

高輝度発光分散型無機ELの開発

山下 清司*, 佐藤 忠伸*, 白田 雅史*, 野口 高史**, 河戸 孝二***, 小川 恭平***

High Brightness Luminous Powder-type Inorganic Electroluminescent Device

Seiji YAMASHITA*, Tadanobu SATO*, Masashi SHIRATA*, Takafumi NOGUCHI**,
Kouji KAWATO***, and Kyouhei OGAWA***

Abstract

Powder-type inorganic electroluminescent films were studied to obtain a flexible planar light source with high brightness, long lifetime and desirable color rendering capability. Conventional powder-type inorganic EL films have not achieved a brightness exceeding 300cd/m^2 , exhibiting insufficient lifetime and poor color rendering capability due to poor red light emission. To solve these problems, the fluorescent material, the layer structure as an EL device and the color conversion material were studied. Size reduction of ZnS EL particle, introduction of an insulating inter layer separating the ITO and EL layer, and development of a new organic pigment as a color converter proved effective for improvement.

1. はじめに

分散型無機EL素子は、フィルム状光源として1980年代にモノクロ液晶などのバックライトとして応用が広がり、1990年代前半には、液晶の発展に伴い需要を伸ばした。しかしながら、輝度は 100cd/m^2 以下、耐久性も半減寿命が1000～2000時間前後と十分でなく、蛍光体自身は青緑色発光で、赤色発光が実現できなかったため、液晶のカラー化に対応できず、携帯電話のキーパッド部やモノクロ液晶を用いた携帯機器用などに用途が限定されてきた。典型的な素子構成をFig. 1に示す。背面電極と透明電極の間に蛍光体層と耐電圧性の向上と光反射層としての機能を兼ねる誘電体層を有するが、これらの層は典型的には、数十 μm の厚みで、外部を覆う保護フィルムを入れても厚さ1mm以下の構成が可能となり、薄くて軽い特長を有する。また、分散型無機EL素子は容量性の素子である。交流で駆動することによる蛍光体粒子の電界励起発光を利用する技術であるが、この原理的特長は、 1m^2 以上の面積を1枚のフィルムで均一に発光させることを可能にする。この点は、

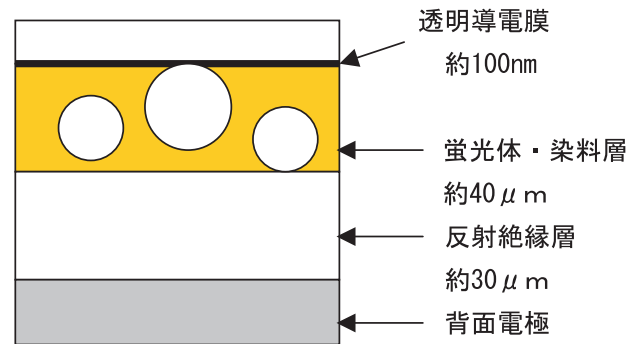


Fig. 1 Structure of a typical powder-type EL device.

電流注入型の素子であるLEDや有機ELと異なる点である。さらに、フィルム状の構成から類推されるように、形状の自由度も大きい。したがって、その輝度および寿命が大幅に向上し、赤色発光が可能になれば、フィルム状光源として多くの用途が期待されると考える。

本誌投稿論文 (受理2005年11月14日)

* 富士写真フイルム(株) R&D統括本部

先進コア技術研究所

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

* Advanced Core Technology Laboratories

Research & Development Management Headquarters,
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

** 富士写真フイルム(株) R & D統括本部 材料研究本部
品質設計評価センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

** Quality Design and Evaluation Center

Materials Research Division

Research & Development Management Headquarters,
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

*** 富士写真フイルム(株) R & D統括本部

先進コア技術研究所解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*** Analysis Technology Center

Advanced Core Technology Laboratories

Research & Development Management Headquarters,
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

