

電気電子実験Ⅳ テキスト

「光エレクトロニクスデバイス」

光エレクトロニクス研究室

吉 田 貞 史

土 方 泰 斗

光エレクトロニクスデバイスに関する研究

1. 目的

光エレクトロニクスデバイスの例として無機 EL 素子の試作および特性評価を行い、光エレクトロニクスに必要なデバイス技術、評価技術を習得するとともに、その基礎となっている半導体工学、光学の知識を学ぶ。

2. 研究の背景

(1) 光エレクトロニクスとは

光エレクトロニクス（光電子工学）とは光学とエレクトロニクス（電子工学）とが融合した工学である。電子の動作を制御して様々な機能を発揮させるエレクトロニクスは情報通信、エネルギー制御、物流など我々の生活に深く浸透している。そして将来の高度情報化社会のためにはさらなるエレクトロニクスの発展が不可欠であると言われている。しかし、エレクトロニクスではいくつかの限界が示唆されている。エレクトロニクスの発展を支えてきた素子の微細化・集積化に限界が見えつつある。その限界の解決の手段として光の利用が考えられてきた。その代表的な例が通信における光の利用（光ファイバー通信など）である。また、光技術を取り込むことによってエレクトロニクスだけでは実現できない新機能をもたらすというねらいもある。たとえば、コンピュータと我々人間とのコミュニケーションはディスプレイという手段を用いてはじめて可能となる。すなわち、man machine interface としてディスプレイは欠かすことの出来ない技術である。

エレクトロニクスに光技術を取り込んだ光エレクトロニクス*には、

- 1) 通信情報処理：光通信（光ファイバー通信）
- 2) 画像：撮像（CCD, MOS センサー）、表示（CRT, FPD）
- 3) 計測：光計測・センシング
- 4) 情報処理：光メモリ（CD, DVD）、光データ処理（光コンピュータ）
- 5) 光エネルギー利用：太陽電池、レーザ加工
- 6) 照明：LED
- 7) その他：レーザプリンター、バーコードリーダー

などがある。

*エレクトロニクスとレーザ光との融合分野を「光エレクトロニクス」と呼ぶ場合もある。

(2) 光エレクトロニクスの基礎技術

エレクトロニクスと光学の融合分野である光エレクトロニクスの基礎技術は、当然エレクトロニクス（電子工学）と光学ということになる。エレクトロニクスの中でも、光→

電気、電気→光の変換を考えたとき、半導体がその主役を演じる場合が多いので、半導体工学の知識が重要となる。半導体の重要な特徴は電子のバンド構造に禁制帯（バンドギャップ）が存在することであり、価電子帯の電子の伝導帯への励起で光の吸収が、その逆過程で発光が起きる。よって、半導体の光物性は禁制帯幅 E_g と密接な関係がある。すなわち、光の振動数を ν 、波長を λ とすれば、

$$h\nu = hc/\lambda \geq E_g$$

の時、光は半導体で吸収され、吸収体となり、

$$h\nu = hc/\lambda < E_g$$

の時、光は半導体を透過し、透明体となる。また、半導体の発光波長は、

$$h\nu = hc/\lambda \leq E_g$$

の関係がある*。

よって、バンドギャップ E_g の半導体は、波長 $\lambda_c = hc/E_g$ より長波長の光のみを透過するフィルターになる。また、波長 λ_0 の発光を得るには、バンドギャップが hc/λ_0 以上の半導体が必要である。

*一般に、半導体の禁制帯幅は eV 単位で表すので、eV 単位と波長(μm)の関係を覚えておくと便利である。

(3) フラットパネル・ディスプレイ

光エレクトロニクスの例として、表示素子（ディスプレイ）を取り上げてみよう。表示素子とは、時系列の電気信号を可視画像に変換して表示するデバイスである。素子は、光電変換（電気→光）、画面走査、記憶（画面維持）の機能からなる。

