

黒化したエレクトロルミネッセントランプの オージェ電子分光分析

菅原 智明, 山田 俊一*, 下野 功

Analysis of Darkening Phenomena of Electroluminescent Lamps by Auger Electron Spectroscopy

Tomoaki Sugawara, Shunichi Yamada and Isao Shimono

要 旨

分散型エレクトロルミネッセント (EL) ランプの黒化の原因を明らかにする目的で、主にオージェ電子分光分析法 (AES) を用いた詳細な解析を行った。耐久試験後の EL ランプを分解すると PET/ITO 界面で剥離し、PET 側には黒化は見られず、ITO 透明電極膜が付着した発光層側に黒化が見られた。発光層側の ITO 透明電極膜をエッチングして除去すると黒色から白色へと変化した。さらに、ZnS 蛍光体の表面は化学量論組成からずれて S が不足しており、代わって O が検出された。これらのことから、EL ランプの黒化は ZnS 蛍光体の表面から S が解離して S 空孔が形成され、この S 空孔と結合するために ITO 透明電極膜から O が解離し、その結果 ITO 透明電極膜が黒化したと推察される。

1. 緒 言

エレクトロルミネッセント (EL) ランプは、電界発光を利用した唯一の面発光素子として知られている。現在は、腕時計の文字盤やポケットベル、携帯電話の液晶表示板等のバック照明素子に應用されている。

平成 2 年に EL ランプの製造メーカーが当函館地域へと進出し、平成 4 年には EL ランプを應用した新製品の開発を目的に EL 商品開発研究会が発足した。当センターもアドバイザーとして研究会への技術的支援を行っており、これまでに道路標識や観光案内板などの製品開発¹⁾に参画してきた。

EL ランプは主に屋内向け製品に用いられ、屋外向け製品に組み込まれた例は少ない。この理由として、屋外では雨水や紫外線に曝される等、屋内と比較してより過酷な環境下におかれることに

より EL ランプが劣化し、寿命の短縮化が懸念されるためである。EL ランプを屋外製品へ應用するために、すでに紫外線カットフィルムや防水パッケージを施す等の対策が取られているが、劣化の問題は完全に解消されてはいない。

劣化モードの一つに EL ランプが黒化するというモードがある。これは EL ランプを長時間使用すると、本来白い表面が黒く変色する現象で、これによって EL ランプの輝度は低下し、交換が必要となる。屋外使用で劣化した EL ランプの解析に関する報告はこれまでほとんど見あらず、EL ランプの黒化についても未だ不明な点が多い。このことは EL ランプの劣化防止を困難にしている原因の一つと考えられる。今後、EL ランプの用途拡大や應用製品開発を行う上で、屋外使用による劣化の解析は大変重要な研究課題と考えている。

このような背景から、我々は EL ランプの屋外

* (株)函館セコニック

耐久試験を実施し、劣化モードを黒化に絞り、詳細な解析を行ってきた。前報²⁾において、屋外耐久試験後の EL ランプは発光層中の ZnS 蛍光体と有機分散媒体、及び ITO 透明電極膜に劣化が見られることを報告した。しかしながら、その詳細については不明な点を多く残した。本研究では主にオージェ電子分光分析法を用いて黒化した EL ランプを詳細に解析し、黒化のメカニズムについて考察を加えたので報告する。

