

ショートフィルタレス SrS:Ce を用いた対面配置方式 ノート RGB マルチカラー EL ディスプレイ*

An RGB 8-Color EL Display in a Stacked Panel Configuration Using Unfiltered SrS:Ce

加藤 彰 片山雅之 杉浦和彦
Akira KATO Masayuki KATAYAMA Kazuhiko SUGIURA

Electroluminescent (EL) flat-panel displays provide high display qualities, but have the disadvantage that the display colors are limited; so far, only monochromatic, orange-yellow emitting EL displays have been put to practical use. This study proposes a method that stably provides SrS:Ce EL phosphor with the CIE color coordinates of $(x, y) = (0.18, 0.35)$. The optimization of the Ce concentration at 0.1-0.2 at% and the annealing treatment at around 500°C was found to be the key to ensure SrS:Ce phosphor a good blue purity. Using the unfiltered blue-green SrS:Ce phosphor thus obtained, we constructed a 1.8-inch-diagonal RGB 8-color EL display having a stacked panel configuration, which is composed of the lower panel of a patterned ZnS:Mn-ZnS:Tb phosphor and the upper one of the SrS:Ce phosphor. Since its structure allows a large fill factor for each color to be obtained and hence is advantageous for enhancing areal luminance, provided the performance of phosphors is raised, this display is expected to be a fairly bright panel.

Key Words : Flat-Panel Display, Electroluminescent, EL, Multi Color, Thin Film

1. ま え が き

フラットパネル（平面）ディスプレイは大別すると発光型と非発光型に分類される。薄膜エレクトロルミネセンス (EL) ディスプレイは、発光中心を添加した発光層を2組の絶縁層と電極で挟んだ構造をしており、発光型に属するためバックライトのような光源が不要である。また視野角依存性が無く、コントラスト比も高いため、優れた表示品質を有する。さらに透明ディスプレイのような、他の方式では実現できない特徴を持ったディスプレイを製作することも可能である。しかし EL ディスプレイは表示色のカラー化技術において他の方式に比べて大きく遅れており、そのためその優れた特徴にもかかわらず、用途拡大は進んでいない。各種平面ディスプレイのフルカラー化が進む中、EL ディスプレイとして実用に耐えうるのは黄橙色発光を示すモノカラーディスプレイのみというのが現状である。

そこで EL ディスプレイのフルカラー化を目指して多くの研究がなされているが、構造の観点から見れば、

フルカラー実現には二つのアプローチがあると言える。一つがフィルタ方式、もう一つが対面基板方式である。対面基板方式は通常 Patterned Phosphor Approach と称され、その意味で発光層切り分け方式と呼ぶ方が適切かもしれない。

フィルタ方式は、Fig. 1 (a)に示すように、白色発光層を用いフィルタによって赤・緑・青色発光 (RGB) を取り出す方式である¹⁻³⁾。この方式は構造が簡単でありコスト的にも有利であると考えられているが、平面に RGB 3色が配置されるため本質的に開口率 (fill factor) が低く、実用輝度を得るには白色発光層を極めて輝度の高いものとしなければならない。一方、対面基板方式は、Fig. 1 (b)に示すように、片方の基板に赤色および緑色発光層を配し、もう片方の基板に青色発光層を配する方式である。EL ディスプレイが透明であるために、このように2枚の基板を重ねるのみで混合色が得られることを利用している。この方式では、発光層エッチング、青色発光層、基板重ね合わせ等特有の技術が必要になるが、個々の色の開口率は圧倒的に大きくなり、高輝度化に対して非常に有利な構造と言える^{4,5)}。

