

ZnS:Cu 分散型 EL 素子の輝度劣化特性の シミュレーション

伊藤 範和* 山本 嵩勇** 斉藤 昌宏***

Simulation of Luminescence-Intensity Deterioration Properties for ZnS:Cu Powder Electroluminescence Device

Norikazu ITOH, Akio YAMAMOTO, and Masahiro SAITOH

(Received Aug. 31, 1993)

Luminescence-intensity deterioration properties for a ZnS:Cu powder EL device have been simulated with a model that the powder EL device is composed of many small luminescent cells and the luminescence in such a small cell is caused by electron injection from the phosphor surface with tunneling mechanism. Total luminescence properties, which can qualitatively explain experimental data for the powder EL device, are theoretically obtained by assuming that an effective thickness of phosphor of a cell in the powder EL device is distributed in the Gaussian distribution function. Experimental results for luminescence-intensity deterioration for the powder EL device are also explained by assuming that a cell with the smaller effective thickness of phosphor is damaged with the shorter operation time because of the higher electric field in such a cell.

1. 研究の目的

粉末状の Zn S 蛍光体を誘電体中に分散した分散型エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は作製プロセスが簡単で、大面積化が容易なため、低コストの平面光源として幅広い応用が期待されてきた。しかし、分散型 EL 素子には駆動時間の増大にともない発光強度が低下するという輝度劣化現象が存在し、このことが分散型 EL 素子の実用化の大きな妨げとなっている。分散型 EL 素子の発光特性および輝度劣化特性は複雑で、実験結果を統一的に説明するようなモデルは現在のところ得られていない。

著者らは、最近、駆動初期の輝度劣化の主要な要因が EL 発光過程のうち一次電子の供給過程にあって、供給される一次電子数の減少が輝度劣化の原因であることを示唆する結果を得た。さらに、一次電子の供給機構としては蛍光体表面からの電子のトンネリングである可能性が高いことがわかった¹⁾。

*大学院工学研究科電子工学専攻 **電子工学科 ***フクビ化学工業 (株)

ところで、分散型EL素子に比べて長寿命である薄膜型EL素子に関して、絶縁膜/蛍光体界面からの電子のトンネリングによる一次電子供給を考慮したモデルを用いて、発光特性の解析が行われている²⁾。上記の、最近著者らが得た分散型素子に関する実験結果は、このような解析モデルから期待される特性に類似していることがわかった。

そこで、本研究では、分散型EL素子を発光層厚の異なる微小薄膜型素子の集合体（並列接続）としてとらえ、薄膜型素子の解析に使用されたモデルを用いて、その発光特性および輝度劣化特性のシミュレーションを試みた。

2. 分散型EL素子の発光及び輝度劣化に関する実験結果

これから説明しようとする分散型EL素子の発光特性および輝度劣化特性を簡単に示す。Fig.1に素子構造の概略を示す。蛍光体はシルバニア社製#727であり、粒径は約 $30\mu\text{m}$ で緑色発光を示す。素子は、表面電極と発光層の間に SiO_2 膜を付加した二重絶縁膜構造になっている。Fig.2に、正弦波状印加電圧を変化させた場合の発光波形の変化を示す。背面電極に正および負電圧が印加された場合のピークをそれぞれA、Bピークと呼び、電圧0Vの時刻からA、Bピークが最大値に達するまでの時間をそれぞれ t_a 、 t_b とする。この結果より、高電圧で駆動した場合ほど発光強度が大きく、また、 t_a 、 t_b が小さいことがわかる。つぎに、駆動時間に対する発光強度の相対値および t_a の変化をFig.3、4に示す。これらの結果は一定条件で駆動劣化させた素子の特性を測定電圧を変えて測定したもので、図中の電圧値は測定電圧を示す。これらの結果から、高電圧で測定した場合ほど輝度の低下割合が小さく観測されること、また、 t_a は駆動時間の増大にともない増大することがわかる。これらの発光特性、劣化特性に関する実験事実を定量的に説明する事を目的としてシミュレーションを行う。

