

EL と その 応 用

大日本塗料KK研究部** 坂 本 嘉

1. ま え が き

第三の灯, 平面光源, 或いは陰のない照明等ともてはやされている EL (electroluminescence—電場発光) は, 理想のイメージとは程遠いながらもその実用化の動きがようやく活発化して来た。EL 現象の発見は1936年 Destriau の実験に遡るが, 近年材料面の新発展により本格的研究がはじめて可能となり, 理論, 応用両面における数多くの研究の結果いくつかの重要な成果が得られ, 実用面においても EL 製品の商品化がすすんでいる。

わが社においても, 蛍光体専門メーカーの見地から当初より EL 物質そのものの研究を行なってきた結果, なお「夢の照明」を追究しながらも, 各種 EL 蛍光体を市場に供給出来る段階に到達し, 既に多くの実績を重ねている。

2. ELの種類と原理

EL は原理上大別して2種に分れる。一つは intrinsic EL (真性 EL) で, 従来 EL 研究の大部分がこれに集中され, 実用されている ZnS 系 EL はこれに属する。他は carrier injection EL (電荷注入型 EL) で SiC, GaAs 等に見られる興味あるものであるが未だ研究段階である。本報告では, 説述を現在実用的にみて最も興味ある前者の型に限定する。

EL は蛍光体に交流電圧を印加する事によって生じる。図1に示すものは分散型 EL セルの模型図で蛍光

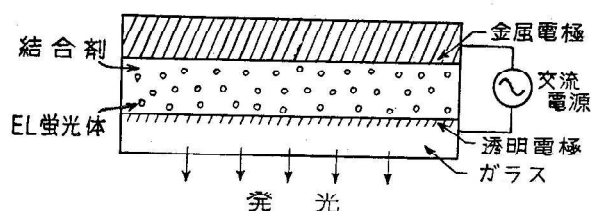


図1 ELセル

体は適当な媒体の中に分散されており, 発光は SnO_2 等の透明電極側より取り出される。

EL の発光を励起と発光の過程に分けて考えると, 後者の過程は紫外線等の他の刺激による蛍光現象と相似の結晶内部の電子遷移によるものである。一般に蛍光現象は母体結晶の種類に依存するが, ZnS系蛍光体等では, 母体結晶中に僅かに混在する activator (付活剤) によっても変化する。Ag, Cu 等の1価の金属イオンは ZnS の禁止帯中に局在準位即ち発光中心を形成し新たな電子遷移を可能とし, 吸収及び発光スペクトルに新しい山を付加する。通常 Ag では青色, Cu では青色または緑色の発光がみられる。付活剤の結晶格子中への浸入を容易にするためハロゲンイオン又は3価の金属イオンをcoactivator (共付活剤) として同時に添加するのが普通である。

EL の励起が電場によって行なわれることが特長で, 結晶内部に生ずる局所的な高電場によって電子が加速され衝突によってエネルギーが失われる時励起がおきるいわゆる impact ionization (衝突励起) で説明されている。ZnS:Cu 系の EL においては, 蛍光体粒子の表面に Mott-Schottky 型の障壁層が存在して印加電圧のほとんどがここに集中して局所的に高電界領域が出

