—Ta₂O₅—ZnS:Ln³⁺—Au の4層EL素子の構造と、その典型的な厚さを示す。

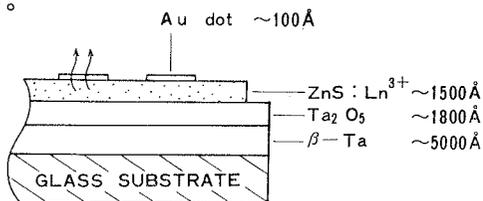


Fig. 2 Structure of EL devices.

Ta₂O₅ 層は、高電界における ZnS 層の絶縁破壊を防ぐために用いられる⁴⁾。この層はガラス上にスパッタされた β-Ta 膜⁵⁾の一部を陽極酸化することによって作られる⁶⁾。ZnS:Ln³⁺ 層および Au はこの Ta₂O₅ 層の上へ次のような過程で蒸着される。

i) 蒸着される基板表面すなわち Ta₂O₅ 表面は、あらかじめ蒸留水、アセトンによってくり返し洗浄される。

ii) Fig. 1 に示すように、蒸着装置に基板を取り付けた後、前処理として次のような熱処理を行なう。1 × 10⁻⁵ torr 程度の真空中で、基板を背面のヒーターにより、200°C 程度に約60分間加熱し、そのまま 10~20 時間、1 × 10⁻⁴ ~ 1 × 10⁻³ torr の真空中に放置冷却する。

iii) ベルジャ内を 1 × 10⁻⁵ torr 程度に排気し、ZnS、希土類フッ化物を入れたるつぼのヒーターを加熱し、徐々に温度を上げて試料内のガス出しを行なう。

iv) るつぼ温度、基板温度、蒸着速度、堆積膜厚を監視しながら、必要な膜厚になるまで蒸着を行なう。基板自身は蒸着中、特に加熱又は冷却されないが、基板温度は蒸発源よりの輻射熱で 80°C ~ 100°C になる。

v) ZnS、希土類フッ化物の蒸着が終了後、半透明電極として約 100 Å の厚さの Au を蒸着する。

3 結果の検討

3.1 前処理の影響

前処理の影響を明らかにするため、2.2 で述べた熱処理を行なった基板と、蒸留水、アセトンによる洗浄のみの基板について同一条件で蒸着を行ない、両者を比較した。前処理を行なったものは、ZnS 膜が、きわめて一様に蒸着され、均一な干渉色を示すのに対し、前処理を施さなかったものは、場所によって異なる膜厚分布をもち、干渉色に色むらが見られた。前処理を行なった素子は、行なわなかったものにくらべ、一般に安定な発光を示す傾向にある。発光特性は、素子の Ta₂O₅—ZnS 間の界面の状態に大きく依存すると考えられるため⁷⁾、前処理を行なうことによって Ta₂O₅ 表面付近の水分などの残留分子が除かれて、Ta₂O₅—ZnS 界面に与える悪影響を少なくした結果であろうと考えられる。以上の結果より、良好な素子を作製するためには、このような前処理はきわめて有効な手段と考えられる。