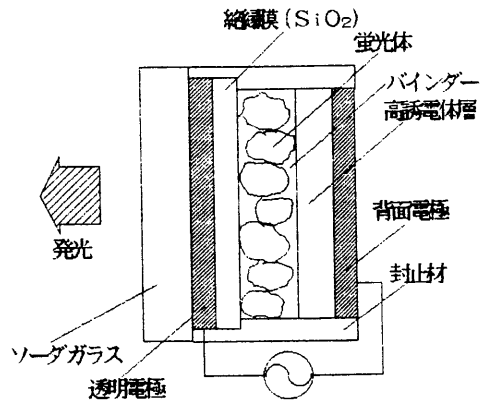


Fig.1 分散型EL素子の素子構造

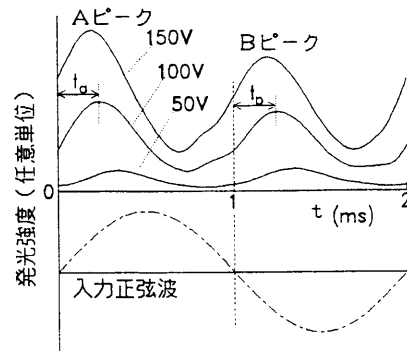


Fig.2 分散型EL素子の発光波形

3. 分散型EL素子のモデリング

分散型EL素子は発光層として絶縁物質中に様々な粒径のZnSの粉末が分散された構造となっている。一方、薄膜型EL素子の発光層は緻密で均質なZnS薄膜である。ところで、

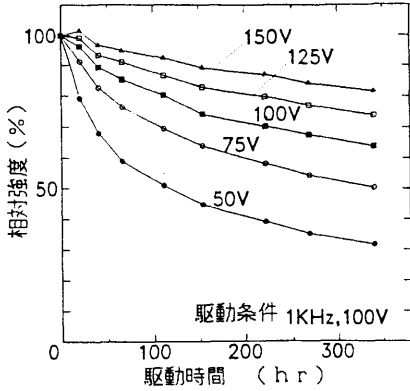


Fig.3 発光強度（相対値）の経時変化
図中の電圧は測定時のもの

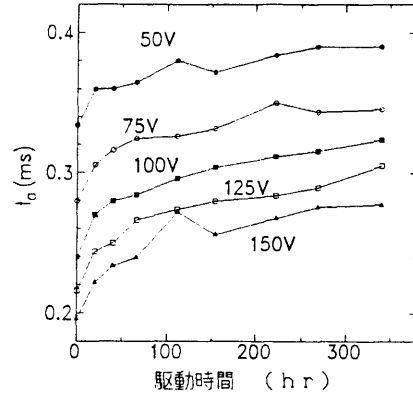


Fig.4 t_a の経時変化

Fig.5に示すように、分散型EL素子は発光層厚の異なる多数の微小薄膜型EL素子が並列に接続されたものとみなすことができる。そこで、従来薄膜型EL素子の特性解析に使用されている、蛍光体表面に捕獲された電子がトンネリングにより注入され加速、衝突励起などの過程を経て発光が生じるとするモデル²⁾を用いて、まず、個々の微小素子の特性を求め、各素子の特性の総和として分散型EL素子の特性を表現することを試みる。

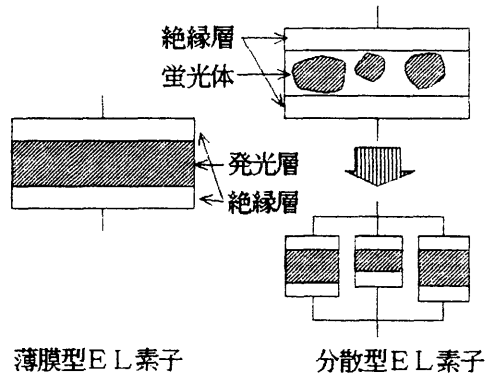


Fig.5 分散型、薄膜型EL素子の比較

本検討で用いた素子モデルに対して次のような仮定を行う。

- (1) EL素子の絶縁層は絶縁性が高く、漏れ電流は存在しない、
- (2) 一次電子供給の過程は、絶縁層とZnSの界面に存在する界面準位からの電子のトンネリングである、
- (3) バルクトラップは存在せず、発光層内の電界強度は一樣である、
- (4) 発光層内ではキャリアの増倍は起こらない。

Fig.6は、ひとつの微小素子（以後セルとよぶ）の構造を模式的に示したものである。発光層／絶縁層の界面には、ZnSの伝導帯の下端 E_c から一定のエネルギー値 E_0 だけ下方に準位密度が N_0 の界面準位が存在しており、この準位の熱平衡状態での電子占有確率を f_0 とする。界面準位密度と占有確率の積 $N_0 \cdot f_0$ は熱平衡状態において界面準位に捕らわれている電子数である。Fig.6の構造に、電圧が印加された場合を考える。