2. 実験方法

耐久試験に使用した EL ランプの断面構造を図 1 に示す。試料の作製は Al 背面電極に順次、シ

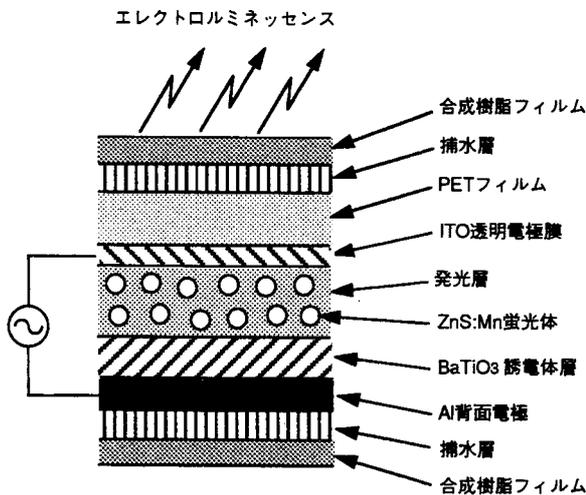


図 1 EL ランプの断面構造

アノエチル系樹脂を分散媒体とする BaTiO₃ 誘電体層と ZnS : Mn 発光層を印刷した後、ITO 透明電極膜が蒸着されている PET フィルムを融着させ、さらに捕水層、合成樹脂フィルムでパッケージングするラミネート法³⁾を用いた。ここで、ITO 透明電極膜の厚さは約 0.2 μm である。

耐久試験は EL ランプを屋外に設置し、約一年間夜間のみ点灯させた。点灯時間は一日あたり 10 時間程度とした。また劣化を加速させるため、電源には通常使用の周波数よりも高い 400Hz の交流電圧 100V を使い、さらに EL ランプに紫外線カットや防水処理は一切行わなかった。

表面および深さ方向分析にはオージェ電子分光分析装置 (AES, 日本電子(株)製 JAMP-7100E) を用いた。電子線の加速電圧は 3 kV とし、電子線のプローブ径は 50~100 μm とした。試料へのダメージを最小限に抑えるために、照射電流密度

は 10⁻⁴ A/mm² 以下とした。深さ分析のエッチングはアルゴンエッチングガンの加速電圧を 3 kV とし、エッチング速度を SiO₂ 換算で 10nm/min、エッチング領域は約 1 × 1 mm とした。AES 分析の定量計算には相対感度係数法を用いた。分解した EL ランプのマクロ分析には蛍光 X 線分析装置 (XRF, (株)島津製作所製 XRF-1700) を用いた。X 線管のターゲットには Rh を使い、管電圧と管電流はそれぞれ 40kV と 70mA とした。分析領域は 10mm φ とした。試料の表面観察には光学顕微鏡 (オリンパス光学工業(株)製 SZ6045TR) を用いた。

3. 結果及び考察

屋外耐久試験の結果、EL ランプに黒化が見られた。まず初めに、黒化した EL ランプの最表面層の合成樹脂フィルムと捕水層および PET フィルムをピンセットを用いて剥離し、分解を試みた。剥離した PET フィルム側に黒化は見られず、一方発光層側に黒化が見られた。

前述したように、本研究で用いた EL ランプの構造は大変複雑であり、外観から正確な剥離位置を把握することはできない。そこで、特に ITO 透明電極膜の成分である In の Kα に注目して、分解した EL ランプの蛍光 X 線分析を行った。比較のため、耐久試験前の EL ランプについても同様な分析を行った。図 2 に耐久試験前後の PET

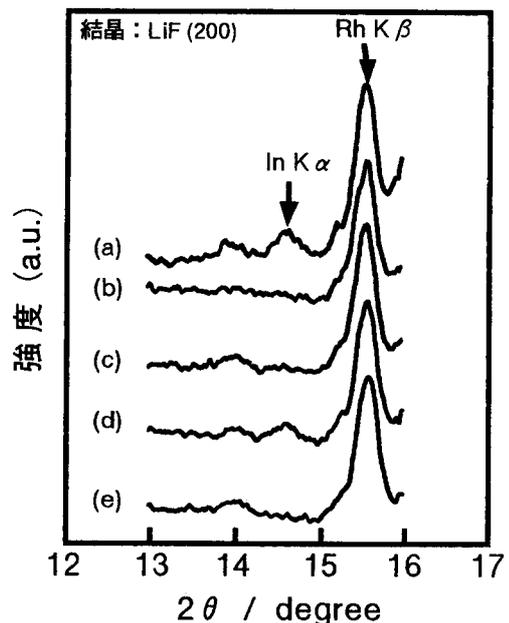


図 2 フィルムを剥離させた EL ランプの蛍光 X 線分析結果

- (a) 耐久試験前の PET フィルム
- (b) 耐久試験前の発光層
- (c) 耐久試験後の PET フィルム
- (d) 耐久試験後の発光層
- (e) ブランク