ディスプレイの代表的なものに陰極線管(CRT: Cathode Ray Tube)、いわゆるブラウン管がある。これは、電子銃から放出された電子線を蛍光面に照射し、照射位置を電場あるいは磁場で偏向させて走査し画面を構成する仕組みである。電子線を用いるため、真空が必要であり、基本的に大きな真空管である。今日、ディスプレイに対して、より高精細かつ大画面の要求がある。CRT の場合、画面の拡大には電子線の大きな走査が必要になり、そのためにブラウン管の奥行きを増大を伴う。このため、ディスプレイを置く場所に困ることになる。そこで、ディスプレイの薄型化が望まれるようになった。いわゆる壁掛けテレビの実現に向けて研究開発が行われてきた。

このような薄型ディスプレイをフラットパネル・ディスプレイ(FPD: Flat Panel Display)と称している。ディスプレイには大きく分けて、非発光（受光）型と自発光型とがある。前者は光の透過量や反射量を電気信号で制御・変調する方式であり、FPD の一つである液晶ディスプレイ(LCR: Liquid Crystal Display)がその代表的なものである。一方、後者は発光量を電気信号で制御・変調する方式で、CRT がその代表的なものである。FPD では、エレクトロルミネッセンス素子(EL: Electro Luminescence)、プラズマディスプレイ(PDP: Plasma Display Panel)、電界放射ディスプレイ(Field

Emission Display), 発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)ディスプレイなどがある。これらの FPD の間では, より大画面, より高精細, 低コストを目指して熾烈な開発競争がなされている*。

* 画面の大型化の別の方法として投影型ディスプレイがある。

(4) エレクトロルミネッセンス素子

(原理と構成)

半導体からの発光は, 基本的には励起された電子と正孔の再結合による。電子の励起方法によって,

- 1) 電子線による励起発光 (CL: Cathode-luminescence),
- 2) 光による励起発光(PL: Photoluminescence),
- 3) 固体中の加速電子による励起発光 ((電界発光型) EL: Electroluminescence)
- 4) 注入電子・正孔による発光 ((キャリア注入型) EL)

に分けられる。ここでは, 上記3) (狭義) の EL 素子について, その原理と構成について説明しよう。

EL 素子は, 固体中を走行する加速された電子が発光中心に衝突して発光する (電界発光) 現象 (図1) を利用した発光素子である。EL 現象は 1936 年

Destriau によって発見されたと言われている。典型的な素子構造は, Mn などの発光中心となる不純物を含む ZnS 粒子をバインダ中に分散させたものを 2 枚の電極で挟んだ構造である (図2)。電極間に交流電圧を印加し, ZnS 発光層に 10^6V/m 程度の電界をかけると, 一次電子が伝導帯に飛び出し, 高電界で加速され, 遷移金属イオンに衝突し, 発光中心を励起し固有スペクトルを放出する。