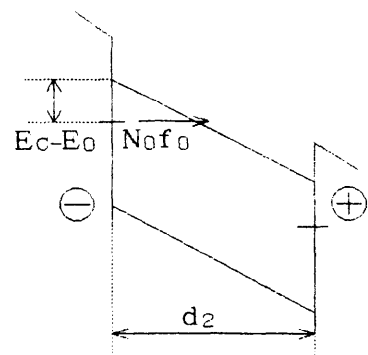


Fig.6 モデルの模式図

印加電圧を V とする。 V が大きくなると、陰極側の界面準位から電子がトンネリングにより発光層内部へ注入され陽極側へ移動する。結果として、陰極側に正電荷 (+ Q とする)、陽極側の界面には負電荷 (- Q) が存在することになる。これら正負の電荷が発光層内の電界強度 (F_2) を低下させる方向に働く。このような状況に、 V 、 Q 、 F_1 、 F_2 の間には次のような関係が存在する。

$$-V(t) = F_1(t) d_1 + F_2(t) d_2 \quad (1)$$

$$Q(t) = \varepsilon_2 F_2(t) - \varepsilon_1 F_1(t) \quad (2)$$

$V(t)$: 印加電圧

$F_1(t), F_2(t)$: 電界強度

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$: 誘電率 d_1, d_2 : 層厚

この2式より

$$F_1(t) = -\frac{C_2 V(t) + Q(t)}{d_1 (C_1 + C_2)} \quad (3)$$

$$F_2(t) = -\frac{C_1 V(t) - Q(t)}{d_2 (C_1 + C_2)} \quad (4)$$

C_1, C_2 : 静電容量

が得られる。ここで、添え字の1は絶縁層、2は発光層を表わす。

(4)式の両辺を時間で微分すると、

$$\frac{dF_2(t)}{dt} = \frac{1}{d_2 (C_1 + C_2)} \left(C_1 \frac{dV(t)}{dt} - J(t) \right) \quad (5)$$

$$J(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$$

が得られる。時刻 t で界面準位に存在する電子数を $n(t)$ とすると、 $n(t)$ の時間変化の割合は

$$\frac{dn(t)}{dt} = -e_n n(t) \quad (6)$$

e_n : トンネリングによる電子の放出割合

$$e_n = \frac{q F_2(t)}{4 \{ 2m^* (E_c - E_0) \}^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(E_c - E_0)^{3/2}}{B F_2(t)} \right\}$$

$$B = \frac{3q\hbar}{4 (2m^*)^{1/2}}$$

m^* : 電子の有効質量 q : 電荷素量

$\hbar = h/2\pi$ h : プランク定数

と表される。このとき陰極表面の電荷量 $Q(t)$ は

$$Q(t) = q [N_0 f_0 - n(t)] \quad (7)$$

となる。(4)式と(7)式を組み合わせるにより、(6)式から発光層内の電界強度に関する微分方程式、

$$\frac{dF_2(t)}{dt} = \frac{C_1}{d_2(C_1+C_2)} \frac{dV(t)}{dt} - e_n \left\{ F_2(t) + \frac{qN_0f_0 - C_1V(t)}{d_2(C_1+C_2)} \right\} \quad (8)$$

が得られる。この微分方程式をRunge-Kutta-Gill法を用いて解き、発光層内の電界強度、発光層表面の電荷密度、及び発光領域を流れる電流密度を求める。

4. 解析結果

4.1 発光特性の計算結果

正弦波状の電圧を印加したときの、一つの微小素子（セル）に関する電界強度 F_2 、電荷密度 Q 、電流密度 I の計算結果の一例をFig.7に示す。これは発光が定常状態に達した場合の結果を示している。計算に用いた C_1, C_2 は $Q-V$ 測定法^{4) 5)}により求めた。また、 $E_c - E_0, N_0f_0, d_2$ などの値は、薄膜型EL素子での値²⁾に近いものを使用した。Fig.7の結果は次のように説明される。最初、発光層の電界強度 F_2 は印加電圧の増大と共に増大してゆくが、 F_2 がある値を越えると電子の放出確率 e_n が急激に増大し、界面準位の電子が発光層内へとトンネリングにより注入される。そのために、発光層表面の電荷密度 Q が変化し、それによって、発光層内に電流密度 I が流れる。その結果、電子を放出し正に帯電した界面準位と注入され陽極側へ移動した電子による分極電界が形成される。これが印加電圧による電界を打ち消す向きに働くため、 F_2 の増加が抑制される。

