

ROSEリポジトリいばらき（茨城大学学術情報リポジトリ）

Title	ZnS粉末EL素子
Author(s)	竹内, 学 / 岡田, 弘師 / 長坂, 秀雄
Citation	茨城大学工学部研究集報(27): 81-85
Issue Date	1979-12
URL	http://hdl.handle.net/10109/7439
Rights	

このリポジトリに収録されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作権者に帰属します。引用、転載、複製等される場合は、著作権法を遵守してください。

お問合せ先

茨城大学学術企画部学術情報課（図書館） 情報支援係
<http://www.lib.ibaraki.ac.jp/toiawase/toiawase.html>

ZnS粉末EL素子

竹内 学*, 岡田 弘師**, 長坂 秀雄*

(昭和54年9月1日受理)

ZnS Powder Phosphors Electroluminescent Cells.

MANABU TAKEUCHI, HIROSHI OKADA and HIDEO NAGASAKA

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi, Ibaraki, Japan)

Abstract: – Some characteristics of the AC electroluminescence of ZnS powder phosphors were investigated. The ZnS powder phosphors were activated with 3×10^{-2} atomic parts of Mn and/or $(0.2 - 1.5) \times 10^{-2}$ atomic parts of Cu. The ZnS Powder phosphors were dispersed in epoxy resin and SnO₂-ZnS-Al sandwich type electroluminescent cells were fabricated. The thickness of the ZnS layer was 0.06 – 0.15 mm.

The electroluminescent spectra were composed of an orange band with λ_{\max} at 570 nm and of a green band with λ_{\max} at 480 nm for ZnS : Mn and ZnS : Cu, respectively. The electroluminescent brightness follows the equation

$$B = B_0 \exp(-C\sqrt{V})$$

over a certain range of AC voltage. The cells in which ZnS particles were coated with Cu showed emission at lower voltage. The influence of the wave forms of the AC voltage on the emission wave forms was studied. The maximum brightness was obtained by application of the square wave voltage.

The frequency and temperature dependences of brightness were also measured. The emission mechanism in the ZnS powder phosphor layers is briefly discussed.

1. 緒 言

エレクトロルミネセンス (Electroluminescence, 以外ELと略す) は蛍光体粒子に高電界を印加した時に発光する現象として, 1936年にDestriauにより発見され, 今まで, 数多くの研究報告があるが, どれも実用化には, 輝度ならびに寿命の点で問題があった。最近になり, 1968年にD. Kahngによって発表されたLUMOCENとよばれるEL素子^{1,2)}, 1973年我国のシャープ研究所より報告されたZnS:Mnを用いた3層構造薄膜EL素子³⁾は, 輝度ならびに寿命の点でも, 充分実用できる段階にまで発展し, 再び注目されるようになって来た。

一方, 初期の真性EL素子(誘電体中に蛍光体粒子を分散させたものに電界をかけて発光させる)は真空を必要としないため製作が簡単, 大面積化が可能, 等の利点を有する。我々はZnS粉末蛍光体を用いた真性EL素子⁴⁻⁹⁾をいろいろ試作した。その中で比較的強い発光の得られた素子の発光強度の電圧依存性, 周波数依存性, 温度特性, および発光波形, 発光スペクトルの測定結果を報告する。

2. 実 験

2.1 EL素子の製作

本研究で試作したEL素子に用いた蛍光体をTable Iに示す。

* 茨城大学工学部電気工学科(日立市中成沢町)

** 現在 日立セメント(日立市平和町)

Table I ZnS powder phosphors and the color of emission.

Sample	ZnS powder phosphor	Color of emission
A	ZnS:Cu (0.2 at.%)	green
B	ZnS:Cu (0.2 at.%), Al (0.2 at.%)	orange or green
N	ZnS:Mn (3 at.%), Cu (15 at.%)	orange
Q	ZnS:Mn (3 at.%), Cu (0.2 at.%)	orange
U	ZnS:Mn (3 at.%), Cu-coating	orange

はじめに、市販のZnS粉末（大日本塗料、極光純粋試薬A級）にMn, Cu, Alを活性剤としてドーピングした。Mnは金属粉末を、Alは塩化物、Cuは塩化物または硫化物を使用した。塩化物の場合は、所定量を脱イオン水に溶解してZnS粉末と湿式混合し、乾燥させてから焼成した。単体および硫化物は、所定量をZnS粉末とよく混合してから焼成した。焼成条件は、Arふん囲気中、1000℃で5時間である。焼成後、乳ばちで軽くすりつぶしてから脱イオン水中で1時間程度、超音波分散・洗浄を行い粒子径の均一化をはかった。

