

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/62 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02801296.8

[45] 授权公告日 2009年1月28日

[11] 授权公告号 CN 100455637C

[22] 申请日 2002.4.19 [21] 申请号 02801296.8

[30] 优先权

[32] 2001.4.19 [33] JP [31] 121591/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003926 2002.4.19

[87] 国际公布 WO2002/086016 日 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.19

[73] 专利权人 伊菲雷知识产权公司

地址 加拿大艾伯塔

[72] 发明人 矢野义彦 大池智之

[56] 参考文献

US5861713A 1999.1.19

JP10-199675A 1998.7.31

CN1238744A 1999.12.15

US6025677A 2000.2.15

US5747929A 1998.5.5

JP8-134440A 1996.5.28

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王健

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

[54] 发明名称

荧光体薄膜、其制造方法以及 EL 面板

[57] 摘要

本发明提供一种高辉度、且由于颜色纯度良好而不需要采用滤波片、并且辉度寿命长、特别适用于全色 EL 面板用的 RGB 的各元件的荧光体薄膜。本发明的荧光体薄膜包含母体材料和发光中心。母体材料为至少含有碱土类元素、Ga 和/或 In、硫(S)和氧(O)的氧硫化物。在母体材料中,相对于氧和硫的总和的氧的原子比O/(S+O)为0.1~0.85。

1、一种荧光体薄膜，包含母体材料和发光中心元素，其特征为母体材料为至少含有碱土金属元素、Ga和/或In、硫、氧的氧硫化物，其中，氧相对于氧和硫的总和的原子比 $O/(S+O)$ 为 0.1 ~ 0.85，上述发光中心元素为稀土元素。

2、一种以下述组成式表示的权利要求 1 的荧光体薄膜，

组成式 $A_xB_yO_zS_w: M$

其中，M表示作为发光中心元素的稀土元素，A是从Mg、Ca、Sr或Ba中选出的至少一种元素，B是从Ga、In或Al中选出的至少一种元素，在B中必须含有Ga和/或In， $x=1 \sim 5$ ， $y=1 \sim 15$ ， $z=3 \sim 30$ ， $w=3 \sim 30$ 。

3、如权利要求 1 或 2 所述的荧光体薄膜，其中，所述发光中心元素为Eu。

4、一种发光面板，是含有荧光体薄膜的发光面板，所述荧光体薄膜是包含母体材料和发光中心元素的荧光体薄膜，其特征为母体材料为至少含有碱土金属元素、Ga和/或In、硫、氧的氧硫化物，其中，氧相对于氧和硫的总和的原子比 $O/(S+O)$ 为 0.1 ~ 0.85，上述发光中心元素为稀土元素。

5、一种制造荧光体薄膜的方法，其特征为，包括以下工序：利用反应性蒸镀法形成氧硫化物薄膜，在所述反应性蒸镀法中，蒸发源中至少含有添加了作为发光中心的稀土元素的碱土金属元素的硫化物、Ga硫化物和/或In硫化物，作为反应性气体，采用氧气。

6、一种制造荧光体薄膜的方法，其特征为，包括以下工序：在利用蒸镀法形成硫化物薄膜的蒸镀工序，和在氧化性气氛中对所述硫化物薄膜退火处理而形成氧硫化物薄膜的退火工序，在所述蒸镀工序中，蒸发源中至少含有添加了作为发光中心的稀土元素的碱土金属元素的硫化物、Ga硫化物和/或In硫化物。

7、如权利要求 6 所述的制造荧光体薄膜的方法，所述蒸镀法为采

用硫化氢作为反应性气体的反应性蒸镀法。

荧光体薄膜、其制造方法以及 EL 面板

技术领域

本发明涉及一种具有发光功能的氧硫化物薄膜、特别是涉及用于无机EL元件等的发光层的荧光体薄膜及其制造方法，以及采用该荧光体薄膜的EL面板。

背景技术

近年来，作为小型或大型的重量轻的平板显示器，兴起了对薄膜EL元件的研究。采用由添加发黄橙色光的锰的硫化锌构成的荧光体薄膜的单色薄膜EL显示器，已经以采用图2所示的薄膜的绝缘层2、4的双重绝缘性结构被实用化。在图2中，在基板1上形成规定图形的下部电极5，在形成该下部电极5的基板1上形成第一绝缘层2。并且，在该第一绝缘层2上顺次形成发光层3、第二绝缘层4，同时，在第二绝缘层4上以与前述下部电极5构成矩阵回路的方式以规定的图形形成上部电极6。

进而，作为显示器，为了对应于个人电脑用、TV用、其它显示用，必须要进行彩色化。采用硫化物荧光体薄膜的薄膜EL显示器，可靠性、环境适应性好，但是，由于目前以红、绿、蓝三原色发光的EL用荧光体的特性不完善，所以在彩色应用中是不适当的。人们不断地研究的候选材料有，蓝色发光荧光体，作为母体材料采用SrS、作为发光中心采用Ce的SrS:Ce或ZnS:Tm，作为红色发光荧光体采用ZnS:Sm、CaS:Eu、作为绿色发光荧光体采用ZnS:Tb、CaS:Ce等。

这些发出红色、绿色、蓝色三原色的光的荧光体薄膜，在发光辉度、效率、颜色纯度方面存在问题，现在，还不能达到彩色EL面板的实用化的程度。特别是，蓝色采用SrS:Ce，虽然获得比较高的辉度，但是作为全色显示器用的蓝色，辉度不足，色度也向绿色一侧偏移，因而，希望对蓝色发光层进一步进行开发。

为了解决这些问题,如特开平7-122364号公报、特开平8-134440号公报、信学技报 EID98-113 第19-24页、和 Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38、(1999) pp. L1291-1292中所述,开发出了 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 和 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等硫代镓酸盐或硫代铝酸盐类的蓝色荧光体。硫代镓酸盐类荧光体中,不存在颜色纯度的问题,但是辉度低,特别由于是多元组成,所以很难得到组分均匀的薄膜。由于对组分的控制性差所造成的结晶性差、脱硫造成的缺陷、杂质的混入等,不能获得高品质的薄膜,因此难以提高辉度。特别是,硫代铝酸盐极难进行组分控制。