フィルム側と発光層側の蛍光X線スペクトルを示す。図中の (a) と (b) は耐久試験前, (c) と (d) は耐久試験後, (e) はブランクの蛍光X線スペクトルである。耐久試験前はPETフィルム側にInが検出され, 耐久試験後は発光層側にInが検出される。これより, 耐久試験前の剥離位置はITO/発光層界面, 耐久試験後の剥離位置はPET/ITO界面であり, 黒化した発光層側の表面にはITO透明電極膜が存在することが分かった。

次に, 黒化した部分を絞り込むために, AESによる深さ方向の分析を行った。図3に, 耐久試験後の発光層側のデプスプロファイルを示す。

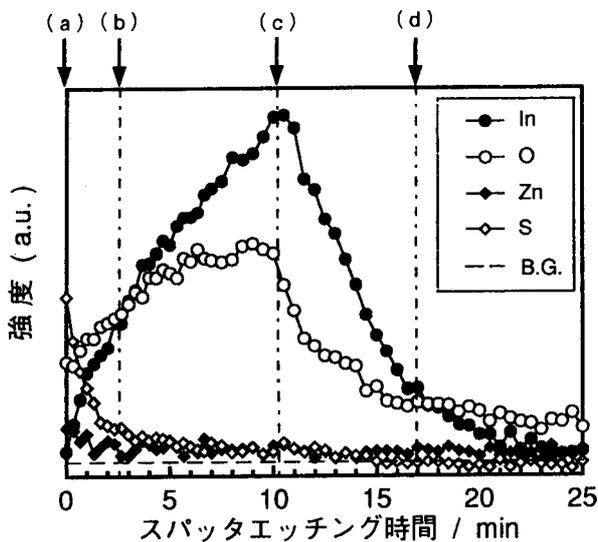


図3 耐久試験後のITO膜のAES深さ方向分析結果

Inに着目すると, (a) ~ (b) 間はPET/ITO界面, (b) ~ (d) 間はITO透明電極膜, (d)以降は発光層と考えられる。ITO透明電極膜が存在する領域をほぼ正確に把握することができたので, 次に耐久試験後の発光層側表面を徐々にArイオンでエッチングして, 顕微鏡観察を行った。写真1に, エッチング前後の観察結果を示す。写真1中の(a), (b), (c), (d)はそれぞれが図3に示す(a), (b), (c), (d)の位置までエッチング除去した試料に対応する。写真1(d)に示す通り, ITO透明電極膜をほぼ完全に除去すると, 表面は黒色から本来の白色へと変化しているのが分かる。これより, 黒化した部分はITO透明電極膜であると考えられる。

再び図3に注目すると, 発光層側の剥離表面からは多量のSが検出される。耐久試験後のELラ

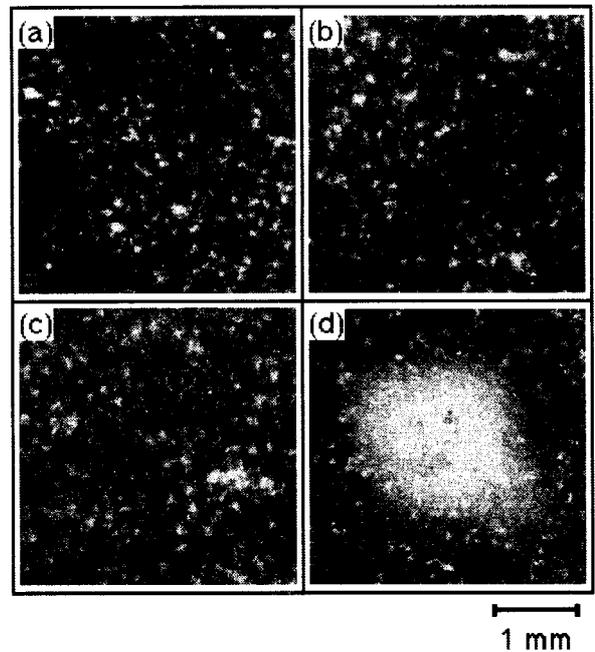


写真1 耐久試験後のELランプ表面のエッチング試験結果

スパッタエッチング時間: (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 10 min, (d) 17 min