2. 開発した技術の特長

2.1 高輝度・高効率

Fig. 2 に印加電圧および周波数に対する輝度を示す。従来技術に対し、同一駆動条件でおおむね倍近い輝度を得ることができ、高輝度領域ではその差は特に顕著となる。電流注入型素子であるLEDなどは、基本的に低い印加電圧に対し急峻な電圧-輝度特性を持つが、分散型EL素子は電圧にほぼ比例した輝度-電圧特性を示す。さらに、Fig. 3 に示すように、従来技術に対し300cd/m²以上の高輝度領域でおおむね倍以上の発光効率となっていることがわかる。このことは、高輝度領域で従来の素子の半分以下の消費電力で同じ輝度が得られることを示す。

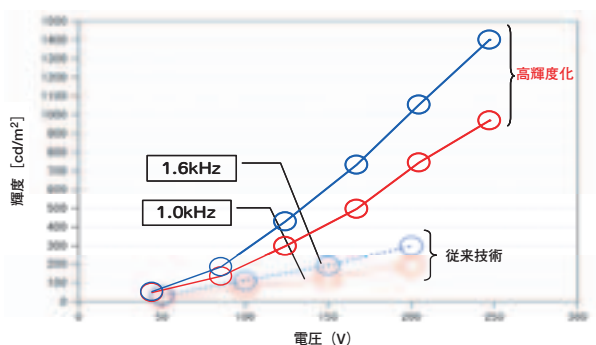


Fig. 2 Voltage dependence of brightness (model experiment).

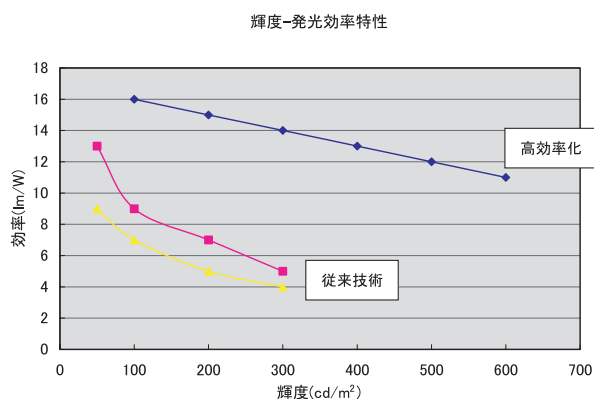


Fig. 3 Efficiency- brightness characteristics (model experiment).

2.2 高耐久性

Fig. 4 に、従来技術に対する定電流駆動での連続点灯時の初期輝度と輝度半減時間の関係を示す。温湿度環境は、20℃、60%である。従来技術に対し、開発した技術を集約したモデルEL素子は、特に、300cd/m²以上の高輝度領域において、長い輝度半減寿命を示していることがわかる。前述の効率向上に加え、新たに蛍光体、透明電極などの劣化抑制技術を導入することで、従来弱点であった高輝度領域の耐久性を向上させることが可能になってきた。

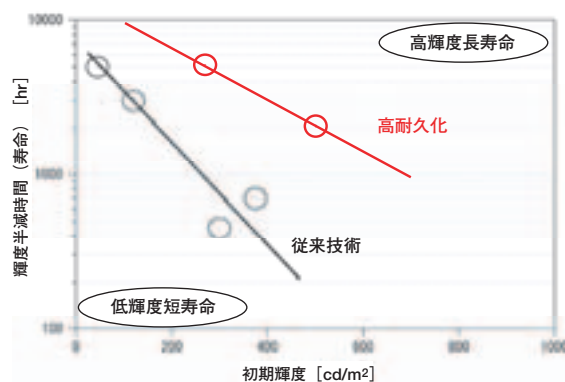


Fig. 4 Initial brightness-half-life characteristics (model experiment at 20°C 60%).