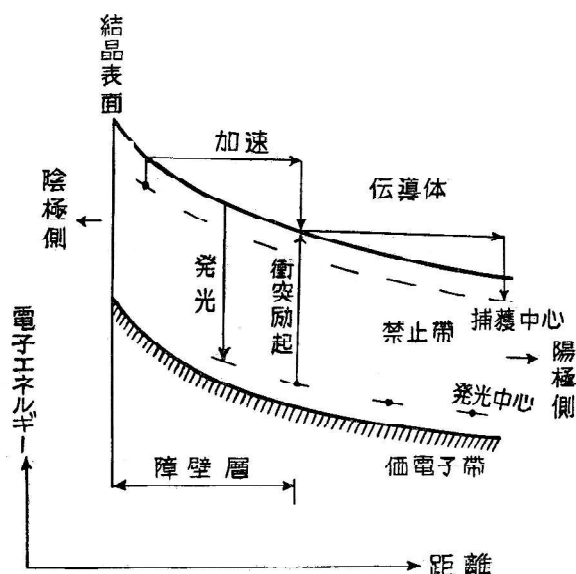


図2 EL発光機構

来ていると考えられている。図2に示すようにこの領域

* 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎6181

中で何らかの方法で伝導帯に電子が供給されると、加速されて十分なエネルギーを得、価電子帯や発光中心の電子を衝突励起する。伝導帯に励起された電子は電場により陽極側に移動し捕獲中心に捕獲される。電場が逆転すると捕獲電子はもとの方向に戻り、空の発光中心と再結合して蛍光を生じる。一次電子の供給機構、電子の multiplication 等細かい点では諸説があり、更には衝突励起以外の励起機構を提唱する者もあるが、大概是上記のようなことで説明出来る。発光は交流電界でのみ生じ直流電界ではスイッチイン及びオフ時に瞬間的発光を見るだけである。

3. LE 蛍光体の製法

高輝度、高効率の EL 用蛍光体は他目的用の蛍光体とは全く異なった仕様で合成されたものである。紫外線用や陰極線用蛍光体等を電場励起しても発光は極めて微弱であるかまたは全々観察されない。EL セルやパネルの性能は蛍光体自身の性能によって大部分支配されてしまうので良好な EL 蛍光体を得る製法は極めて大切なことである。

現在使用されている主な EL 蛍光体では、母体として ZnS, ZnSe 或いは ZnS と ZnSe の固溶体等、付活剤として Cu Mn が用いられている。Cu は付活剤として働くのみならず 2 章に述べた障壁層の形成に与っていると考えられるため不可欠のもので、しかも通常の付活剤濃度よりも 1~2 桁高濃度で用いられる。EL 蛍光体の製造仕様は品種毎に異なるが、今は代表的な緑色発光 EL 蛍光体 ZnS : Cu : Al の製造法について概説する。LP 級 (luminescence pure grade) の純度をもつ ZnS 1 モルに同じく高純度の CuSO_4 及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を夫々 10^{-3} モル程度添加し、純水でスラリー状にわりよく混合して乾燥する。焼成は石英筒を用い、試料充填後 H_2S ガスで筒内の空気を置換し、更に流通させながら 1000°C 前後 1 時間内外電気炉中で行う。焼成後余剰の CuS 除去のため、KCN や NaCN 水溶液で洗浄し、水洗、乾燥及び篩別の工程を経て仕上げる。最上質の蛍光体を得るためには、組成比、焼成条件及び後処理法等の総ての製造条件を厳密に検討し最適条件をおささなければならない。

4. EL 蛍光体の種類と特性

表 1 にわが社が生産している EL 蛍光体の種類と簡単な特性がまとめてある。この他に CdS や HgS と ZnS との固溶体による蛍光体も可能であるが未だ実験的段階である。

表 1 EL 蛍光体の種類

製品名	発光色		分光分布 ピーク (mμ)	
	50cps	5kcps	50cps	5kcps
EL-GM	緑	青緑	510	470
EL-G 1	緑	緑	530	525
EL-B 1	青	青	450	450
EL-B 2	淡青	淡青	455	455
EL-Y 1	黄	黄	—	—
EL-Y 2	黄	黄	555	545
EL-R 1	橙	橙	585	585
EL-R 2	桃色	桃色	—	—
EL-R 3	—	赤	—	630
EL-W 1	白	白	—	—

(a) 輝度

印加電圧 V を増すと輝度 B も増し、次式で表わされる関係がある。

$$B = B_0 \exp(-C/V^{1/2})$$

ここで C , B_0 は定数である。従って $\log B$ と $V^{1/2}$ とは図 3 のように直線関係になる。定数 C 値は直線の勾配を表わすが、蛍光体の種類、粒径、結合剤の種類や蛍光体との混合比及びセルの厚さや他の幾何学的構造に依存する。