ンプがPET/ITO界面で剥離したのは, このS偏析層が原因と考えられる。前報²⁾において, 耐久試験前後のZnS蛍光体のEDS分析を行ったところ, 耐久試験前はZnとSの割合がほぼ化学量論組成比であったのに対し, 耐久試験後はSが不足していることが知られた。そこで本研究では, 耐久試験前後のELランプからZnS蛍光体を取り出し, AESによる深さ方向の分析を行った。図4に耐久試験後のZnS蛍光体表面のAESスペクトルを示す。ZnS蛍光体表面からはZnとS以外にOとCが検出される。これら4種類の元素に着目して, 耐久試験前後のZnS蛍光体のAESによる深さ方向の分析を行った。図5(a), (b)

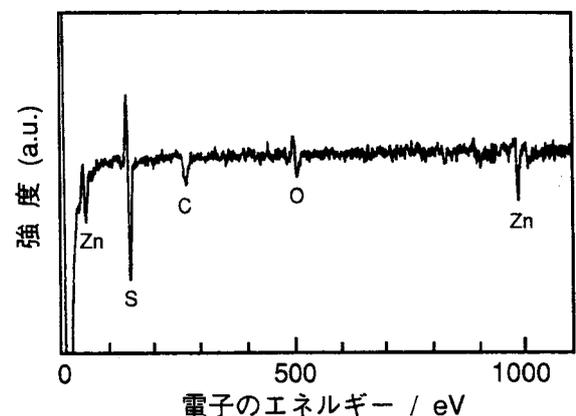


図4 耐久試験後のZnS:Mn蛍光体のAES分析結果

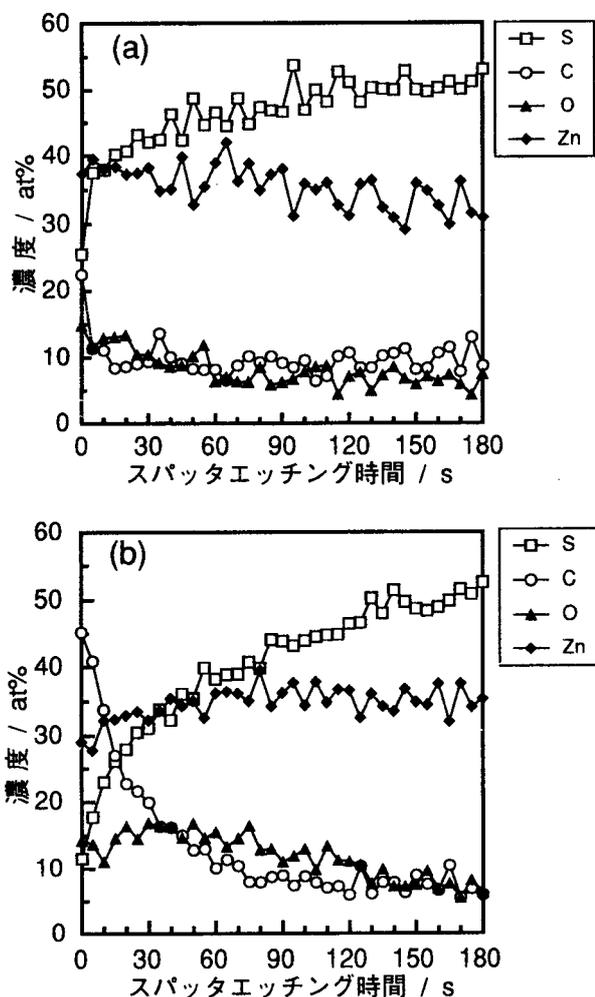


図5 ZnS : Mn 蛍光体の AES 深さ方向分析結果
(a) 耐久試験前, (b) 耐久試験後

に、耐久試験前後の ZnS 蛍光体のデプスプロファイルを示す。耐久試験前後にかかわらず、ZnS 蛍光体の最表面からは C が多く検出される。これは有機系分散媒体や洗浄剤などによる汚れのためと考えられ、事実40~60 s 間エッチングすると C はほとんど消失する。O に関しては、大部分は空気中の酸素の表面吸着と考えられる。しかし、(b) の場合は C がほとんど消失した位置においてさえも、依然として O が検出される。この結果は、ZnS 蛍光体の表面近傍に形成された S 空孔と O が再結合していることを示唆している。