2.3 高演色性

Fig. 5 において、従来の蛍光染料技術と今回開発した新技術を用いて作成したEL素子を、同一駆動条件(140V 1.2KHz)で駆動した際に、デュプリケーティング・フィルムのサンプル画像を載せて演色性を評価した結果を示す。高輝度であるばかりでなく、赤色を中心に透過フィルム材料に対するバックライト光源としての色再現性が格段に向上していることがわかる。色温度は5500K前後である。その他、インクジェット画像などとの組み合わせにおいても、一般の蛍光灯並みのオリジナル色再現性が得られると予想している。

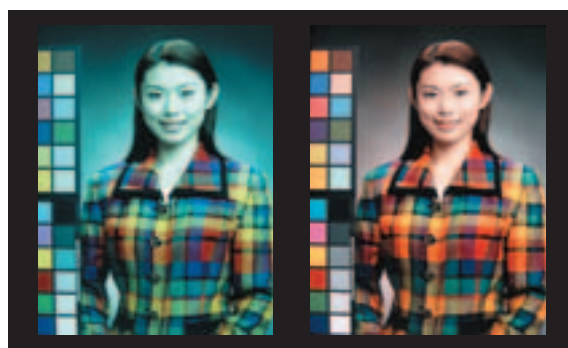


Fig. 5 Color rendition with a conventional device and the present device.

3. 技術解説

3.1 新蛍光体技術

EL用蛍光体として硫化亜鉛を検討した。一般に、EL用硫化亜鉛蛍光体は、1000℃を超える高温第一焼成で結晶性の高いウルツ構造を作成した後、低温第二焼成で閃亜鉛構造との混合構造を形成することで、結果として高密度の積層欠陥形成を行なう。この高密度積層欠陥の導入は、第二焼成前に導入された表面近傍の転位と密接な関係があり、電界で電子と正孔を生成する硫化銅を結晶中に偏析する場所を提供していると予想されている¹⁾。

このEL蛍光体を微粒子化したもので蛍光体層を形成すると、発光効率がサイズに反比例して増加することが見出された。この様子を Fig. 6 に示す。

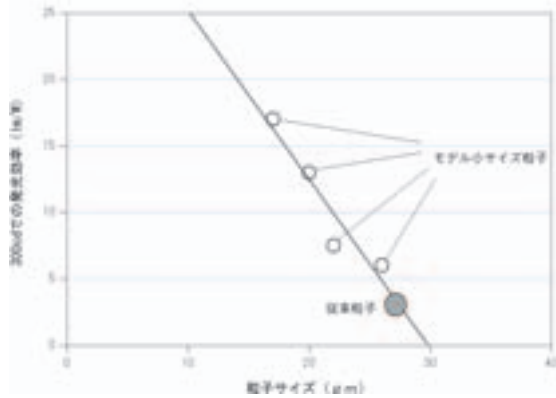


Fig. 6 Size dependence of photo-emission efficiency.

蛍光体を小サイズ化すると、同時に耐久性が低下することが一般に言われている。この常識は、小サイズ化が比表面積を増加させるため、耐久性の問題は特に表面近傍の欠陥の影響であることを示唆する。

Fig. 7 は硫化亜鉛中の欠陥に束縛された電子に起因するサーモルミネッセンスを示す²⁾。このサーモルミネッセンスをもたらす欠陥は、温度依存性の実験から、図中に示したように約0.27eVと0.36eVの電子捕獲中心を与える結晶欠陥であると同定された。これまでの検討から、0.36eVの欠陥の存在がEL蛍光体の劣化に寄与することが示唆され、この電子捕獲中心をできるだけ低減することが重要であることがわかった。また、エレクトロルミネッセンスの効率を向上させるドーパントなどの検討を行ない、EL蛍光体の寿命をさらに増加させる方法が見出された。