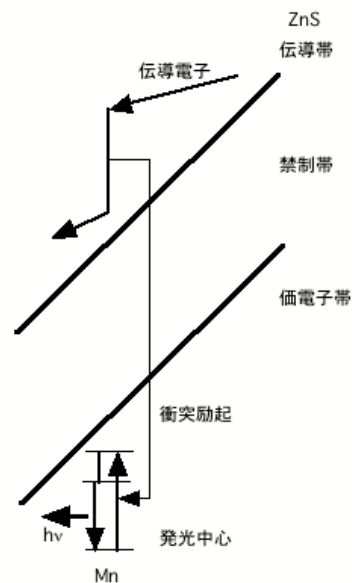


図1. EL素子の発光原理

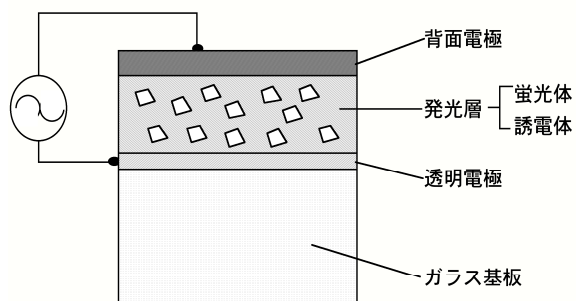


図2. 分散型EL素子の構造

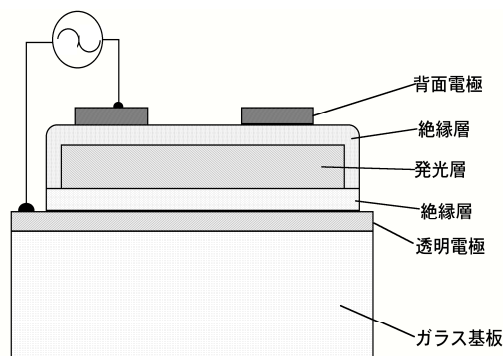


図3. 薄膜型 (二重絶縁構造) EL素子の構造

その後、1968年、分子発光中心を利用したルモセン素子が発表され、さらに1974年には、三層構造薄膜EL素子（二重絶縁構造ELセル：図3）が開発され、高輝度、長寿命が達成された。EL素子には蛍光体粉末を誘電体中に分散させた発光層を透明電極と金属電極で挟んだ厚膜型（分散型、粉末EL素子）と薄膜作製法により発光層、絶縁層、電極を積層する薄膜型（薄膜EL素子）とがある。前者はさらに、誘電体が無機であるか有機であるかによって無機分散型と有機分散型とに分けられる。

材料としては、

母材：ZnS, CaS, SrS

発光中心：ZnN:Mn(桃黄色 580nm), ZnS:TbF₃(緑 545nm), ZnS:SmF₃(赤 650nm), ZnS:TmF₃(青 480nm), CaS:Eu(赤), SrS:Ce(青緑), SrS:CeCl₃(橙), SrS:Ce,K,Eu (青緑)

絶縁体層：Y₂O₃, Ta₂O₅, BaTiO₃, Si₃N₄

などが使われている。

EL素子は通常交流あるいはパルス動作であるが、絶縁層の代わりに抵抗層やpn接合を用いて直流動作を可能にした素子も作られている。例えば、ZnSにZn, S, Mn, Cuを蒸着してアニールし、p-Cu_xS/n-ZnS層を形成した直流電圧駆動薄膜EL素子が作られている。

図4のようにストライプ状の透明電極と背面電極を互いに直交させる構造では、両電極の交差点が発光する。このように、微小な発光素子（画素：ピクセル）が2次元状に配列させることによって画像表示素子（ディスプレイパネル）を構成することができる。また1画素にRGBの三原色を配することにより、フルカラーのディスプレイパネルが出来る。

ELディスプレイの欠点は高電圧（数100V）が必要であることや、ZnS:Mn(580nm)に匹敵する発光効率の高いカラー用の発光材料が開発できていないことである。このため、競合する液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに後れをとっているのが現状である。

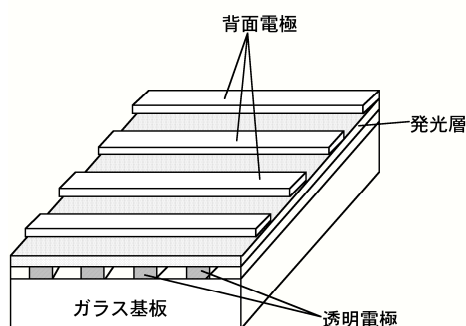


図4. X-Yマトリックス型ELパネルの電極配置

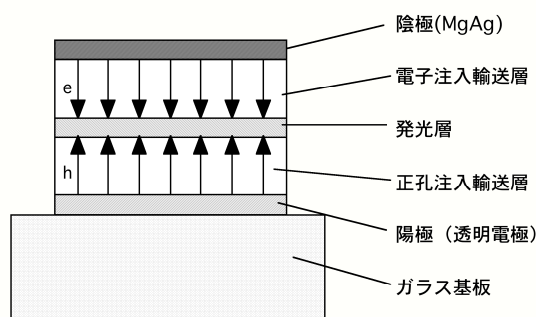


図5. 有機EL素子の構造

(有機 EL 素子)

これらの欠点を克服するために、様々な研究がなされている。その一つに有機 EL 素子がある。これは、単に上記無機材料を有機材料に置き換えたものではない。一方の電極から電子を、他方の電極から正孔を注入し、有機発光層で再結合発光させるもので、むしろ半導体 pn 接合から成る発光ダイオードに構成・原理が似ている。素子は、下記の 5 層から成っている (図 5)。