Table IのEL素子Uに用いた蛍光体は、粒子表面にCuの被覆を行った。0.1～0.2 mole/lの硫酸銅水溶液に焼成後の蛍光体粉末を約30分間浸漬後、引き上げ乾燥した。

以上の過程を経て得られた蛍光体粉末はすべて六方晶系の結晶構造を有し、光透過式沈降法で測定した平均粒径は7μm前後であった。

上記蛍光体粉末をエポキシ樹脂中に分散（体積比で、蛍光体：エポキシ樹脂＝2：1）させたものを、Al蒸着電極と透明導電ガラスとではさみ、サンドイッチ構造のEL素子を作製した。蛍光体層の厚さは約0.06～0.15mm、発光面積は20×10mm²程度である。

2.2 測定

試作したEL素子の発光の諸特性は、光電子増倍管（浜松テレビ，HTV1P21）で検出し、エレクトロメーター（タケダ理研，TR-8651）で測定した。

周波数依存性以外は、すべて50Hzの交流電界を印加した。また、測定温度は原則として室温とした。

3. 実験結果および考察

3.1 発光スペクトル

試作したEL素子の発光色をTable Iに示した。試料Bは、同一の蛍光体を用いても素子によりオレンジ色または青緑色の発光が得られた。これは素子により蛍光体層の厚さが異なることに起因すると考えられる。すなわち、素子により蛍光体層に加わる電界が異なり、発光中心に衝突する電子のエネルギーが違うので、励起される発光中心も異なる。試料Bはオレンジ色の発光中心と、青緑色の発光中心を持っていると考えられる。

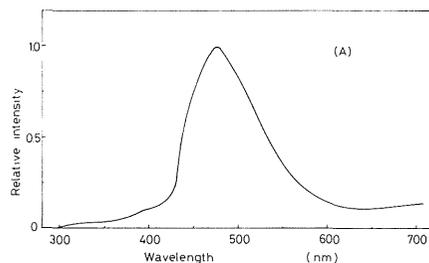


Fig. 1 Emission spectrum of ZnS:Cu powder EL cell.

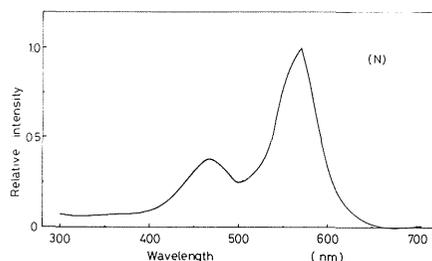


Fig. 2 Emission spectrum of ZnS:Mn, Cu powder EL cells.

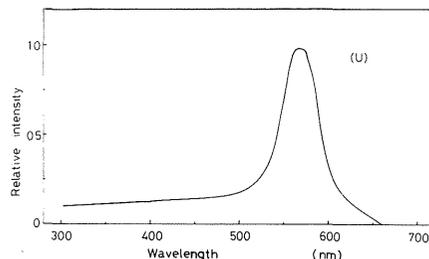


Fig. 3 Emission spectrum of ZnS:Mn powder EL cells.

Fig. 1に試料Aの発光スペクトルを示す。波長480mm(2.56eV)に発光強度のピークが認められる。このピークは活性剤としてドーパしたCuの準位に相当する。すなわち, Cu-準位にいた電子が局所の高電界により加速された電子と衝突し, エネルギーを得て励起され, 空になったその準位に伝導帯から電子が落ちて再結合するときの青緑色の発光である。

Fig. 2に試料Nの発光スペクトルを示す。波長470mm(2.62eV)と570mm(2.16eV)にピークがみられる。470mmのピークはCu-準位を介した発光で, 570mmのピークはMn-準位を介した発光と考えられる。

Fig. 3に試料Uの発光スペクトルを示す。Mnによる発光と思われる波長570mm(2.16eV)にピークがみられる。なお, 以上の発光スペクトルは測定感度の関係で分光器のスリットを比較的大きく開いて測定したもので, 実際にはそれぞれのピークはもう少し狭いと考えられる。