以下のような理由により、電流密度の時間変化が発光強度の時間変化（発光波形）に対応すると思われる。表面準位からトンネリングにより注入された電子は発光層内の電界によって加速され、価電子帯の電子を衝突励起しながら陽極側へと移動し、最終的に陽極側の界面準位にトラップされる。衝突励起によって生じた正孔はアクセプタ準位に捕らえられる。そして、次の半周期で印加電圧の極性が変化すると、再び界面準位から放出された電子は発光層内を走行し、ドナに捕らえられた後、アクセプタの正孔と再結合して発光する（Fig.8）⁶⁾。

ここで、電子が発光層内に注入されてから正孔と再結合するまでの時間が十分に短いと考えると、発光層を流れる電流の波形が発光波形に対応していると思われる。

電流波形を発光波形とみなして、一つのセルについての発光強度と発光強度が最大値に達するま

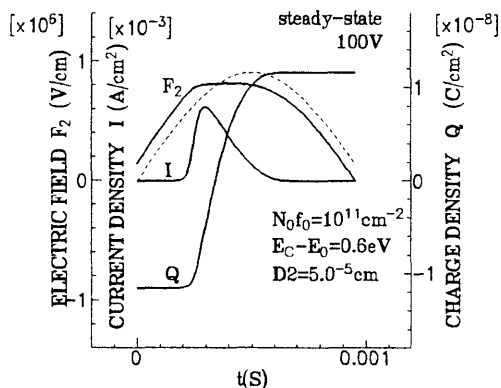


Fig.7 計算結果の一例

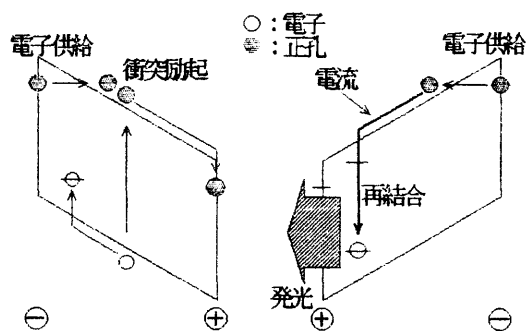


Fig.8 EL発光過程の説明

での時間 t_a の駆動電圧依存性について計算した結果を Fig.9 に示す。 $N_0 f_0$, $E_c - E_0$ の値は薄膜 EL 素子での値²⁾ に近い値を使用した ($E_c - E_0 = 0.6$ (eV) , $N_0 f_0 = 10^{11}$ (cm⁻²)) 。ここでは、発光層の実効厚 d_2 をパラメータとしたときの結果を示しており、また t_a に関する実験結果も示している。この結果より、印加電圧の増大と共に発光強度が増大し、 t_a は小さくなるという実験結果と定性的に一致する傾向が得られる。また、この結果より、実効的な発光層厚 d_2 の値は 10^{-5} cm のオーダーでなければならないことがわかる。このことは、50V 程度の印加電圧でトンネリングが起こるに十分な電界強度 10^6 V/cm を得るには、発光層の実効厚さ d_2 が 10^{-5} cm 程度でなければならないことを示している。

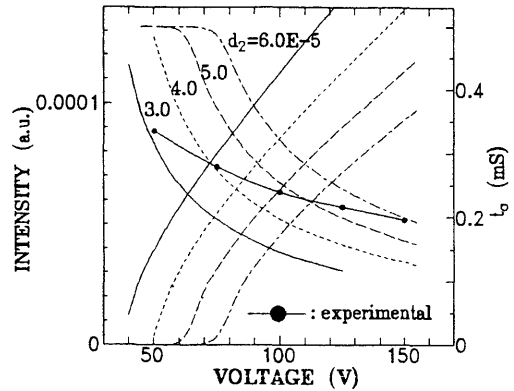


Fig.9 d_2 をパラメータとしたときの計算結果

以上の結果は、一つのセルについての計算結果である。次に、発光層の実効厚 d_2 の異なるセルの集合体としての分散型 EL 素子の特性を計算し、実験結果との比較を行う。Fig.10 は、分散型素子を構成する各セルの発光層厚 d_2 がガウス分布に従うとした場合の分散型 EL 素子の発光波形の計算結果である。このときのガウス分布は $1/\sqrt{2\pi\sigma}$