さて、これまで我々は、EL ディスプレイの視認性の良さに着目し、車載用ディスプレイへの適用を狙って

* テレビジョン学会誌 Vol. 50, No. 5, pp. 549-555 (1996)
より加筆転載

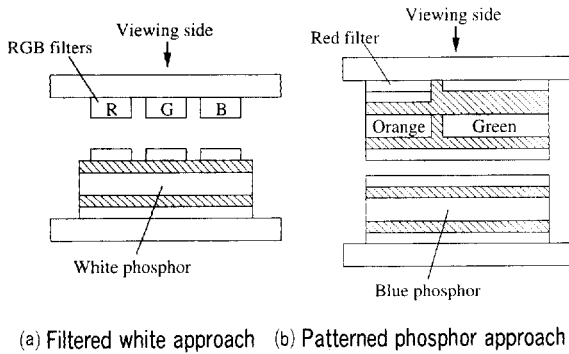


Fig. 1 Prospective structures of full-color EL displays

開発を進めてきた。そしてマルチカラー化の観点から、赤色及び緑色の高輝度化技術を確立し⁶⁾、赤・緑及びその混色での表示が可能なる、RG マルチカラー-EL ディスプレイを開発している (Photo. 1)。このディスプレイは対面基板方式を採用しており、下側基板に赤色発光層 (ZnS:Sm または ZnS:Mn+フィルタ)、上側基板に緑色発光層 (ZnS:Tb) が配置されている。

しかしながら、車載用という限られた用途であるにしろ、青色が無いのは不満足である。ただ、車載用ディスプレイの第一目的はフルカラーの実像を表示することではなく地図などの情報を表示することにあるので、純度の高い青色は必ずしも必要ではない。

そこで本研究で我々が提案したいのは、対面基板方式の RGB マルチカラー-EL ディスプレイにおいて、青色発光層に SrS:Ce 発光層を用い、しかも Fig. 1 (b) とは逆に上側にこの青色発光層を配置することである。SrS:Ce 発光層は純度の低い青色しか発光しないため、青色フィルタをかけて使うものという考え方が従来より一般的であるが、純度の高い青色が必要でなければそのまま用いても遜色無い色である。しかも SrS:Ce に関しては、結晶性の良い薄膜の成長技術が確立されてきており、近年提案された CaGa₂S₄:Ce 青色発光層のような 3 元系材料^{4,7,8)} よりも製造技術が進んでいる。また Fig. 1 (b) の構造では赤色フィルタの存在する部分の青色光が無駄になるが、上側に青色発光層を配置すれば青色の開口率を最大限まで高くでき、結果的にディスプレイの更なる高輝度化につながる。

しかし、この方法の問題点は SrS:Ce 発光層の発光色が作製条件に大きく依存することである。例えば、Ce 濃度が変化すれば条件によっては発光色は緑色になってしまう⁹⁾。我々の提案するマルチカラー-EL ディスプレイにおいては、SrS:Ce の発光色をフィルタで補正できないため、この SrS:Ce の発光色の不安定性を

解決せねばならない。

そこで本研究ではまず、SrS:Ce が最も純度の良い青色を呈するためのプロセス上のキーポイントを見だし、適切な作製条件下で CIE 色度座標 (0.18, 0.35) の発光が再現性良く得られることを示す。次に、こうして得られた SrS:Ce 発光層をフィルタレスで用いて、1.8 インチの 8 色 RGB マルチカラー-EL ディスプレイを製作する。

2. SrS:Ce EL 素子の作製

SrS:Ce 発光層は高周波スパッタ法により形成した。スパッタガスは硫化水素を 5% 含有するアルゴンであり、スパッタ圧力は 4 Pa とした。また基板温度は 500°C である。発光層中の Ce 濃度はスパッタターゲット中の Ce 濃度を変えることにより制御している。Ce はスパッタターゲットに CeF₃ という化合物で添加したが、電子プローブ X 線マイクロアナリシスにより分析したところ、形成された発光層中にはフッ素の含有は認められなかった。おそらく硫化水素が存在するため、フッ素は直ちに蒸気圧の高い SF₆ (非常に安定) を形成し発光層中には取り込まれないと考えられる。