- ・正孔注入輸送層(HITL) : TPAC, CTM, トリフェニルアミン系骨格材料
- ・電子注入輸送層(EITL) : オキサジアゾール誘導体 OXD, Alg
- ・発光層(EML) : Alq, キシリノール錯体誘導体
- ・電極層 : 陽極 : ITO (透明電極)

陰極 : MgAg, MgIn, MgCu, Al₂O₃/Al, LiF/Al (低仕事関数金属)

1997 年有機 EL を搭載した初の製品が発表されて以来、次々に発光効率の高い明るい素子が作られ、無機 EL より先に実用化の段階に入っている。有機 EL の特徴は、有機物であるため、発光層を大面積に安価に作り込むことが出来ることからディスプレイの大面積化に優位であることや、プラスチックなど可とう性基板にも作製可能であることから、曲げられるディスプレイが実現可能であるなどの特徴を持っている。しかし、長時間使用に対する発光効率の劣化が大きく、現在素子の長寿命化が大きな課題となっている。

(5) 透明導電膜

フラットパネル・ディスプレイや太陽電池には透明な電極が不可欠である。透明電極にはいわゆる透明導電膜が使われ、材料には Sb ドープ SnO₂* や Sn ドープ In₂O₃(ITO) が主に使われている。また、最近 Al, In, Si 等をドープした ZnO も原材料が安価であるという理由で候補に挙がっている。

電極としては通常金属薄膜が用いられる。しかし、金属薄膜は可視域で不透明であるため、ディスプレイ等では使用できない。それに対し、透明導電膜は、可視域で透明でありながら電気抵抗率が 10⁻³~10⁻⁴Ωcm と小さい。透明導電膜は、可視域で透明であるに十分な禁制対幅 (>3eV) をもつ半導体中の自由電子キャリアのプラズマ振動による光の cut-off を利用している。その原理について以下に説明しよう。

Drude の自由電子モデルによれば、物質の誘電率は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon_0 \{1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\omega_\tau)\} \quad (1)$$

$$\epsilon_1 / \epsilon_0 = n^2 - k^2 = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_\tau^2) \quad (2)$$

$$\epsilon_2 / \epsilon_0 = 2nk = (\omega_\tau / \omega) \omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_\tau^2) \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 ω_p , ω_τ , ω はそれぞれ、プラズマ周波数、緩和周波数、光の周波数で、

$$\omega_p = (Ne^2 / \epsilon_0 m_0)^{1/2} \quad (4)$$

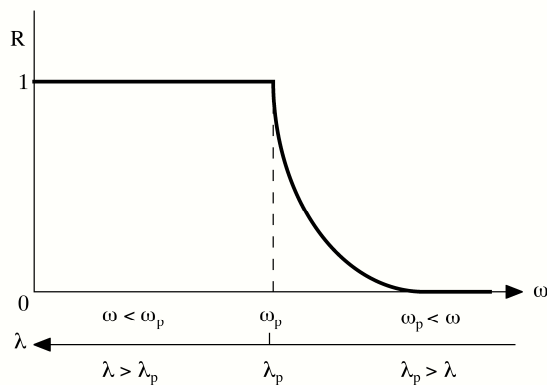


図6. Drude Mirrorの垂直入射光に対する反射率スペクトル

$$\omega_p > \omega \text{ の時: } \epsilon_1 / \epsilon_0 = n^2 - k^2 < 0 \rightarrow n \sim 0 \rightarrow \text{反射率 } R = 1$$

$$\omega_p < \omega \text{ の時: } \epsilon_1 / \epsilon_0 = n^2 - k^2 > 0 \rightarrow k \sim 0 \rightarrow \text{反射率 } R = 0$$

よって、物質の反射率の波長依存は図6の様になる。すなわち、プラズマ周波数 ω_p が光のcut-off周波数になっていることが分かる(Drude Mirrorと呼ばれている)。

金属の場合、キャリア濃度 $N \sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$ であるから、 $\omega_p \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ となり、紫外域にある。よって、それより波長の長い可視域では反射率*** $R \sim 1$ 、すなわち高い反射率(金属光沢)を示す。