$\cdot \exp\{-(d_z - d)^2 / 2\sigma^2\}$ ($\sigma = 2.5 \times 10^{-5}$, $d = 6.0 \times 10^{-5}$) としている。Fig.11 に、

発光強度の相対値と t_a の電圧依存性についての計算結果と実験値との比較を示す。発光強度は 100 V での値で規格化されている。このように計算結果と実験結果は極めてよい一致を示し、このモデルの妥当性が示された。また、計算での発光層厚 d_2 は実際の蛍光体の粒径 (約 $30 \mu\text{m}$) と比較して約 2 桁小さい。このことは発光が蛍光体全体で生じているのではなく、蛍光体内の微小領域で生じていることを示唆するものであり、このことは従来の数多くの観測結果と一致するものである。

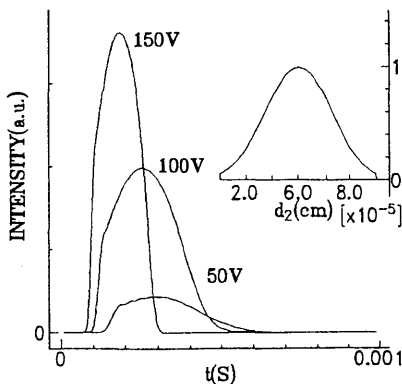


Fig.10 考慮した d_2 分布と
その場合の発光波形

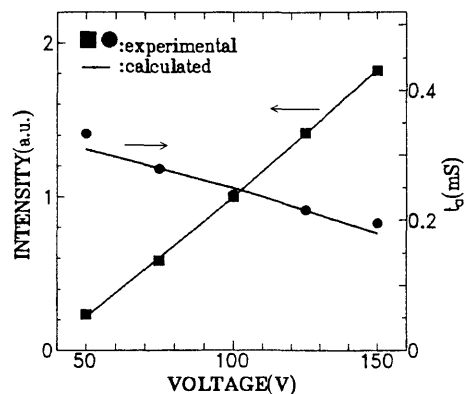


Fig.11 t_a, A_p - V 特性の比較

4.2 輝度劣化特性のシミュレーション

分散型EL素子を、実効的な発光層厚の異なる微小素子（セル）の集合体としてとらえることで発光特性の実験結果の定量的な説明が可能であり、ELの一次電子の供給過程が表面単位からの電子のトンネリングと考えることの妥当性が示された。そこで次に、分散型EL素子の劣化特性について検討する。これまでに我々は輝度劣化の主要な原因として一次電子数の減少の可能性が高いという結果を得ている。このことは、駆動時間の増大にともない一次電子を供給し得なくなる発光場所が増大するものと考えることができる。蛍光体内の発光場所においては 10^6 V/cm程度の高電界が存在し、注入電流は電界強度に対し指数関数的に増加することから、電界強度の大きい部分から早期に劣化が生じるものと考えられる。このことは、今回のモデルにおいては、高電界のかかる発光層厚 d_2 の小さい領域ほど早く劣化し、駆動時間の増大と共に d_2 の分布が変化することになる。そこでこのような考えのもとに劣化特性をシミュレートした。Fig.12に、(a),(b)2通りの d_2 分布の変化を想定した場合の発光波形の経時変化を示す。ここで印加電圧は100Vであり、図中の t_1 、 t_2 、 t_3 は駆動時間を示しており、 $t_1 < t_2 < t_3$ である。これより、 d_2 分布の変化、すなわち駆動時間の増大と共にピーク強度が低下し、 t_a も増大するという輝度劣化に関する実験結果と同様の傾向が見られる。次に、発光強度と t_a との関係をプロットした結果をFig.13に示す。発光強度は劣化前の初期状態の値で規格化したものである。右下の点ほど時間が経過して、劣化した状態でのデータである。この結果より、Fig.12(b)の分布変化の場合が実験値とよい一致を示していることがわかる。そこでFig.12(b)の分布変化を使用して相対発光強度および t_a の経時変化を求め、実験結果と比較した。結果をFig.14, 15に示す。これらの結果は、一定駆動条件で劣化させた素子の特性を測定電圧を変えて測定したもので、図中の電圧値は測定電圧である。この結果から、測定電圧が低いほど劣化割合が大きく見え、また、時間の増大にともない t_a の値が増大するという実験結果が説明されていることがわかる。しかし、低電圧での結果には実験結果との間にかかなりの差がみられており、実験結果との厳密な比較には d_2 の分布関数を含めた各パラメータの更なる検討が必要である。