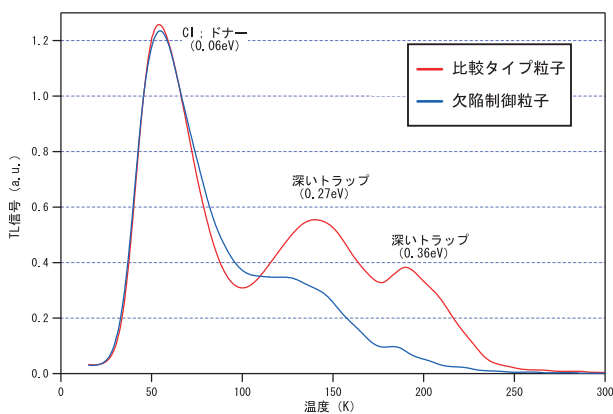


Fig. 7 Spectrum of thermo-luminescence.

3.2 中間絶縁層技術

EL素子の劣化要因の一つとして透明電極近傍での黒化が挙げられる。これは、透明導電材料として用いら

れているITO（インジウム-スズ酸化物）や、発光体である硫化亜鉛などが、通電中に還元されることなどが原因と考えられている³⁾。このことは、光取り出し効率の低下だけでなく、透明電極の抵抗の増加、硫化亜鉛自身の発光輝度低下など、EL素子全体として大きな性能低下を引き起こす要因の一つである。薄膜型のEL素子においては、2重絶縁構造化により特性が大きく改良されることが良く知られている⁴⁾。本研究においては、ITOと発光層とを物理的に隔離するため、新たに中間絶縁層を導入することで、上記のような劣化を大幅に抑制できることを見出した。

A) 消費電力の低減/発光効率の向上

中間絶縁層の導入により、消費電力の低減すなわち発光効率の向上を実現し、特に、高輝度発光時の消費電力を大幅に低減でき、効率を向上させた。モデル実験系の結果を Fig. 8 に示す。

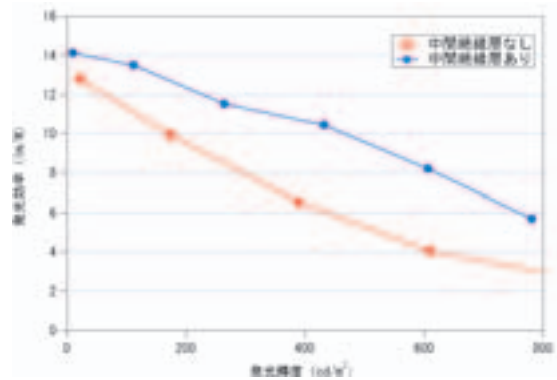


Fig. 8 Efficiency-brightness characteristics.
Red : without inter layer
Blue : with inter layer

B) 連続点灯試験における黒化の抑制

Fig. 9 に見られるように、連続点灯試験の結果（環境温度40℃）、中間絶縁層を導入することで黒化が抑制される事がわかる。このことから、ITOや硫化亜鉛の劣化を大幅に抑制できたことが推定される。特に、この効果は高温環境下で顕著である。

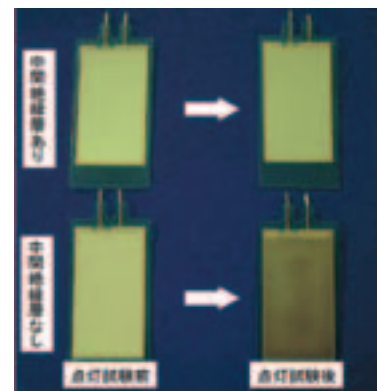


Fig. 9 Appearance of EL lamps before and after an endurance test at 40°C.