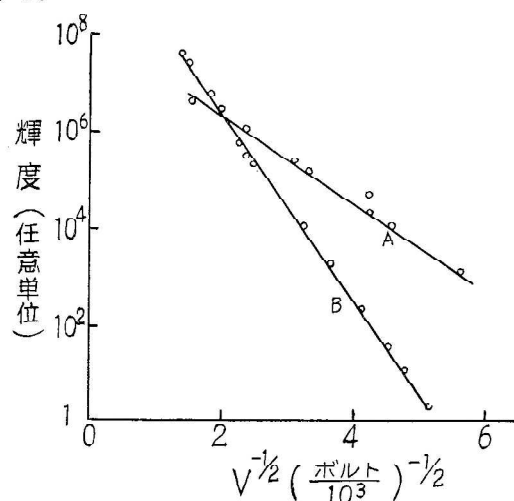


図 3 EL 電圧、特性図

電圧と同様周波数によっても輝度は変化する。普通の場合周波数が 1kc 位迄は、ほぼ、

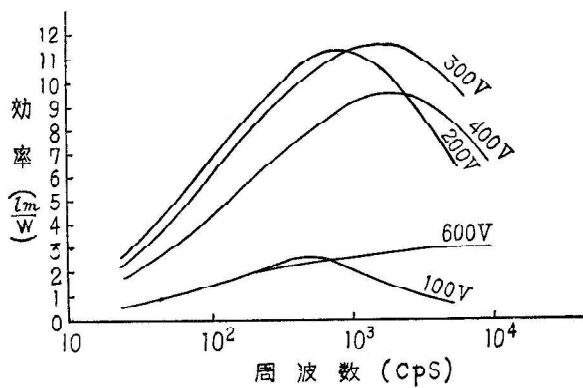
$$B \propto f^{n_n}$$

で表わされ、多くは $n < 1$ である。数 kc を越えると飽和の現象を示し、セルの構造によっては減少するものもある。

現在のところ、通常 EL で得られる輝度は蛍光灯や白熱電球に比して極めて低い。実験的には可成りの輝度を得た報告があるが、寿命、耐圧及び製造技術等を勘案して商品として実現出来る輝度は、商用周波数 100V で数十 rlx 程度、600V で 100rlx 前後である。周波数を極端にあげて輝度を増すことは寿命や電源の問題で好ましくない。EL が完全拡散光であるとする、10rlx の時 100m² 大の面積から得られる光量が 100W の白熱電球のそれに匹敵することになる。

(b) 効率及び電力消費

EL の発光効率は図 4 に示すように電圧及び周波数によって変化し、夫々に最大値がある。理論的には 14lm/W 程度が予想されるが、実用品では現在のところ高々数 lm/W である。



4 効率の周波数、電圧依存性

これは白熱電球の 10~20lm/W、蛍光灯の 60~80lm/W に比し低効率であるが、単位面積当りの消費電力が小さく 100cm² 当り 0.2~0.6W であるので後述するような使用法では電気代が極めて安くすむことになる。

