

携帯電話用無機 EL 素子高性能化の研究

Study on Improvement of Inorganic EL Device Materials

廣瀬 卓司^{1*}、王 磊¹、松島 昭美²
Takuji Hirose^{1*}, Lei Wang¹, Akiyoshi Matsushima²

¹ 埼玉大学 理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² 埼玉薬品(株)

Saitama Yakuhin Co. Ltd.

Abstract

The ingredients and the composition of the dielectric resistance layer were systematically studied in order to improve the luminous intensity, the color and the durability of inorganic electroluminescent (IEL). The polymer content, that is viscosity, of the vehicle for both resistance and luminescent layers was shown to be an important factor for the brightness of IEL.

Key Words: inorganic electroluminescent, polymer vehicle, viscosity, brightness

1. 本研究の目的

分散型無機 EL 素子（右図参照）は、現在携帯電話用光源として利用されているが、安価かつ案的敵に製造される自発光型薄型光源として、更なる発展が期待されている。しかしながら同時に、幾つかの問題点が指摘されているが、以下の3点が主要な問題点として解決が求められていた。即ち、①誘電耐圧層用ビヒクル調製後の相分離 ②粘度上昇 ③溶媒の安全性である。昨年度まで、製造に関わるこれらの問題の解決を目指し、誘電耐圧層、蛍光層に用いる高分子溶液（ビヒクル）の成分であるフッ素系高分子、溶媒、濃度について更に検討を行った。具体的には、ビヒクルの構成成分である無機蛍光体、無機誘電体、基材となるフッ素系高分子および溶媒のそれぞれについて検討を行ってきた。その結果、安定して良い性能を示すフッ素系高分子および対応する溶媒の選択を行うことができた。今年度は、輝度と安定性の向上を目指して、誘電耐圧層、蛍光層に用いる高分子溶液（ビヒクル）の成分であるフッ

素系高分子と溶媒、濃度との関係を調べると共に、輝度の経時変化について検討を行った。

2. 実験

2-1 試薬

1) 透明電極フィルム
・ PET/ITO フィルム
(北川工業)

2) 背面電極

・ カーボンインキ
CH-10 (十条ケミカル株式会社)
・ 銀ペースト (日立化成)

3) ポリマー

・ ダイエル - 201 (ダイキン工業)
《フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/
テトラフッ化エチレンの共重合体》

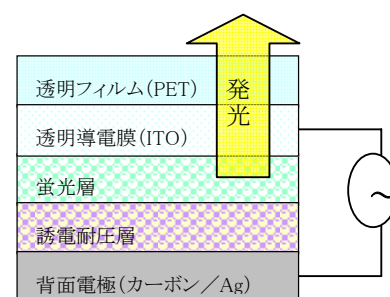
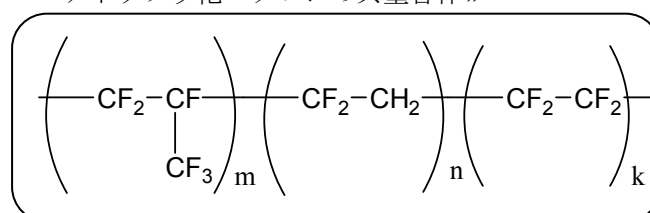


図1 無機分散型 EL 素子の構造



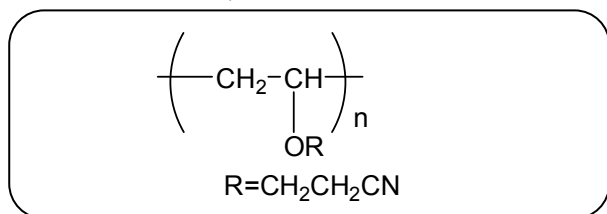
* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保255

電話：048-858-3522 FAX：048-858-9534

Email：hirose@post.saitama-u.ac.jp

・シアノレジン (信越化学工業)

《シアノエチルポリビニルアルコール》



4) 無機誘電体

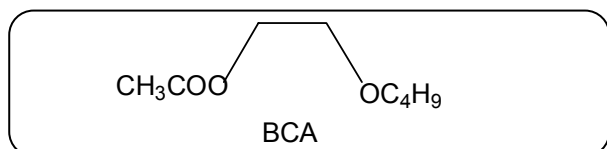
- ・チタン酸バリウム (富士チタン工業)
- ・チタン酸バリウム BTC-4A10 (日本化学工業)
- ・チタン酸バリウム BTCZ (F7) (日本化学工業)