SrS:Ce 発光層を形成後、その上に上部絶縁層を形成する前に、真空中 (1 × 10⁻² Pa) にて 500°C、4 時間の熱処理を施した。また比較のため熱処理温度を 400°C から 600°C の範囲で変化させた発光層も作製している。

また、絶縁層は同じく高周波スパッタ法にて形成した Ta₂O₅/SiON を用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に、発光層中の Ce 濃度を変化させた時、および熱処理を施した時の SrS:Ce EL 素子の CIE 色度座標の変化を示す。

これからまず Ce 濃度を低くしていった時に青色純度が向上することがわかる。これは Mauch らにより報告されている傾向と一致する⁹⁾。しかし 0.1 at% 以下に減らしてもこれ以上発光色は変化せず、ただ発光輝度が著しく減少するのみであった。

Fig. 2 から熱処理によっても青色純度が向上することがわかる。しかもその向上の度合いは熱処理温度に依存する。Ce 濃度 0.13 at%、熱処理温度 500°C の時には、CIE 色度座標は (0.18, 0.35) に達した。しかしながら 600°C 以上で熱処理を施しても、500°C の場合と変化は無い。また Ce 濃度がより高い場合には、熱処理

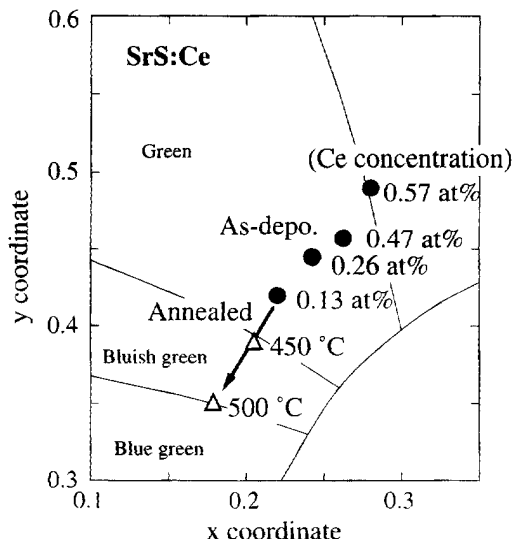


Fig. 2 The change in the CIE color coordinates of SrS : Ce EL emission.

を施しても上記の色度座標までは到達しなかった。

これらの結果から、SrS:Ceが良い青色純度の発光を呈するためのキーポイントは、(1) Ce濃度を0.1~0.2 at%の領域で最適化することと、(2) 500°C程度の熱処理を施すことの2つである。

Fig. 3は、3種類のSrS:Ce EL素子のEL発光スペクトルを示したものである。作製条件はそれぞれ(a) Ce濃度 0.57 at%・熱処理無し、(b) Ce濃度 0.13 at%・熱処理無し、(c) Ce濃度 0.13 at%・500°C熱処理、である。対応するCIE色度座標は(a)が(0.28, 0.49)、(b)が(0.22, 0.42)、(c)が(0.18, 0.35)である。ここで注目すべきは短波長側のスペクトルの立ち上がり(~440 nm)が変化していないことと、青色純度向上に伴って520~620 nmの長波長発光成分が減少していることである。しかも(c)のスペクトルは、非常にCe濃度を低くしたSrS:Ce (0.02 mol%) のフォトルミネッセンススペクトルとよく一致する¹³⁾。これらの観察から、スペクトル(a)(b)はSrS:Ce本来のスペクトルに何らかの長波長発光成分が重畳したものと捉えるのが妥当である。そして青色純度はこの長波長発光成分が減少するにつれて向上してゆくと考えられるのである。

このような観点に立てば、スペクトル(c)において到達しえたCIE色度座標(0.18, 0.35)の青緑色はSrS:Ceが表示しうる最良の青色であると考えられる。実際、これまで報告されたSrS:CeのCIE色度座標の内最小のものは皆この値にほぼ一致する^{10~12)}。この意味で、SrS:Ceが青緑色発光すること自体は何も新しい知見ではない。本研究の意義は、青緑色発光する