为了实现全色EL面板,必须要有稳定、低成本地制造蓝、绿、红用的荧光体薄膜的工艺,而上述荧光体薄膜的母体材料和发光中心材料的化学或物理性质因各种材料而不同,根据不同荧光体薄膜的种类,制造方法不同。因此,当以用特定组成的荧光体薄膜获得高辉度的方式设定制膜条件时,对于其它颜色的荧光体薄膜不能实现高辉度。因此,为了制造全色EL面板,必须要有多种制膜装置,造成制造工序复杂化和面板制造成本提高。

并且,上述蓝、绿、红EL荧光体薄膜的EL的光谱全部为宽幅的,在用于全色EL面板的情况下,作为面板所必要的RGB不得不采用滤光片从EL荧光体薄膜的EL光谱中提取出来。当采用滤光片时,不仅制造工序复杂,而且最大的问题是辉度下降。若采用滤光片提取RGB,则由于蓝、绿、红EL荧光体薄膜的辉度损失10%至50%以上,面板的辉度下降,不能实际应用。

并且,作为EL面板为了实用化,需要长时间地保持辉度,即辉度寿命必须很长。

为了解决上述问题,需要一种红、绿、蓝荧光体薄膜,其由于具有高辉度且颜色纯度良好,因而不必使用滤光片,并且辉度寿命长。并且,可以采用同一种制膜方法或制膜装置制造所述红、绿、蓝荧光体薄膜。

发明内容

本发明的目的是提供一种荧光体薄膜，其具有高辉度且颜色纯度良好，因而不必使用滤光片，并且辉度寿命长，特别适用于全色EL面板用的RGB的各个元件。并且，本发明的另一个目的是可以利用简单的工序、低成本地制造利用这种荧光体薄膜的全色EL面板。

这样的目的是利用下述(1)~(10)的本发明实现的。

(1)一种荧光体薄膜，包含母体材料和发光中心，母体材料为至少含有碱土类元素、Ga和/或In、硫(S)和氧(O)的氧硫化物，在母体材料中，相对于氧和硫的总和的氧的原子比 $O/(S+O)$ 为 $O/(S+O)=0.1\sim 0.85$ 。

(2)以下述组成式表示的上述(1)的荧光体薄膜。

组成式 $A_xB_yO_zS_w$: M

[其中，M表示形成发光中心的金属元素，A是从Mg、Ca、Sr和Ba中选出的至少一种元素，B是从Ga、In和Al中选出的至少一种元素，在B中必须含有Ga和/或In。 $x=1\sim 5$ ， $y=1\sim 15$ ， $z=3\sim 30$ ， $w=3\sim 30$]

(3)前述发光中心为稀土类元素的上述(1)或(2)的荧光体薄膜。

(4)一种荧光体薄膜，含有母体材料和发光中心，母体材料为至少含有碱土类元素、Ga和/或In、硫和氧的氧硫化物，发光中心为Eu。

(5)具有上述(1)~(4)中任何一种荧光体薄膜的EL面板。

(6)一种荧光体薄膜的制造方法，在制造上述(1)~(4)中任何一种荧光体薄膜的方法中，包括以下工序：在形成硫化物薄膜之后，在氧化性气氛中进行退火处理，形成氧硫化物薄膜。

(7)一种荧光体薄膜的制造方法，在制造上述(1)~(4)中任何一种荧光体薄膜的方法中，包括以下工序：利用反应性蒸镀法形成氧硫化物薄膜，在所述反应性蒸镀法中，作为蒸发源，至少采用含有碱土类元素的硫化物或金属的蒸发源、和含有Ga硫化物和/或In硫化物的蒸发源，作为反应性气体采用氧气。

(8)一种荧光体薄膜的制造方法，在制造上述(1)~(4)中任何一种荧光体薄膜的方法中，包括以下工序：在利用蒸镀法形成硫化

物薄膜之后，在氧化性气氛中，进行退火处理，形成氧硫化物薄膜，在所述蒸镀法中，作为蒸发源，至少采用含有碱土类元素的硫化物或金属的蒸发源、和含有Ga硫化物和/或In硫化物的蒸发源。

(9) 如上述(8)的荧光体薄膜的制造方法，前述蒸镀法为采用硫化氢作为反应性气体的反应性蒸镀法。

(10) 如上述(7)~(9)任何一项的荧光体薄膜的制造方法，在含有碱土类硫化物的蒸发源中，含有发光中心。

作用

首先，本发明人等，将与碱土类硫代铝酸盐相比更容易进行组分控制的碱土类硫代镓酸盐、碱土类硫代铟酸盐作为EL用的荧光体进行薄膜化。采用所得到的薄膜制造EL元件，不能获得所需的发光。得到的薄膜的发光辉度最高为 $2\text{cd}/\text{m}^2$ ，为了应用于EL面板中有必要高辉度化。

根据该结果，对该组成系的荧光体薄膜进行反复的研究，完成本发明。即，在以碱土类硫代镓酸盐或碱土类硫代铟酸盐为主体的母体材料中，添加规定量的氧，形成氧硫化物，可以大幅提高辉度，而且显著延长辉度寿命。

通过在以碱土类硫代镓酸盐和/或碱土类硫代铟酸盐作为主要成分、含有氧的母体材料中添加对应于发光颜色的各种发光中心，获得以高辉度放射各自的色纯度很高的红、绿、蓝光的荧光体薄膜。而且，由于这些荧光体薄膜都可以采用反应性蒸镀法形成，所以本发明可以有效降低全色EL面板的成本。

附图的简单说明

图1是表示本发明的制造方法采用的蒸镀装置的构成例子的概括剖视图。

图2表示双重绝缘型结构的无机EL元件的一部分的立体图。

图3是表示实施例1的EL元件的发光光谱的图。

图4是表示实施例4的EL元件的发光光谱的图。

实施发明的最佳形式

下面，对本发明的实施形式进行详细说明。

本发明的荧光体薄膜包含母体材料和发光中心。该母体材料为至少含有碱土类元素、Ga和/或In、硫(S)和氧(O)的氧硫化物。

本发明的荧光体薄膜优选为晶体化的，但是也可以是没有明确的结晶结构的非晶体状态。作为本发明的荧光体薄膜中所含的晶体，当以A表示碱土类元素、以B表示Ga、In和Al时，优选为 $A_5B_2S_8$ 、 $A_4B_2S_7$ 、 $A_2B_2S_5$ 、 AB_2S_4 、 AB_4S_7 、 $A_4B_{14}S_{25}$ 、 AB_8S_{13} 、 $AB_{12}S_{19}$ 中的一种或两种以上，特别是优选含有 AB_2S_4 结晶。在荧光体薄膜中，也可以用O置换结晶中的S的一部分。