5) 蛍光体

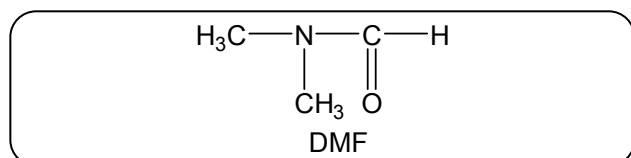
- ・硫化亜鉛 (シルバニア S723 X320)

6) 溶媒

- ・アセトン (関東化学 鹿1級)
- ・n-ヘキサン (関東化学 鹿1級)
- ・エチルセロソルブアセテート (セントラル化学工業)
- ・ブチルセロソルブアセテート (BCA) (セントラル化学工業)



・N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (和光純薬 特級)



2-2 機器

- ・輝度計 Chromameter (コニカミノルタ)
- ・静電容量測定 LCR メーター (横川電気・日置電気)
- ・デジタル回転式粘度計 (FUNGILAB S.A, VISCO BASIC+ L型)
- ・LCR ハイテスタ (日置電気、3522-50)
- ・シェイキングインキュベーター (アズワン株式会社)
- ・スクリーン印刷装置 (株式会社ミノグループ)
- ・色度計 PMA-11 シリーズ HAMAMATSU PHOTONIC MULT-CHANNELANALYZER C7473 (HAMAMATSU PHOTONICS K.K.)

2-3 実験の方法

1) ペーストの調製

- ・ビヒクルペースト…溶媒にポリマーを適量加え攪拌した。(溶解性が低い場合は 60 °C に加熱し溶解)
- ・蛍光ペースト…ビヒクルと蛍光体 ZnS を 1 : 1 の重量比で混合した。
- ・誘電耐圧ペースト…ビヒクルにのポリマーと誘電体 BaTiO₃ を 1 : 1 の重量比で混合した。

2) EL 素子製造

無機 EL 素子は以下の手順で作成した。

- ① 今後の加熱処理で変形することを防ぐため、あらかじめ ITO が塗布された市販の PET フィルムを 125 °C で 2 時間乾燥。
- ② ①の ITO 面に上記の蛍光ペーストを印刷し、110 °C で 1 時間乾燥した、これを 2 回繰り返して、蛍光層を形成した。
- ③ 蛍光層上に上記の誘電耐圧ペーストを印刷、110 °C で 1 時間乾燥した、これを 3 回繰り返して、誘電耐圧層を形成した。
- ④ 市販のカーボンペーストを 110 °C で 1 時間乾燥した、これを 2 回繰り返して、背面電極層を形成した。
- ⑤ 背面電極の導電回路として市販の銀ペーストを印刷し、110 °C で 2 時間乾燥した。

3) 粘度測定

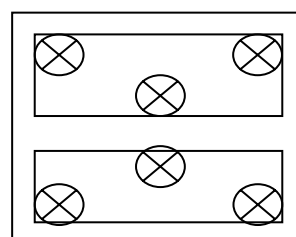
デジタル回転式粘度計を用いて、ペーストの粘度を測定した。

4) 輝度測定

100 V、400 Hz の電源で発光させた EL を、輝度計を用いて測定した。

5) EL 素子の厚み測定

製造した EL の厚み (PET/ITO フィルム・蛍光層・誘電耐圧層・背面電極の厚み) を測定した。正方形の EL 素子の 6 箇所を測定し、平均値を求めた。



6) 静電容量測定

LCR ハイテスタを用いて静電容量を 1000 Hz、1 V の条件で測定した。

誘電率の計算 $\epsilon = C_s \times d/S$

ϵ …誘電率 (nF/m)、 C_s …静電容量(nF)

S …面積(m²) d …厚み(m)