Ishibashi ら⁴⁾ は直流マグネトロンスパッタリング法を用いて ITO 透明電極膜を作製した場合、スパッタ電圧を大きくするとターゲット表面が黒化し、ついには作製した ITO 透明電極膜も黒化および高抵抗化するという実験結果を報告している。この原因として、ITO ターゲットへの Ar イオンの衝撃のためにターゲット表面に In₂O₃ よりも酸素濃度の低い InO が生成し、またスパッタ時にターゲットから放出される酸素の負イオンが ITO 透明電極膜をたたくことで、In₂O₃ よりも酸素濃度の低い InO が生成するためと報告している。

JCPDS カードを調査したが、InO の JCPDS カードは存在しなかったことから、X線回折測定により InO の生成を確認することは容易ではない。また吉村ら⁵⁾ も、焼結体密度の低いターゲットを用いるとターゲットの冷却効率が低下し、ターゲットから酸素が選択的にスパッタされ、ついにはターゲット表面に酸素濃度の低い黒色の In 系酸化物が生成すると報告している。ただし、吉村らは酸素濃度の低い黒色の In 系酸化物のことを、InO とは明言していない。いずれにせよこの二つの報告から、In₂O₃ よりも酸素濃度の低い In 系酸化物が存在し、この In 系酸化物は黒色で高抵抗な物質であることが知られた。ここで、耐久試験後の ZnS 蛍光体に形成された S 空孔と結合した O は ITO 透明電極膜から解離したものであるとすると、ITO 透明電極膜が In₂O₃ よりも酸素濃度の低い In 系酸化物へと変化し、そのため ITO 透明電極膜が黒化したと推察できる。

従来の黒化のメカニズムとしては、紫外線の影響によって一種の光化学反応が起こり、ZnS 蛍光体中の Zn が選択的に還元析出する、EL ランプを吸湿状態で発光させると透明電極近傍の樹脂が炭化する⁶⁾ 等の仮説が考えられてきた。本研究の結果、EL ランプの黒化は ZnS 蛍光体の表面から S が解離して S 空孔が形成され、この S 空孔と結合するために ITO 透明電極膜から O が解離し、その結果 ITO 透明電極膜が黒化したと推察される。

4. ま と め

本研究では、屋外での耐久試験で黒化した EL ランプを主に AES 分析法を用いて解析し、新たに以下のことを明らかにした。

- (1) 耐久試験後の EL ランプを分解すると PET / ITO 界面で剥離し、PET 側には黒化は見られず、ITO 透明電極膜が付着した発光層側に黒化が見られた。
- (2) 発光層側の ITO 透明電極膜をエッチングして除去すると黒色から白色へと変化した。

(3) ZnS 蛍光体の表面は化学量論組成からずれてSが不足しており、代わってOが検出された。

本研究の結果、EL ランプの黒化はZnS 蛍光体の表面からSが解離してS空孔が形成され、このS空孔と結合するためにITO 透明電極膜からOが解離し、その結果ITO 透明電極膜が黒化したと推察される。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、大変貴重な御助言を下さいました(株)函館セコニック取締役会長黒川仁士氏、及び室蘭工業大学助教授福田 永先生に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 菅原智明, 加賀 壽, 小林孝紀, EL 商品開発研究会: 北海道立工業技術センター研究報告, No.4 (1996), p.31~35
- 2) 菅原智明, 山田俊一, 下野 功: 北海道立工業技術センター研究報告, No.4 (1996), p.36~38
- 3) 山田俊一: 新素材, 2月号 (1995), p.46~49
- 4) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 8, No.3 (1990), p.1403~1406
- 5) 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆: 東ソー研究報告, vol. 36, No.2 (1992), p.153~159
- 6) 黒川仁士: 月刊ディスプレイ, 5月号 (1996), p.46~50