在本说明书中，碱土类元素为Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Ra中的任何一种。这些元素中优选采用Mg、Ca、Sr和Ba，特别优选采用Ba和Sr。

并且，与碱土类元素组合的元素为Ga和/或In，或者除Ga和/或In外还有Al，这些元素的组合是任意的。

本发明的荧光体薄膜优选为以组成式 $A_xB_yO_zS_w:M$ 表示的薄膜。在上述组成式中，M表示构成发光中心的金属元素，A表示由Mg、Ca、Sr和Ba中选出的至少一种元素，B为由Ga、In和Al中选出的至少一种元素，B中必须含有Ga和/或In。即，B为Ga和/或In，或者Ga和Al，或者In和Al，或者Ga、In和Al。

元素B中的Al原子比优选在0.3以下。当Al的原子比过大时，荧光体薄膜的组成控制困难，此外，作为通过使碱土类硫代镓酸盐或碱土类硫代铟酸盐的组成最佳化而获得高辉度和延长寿命的本发明的效果不够充分。

在上述式子中，x、y、z、w表示元素A、B、O、S的摩尔比。x、y、z和w优选为

$$x=1 \sim 5$$

$$y=1 \sim 15$$

$$z=3 \sim 30$$

$$w=3 \sim 30.$$

在母体材料中，相对于氧和硫的总和的氧的原子比 $O/(S+O)$ 、即上述组成式中的 $z/(w+z)$ 优选为0.1~0.85，更优选为0.1~0.5，进一步优选为0.1~0.4。通过以这种方式控制氧的量，可以将辉度寿命延长至极限，同时获得很高的辉度。

另外，当 $A_xB_yO_zS_w$ 为化学计量组成的化合物时，该化合物可以认为是由 $x \{A(O, S)\}$ 和 $(y/2) \{B_2(O, S)_3\}$ 构成的。因此当 $z+w=x+3y/2$ 时基本为化学计量组成。为了获得高辉度发光，荧光体薄膜的组成优选在化学计量组成附近，具体说，优选为 $0.9 \leq (x+3y/2)/(z+w) \leq 1.1$ 。

荧光体薄膜的组成可以通过荧光X射线分析(XRF)、X射线光电子分析(XPS)、TEM-EDS(透射电子显微镜-能量分散X射线光谱)等进行确认。

氧具有大幅提高荧光体薄膜的发光辉度的效果。并且，由于发光元件随发光时间的推移而产生辉度的恶化，所以具有一定的寿命，通过添加氧，可以提高寿命特性，防止辉度恶化。当在硫化物中添加氧时，在母体材料成膜时或成膜之后的退火等后续处理中促进结晶化，稀土类元素等的发光中心在化合物结晶场内具有有效的迁移，认为可以以高辉度获得稳定的发光。并且，母体材料自身与纯粹的硫化物相比，在空气中也更为稳定。这样，稳定的氧化物成分将膜中的硫化物成分保护起来，不与大气接触。

作为发光中心所含的元素M可以列举从Mn、Cu等过渡金属元素、稀土类金属元素、Pb和Bi选择的一种或两种以上元素。稀土类元素至少从Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、Dy和Yb中选出，而作为蓝色荧光体，优选采用Eu和Ce中的任何一种，作为绿色荧光体优选采用Eu、Ce、Tb和Ho中的任何一种，作为红色荧光体优选采用Pr、Eu、Sm、Yb和Nd中的任何一种。在这些元素中，对于与母体材料的组合，优选采用Eu、Pr、Tb和Sm中的任何一种，更优选采用Eu、Sm，最优选采用Eu。发光中心优选相对碱土类元素添加0.1~10原子%。

如前面所述，认为添加氧的荧光体薄膜的稀土类元素等发光中心在化合物结晶场内具有有效迁移，以高辉度获得稳定的发光。其效果在结晶场中仅在敏感的发光中心处是显著的，在发光中心采用 Eu^{2+} 的情况下，特别显著。

并且，作为碱土类硫代镓酸盐可以研究将 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 作为蓝色用的荧光体，但是Ce即使以 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 形式存在也有问题，最终在母体材料中 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 共存。因此，由于发光光谱不具有单一的峰值，所以难以进行颜色控制。与此相对，在添加Eu的情况下，获得单一的发光峰值。另外，因添加氧而产生的提高辉度的效果在添加Ce的情况下较低，被认为与 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的共存有关。

为了获得这样的荧光体薄膜，例如优选采用以下方法。在此，以 $\text{Ba}_x\text{Ga}_y\text{O}_z\text{S}_w:\text{Eu}$ 的荧光体薄膜为例进行说明。

在第一个方法中，利用将添加Eu的镓酸钡颗粒作为蒸镀源、作为反应性气体采用 H_2S 气体的反应性蒸镀，形成荧光体薄膜。在此， H_2S 气体用于将硫引入到膜中。

在第二个方法中，采用多元蒸镀法。作为多元蒸镀法，例如，优选采用：

(1) 作为蒸发源采用添加Eu的氧化钡粉粒和氧化钾粉粒、作为反应性气体采用 H_2S 气体的二元反应性蒸镀；

(2) 作为蒸发源采用添加Eu的硫化钡粉粒和氧化钾粉粒、不采用反应性气体的二元真空蒸镀；

(3) 作为蒸发源采用添加Eu的氧化钡粉粒和硫化钾粉粒、不采用反应性气体的二元真空蒸镀；

(4) 作为蒸发源采用添加Eu的硫化钡粉粒和硫化钾粉粒、作为反应性气体采用 O_2 气体的二元反应性蒸镀。

并且，代替上述方法(1)中的添加Eu的氧化钡粉粒，及替代上述方法(4)中的添加Eu的硫化钡粉粒，可以采用金属Eu和金属Ba作为蒸发源。

第二个方法中的特别优选地为这样一种方法，即，在真空槽内至少配置硫化钾蒸发源、和添加了发光中心的硫化钡蒸发源，导入 O_2 气体，从各个蒸发源蒸发硫化钾和硫化钡，当蒸发物质堆积在基板上时，与氧结合，获得氧硫化物薄膜。