3.2 電圧特性

各素子の発光強度の印加電圧依存性をFig. 4, 5に示す。横軸は印加電圧をVとして, $1/\sqrt{V}$ で目盛っている。全素子において, 発光強度Bと印加電圧Vとの間に, P. Zalimの示した

$$B = B_0 \exp(-C/\sqrt{V}) \quad (1)$$

なる関係が成立していることがわかる(B_0 , C は蛍光体の種類, EL素子の構造によって異なる)。

試料Uは20Vという低い電圧から発光が認められ, 発

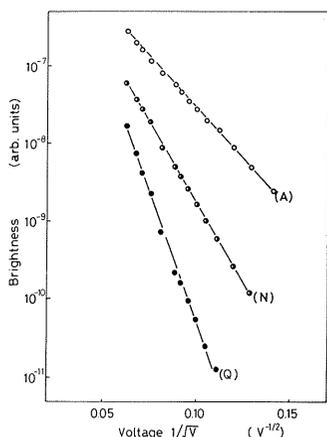


Fig. 4 Brightness-voltage relationships.

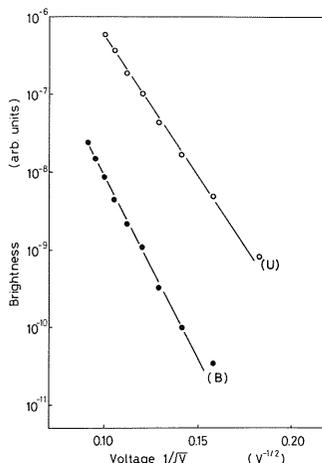


Fig. 5 Brightness-voltage relationships.

光強度も他とくらべて大きい。蛍光体粒子表面にCuを被覆することにより, $Cu_xS-ZnS:Mn$ 構造のp-n接合が形成され, このp-n接合が発光に大きく貢献していると考えられる。

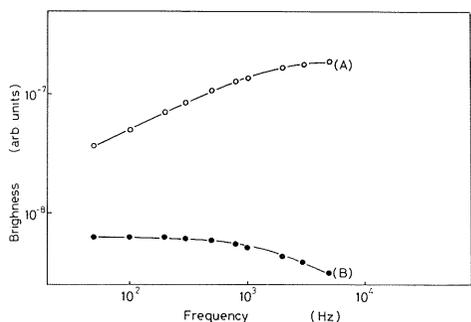


Fig. 6 Brightness-frequency relationships.
(A) 100V
(B) 80V

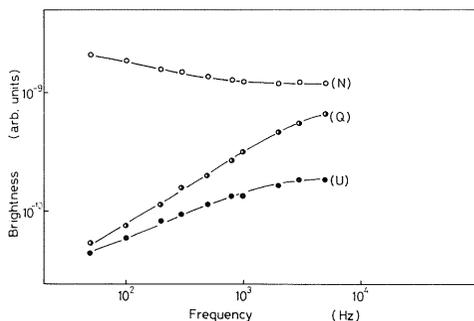


Fig. 7 Brightness-frequency relationships.
(N) 100V
(Q) 100V
(U) 80V

3.3 周波数特性

各素子の発光の周波数特性をFig. 6, 7に示す。試料A, Q, Uは周波数の増加につれて発光強度が増加する。これは周波数の増加とともに単位時間あたりのピーク数が増加するので明るさも増加することで説明される。しかし、 10^3 Hz以上では発光強度は飽和する傾向を示す。 10^3 Hz程度の周波数が発光中心の減衰時定数の逆数を越えることが推定される。

一方、試料BとNは周波数の増加とともに発光強度が減少する。試料B, Nの蛍光体層の厚さが、試料A, Q, Uより薄いことにより、試料B, Nの発光機構はキャリアの注入による¹⁰⁾ことが考えられる。

3.4 発光波形

Fig. 8に試料Qの印加電圧の周波数変化による発光波形の変化を示す。各図の上が発光波形、下が電圧波形である。一般に発光波形の周波数は電圧の周波数の2倍になり、電圧周波数が400Hzと大きくなると発光波形は直線状になる。すなわち周波数を増加させることにより発光強度は増加する。

Fig. 9に試料Uにおける印加電圧の波形の違いによる発光波形の違いを示す。周波数はすべて50Hzである。Fig. 9の(a)は正弦波電圧を加えた場合である。正、負電圧のピークで強く発光しているが、負電圧を印

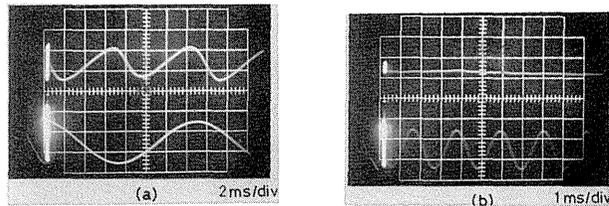


Fig. 8 Frequency dependence of EL emission wave forms of the ZnS:Mn, Cu EL cell (Q).
a) 50Hz, 100V
b) 400Hz, 90V