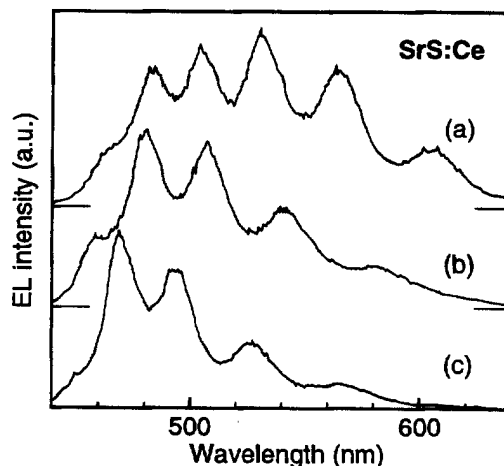


Fig. 3 The EL spectra of three SrS:Ce devices : (a) 0.57 at% Ce and without annealing (b) 0.13 at% Ce and without annealing (c) 0.13 at% Ce and annealed at 500°C

SrS:Ceを再現性良く作製するためのプロセス上のキーポイントを明確にした点にある。

次に、Ce濃度の低下および熱処理によって長波長発光成分が抑制されるメカニズムについて考察する。

まず、Ce濃度が低くなれば、SrS中の平均Ce間相互距離は長くなる。例えば、0.6 at%では2 nmであったものが、0.2 at%では3 nm程になる。発光中心間の共鳴エネルギー伝達の確率がnmオーダーで大きく変化するという一般的な例¹⁴⁾から予想されるように、この程度の相互距離の変化があればCeの発光特性に影響を与えても不思議ではない。そこで、接近して存在するCeイオンが長波長発光成分の源だと仮定すれば、Ce濃度が低くなるにつれ、そのような近接Ceイオンが減るために、長波長発光成分も減るのだと解することができる。

次に、熱処理によって長波長発光成分が抑制される原因については、以下の4つが考えられる。

- (1) 発光層中のCeが隣接する第1絶縁層に拡散し、その結果発光層中のCe濃度が減少する。
- (2) 発光層表面から硫黄が蒸発、発光層から第1絶縁層に硫黄が拡散、あるいは第1絶縁層から発光層に酸素が拡散し、発光層中のCe周りの結晶の状態が変化する。
- (3) Ceの酸化数が変化する。
- (4) Ceの分布が均一化され、接近して存在するCeイオンの数が減る。

(1)の考え方は、2次イオン質量分析法(SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy)により測定した

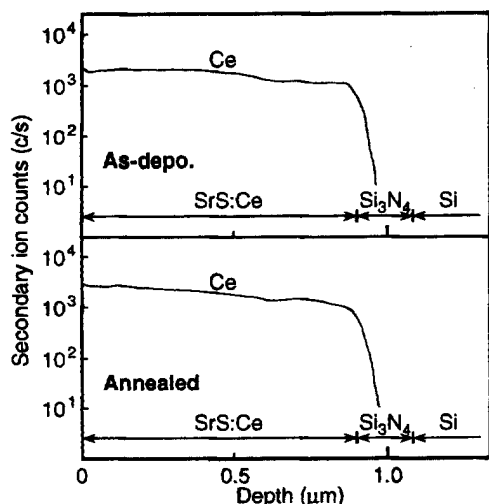


Fig. 4 SIMS profiles of Ce for the SrS:Ce layers before and after the annealing at 500°C. The layer measured were grown on Si₃N₄/Si substrates.