在第三个方法中，通过退火处理将氧引入到荧光体薄膜中。即，在形成硫化物薄膜之后，在氧化性气氛中，进行退火处理，形成氧硫化物薄膜。

作为在第三个方法中使用的蒸镀法，例如优选为：

(1) 作为蒸发源采用添加Eu的硫化钡粉粒和硫化钾粉粒，作为反应性气体采用 H_2S 气体的二元反应性蒸镀，

(2) 作为蒸发源采用添加Eu的硫化钡粉粒和硫化钾粉粒，不采用反应性气体的二元反应性蒸镀，

(3) 作为蒸发源采用添加Eu的硫代镓酸钡粉粒的二元真空蒸镀，

(4) 作为蒸发源采用添加Eu的硫代镓酸钡粉粒、作为反应性气体采用 H_2S 气体的二元反应性蒸镀。

并且，代替上述方法(1)和(2)中添加Eu的硫化钡粉粒，也可以采用金属Eu和金属Ba作为蒸发源。

第三个方法中的退火在氧气中或空气等氧化性气氛中进行。退火气氛中的氧浓度优选在空气中的氧浓度以上。并且，退火温度优选 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ，更优选地设定在 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的范围内。通过退火，将氧导入到荧光体薄膜中，并显著提高荧光体薄膜的结晶性。

在第三种方法中特别优选的是作为蒸镀法采用上述方法(1)或(2)的方法。

在上述各方法中最为优选的是第三个方法。第三个方法，除易于对荧光体薄膜中的氧量进行控制，还易于获得结晶性高的荧光体薄膜。

发光中心的元素以金属、氟化物、氧化物或硫化物的形式添加到蒸发源中。由于蒸发源的发光中心含量和采用该蒸发源形成的薄膜中的发光中心含量不同，所以以在薄膜中得到所需含量的方式对蒸发源中的发光中心含量进行调节。

在上述各方法中，优选将发光中心添加到碱土类硫化物中，特别优选，在碱土类硫化物（例如BaS）蒸发源中，发光中心作为硫化物（例如EuS）存在。在碱土类硫化物中可以均匀地添加数mol%以下的发光中心。当使由添加了发光中心的碱土类硫化物构成的颗粒、粉体、压缩粉体、块状物等蒸发时，发光中心与碱土类硫化物一起蒸发并到达基板上，因而，可以在所形成的薄膜中控制性良好地添加微量的发光中心。即，由于碱土类硫化物起到杂质（发光中心）的载体的作用，所以可以精度良好、均匀地向薄膜中添加1mol%以下的发光中心。

作为蒸发源使用的碱土类硫化物，相对于化学计量组成也可以偏离10%左右，但是在将发光中心加到碱土类硫化物中制造蒸发源时，为了提高发光中心添加量的精度，优选尽可能接近化学计量组成。

在上述各方法中，蒸镀中的基板温度优选为室温~600℃，更优选为100℃~300℃。当基板温度过高时，母体材料的薄膜表面的凹凸变得剧烈，在薄膜中产生气孔，在EL元件上产生电流泄漏问题。并且，薄膜变成褐色。因此，优选采用上述的温度范围。

所形成的氧硫化物薄膜优选为高结晶性的薄膜。对于结晶性的评价，可以通过例如X射线衍射来进行。为了提高结晶性，应尽可能将基板温度加热到高温。并且，不限于在上述氧化性气氛中进行退火，在真空中、N₂中、Ar中、S蒸汽中、H₂S中进行退火也可以提高结晶性。

作为荧光体薄膜的膜厚，没有特别的限制，当厚度过大时，驱动电压升高，当过薄时发光效率下降。具体而言，取决于荧光体材料，但优选在100~2000nm，特别是在150~700nm左右。

蒸镀时的压力优选为 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa（ $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 托），更优选同时调整用于添加氧的O₂气体、用于促进硫化的H₂S气体的导入量，将压力保持在 $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa（ $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 托）。当压力比该范围高时，E枪的动作不稳定，对组成的控制非常困难。作为H₂S气体、或O₂气体的导入量，取决于真空系统的能力，但优选为5~200SCCM、特别优选为10~30SCCM。

并且, 根据需要, 也可以在蒸镀时移动基板或使其旋转。通过移动、旋转基板, 使膜的组成均匀, 膜厚分布的偏差小。

在旋转基板的情况下, 作为基板的旋转速度, 优选为10转/min以上, 更优选为10~50转/min, 特别优选为10~30转/min左右。当基板旋转速度在该范围以上时, 用于确保真空槽气密的密封非常困难。过慢时, 在槽内的膜厚方向上产生组成不均匀, 降低了制成的荧光体薄膜的特性。旋转基板的旋转装置可以通过采用将马达、油压旋转机构等动力源、齿轮、皮带、带轮等组合而成的动力传递机构、减速机构等的公知的旋转机构构成。

加热蒸发源或基板的加热装置具有规定的热容量、反应性等即可, 例如可以举出钽线加热器、加热套、碳加热器等。利用加热装置产生的加热温度, 优选为100~1400℃左右, 温度控制的精度优选在1000℃ \pm 1℃、更优选为 \pm 0.5℃左右。

用于形成本发明的发光层的装置的一个构成例表示在图1中。在此, 以将硫化钾和硫化钡作为蒸发源, 导入氧, 制造添加氧的硫代镱酸钡:Eu的方法为例。在图中, 在真空槽11内, 配置形成发光层的基板12、和EB蒸发源14、15。

构成硫化钾和硫化钡的蒸发装置的EB(电子束)蒸发源14、15, 具有容纳硫化钾14a和添加了发光中心的硫化钡15a的“坩埚”40、50, 和内置发射电子用的灯丝41a、51a的电子枪41、51。在电子枪41、51内, 内置控制电子束的机构。在该电子枪41、51内, 交流电源42、52和偏压电源43、53连接。

电子束由电子枪41、51控制, 以预先设定的功率照射坩埚40、50, 可以按照规定的比率蒸发硫化钾14a和添加了发光中心的硫化钡15a。并且, 也可以采取用一个E枪进行多元同时蒸镀的多元脉冲蒸镀法的方法。