3.2 蒸着条件

3.2.1 真空度

蒸着開始時のベルジャ内の真空度の影響を調べるため

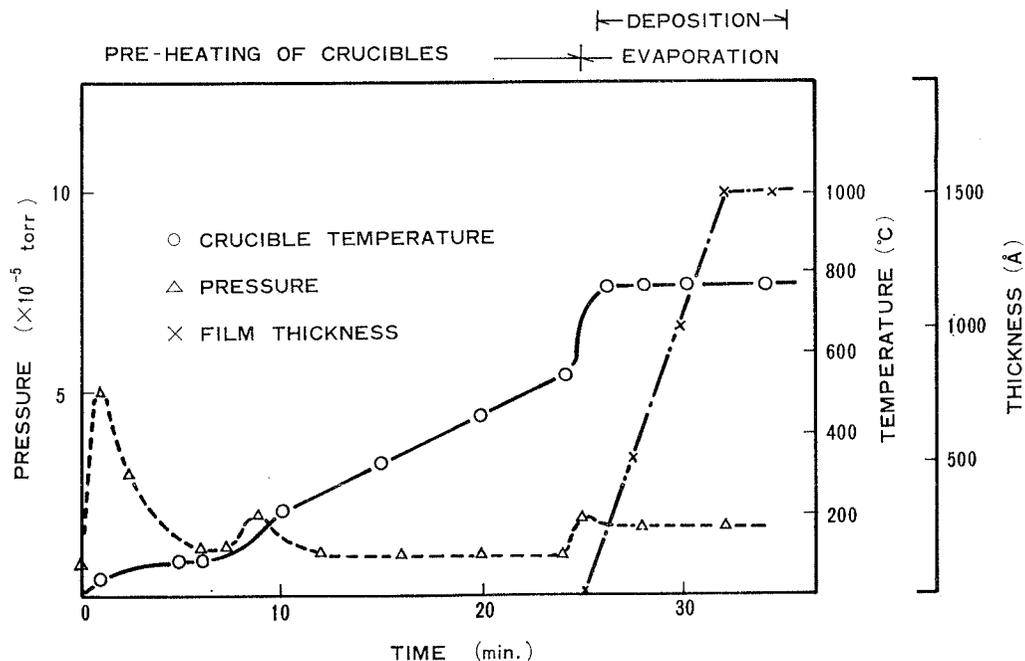


Fig. 3 The variations of crucible temperature, pressure and film thickness during evaporation,

に、真空度を、 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr まで変化させて素子を作製した。蒸着速度、膜厚、発光特性等いずれに関してもこの真空度によると思われる目立った変化は認められなかった。したがって、蒸着開始時の真空度は 1×10^{-5} torr 程度で特に問題はないと思われる。Fig. 3 に蒸着時のベルジャ内の真空度の変化を示す。ヒーターの予熱の段階で 5×10^{-5} torr までの真空度の急激な低下が見られるが、これはるつぼの加熱によって、るつぼ、ヒーターあるいは試料内に含有された高い蒸気圧をもつ水分等が蒸発するためと考えられる。

3.2.2 るつぼ温度と ZnS の蒸着速度

蒸着中の ZnS 膜厚の変化の一例を、ZnS 蒸着用るつぼ温度を 780°C で一定にして蒸着した場合について Fig. 3 に示す。この結果より、ZnS 蒸着用のるつぼ温度を一定にした場合、一定の蒸着速度が得られ、膜厚は蒸着時間に比例して増加して行くことが明らかになった。るつぼに入れる ZnS 粉末の量を 350mg としたときの、ZnS 蒸着用るつぼの温度と蒸着速度の関係を Fig. 4 に示す。蒸着前の ZnS 量を一定にすると、るつぼ温度をかえることにより、ある程度任意に蒸着速度を制御でき

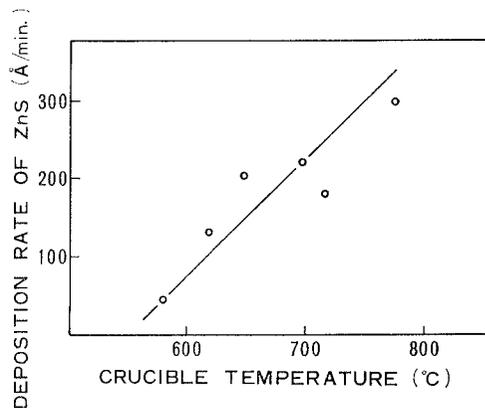


Fig. 4 Deposition rate of ZnS vs. crucible temperature.

ることが明らかになった。Fig. 4 での実験値のばらつきは、熱電対による温度測定時の誤差によるものと思われる。蒸着速度を $30\text{Å}/\text{min.}$ から $300\text{Å}/\text{min.}$ まで変化させて蒸着した結果、ZnS の蒸着速度が大きい程、素子は明るい発光を示すという傾向が見られた。しかし、ZnS の蒸着速度は得られた素子内の希土類イオン濃度に大き

く関係すると考えられるので、この傾向は果して ZnS の蒸着速度のみによるものか否かは明らかでない。こゝで蒸着速度 30Å/min. および 300Å/min. は、本実験において再現性高く安定に蒸着できる下限および上限であって、この値は蒸着に用いられる試料の量、るつぼおよびヒーターの材質、形状等によって定まる。