(c) 発光スペクトル

蛍光灯の発光色は母体、付活剤及びその付活剤の種数

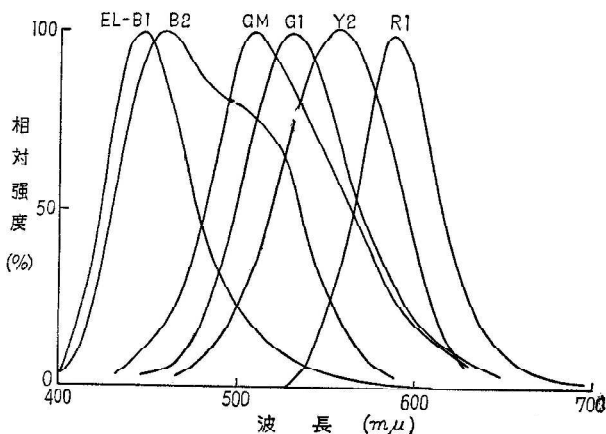


図 5 各種蛍光体の発光スペクトル

と濃度により変化する。図 5 に各種蛍光体の発光スペクトルを示す。図 6 は発光色を色度図上に示したものである。発光スペクトルは印加電圧には余り影響されないが

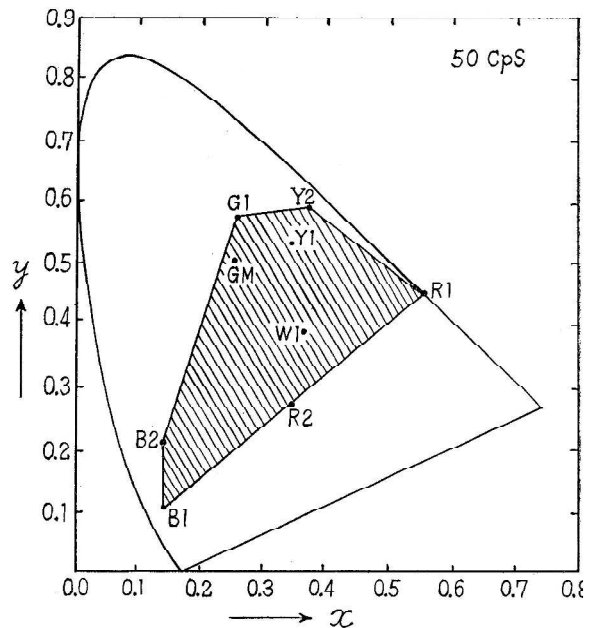


図 6 蛍光体の色度

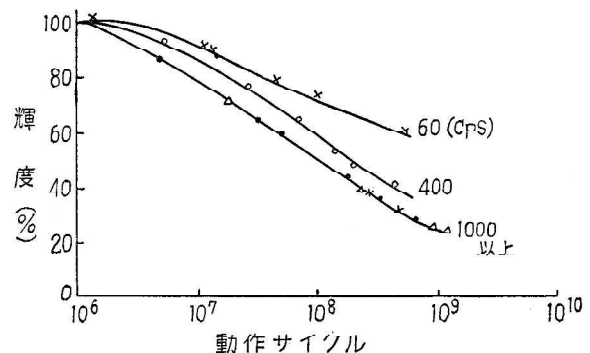


図 7 輝度の動程特性

周波数によって大きく変化するものがある。EL—GM ではこの現象が著しく、50cps 付近で緑色のものが、5k では青色に変わってしまう。これは緑色発光中心と青色発光中心の相対的発光能率比が周波数と共に変化するからで、緑色の飽和がはやく起きている (図 7)。

(d) 寿命

EL の場合は、絶縁破壊の起こらない限り輝度は動作時間と共に徐々に減少する。断線寿命のようなものがないので、寿命の規定が難しいが、初期輝度の半分になる時間を半減寿命と称し目安にすることが出来る。減衰の様子は時間の十分経った後では

$$B = B_0 \frac{1}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}}$$

の式で示される場合が多い。 $t_{1/2}$ は半減期で、蛍光体の

種類、セルの構造で異なるが商用周波数で数千時間から1万時間前後のものである。寿命はほぼ周波数に比例して減少し、動作サイクル数と輝度との関係は1kc以上では同一曲線にのる(図8)。寿命に及ぼす湿度の影響は極めて大きく、EL製品においてはこのことを十分留意し防湿処理を施さなければならない。

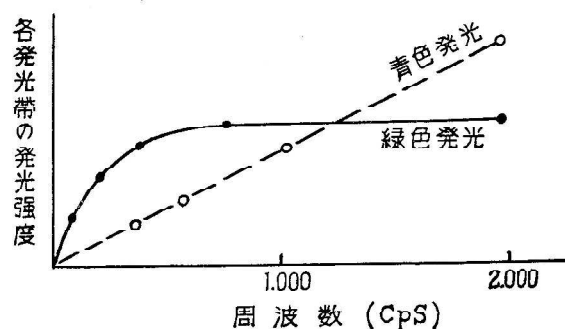


図8 青色及び緑色発光体の周波数特性

5. ELの応用

EL現象は照明用や標示用パネルとして広く利用される他、光増し器、壁掛テレビ、或いはオプトロニクス分野で種々の応用的用途がある。

5.1 ELパネル

表2 各種パネルの仕様と性能

作社	発光色	電 源		光束発散度 (rlx)	半減寿命 (hr)	型
		周波数 (CPS)	電 圧 (V)			
A	緑	50/60	100	4	5,000—	珪瑯型
		〃	200	10	20,000	
B	緑	50/60	100	17~22	5,000	有機型 珪瑯型
		〃	〃	4~7	(有効) 10,000	
C	緑	50/60	100	18	5,000	珪瑯型
		〃	200	40		
D	緑 橙 青	50/60	100	7	3,000	有機型
		〃	〃	4		
		〃	〃	3		