Ceの深さ方向分布に何ら変化が認められないことから (Fig. 4), 否定される。500°C程度の熱処理では10~100 nm オーダーのCeの拡散は起こらないことになる。

(2)についても、2次イオン質量分析法により測定した硫黄及び酸素の深さ方向分布に変化は見られず、否定される。

Mauchらは⁹¹Ce濃度2 at%と0.2 at%のSrS:Ce発光層をX線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)にて分析し、2 at%の試料に4個のCeイオンが多く存在しており、これが発光スペクトルに影響を与えている可能性を指摘している。しかしながら我々のCe濃度0.13 at%の試料をX線光電子分光法にて評価したところ、3個のCeイオンが支

配的であり熱処理前後で差は認められなかった。従って、(3)の考え方も否定される。

これらのことから、現在我々は、(4)が原因であろうと推定している。このモデルではまず、成膜直後のSrS:Ce中には Fig. 5 のように、局所的にCe濃度の高い領域が存在すると考える。その領域ではCeが比較的近接して位置しているため、もし接近して存在するCeイオンが長波長発光成分の源だと仮定するならば、成膜直後のSrS:Ceにおいては長波長発光成分が多くなる。この状態で熱処理が加えられるとCeの分布が均一化され、近接したCeの数が減り、従って長波長発光成分も減る。Ceの分布が均一化されるために必要な、Ceの拡散距離は1 nm オーダーであり、この程度の変位であれば500°Cという低い温度でも引き起こされるであろう。

以上のように、接近して存在するCeイオンが長波長発光成分の源だとする仮定で、発光スペクトルに及ぼすCe濃度低下の効果も熱処理の効果も説明できる。残された課題は、どのようなメカニズムで、接近Ceイオンが長波長発光を放出するかである。現時点では、Ce間の輻射エネルギー伝達、Ce-Ceペアの形成、Ceが近接した時に形成される欠陥とCeとのペアの形成等を可能性として考えている。

4. RGBマルチカラーELディスプレイへの適用

以上のようにして、最も良い青色純度を有するSrS:Ce発光層を再現性良く作製できるようになったので、これを用いて1.8インチRGBマルチカラーELディスプレイを試作した。Fig. 6にその断面構造の模式図を示す。この構造は対面基板方式に基づいている。下側基板にはエッチングによりパターンニングされたZnS:Mn-ZnS:Tb発光層があって赤・緑色を表示し、

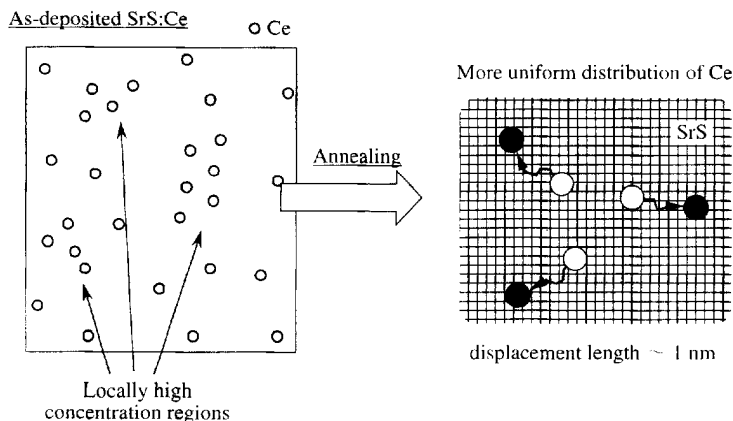


Fig. 5 A putative physical picture of Ce distribution change caused by the annealing treatment.