3.2.3 希土類フッ化物のるつぼ温度と希土類イオン濃度

ZnS 中の希土類イオン濃度は、ZnS の蒸着速度および希土類フッ化物の蒸着速度の比に大きく依存するものと考えられる。ZnS の場合のように、るつぼ温度と希土類フッ化物の蒸着速度の関係が明らかになれば、るつぼの温度により、希土類イオン濃度を制御することができると考えられる。しかし希土類フッ化物の蒸発は微量であるため、るつぼ温度と蒸発量の関係は明らかにできなかった。そのため、希土類フッ化物が安定に蒸発する温度を見出し、これを一定として蒸着を行なった。るつぼ温度と希土類フッ化物の量および ZnS の蒸着速度が一定であれば、同一の希土類イオン濃度をもつ素子が得られることになる。ZnS の蒸着速度が 300Å/min. のとき、希土類フッ化物の量を 20~30mg, るつぼ温度を 800°C 程度として蒸着した時、最も明るい発光を示す素子が得られた。この様な条件で同時蒸着した素子の ZnS 中の希土類イオン濃度は、蛍光 X 線分析の結果、0.5~2.0at.% であった。

3.3 ZnS:Ln³⁺ 薄膜素子の EL 発光

3種の希土類フッ化物、TbF₃, ErF₃, NdF₃ を用いて EL 素子を作製した。Table 1 に、素子作製時の、ZnS および希土類フッ化物の量、るつぼ温度、蒸着速度、膜厚と、得られた素子から観察された発光色を示す。TbF₃, ErF₃, NdF₃ のそれぞれについてほぼ同様の蒸着条件で良好な素子が得られ、希土類フッ化物

の違いによる蒸着条件の相違は、特に認められなかった。3.2.3 で述べたがこのような条件で作製した素子の ZnS 中の希土類イオン濃度は 0.5~2.0at.% であった。外部発光効率としては、3種の素子について、本実験では 5×10^{-6} 程度のものが得られた。

この素子は、発光中心として希土類イオンをもつため、そのエレクトロルミネッセンスは希土類イオンの不完全殻である 4f 殻電子によって生じる。したがって、得られた素子の発光スペクトルは、4f 電子準位間の遷移による鋭いスペクトルとなる²⁾。Fig. 5 (a) (b) (c) に、ZnS:Tb³⁺, ZnS:Er³⁺, および ZnS:Nd³⁺ の発光スペクトルを示す。ZnS:Tb³⁺ をもつ素子は、⁵D₄ → ⁷F₅ なる遷移によって、5425Å に強いピークが現われ、その発光色は緑色となる。ZnS:Er³⁺ を発光層とする素子は ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} によって 5245Å に強いピークを有し、発光色は緑色となる。ZnS:Nd³⁺ は、可視領域においては、⁴G_{5/2} → ⁴I_{9/2} による 6000Å のピークのために弱い橙赤色の発光を示す。この素子はさらに赤外領域に、⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} の遷移によって生じる 8900Å の強いピークを有する。

4. む す び

良好なエレクトロルミネッセンスを示す蒸着条件が、ZnS:TbF₃, ZnS:ErF₃, ZnS:NdF₃ について見出された。

i) 前処理としての蒸着前の熱処理が良好な素子の作製にきわめて効果的である。

ii) ZnS の堆積速度の増加は、るつぼ温度が 550~800°C の範囲で温度の増加にほぼ比例する。

iii) 本実験では、ZnS の蒸着速度 300Å/min. で、最も強い発光を示す素子が得られた。

iv) TbF₃, ErF₃, NdF₃ についてはほぼ同一の蒸着条件で良好な素子が得られた。

Table 1 Device description.

ZnS:X	Weight (mg)		Evaporation temperature (°C)		Deposition rate (Å/min.)	Approximate thickness (Å)	Emission color
	ZnS	X	ZnS	X			
TbF ₃	350	35	780	800	300	2000	Green
ErF ₃	300	20	760	780	300	1500	Green
NdF ₃	300	25	780	820	300	1500	Orange-red