真空槽11具有排气孔11a, 通过从该排气孔排气, 可以使真空槽11内达到规定的真空度。并且, 该真空槽11具有导入氧气或硫化氢气体的反应性气体导入孔11b。

基板12固定在基板保持件12a上，该基板保持件12a的旋转轴12b由图中未示出的旋转轴固定装置从外部可自由旋转地固定，同时保持真空槽11内的真空度。而且，可以利用图中未示出的旋转装置，根据需要以规定的旋转速度旋转。并且，在基板保持件12a上密接、固定由加热丝等构成的加热装置13，可以将基板加热、保持在所需的温度。

采用这种装置，在将从EB蒸发源14、15蒸发的硫化钾蒸汽和硫化钡蒸汽沉积到基板12上的同时，使其与导入的氧结合，形成氧硫化物薄膜。这时，通过根据需要旋转基板12，可以使沉积的薄膜组成和膜厚分布更加均匀。另外，在上述例子中，表示并说明采用两个EB蒸发源的情况，但是蒸发源不限于EB蒸发源，也可以根据所用的材料或条件采用阻抗加热蒸发源等其它蒸发源。

如上所述，当利用本发明的荧光体薄膜材料和蒸镀的制造方法时，可易于形成发出高辉度的光，并且寿命长的荧光体薄膜。

为了采用本发明的荧光体薄膜获得无机EL元件，可以是例如图2所示的结构。

图2是表示作为发光层3采用本发明的荧光体薄膜的无机EL元件的一个例子的双重绝缘性结构的元件的立体图。在图2中，在基板1上形成规定图形的下部电极5，在下部电极5上形成厚膜的第一绝缘层（厚膜电介质层）2。并且，在第一绝缘层2上，顺次形成发光层3、第二绝缘层（薄膜电介质层）4，同时，在第二绝缘层4上以与前述下部电极5构成矩阵回路的方式以规定的图形形成上部电极6。

基板1、电极5、6、第一绝缘层2、第二绝缘层4的各层之间可以设置用于提高密合性的层、用于缓冲应力的层、防止反应的层等中间层。并且，厚膜表面也可以通过研磨或采用平坦化层等，以提高平坦性。

基板由耐厚膜形成温度、发光层形成温度、发光层的退火温度的耐热温度或熔点在600℃以上、优选在700℃以上、特别优选在800℃以上的材料构成，只要能够维持规定的强度即可，没有特别的限制。具体而言，可以举出玻璃基板、氧化铝(Al_2O_3)、镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、滑石($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、模来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、氧化铍(BeO)、氮

化铝 (AlN)、氮化硅 (Si₃N₄)、碳化硅 (SiC+BeO) 等陶瓷基板等、结晶化玻璃等耐热性玻璃基板。在这些材料中, 特别优选地是氧化铝基板、结晶化玻璃基板, 在必须要热传导性的情况下, 优选采用由氧化铍、氧化铝或碳化硅构成的基板。

并且, 除此之外, 也可以采用石英基板、热氧化硅晶片, 还可以采用钛、不锈钢、镍铬铁合金、铁类等金属基板。在利用金属等的导电性基板的情况下, 优选采用在基板上形成内部设有下部电极的绝缘性厚膜的结构。

对于厚膜电介质层 (第一绝缘层), 优选采用从公知的电介质厚膜材料中选出的介电常数较大的材料。这些材料, 优选为例如钛酸铅类、铌酸铅类、钛酸钡类等材料。

作为厚膜电介质层的电阻率在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 特别是在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。并且, 作为其介电常数 ϵ , 优选为 $\epsilon = 100 \sim 10000$ 左右。作为膜厚, 优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$, 特别优选为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

对于厚膜电介质层的形成方法没有特别的限定, 比较容易获得 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚的膜的方法例如溶胶凝胶法、印刷烧结法等是优选的。

在采用印刷烧结法的情况下, 使材料的颗粒度适当集中, 与粘剂混合, 形成适当粘度的糊料。采用该糊料利用丝网印刷法在基板上形成涂膜, 并使其干燥。以适当的温度烧结该涂膜, 获得厚膜。

作为薄膜电介质层 (第二绝缘层) 的构成材料, 优选采用例如氧化硅 (SiO₂)、氮化硅 (SiN)、氧化钽 (Ta₂O₅)、钛酸锶 (SrTiO₃)、氧化钇 (Y₂O₃)、钛酸钡 (BaTiO₃)、钛酸铅 (PbTiO₃)、钛酸锆酸铅 (PZT)、氧化锆 (ZrO₂)、氮氧化硅 (SiON)、氧化铝 (Al₂O₃)、铌酸铅、Pb (Mg_{1/3}Ni_{2/3}) O₃ 和 PbTiO₃ 的混合物 (PMN-PT)。薄膜电介质层, 可以采用含有上述至少一种的层的单层或多层构成的结构。作为形成薄膜电介质层的方法, 采用蒸镀法、溅射法、CVD法等已知方法。作为薄膜电介质层的膜厚, 优选为 $50 \sim 1000\text{nm}$ 、特别优选为 $100 \sim 500\text{nm}$ 左右。

下部电极形成于基板和第一绝缘层之间或者第一绝缘层内。下部电极在发光层退火时升到高温，并且，在第一绝缘层由厚膜构成的情况下，在第一绝缘层形成时也升至高温。因此，下部电极构成材料优选具有良好的耐热性，更具体地说，作为主成分优选含有钇、铈、铕、铥、钆、钇、钼、钽、镍、铬、钛等的一种或两种以上。

另外，通常为了从与基板相对侧获得发光，上部电极优选采用在规定的发光波长区域具有透光性的透明电极。透明电极若采用基板和绝缘层具有透光性的电极，则由于可以从基板侧获得发光，所以也可以用于下部电极。在这种情况下，采用ZnO、ITO等透明电极是特别优选的。ITO通常按化学计量组成含有 In_2O_3 和 SnO_2 ，但是O的量也可以多少有一些偏离。相对于 In_2O_3 的 SnO_2 的混合比，优选为1~20质量%、进一步优选为5~12质量%。并且，IZO中的相对于 In_2O_3 的ZnO的混合比通常在12~32质量%左右。