上側基板には SrS:Ce 発光層があって青色（正確には青緑色）を表示する。赤色は ZnS:Mn の橙色に赤色有機フィルタをかけることで得ている。

Table 1 に RGB マルチカラー-EL ディスプレイの仕様をまとめる。青色発光層基板を上側に配置することで青色の開口率を 77% と非常に高くすることが可能である。従来の青色開口率~50%のもの⁵⁾と比較すると、これは画面輝度を 5 割も増加できることに他ならない。発光層作製条件の改善のみで EL 素子本体の輝度を 5 割増加させることは決して容易ではなく、今回採用した構造は画面輝度向上の観点から非常に魅力的な構造であると言える。現在得られている最大画面輝度はフレーム周波数 450 Hz で 34 cd/m² である。まだ十分な輝度とは言えないが、高品質な SrS:Ce 発光層の作製方法として原子層エピタキシー法 (ALE: Atomic Layer Epitaxy) や有機金属気相成長法 (MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition) を用いることにより輝度を向上できるものと考えている。

Photo 1 に過去に試作した RG マルチカラー-EL (前

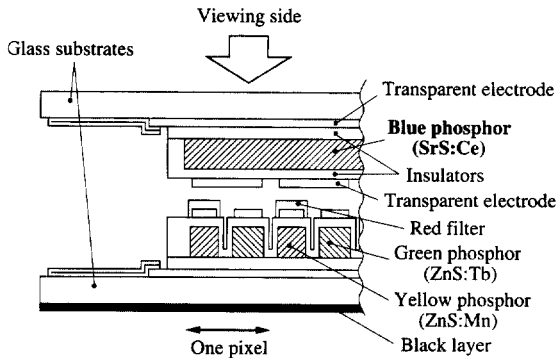


Fig. 6 A schematic cross-sections view of the RGB 8-color EL display.

Table 1 Specifications of the RGB 8-color EL display.

Display area	39.6 mm×21.12 mm	
Number of color pixels	120×64	
Number of colors displayed	8	
Color pixel pitch	0.33 mm	
Fill factor	Red	21 %
	Green	45 %
	Blue	77 %
Areal luminance	Red	10 cd/m ²
	Green	18 cd/m ²
	Blue	6 cd/m ²
Frame rate	450 Hz	

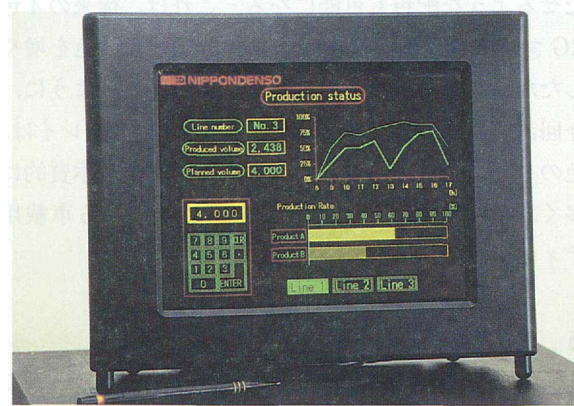


Photo. 1 A 10.4-inch-diagonal RG multicolor EL display based on the stacked panel configuration.

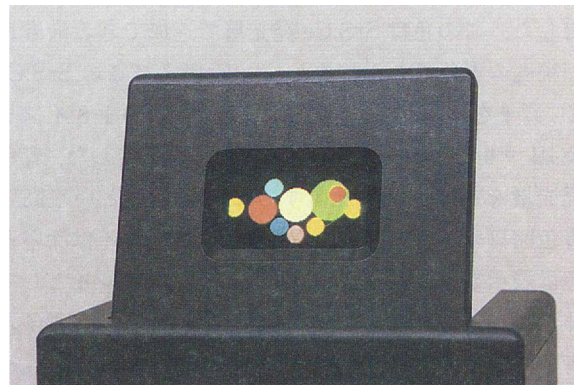


Photo. 2 The appearance of the RGB 8-color EL display.

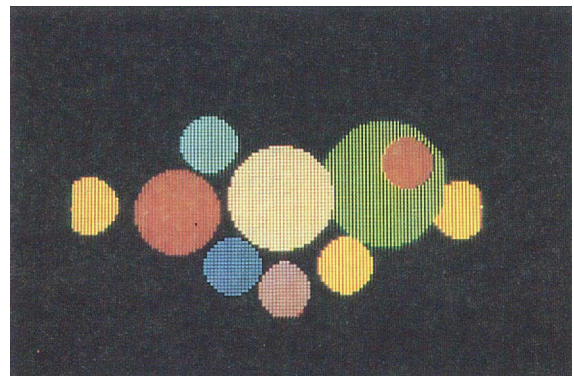


Photo. 3 A display example on the RGB 8-color EL display.