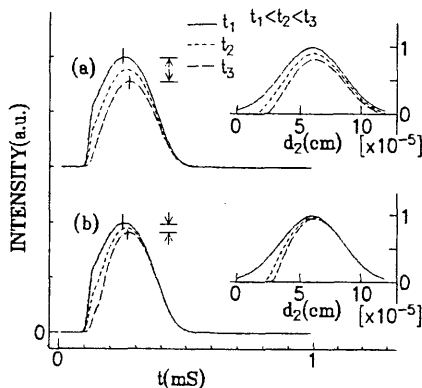


Fig.12 d_2 分布の変化と
100V印加時の電流波形の変化

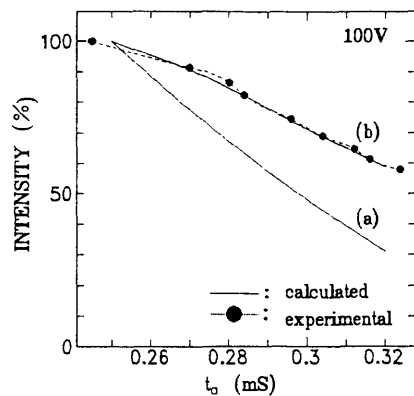


Fig.13 t_a -ピーク強度特性

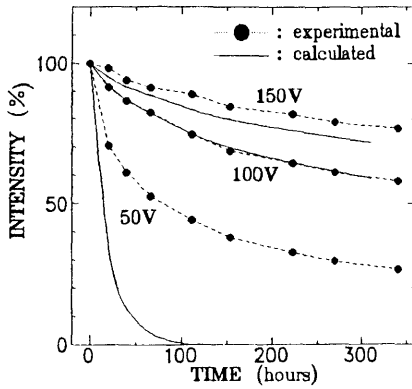
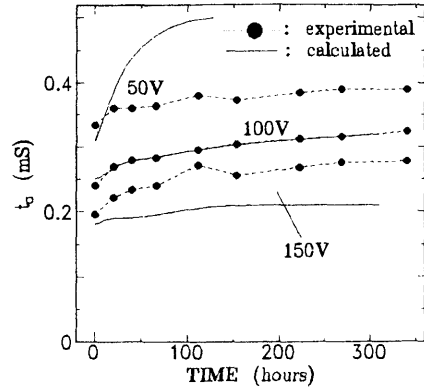


Fig.14 ピーク強度の経時変化の比較

Fig.15 t_p の経時変化の比較

5. まとめ

分散型EL素子を発光層厚の異なる多数の薄膜EL素子の集合体としてとらえ、従来薄膜型EL素子の特性解析に使用されているモデルを用いて分散型EL素子の発光特性、及び輝度劣化特性のシミュレーションを行った。その結果、発光層厚 d_2 の分布をガウス分布で表現することにより、分散型EL素子の発光特性についての定量的な説明が可能であることがわかった。また、駆動時間の増大にともなって、発光層厚の分布に変化が生じると考えることにより、輝度劣化特性についてもほぼ定量的な説明が可能であることが示された。以上のことは、一次電子の供給仮定が蛍光体表面の表面準位からのトンネリングという過程であり、輝度劣化は供給される一次電子数の減少であるというわれわれの見解を支持する結果である。

謝辞

有益なご討論をいただいた本学 電子工学科 橋本明弘氏、大久保 貢氏、ならびに、フクビ化学工業(株) 河井和男氏、竹川克彦氏に感謝致します。

参考文献

- 1)伊藤ほか, 平成4年度日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会講演予稿集, p.97(1992).
- 2)E.Bringuier, J. Appl. Phys., 66(1989)1314
- 3)斉藤ほか, 第53回応用物理学会学術講演会予稿集 18P-ZD-2
- 4)Y.S.Chen and D.C.krupka, J. Appl. Phys., 43(1972)4089
- 5)Y.A.Ono, H.Kawakami, M.Fuyama, and K.Onisawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)1482
- 6)川島茂著 「エレクトロルミネセンス」 日刊工業新聞社 1965 p103