3.3 高演色化技術

従来の無機ELフィルムに用いられてきた蛍光染料技術と、新たに開発した蛍光染料技術を導入した無機ELフィルムの発光時のスペクトルを比較したものが、Fig. 10である。長波側（赤色側）ピークの発光波長が大きく異なることがわかる。この赤色発光の長波化技術が、赤色や人肌の色再現性良化・高演色化技術の本質となる。

無機ELでは、電界によって発光する蛍光体は青緑色に発光する。従って、白色発光ELを得るには、電界発光蛍光体が発する光を吸収し、赤色の光を発光する色変換材料が必要となるが、この色変換材料としては蛍光染料をポリマー中に分散した“有機顔料”が従来用いられている。有機顔料中の染料として、発光効率の高さから、ローダミン系の染料が使用されてきたが、短波な赤色発光はこのローダミン系染料の発光のみに頼ってきたことに由来する。

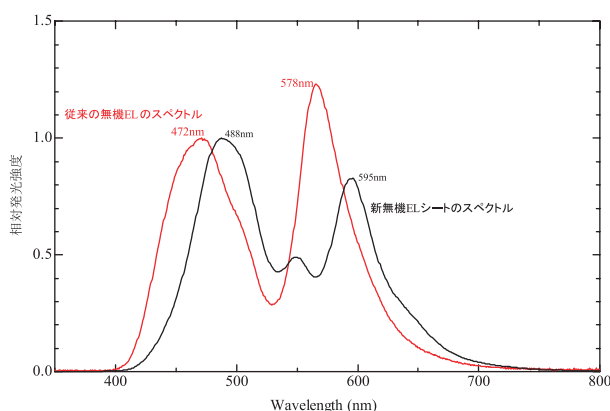


Fig. 10 EL spectra of a conventional EL device and the present EL device.
The emission intensity is normalized at the peak of the blue-green band.

今回、新たに開発した新蛍光染料技術においては、人間の視感度を基にしたシミュレーションから、青緑発光+赤色発光で構成されるスペクトルにおいて最も好ましい発光波長を設定し、光学層設計技術と新有機顔料によって赤色発光の長波化を実現した。光学層設計技術の効果を示すモデル実験として、Fig. 11に示すように、ローダミン6Gをアクリル樹脂に分散し、従来法で蛍光顔料層を塗布したサンプルに対して、蛍光顔

料層の上下の層の光学特性を変えることで、まったく同一のサンプルの発光ピーク波長を、550nmからほとんど発光強度を落とさずに30nm程度の長波化ができることがわかった。

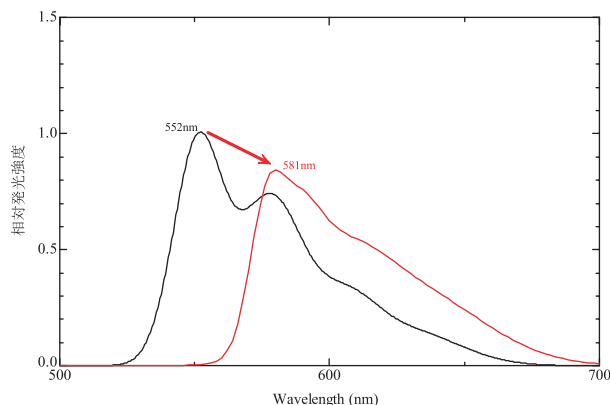


Fig. 11 Peak shift only by optical system modification.

4. まとめ

分散型無機ELフィルムの輝度・寿命の向上技術を開発した。また、赤色発光を可能にし、高い演色性の白色発光を実現する技術を開発した。これらの技術開発により、フレキシブルな平面光源である分散型無機ELの用途が大きく広がり、未来の新たな光源となることを期待する。

参考文献

- 1) Andrew C. Wright ; Ian V. F. Viney Philosophical Mag. B. 81 (3), 279-297 (2001).
- 2) Thermally Stimulated Relaxation in Solids. Springer-Verlag, 1979, Chap. 4.
- 3) 黒川仁士. LCDバックライトとしてのEL. 月刊ディスプレイ. 2 (5), 46-50 (1996).
- 4) 猪口敏夫. エレクトロルミネセントディスプレイ. 産業図書, 1991.