わが国に先立って、Sylvania, Westing house, RCA, GE, Philips 或いは Osram 等の外国メーカーが EL パネルを市販しているが、わが国でもパネル製作技術の進歩に伴って数社によって製造、市販が始まっている。表2に国産パネルの仕様と性能をまとめて提示する。

EL パネルの性能は、EL 蛍光体自身の性能とパネル製作技術によって強く左右される。従ってパネルは良質の蛍光体を用い、しかもその蛍光体に適した処法によって作成されなければならない。

EL パネルは結合剤の種類によって有機型と珪瑯型に分けられる(図9)。前者は、透明電極を施した硝子板

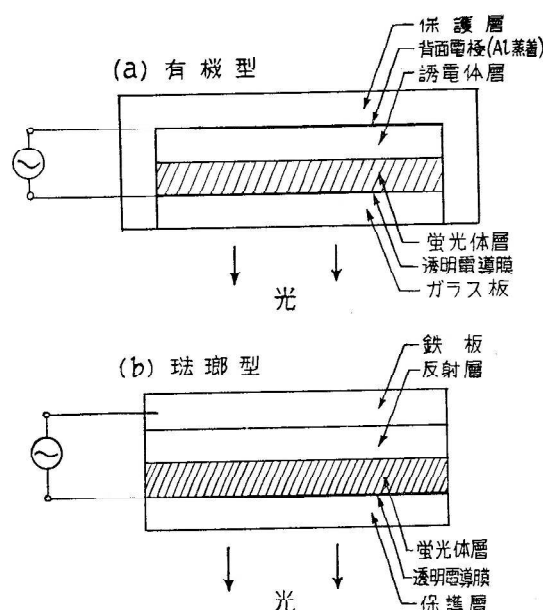


図9 各種パネルの構造

(EC 硝子) 上に適当な樹脂中に蛍光体を分散させた EL 層を形成し、更に Al 等の蒸着電極を設けた構造である。寿命向上のため透水性の少ない樹脂による保護層を全体に施してある。蛍光体層と Al 電極の間に反射と絶縁を兼ねて誘電体層を設けることもある。珪瑯型は鉄板上に白色の下塗り層、EL 層、透明電極及び保護層の各層が設けられてある。各層に使用するフリットは特に厳選されなければならない。既成のものでは満足する性能を発揮出来ず、EL 用として特別に開発されている。珪瑯作成時に 600°C~700°C に加熱されるため蛍光体の機能損傷が問題となって来る。一般に有機型は高輝度用、珪瑯型は長寿命用に適しているが、技術の進歩により珪瑯型でも可成りの高輝度のものが得られている。この他に EC 被覆を施した繊維硝子や樹脂膜上に半透明に金属蒸着を施したものをを用いた可撓性パネルの型もある。

蛍光灯や電球に代る照明としての EL パネルの出現を期待することは早急には困難であるが平面光源、少消費電力、更には種々の発光色のものが得られるという特殊性から種々の用途に使われている。

(a) 文字板用照明

計器の文字板を EL パネルで作る、その上に数字や文字の書き込みやマスクをかけて計器の指示を表わすことが出来る。自動車や航空機の計器板には最適である。この他電話器やラジオのダイヤルパネル、時計の文字板、部屋のナンバープレート、或いは標札等に用いられる。

(b) 保安、標識灯

一種の安全灯、常夜灯として室内の隅や電話器の側に直接コンセントに取り付けて使う小型の EL ランプが売

り出されている。電灯のスイッチプレートにパネルを使用すると暗闇でもスイッチの取扱いが容易になる。電灯が点灯した時パネルがきれいなるような回路に連結すればよい。劇場や病院の出入口標識、更には道路標識や停留所の標識等に使える。