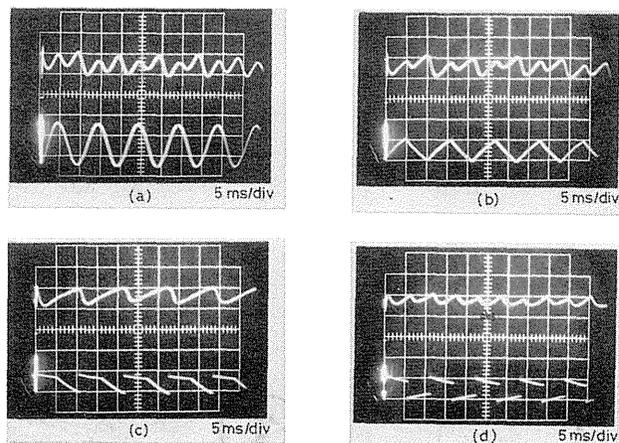


Fig. 9 Relationships between emission wave forms and voltage wave forms for the ZnS:Mn EL cell (U).
a) 50Hz, 100V
b) 50Hz, 82V
c) 50Hz, 75V
d) 50Hz, 100V

加したときの方が発光が少し強い。(b) は三角波の場合で、発光波形は正弦波のときと大差はない。(c) はパルス波の場合で、パルス波の立上りの部分で発光しているのがわかる。(d) は矩形波の場合で、矩形波の立上りと立上りのときに発光している。また、発光波形があまり波うっていないことより、発光強度が他より強いことがわかる。

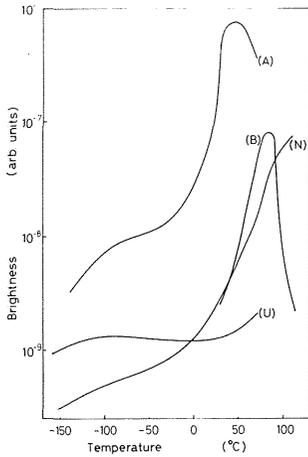


Fig. 10 Temperature dependence of brightness.

A) 200V C) 180V
B) 180V U) 130V

3.5 温度特性

各素子の発光の温度依存性を Fig. 10 に示す。全体としては、低温では発光強度が低く、高温になるにつれて発光強度が増加し、試料によりある温度でピークを示す。このことは定性的にはつぎのように説明できる。すなわち、低温においてはトラップされている電子が伝導帯へ熱励起されにくいので、再結合する電子が供給されず発光は弱い。温度が高くなると熱励起される電子が増加して発光も強くなる、温度が高くなると、同時に温度消光もおこるため発光はピークを経て減少するものもある。

4. 結 言

活性化剤として Mn, Cu, Al をドーブした ZnS 粉末蛍光体をエポキシ樹脂に分散させた EL 素子を作製、交流電界を印加した場合の発光の諸特性を観測した。Cu のドーブにより青緑色の発光が、Mn によりオレンジ色の発光が得られた。蛍光体粒子表面に Cu を薄く被覆すると低い電圧から発光することが判明した。また、正弦波電圧より矩形波電圧を印加した方が強い発光が得られた。

最後に、本研究における発光スペクトルの測定に御協力いただいた本学工業短期大学部、大島利彦氏および小野訓氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) D.Kahng: Appl. Phys. Letters, **13**, 210 (1968).
- 2) D.Kahng, *et al.*: J. Appl. Phys., **40** 2512 (1969).
- 3) 柿原, 他: 電気学会電子装置研究会資料 EDD-73-44 (1973).
- 4) A.Vecht and N.J.Werring: J. Phys. D: Appl. Phys., **3**, 105 (1970).
- 5) E.Schlam: Proc. IEEE: **61**, 894 (1973).
- 6) A.Vecht, *et al.*: Proc. IEEE: **61**, 902 (1973).
- 7) H.Kawarada and N.Ohshima: Proc. IEEE: **61**, 907 (1973).
- 8) M.S.Waite and A.Vecht: J. Electrochem. Soc.: **121**, 109 (1974).
- 9) H.Kawai, *et al.*: Japan. J. Appl. Phys.: **13**, 1593 (1974).
- 10) 植草新一郎, 数本忠一: 応用物理, **38**, 399 (1969).