キャリア濃度を調整して、 ω_p が近赤外に来るようできれば、それより波長の短い可視域では反射率 $R \sim 1$ 、すなわち、透明となる。このような物質の膜を用いれば、可視域で透明で、伝導度の大きい「透明導電膜」を作製することが出来る。

* SnO_2 の膜をガラスにコートした膜は一般にNESAGラスと呼ばれているが、この膜をはじめて開発した米国Pittsburg Plate Glass社の商品名である。

**半導体中では、 ϵ_0 の代わりに半導体の光学誘電率 ϵ_{opt} を、 m_0 の代わりに有効質量 m^* を用いる必要がある。

***大気中の光学定数(n, k)の物質表面における垂直入射光に対する反射率は

$$R = \{(n-1)^2 + k^2\} / \{(n+1)^2 + k^2\} \quad (8)$$

で与えられる。

3. 透明電極(NESAガラス)の試作と評価

(1) 目標

ガラス基板上に透明電極を形成し、その電気的特性及び光学的特性を調べる。

(2) 素子の作製

1) 基板の加熱

ホットプレートをドラフタ内に設置し、ホットプレートのプレート面をアルミ

$$\omega_t = 1/\tau = v_F/\Lambda = e/m_0\mu \quad (5)$$

N :キャリア密度, m_0 :電子の質量, τ :緩和時間, v_F :電子フェルミ速度, Λ :電子の平均自由行程, μ :キャリア移動度

で与えられる**. 一般に, $\tau \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ であり, 可視域近傍では $\omega \gg \omega_t$ であるので,

(2), (3)式は簡単になり,

$$\epsilon_1 / \epsilon_0 = n^2 - k^2 = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 \quad (6)$$

$$\epsilon_2 / \epsilon_0 = 2nk \sim 0 \quad (7)$$

と表される。

(6), (7) 式より,

ホイルでおおう(出来るだけしわが少なくなるように). さらに, アルミホイルのはみ出した部分を上に折り, 鍋のような形にする. 加熱温度は 550℃(MAX.)でよい.

2) SnO₂ 層の形成

基板が十分加熱された後, 基板に向かって SnCl₂ 溶液をスプレーで噴射する. 基板から煙が生じるが, 絶対に吸い込まないよう注意せよ. 基板にうっすら黄色味がかかるまで加熱する.

(3) 素子の評価

1) 抵抗率の測定

一定電流源によって 0.5 A 程度の電流 I を電極間に流す. 通电した状態で, 電極間の電圧 V を直流電圧計(デジタルテスター)により測定する.

-以下の式から, 透明電極の抵抗率 ρ (Ωcm) を求める.

$$R = \frac{V}{I} = \frac{\rho}{\pi t} \ln \frac{d}{a} \quad (9)$$

ただし, ρ :透明電極の抵抗率, t :透明電極の厚さ (5 μm とせよ), d :電極間の距離, a :電極の半径, である.

4. 分散型無機 EL 素子の試作と評価

(1) 目標

分散型交流駆動無機 EL 素子を試作し, その発光特性を調べる.

(2) 素子の作製

1) 蛍光体塗布液の調合

以下の比率でバインダ液, 蛍光体塗布液を調合する.

バインダ液: 樹脂 (シアノエチルプルラン)	1g
溶媒 (ジメチルホルムアルデヒド)	3g
蛍光体塗布液: 上記バインダ液	0.3g
蛍光体(3種類から各自選択*)	0.3g

*...出来るだけ同じ種類が重複しないようにすること

2) 発光層の形成

図 7 を参考に, 蛍光体塗布液を透明電極付きガラス基板(ITO)上に塗布する. ただし, 基板が塗布液で完全に覆われるよう心掛けよ. その後オープン内で 90℃, 30 分の乾燥を行う.