(c) 装飾用照明

EL パネルを喫茶店、ホテル、キャバレー、ナイトクラブや劇場の装飾壁面に利用すれば従来の装飾にない美しい効果が出る。

(d) 計数表示板

EL パネルをいくつかの片にわけ、それらの組合せで0から9迄の数字が表わせるようにしたものを何枚か用いると、枚数だけの桁の数字を表示することが出来る。時間や測定値のデジタル表示器として使える。

5・2 EL薄膜

薄膜状 EL 物質の開発が行われている。EL 薄膜を製作する方法には、真空蒸着法と気相反応法とがある。前者では高真空中で EL 硝子に螢光体を蒸着し、発光効率を増加させるため適当な雰囲気と温度で後処理を施すことによって得られる。後者は成分材料を蒸気相で反応させながら基板上に析出させる方法である。EL 薄膜は 1μ ～数 μ の膜厚のもので交流のみならず直流でも発光する。発光の限界電圧が低く、電圧特性が急峻で、低印加電圧でも輝度が高い。実験的には 3000rlx 程度の高輝度が報告されている。製作技術上大面積型のものが得難いから小型の表示板用かまたはオプトロニックス等の特殊な分野に実用化の道がある。

5・3 光増幅器

電気信号の増幅と同様に光の像の増幅は、はやくから一つの夢であった。EL の発達と共に EL を用いての光増幅器の研究が盛んに行なわれて来ている。図10は光増幅器の基本原則を示すものである。光またはX線等が PC (photoconductor—光電導体) 層に入射すると、インピーダンスが減少し直列に連結された EL 層の電圧配分が増加する。入射光に感度の高い材料を用いれば、EL の輝度が電圧の5～6乗に比例する特性があるため増幅された出力光が得られる。このような素子を無数に配列すれば、出力光の強弱が入射光の強弱に対応して得られ、画像の増幅器が出来る。現在 PC 材料としては CdS を Cu や Ag で付活したものが使われている。入射光が可視光附近の場合には、PC 層の表面近くでのみ吸収されてしまうので特別な工夫をしなければならない。図11は PC 層を溝型にして増幅率の改良を計ったものである。直流バイアスを付加してあるのは、PC の電流が電圧の4～5乗に比例する関係があるため光電流が十分に得られないという欠点を改良したものである。