7) 色度座標測定

PMA-11 シリーズを使用して、色度座標 X, Y を測定した。

3. 結果と考察

3.1 ダイエル 201-BCA 系

ダイエル 201 を用いた EL 素子の性能を表 1 にまとめた。

1) ZnS を用いて、色度座標(0.229, 0.421)の青緑の光を発した。

2) 表 1 (No. 1~No. 5) に示すように、ポリマー濃度が 26~40%の範囲では、ポリマーの濃度が下がるに従って、EL 素子の輝度が上がることが分かった。粘度が低下することで、分散を保ちながら ZnS 及び BaTiO₃ の密度の高い蛍光層、誘電耐圧層形成された結果と考えられる。しかし、No. 5 の EL 素子は発光しなかった。20%のポリマー溶液では粘度が低下しすぎ、高分子基質から蛍光体の分離が進み、分散が不均一となることにより、発光しなくなったと考えている。

3) 誘電率と輝度の関係

作製した EL の輝度 L と素子全体の誘電率 ϵ の関係を図 2 に示した。図に示したように、誘電率が上がるに従って輝度が上がった。誘電率が高ければ、EL 素子内の静電容量を良く蓄えて、電界あたりの電荷を分極しやすいと考えている。

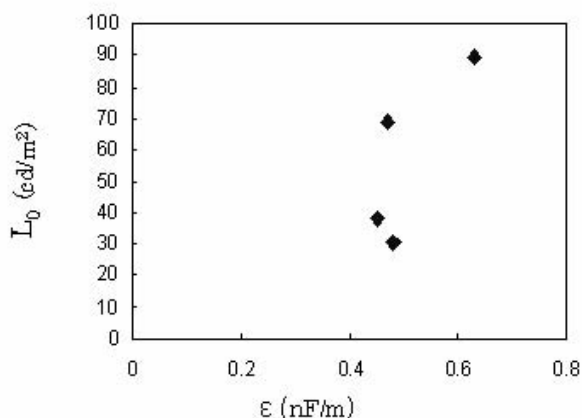


図 2 誘電率と輝度の関係

4) EL 素子の時間依存性

作製した EL を室温で保存した際の輝度 L の時間依存性を調べた。図 3 に示すように作製時の輝度 L_0 と各時間経過後の輝度 L_t は殆ど変化がなく、経時的劣化はほとんどみられないことがわかった。

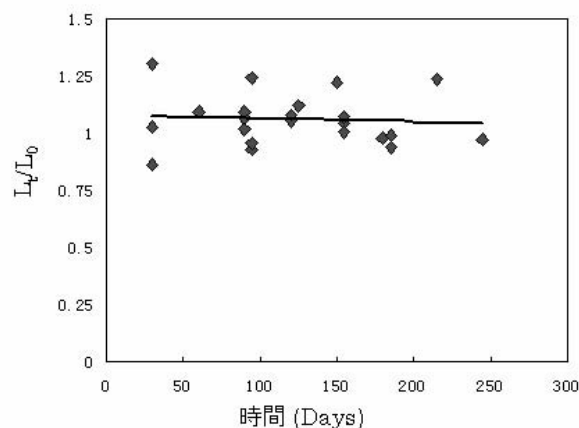


図 3 輝度の経時変化

5) 誘電体の検討(表 2)

ダイエル 201-BCA 系において、新たに 2 種類の誘電体を用いて、EL 素子の性能を検討した。実験に用いた誘電体 BaTiO₃ (BTC-4A10) と BaTiO₃ (BTCZ(F7))、それぞれの粒径は 0.54 nm、0.79 nm である。表 2 から明らかのように、BTC-4A10 (No.1, No. 2) と BTCZ(F7) (No. 3, No. 4) のいずれを用いても輝度が上がった。また、BTC-4A10 の方が BTCZ(F7)より輝度がわずかに高くなることがわかった。粒径の効果がわずかに表れたものと思われる。即ち、粒径が小さくなることによって、BaTiO₃ の詰まり方が向上し、EL 素子の厚みが減少することで電界が高まった結果と考えている。

3.2 シアノレジン-DMF 系

シアノレジンを用いた EL 素子の性能を表 3 にまとめた。

1) この系においても、色度座標(0.220, 0.426)の青緑の光を発した。

2) 表 3 (No. 1~No. 4) から分かるように、この系においてもポリマーの濃度が下がるに従って、EL 素子の輝度が上がった。

EL素子の輝度(No. 4)は 170 cd/m^2 を達成した。この時のビヒクル粘度は表1 No. 5 と比較しても低いにもかかわらず、高い輝度で発光したことは非常に興味深い。