3) 背面電極の形成

乾燥させた発光層 (蛍光体/樹脂) 上に銀ペーストを塗布する. ただし, 図 7

に示すパターンで塗布すると、より強い発光が期待できる。ただし、銀ペーストがITO基板の縁に付かないよう注意せよ(縁に付くとショートする)。その後再度90℃, 30分の乾燥を行う。

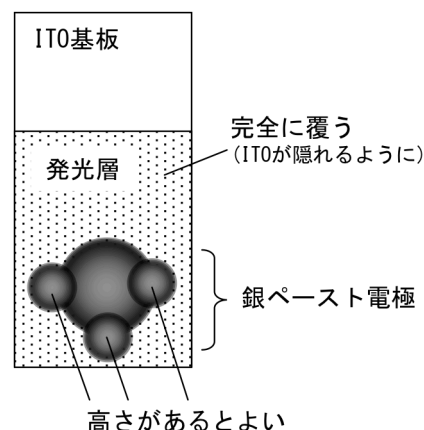


図7. 作製するEL素子の概略図

(3) 素子特性の評価

- (1) 作製したEL素子に周波数1kHzの交流を印加し、徐々に印加電圧を上げて、肉眼で発光を確認する。発光を分光器に入射させ、発光スペクトルを測定する。

* 発光スペクトル測定の使用機材

交流電源, 回折格子分光器, アバランシュ・フォトダイオード, ロックインアンプ

- (2) 周波数を500Hz, 60Hzと落とした場合、それぞれの発光スペクトルを測定せよ。

5. 検討と考察

- (1) 透明電極の透過率スペクトルについて説明せよ。また、それが導電率またはキャリア濃度の変化と共にどのような変化を呈するかを考えよ。
- (2) 測定したEL素子の発光スペクトルの中心波長及び半値幅を求めよ。(ただし、発光スペクトルが非対称になる可能性がある。この場合、その理由を考え、その理由に基づく正しい中心波長及び半値幅を求めるとよい。)
- (3) EL素子の駆動電圧の周波数を変えた場合、発光スペクトルにはどのような変化が生じたか。傾向を述べると共にその原因を考えよ。

6. 課題

- (1) 式(9)を求めよ。
- (2) 半導体の光物性は半導体のバンドギャップ値 E_g と密接に関連している。一般に、半導体のバンドギャップ値は eV 単位で表すので、eV 単位と波長(μm)の関係を覚えておくと便利である。波長を μm 単位で表したとき、eV 単位から波長を換算する式を導け。
- (3) In_2O_3 膜の誘電率 $\epsilon_{\text{opt}} \sim 4$, キャリヤの有効質量 $m^* \sim 0.3m_0$ である。プラズマ波長 ($\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$) を $1\mu\text{m}$ にするには、キャリア濃度を如何ほどにすべきか計算せよ。
- (4) 今回作製したEL素子は、直流電源では発光が弱いため交流電源を用いて駆

動している。それはなぜか？理由を付して述べよ

- (5) 半導体には様々なものがあるが、それらは次の観点から分類することが出来る。その特徴を調べ、実例を挙げよ。
 - (ア) 構成元素：元素半導体，化合物半導体，混晶半導体
 - (イ) 電子エネルギーバンド構造：直接遷移型半導体，間接遷移型半導体
 - (ウ) バンドギャップの大きさ：ナローギャップ半導体，ワイドギャップ半導体
 - (エ) 結晶構造：結晶半導体，非晶質半導体
- (6) すべてのカラーを表現するには，3原色（RGB）が必要である。3原色の発光を混ぜると白色になるが，3原色の絵の具を混ぜると黒色になる。なぜか？また，発光ダイオードでフルカラーディスプレイを作るにはどのような半導体が必要かを調べよ。
- (7) 今回の実験は，受光素子としてアバランシュ・フォトダイオードを用いた。この原理を述べ，さらに pn 接合型や pin 接合型フォトダイオードとの違いについて論ぜよ。
- (8) ロックインアンプの原理について詳しく述べよ（特に“ロックイン”という言葉の意味や，出力が直流電圧である理由については確実に触れること）。

参考文献

- (1) 針生 尚：「光エレクトロニクスデバイス」（培風館）
- (2) 吉田貞史：「薄膜」（培風館）
- (3) 権田俊一監修：「薄膜作製応用ハンドブック」（エヌ・ティー・エス）