(a) 模型図

(b) 等価回路

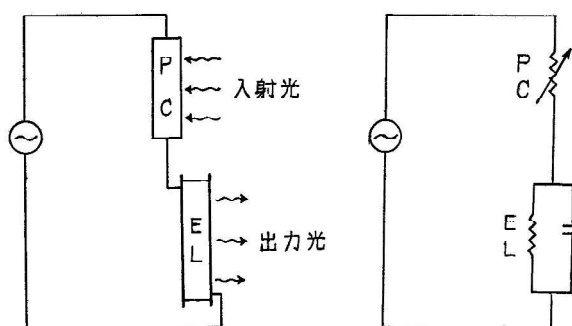


図10 光増幅器の原理図

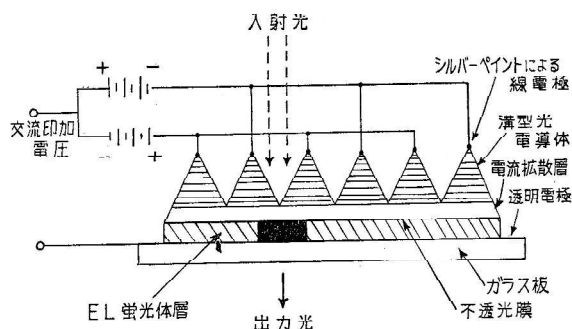


図11 直流偏倚法を用いた溝型増幅装置

入射光がX線のように透過力の大きなものではサンドウィッチ型が使える。図12はわれわれが現在開発研究し

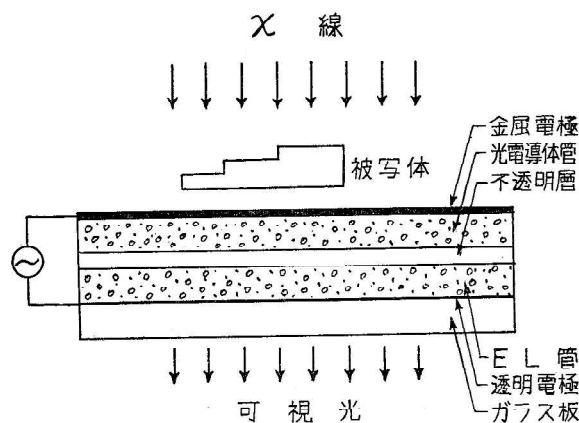


図12 X線像増幅器

ているX線像増幅器の模型図である。数百 μ の PC 層、数十 μ の EL 層の間に不透明層が入っている。不透明層は EL の発光のフィードバックを防ぐためである。図13にX線管電流と輝度との関係を示してある。標準螢光板 F-4に比し、約100倍度の輝度が得られ、 γ も最高で3倍になっていることが分る。

光増幅器にはこれらの他に、蓄積型、反転型、或いはブリッジ型増幅器等がある。

5・4 映像表示装置

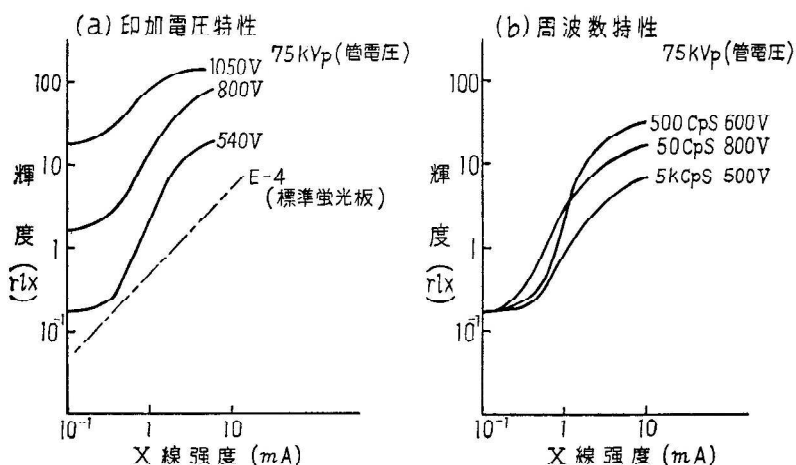


図13 輝度対線量特性

EL を壁かけテレビに應用出来ればまことに素晴らしいことである。ブラウン管を用いる現在のテレビ受像器に比し、占める空間が少なくてすみ、映画スクリーンのような大型のものからポケット式の小型のものまで可能になる。この装置を実現するための最大の問題は走査方式にある。ブラウン管にかけるような電子走査方式は固体中では不可能である。この他に解像力、輝度の問題も解決されなければならぬ。現在までに、方式、トランスフラスター型、強誘電体の履歴特性を利用したもの、或いは圧電現象を利用したもの等種々の報告がなされている。

5・5 オプトロニクス

EL を PC と組合わせて光の媒介による電気信号の

伝達方式、或いはその逆の方式等、所謂オプトエレクトロニクス（またはオプトロニクス）の分野に應用される。色々な発振回路、変調回路、または論理回路の素子に用いることが出来る。

前述の光増幅器と同様に、EL と PE の直列持続回路で、層の発光が層にフィードバックされるようにするとオプトロンと呼ばれる信号の蓄積装置が出来る。

6. む す び

以上に EL の原理から応用までごく簡単に紹介して来た。EL の技術の現状

は極めて不十分で、われわれが理想の形体のものを取得するためには、解決しなければならない物理的、化学的、或いは電気的難問が多くあるが、現在の段階でも実用出来得る面が多く残されていると思われる。特に EL パネルについては、もっと広い範囲で色々な方向に使用されて然るべきのものとする。

飛躍的な発展は、何を措いても新しい蛍光体材料の開発にかかっている。何時、何が、どのようにして生れてくるかは予測出来得るものではなく、地道な蓄積を重ねなければならないが、かつてハロゲン酸カルシウム蛍光体の出現によって蛍光放電灯の飛躍的發展が齎されたと同様な飛躍を期待するのは、ひとり蛍光体材料の研究に従事するもののみの欲目ではないであろう。