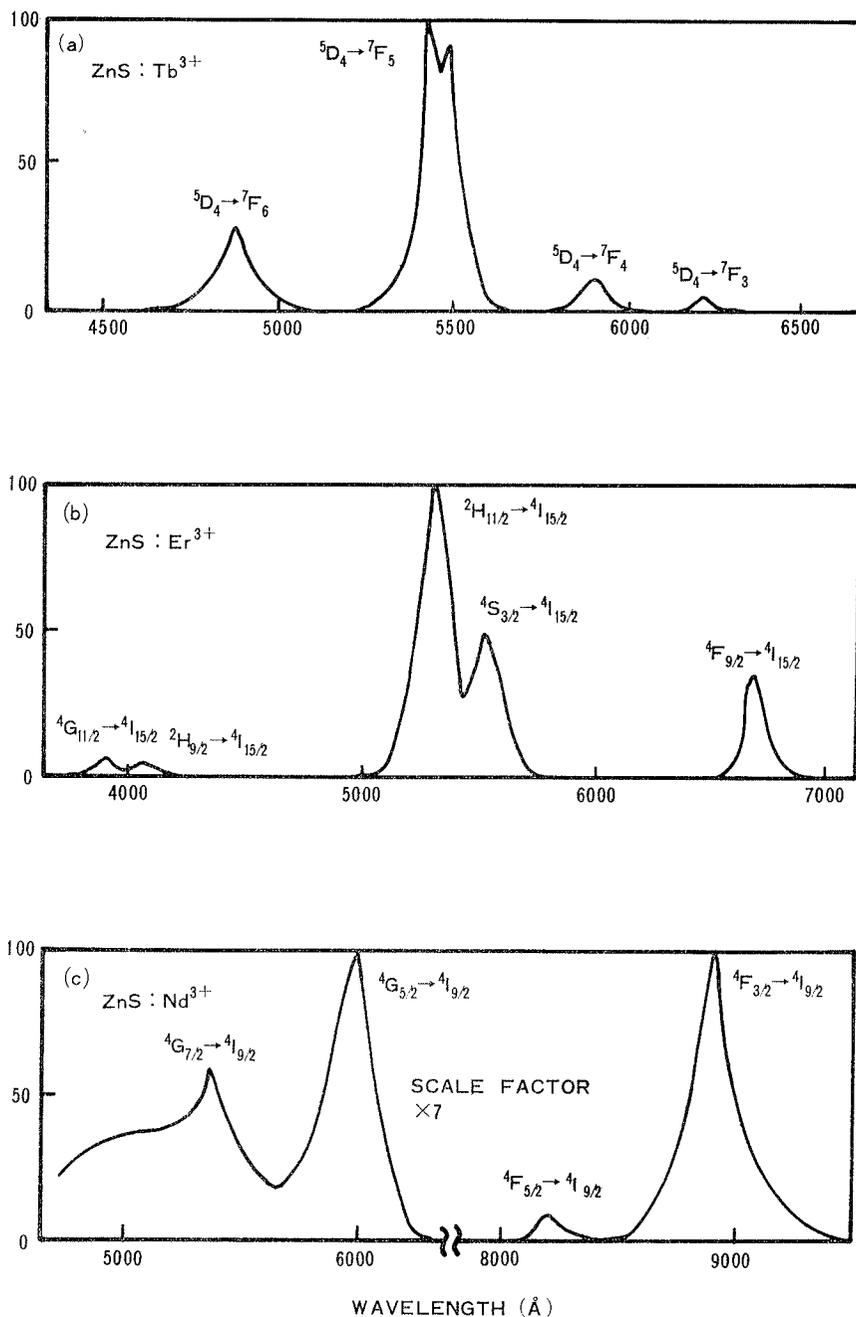


Fig. 5 EL spectra of films;

(a) ZnS:Tb³⁺(b) ZnS:Er³⁺(c) ZnS:Nd³⁺.

V) 素子は添加した希土類イオン固有の発光スペクトルを示し、外部発光効率 5×10^{-6} 程度が得られた。

我々はこれらの結果より、他の希土類フッ化物との同時蒸着においてもほぼ同様の結果が得られるであろうと考える。

References

- 1) D. Kahng, Appl. Phys. Lett. **13**, (1968) 210.
- 2) E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka, and D. Kahng, J. Appl. Phys. **40**, (1968) 2512.
- 3) Physics and Chemistry of II-VI Compounds. ed. M. Aven and J. S. Prener (North-Holland, 1967) CH. 5 230.
- 4) Hiroshi KOBAYASHI, Shosaku TANAKA, Hiroshi SASAKURA, and Yoshihiro HAMAKAWA, Japan. J. Appl. Phys. **12**, (1973) 615.
- 5) 小林洋志・岸田庸子・熊谷直樹・笹倉博 鳥取大学工学部研究報告 **3**, (1973) No. 2 90.
- 6) 小林洋志・岸田庸子・田中省作・笹倉博 鳥取大学工学部研究報告 **4**, (1973) No. 1 119.
- 7) Hiroshi KOBAYASHI, Shosaku TANAKA, Hiroshi SASAKURA, and Yoshihiro HAMAKAWA, Japan. J. Appl. Phys. **12**, (1973) 1854.