述) を、Photo 2 に本研究で試作した RGB マルチカラー-EL ディスプレイの外観を示す。また Photo 3 に表示画面を拡大したものを示す。中央に表示された白色は、SrS:Ce の発光色が青緑色であり青色純度が低いために、黄みがかった白色になっている。しかしながら青色系統の発光色が加えられたことで、ほぼ補色関係にある色が表示できるようになり (例: 青緑色と黄色, 緑色とオレンジピンク), 黄色あるいは緑色を際だ

たせるような配色も可能になる。これは、従来の4色RGマルチカラーに階調機能を持たせて表示色を増やただけでは実現できない効果である。このように、今回試作したRGBマルチカラーELディスプレイは、色のバリエーションがRGマルチカラーより本質的に多く、多種多様な情報を表示する必要がある車載用ディスプレイに適していると言える。

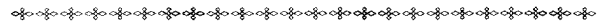
5. む す び

SrS:Ce EL 素子は発光色が非常に不安定であることで知られているが、Ce濃度を低め側で最適化すること(本研究の場合は0.1~0.2 at%)及び500°C、4時間程度の熱処理を施すことで、再現性良くCIE色度座標(0.18, 0.35)の青緑色発光が得られることを見いだした。この色はSrS:Ce発光層で達成できる最も良い純度の青色であると考えられる。そしてこのSrS:Ce EL素子を適用して、対面基板構造を持つ1.8インチRGBマルチカラーELディスプレイを製作した。青色発光層を上側基板に配置することで77%という高い青色開口率を得た。このRGBディスプレイは深い青色は表示できないものの、車載用ディスプレイとして非常に有望である。今後の課題は、SrS:Ce EL素子の青色純度を保持しつつ高輝度化を達成することで、そのためにSrS:Ce発光層の成膜方法としてALE法やMOCVD法の適用を検討してゆきたいと考えている。

参考文献

- 1) T. Nire et al. : SID 92 Dig., p. 352.
- 2) M. Leppänen et al. : Eurodisplay '93, p. 229.
- 3) J. Haaranen et al. : SID 95 Dig., p. 883.
- 4) W. A. Barrow et al. : SID 93 Dig., p. 761.
- 5) W. A. Barrow et al. : 1994 IDRC, p. 448.
- 6) 日経マテリアル&テクノロジー No. 144, p. 10 (1994).
- 7) S. S. Sun et al. : J. Electrochem. Soc., vol. 141, p. 2877 (1994).
- 8) Y. Inoue et al. : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, p. L180 (1995).
- 9) R. H. Mauch et al. : J. Cryst. Growth, vol. 117, p. 964 (1992).
- 10) S. Tanaka et al. : SID 87 Dig., p. 21.
- 11) W. A. Barrow : SID 88 Dig., p. 284.
- 12) K. Onisawa et al. : Jpn. J. Appl. Phys., vol 30, p. 314 (1991).

- 13) N. Yamashita et al. : J. Cryst. Growth, vol. 134, p. 2932 (1987).
- 14) 榎田孝司 : “光物性物理学”, 朝倉書店, pp. 176-182 (1991).



〈著 者〉



加藤 彰 (かとう あきら)

FPプロ技術12
ELディスプレイ技術、特に青色発光層形成技術の開発に従事



片山 雅之 (かたやま まさゆき)

FPプロ技術12
ELディスプレイのカラー化技術の開発に従事、工学博士



杉浦 和彦 (すぎうら かずひこ)

FPプロ技術12
ELディスプレイの青色発光層形成技術の開発に従事