并且，电极可以是以硅为主要成分的电极。该硅电极可以是多晶硅(p-Si)，也可以是非晶态的(a-Si)，根据需要也可以是单晶硅。

硅电极，除主成分硅之外，还掺杂用于确保导电性的杂质。作为杂质使用的掺杂物只要确保规定的导电性即可，可以采用用于硅半导体中的通常的掺杂物。具体地说，优选为B、P、As、Sb和Al。作为掺杂物的浓度，优选为0.001~5at%左右。

作为用这些材料形成电极的方法，可以采用蒸镀法、溅射法、CVD法、溶胶凝胶法、印刷烧结法等已知的方法，特别地，当在基板上设置在内部具有电极的厚膜的结构的情况下，优选采用与电介质厚膜相同的方法。

作为电极的优选电阻率，为了对发光层有效的施加电场，为 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，特别是 $0.003 \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。作为电极的膜厚，根据形成的材料而异，优选为50~2000nm，特别优选为100~1000nm左右。

本发明的荧光体薄膜可以适用于各种EL面板，例如，适用于显示器用的全色面板、多色面板、局部显示三种颜色的部分彩色面板。

实施例

以下，例示本发明的具体的实施例，对本发明进行更详细的说明。

实施例1

制造采用本发明的荧光体薄膜的EL元件。基板、厚膜绝缘层采用相同的材料BaTiO₃类的电介质材料（介电常数5000），下部电极采用Pd电极。首先，制造基板的生片，在其上进行下部电极、厚膜电介质层的丝网印刷之后，对整体进行烧结。接着，对表面进行研磨，获得有30 μm厚的厚膜电介质层的基板。进而，利用溅射法在其上形成400nm厚BaTiO₃膜，700℃的空气中进行退火，形成复合基板。

在该复合基板上形成由Al₂O₃膜（50nm厚）/ ZnS膜（200nm厚）/ 荧光体薄膜（300nm厚）/ ZnS膜（200nm厚）/ Al₂O₃膜（50nm厚）构成的层叠结构体。设置在荧光体薄膜的两侧的各薄膜的目的是使EL元件稳定地发光。

荧光体薄膜，采用图1中所示的蒸镀装置按照以下顺序形成。这里，代替EB蒸发源14，采用阻抗加热蒸发源。

放入添加5mol % EuS的SrS粉的EB蒸发源15、放入Ga₂S₃粉的电阻加热蒸发源（14）被设置在导入H₂S气体的真空槽11内，分别作为蒸发源同时进行蒸发，加热到400℃，在旋转的基板上进行荧光体薄膜的成膜。各个蒸发源的蒸发速度以荧光体薄膜的成膜速度为1nm/sec的方式进行调节。H₂S气体的导入速度为20SCCM。含有这样形成的荧光体薄膜的前述层叠结构体，在750℃的空气中退火10分钟。

为了测定组成，在Si基板上也形成前述层叠结构体之后，进行退火。该层叠结构体的形成条件和退火条件与EL元件中的上述层叠结构体相同。利用荧光X射线分析对该层叠结构体的荧光体薄膜进行组成分析的结果，按原子比（任意单位）计算为，

Sr: 5.91、

Ga: 18.93、

O: 11.52、

S: 48.81、

Eu: 0.33

即 $\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{O}_z\text{S}_w:\text{Eu}$ 中的原子比为

$\text{Ga}/\text{Sr}=y/x=3.20$ 、

$0/(\text{S}+\text{O})=z/(w+z)=0.191$ 、

$(x+3y/2)/(z+w)=1.04$ 。

进而，在前述层叠结构体上，利用采用ITO氧化物对阴极的RF磁控管溅射法，在基板温度 250°C 下，形成膜厚 200nm 的ITO的透明电极，完成EL元件的制造。

通过在所得的EL元件的两个电极之间施加 1kHz 的脉冲宽度 $50\mu\text{s}$ 的电场，再现性良好地获得了 $2300\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿色发光辉度。图3中表示发光光谱。

实施例2

在实施例1中，采用Tb代替Eu，获得辉度 $53\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿色发光。

实施例3

在实施例1中，代替Sr，或者与Sr一起分别采用Mg、Ca、Ba的一种或两种以上，获得几乎相同的结果。在这种情况下，获得青绿色的发光。

另外，在上述实施例2~3中分别形成的荧光体薄膜中，前述组成式中 y/x 在 $2.2\sim 3.0$ 的范围内， $z/(w+z)$ 在 $0.13\sim 0.33$ 的范围内， $(x+3y/2)/(z+w)$ 在 $0.9\sim 1.1$ 的范围内。

实施例4

除了采用In代替Ga并按照以下顺序形成荧光体薄膜之外，与实施例1相同，制造出EL元件。

在图1的蒸镀装置中，采用电阻加热蒸发源代替EB蒸发源14。放入添加 $5\text{mol}\%$ Eu的SrS粉的EB蒸发源15、放入 In_2S_3 粉的电阻加热蒸发源(14)，设置在导入 O_2 气的真空槽11内，从这些蒸发源同时蒸发，加热至 400°C ，在旋转的基板上形成荧光体薄膜。各蒸发源的蒸发速度，以薄膜成膜速度为 $1\text{nm}/\text{sec}$ 的方式进行调节。 O_2 气体的导入速度为 10SCCM 。在 750°C 的 N_2 中进行10分钟的退火。

并且，为了测定组成，在Si基板上也形成含有荧光体薄膜的层叠结构体之后，进行退火。该层叠结构体的形成条件和退火条件与EL元件中的层叠结构体相同。利用荧光X射线分析对该层叠结构体中的荧光体薄膜进行组成分析的结果，按原子比（任意单位）计算为

Sr: 5.48、

In: 16.81、

O: 6.65、

S: 52.84、

Eu: 0.28。

即， $Sr_xIn_yO_zS_w:Eu$ 中的原子比为

$In/Sr=y/x=3.07$ 、

$O/(S+O)=z/(w+z)=0.111$ 、

$(x+3y/2)/(z+w)=0.94$ 。

对于所得的EL元件，与实施例1相同，测定其发光特性，再现性良好地获得了 30cd/m^2 的红色发光辉度。图4表示发光光谱。

实施例5

在对荧光体薄膜退火时，除了通过改变温度、气氛和湿度的至少一种，控制 $O/(S+O)$ 为表1所示的值之外，与实施例1相同，制造出EL元件。

在与实施例1相同的条件下连续驱动这些EL元件，研究其初始辉度和辉度减半时的时间（辉度半衰期）。结果表示在表1中。

表 1

元件 No.	$O/(S+O)$	初始辉度 (在1kHz 时 cd/m^2)	辉度减半 寿命(时间)
1(比较)	0.05*	2080	800
2	0.13	4430	10000
3	0.20	5660	8000
4	0.27	5720	1500