シアノレジン はダイエル 201 に比べて、極性の大きなシアノエチル基を分子内に有する構造を持っている。このために BaTiO_3 や ZnS との親和性が高まったこと、大きな双極子モーメントによって EL 素子内の構造が高い誘電率を示し、自発分極を発生しやすいことなどが起因していると考えている。しかし、これほどの低粘性は、実際の印刷に用いるには不利と予想される。

3) 誘電率と輝度の関係

作製した EL の輝度 L と素子全体の誘電率 ϵ の関係を図4に示した。ダイエル 201 の系と同様、誘電率が上がるに従って輝度が上がった。EL 素子の誘電率を向上させることが、輝度の上昇に大きく寄与することが確かめられた。

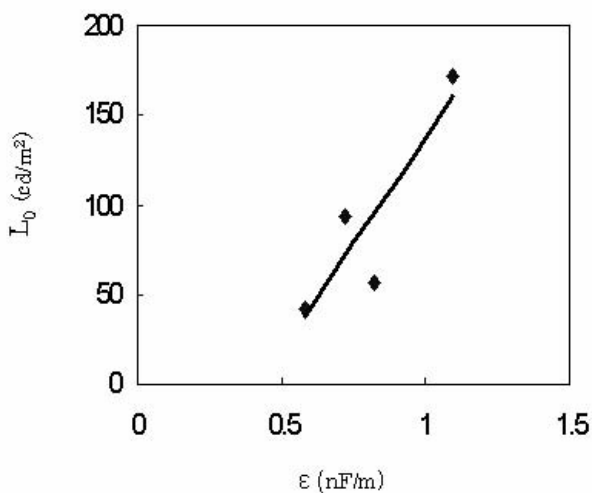


図4 誘電率と輝度の関係

4. まとめ

表1と表2より、いずれのポリマー(ダイエル 201 やシアノレジン) を用いても、ポリマーの濃度が下がるに従って、EL 素子の輝度が上がる事が分かった。表1と表3より、ビヒクル粘度が下がることで、誘電率が高まる結果、輝度が向上した。表3よりシアノレジン-DMF を用いて、輝度を 170cd/m^2 まで向上させることができた。

今後、更に新型のフッ素系高分子について検討していくと共に、ELの誘電耐圧層、蛍光層の構造について走査型顕微鏡などを用いて詳細に検討する予定である。

資料

表 1 ダイエル 201-BCA 系 EL 素子の性能

No.	輝度 cd/m ²	厚み mm	静電容量 nF	誘電率 nF/m	色度 座標 X	座標 Y	濃度 %	ビヒクル粘度 Mpa.s
1	30.77	0.228	21.12	0.48	0.24	0.418	38	56684
2	37.96	0.252	17.98	0.45	0.239	0.413	36	24850
3	68.57	0.193	24.48	0.47	0.223	0.424	30	8086
4	89.53	0.198	32.21	0.63	0.214	0.429	26	2912
5	—	—	—	—	—	—	20	880

表 2 異なる誘電体 BaTiO₃ を用いたダイエル 201-BCA 系 EL 素子の性能

No.	輝度 cd/m ²	厚み mm	静電容量 nF	誘電率 nF/m	色度 座標 X	座標 Y	濃度 %	ビヒクル粘度 Mpa.s
1	99.29	0.226	31.2	0.71	0.227	0.428	26	3384
2	75.33	0.225	23.18	0.52	0.214	0.424	30	7608
3	94.96	0.218	31.29	0.68	0.217	0.437	26.7	3893
4	74.18	0.245	28.75	0.7	0.216	0.43	29.2	6230

No.1、No.2 BaTiO₃ (BTC-4A10)No.3、No.4 BaTiO₃(BTCZ(F7))

表 3 シアノレジン-DMF 系 EL 素子の性能

No.	輝度 cd/m ²	厚み mm	静電容量 nF	誘電率 nF/m	色度 座標 X	座標 Y	濃度 %	ビヒクル粘度 Mpa.s
1	41.91	0.267	21.52	0.58	0.231	0.446	40	11101
2	57.51	0.227	35.93	0.82	0.226	0.405	36	5185
3	93	0.239	29.94	0.72	0.215	0.421	30	2099
4	172.3	0.205	51.22	1.1	0.208	0.434	26	680