*限定范围以外

从表1可知，当 $O/(S+O)$ 在0.1以上时，初始辉度高，并且，发光寿命非常长。另外，各EL元件的荧光体薄膜，在组成式 $Sr_xGa_yO_zS_w:Eu$ 中， y/x 为2.2~2.7， $(x+3y/2)/(z+w)$ 为0.9~1.1。在辉度评价之后，通过用TEM-EDS分析元件的截面，测定荧光体薄膜的组成。

并且，由TEM-EDS分析的结果可知，本实施例和上述各实施例中形成的荧光体薄膜发生晶体化，主要结晶相为 AB_2S_4 。

工业上的可利用性

本发明的荧光体薄膜，可以发出红、绿、蓝光。并且，由于获得了良好的颜色纯度，所以在用于全色EL面板和多色EL面板的情况下，不需要采用滤光片。并且，在本发明中，通过控制荧光体薄膜中的氧含量，可以提高辉度，并且延长辉度寿命。因此，利用本发明，由于实现了高辉度、长寿命、且廉价的EL面板，所以本发明在工业上的利用价值很大。

本发明的荧光体薄膜，由于以与碱土类硫代铝酸盐相比组成控制更加容易的碱土类硫代镓酸盐和/或碱土类硫代铟酸盐作为主要成分，再现性良好地获得了高辉度，辉度偏差小，合格率高。

并且，在本发明中，采用化学或物理性质类似的材料获得发出红、绿、蓝各种颜色的荧光体薄膜。因此，可以利用同样的制膜方法或制膜装置，形成各种颜色的荧光体薄膜，因而，可以简化全色EL面板的制造工序，降低制造成本。

图 1

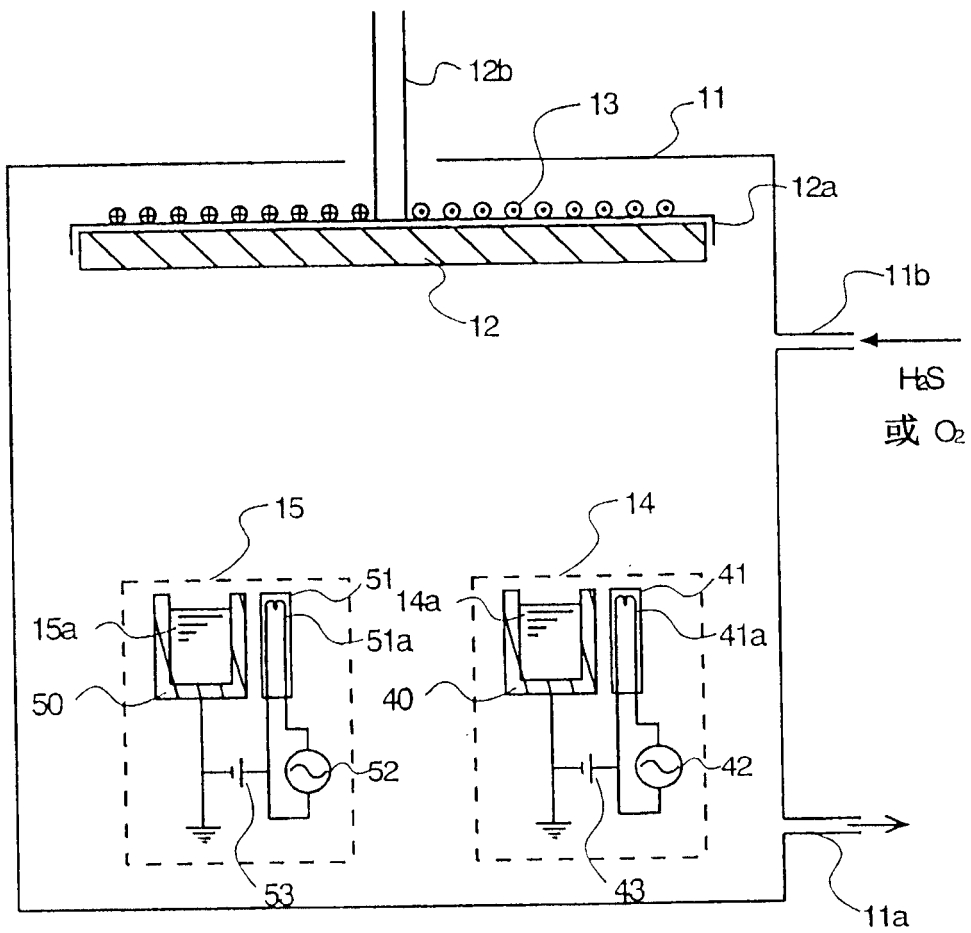


图 2

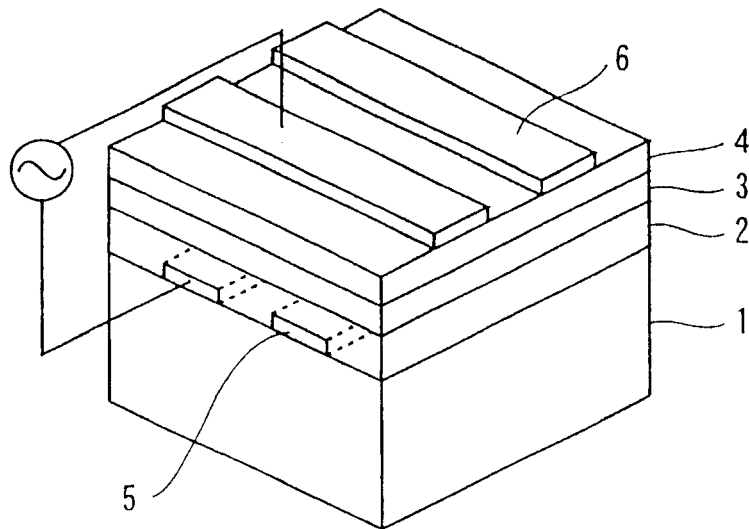


图 3

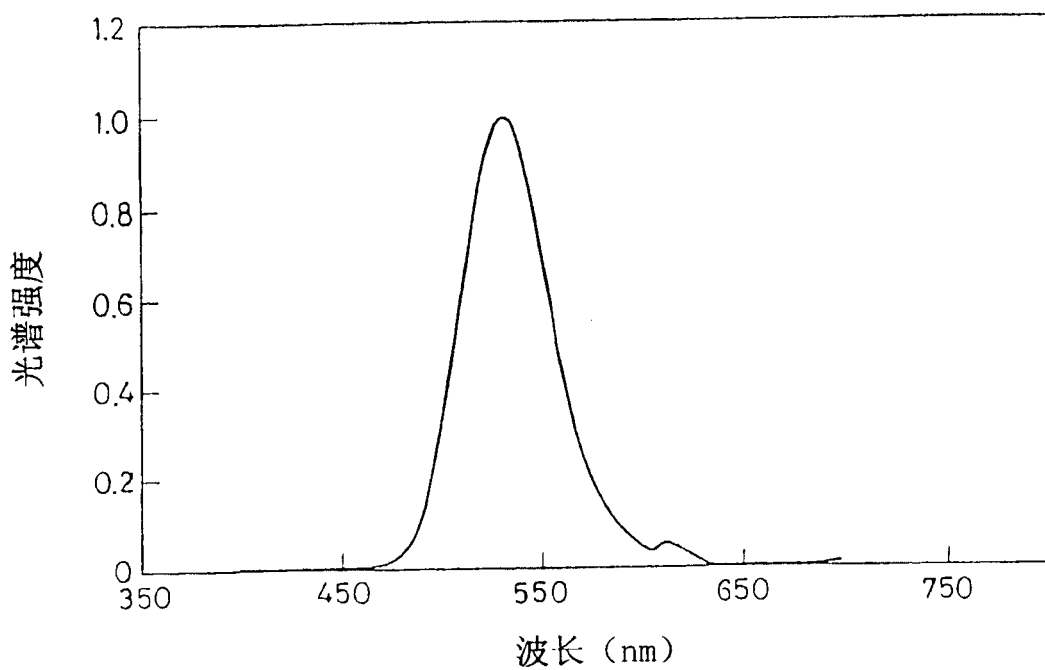
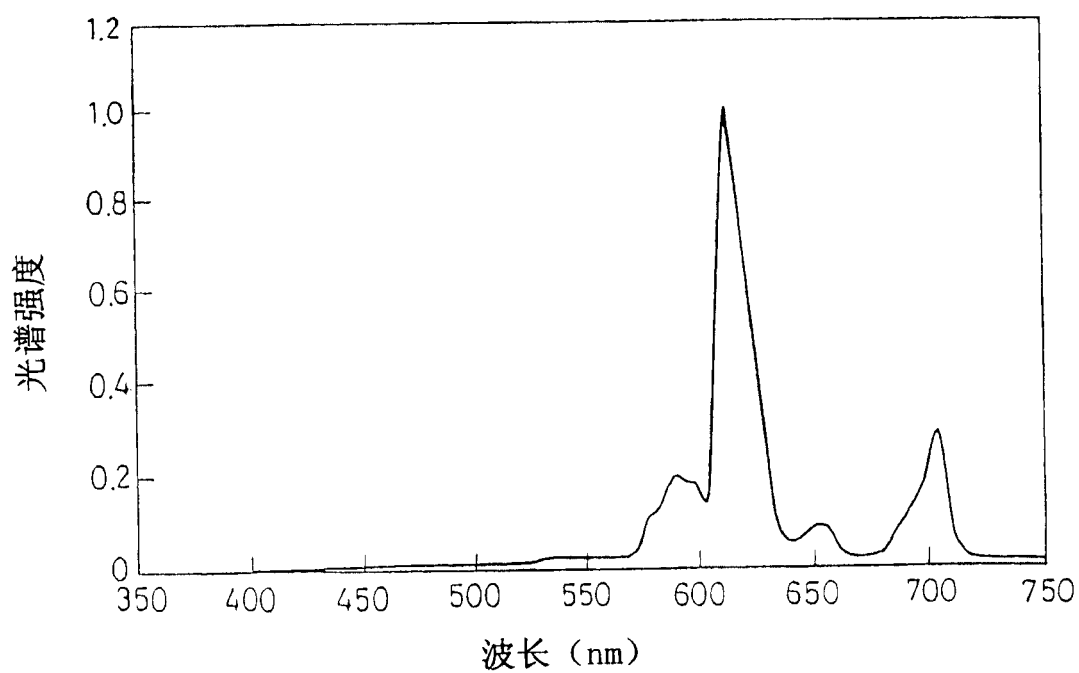


图 4



专利名称(译)	荧光体薄膜、其制造方法以及EL面板		
公开(公告)号	CN100455637C	公开(公告)日	2009-01-28
申请号	CN02801296.8	申请日	2002-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	伊菲雷知识产权公司		
[标]发明人	矢野义彦 大池智之		
发明人	矢野义彦 大池智之		
IPC分类号	C09K11/62 H05B33/14 H05B33/10 C09K11/77 C09K11/84		
CPC分类号	C09K11/7771 H05B33/14 C09K11/7706 C09K11/7703 C09K11/7731 C09K11/7734		
代理人(译)	王健		
优先权	2001121591 2001-04-19 JP		
其他公开文献	CN1461335A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种高辉度、且由于颜色纯度良好而不需要采用滤波片、并且辉度寿命长、特别适用于全色EL面板用的RGB的各元件的荧光体薄膜。本发明的荧光体薄膜包含母体材料和发光中心。母体材料为至少含有碱土类元素、Ga和/或In、硫(S)和氧(O)的氧硫化物。在母体材料中，相对于氧和硫的总和的氧的原子比O/(S+O)为0.1~0.85。

元件 No.	O/(S+O)	初始辉度 (在1kHz 时cd/m ²)	辉度减半 寿命(时间)
1(比较)	0.05*	2080	800
2	0.13	4430	10000
3	0.20	5660	8000
4	0.27	5720	1500