

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)	
C O 9 K 11/00		C O 9 K 11/00	A	3 K 0 0 7
			F	4 H 0 0 1
11/08		11/08	B	
11/86	CPD	11/86	CPD	
H O 5 B 33/10		H O 5 B 33/10		
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10数) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2002 - 114964(P2002 - 114964)	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成14年4月17日(2002.4.17)	(72)発明者	矢野 義彦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー ディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001 - 121592(P2001 - 121592)	(72)発明者	大池 智之 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー ディーケイ株式会社内
(32)優先日	平成13年4月19日(2001.4.19)	(74)代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
(33)優先権主張国	日本(JP)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 蛍光体薄膜とその製造方法およびE Lパネル

(57)【要約】

【課題】 フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーE L用のR G Bに適し、さらにフルカラーE Lパネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方法およびE Lパネルを提供する。

【解決手段】 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレートおよび希土類チオインデートから選ばれた少なくとも一つの化合物に酸素が含有されたオキシサルファイドであって、さらに発光中心となる元素を含有する構成の蛍光体薄膜、その製造方法およびE Lパネルとした。

【特許請求の範囲】

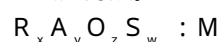
【請求項 1】 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレートおよび希土類チオインデートから選ばれた少なくとも一つの化合物に酸素が含有されたオキシサルファイドであって、さらに発光中心となる元素を含有する蛍光体薄膜。

【請求項 2】 前記オキシサルファイド中の酸素元素とイオウ元素とのモル比率を、 $O/(S+O)$ と表したとき、

$$O/(S+O) = 0.01 \sim 0.85$$

である請求項 1 の蛍光体薄膜。

【請求項 3】 下記組成式で表される請求項 1 または 2 の蛍光薄膜。



[但し、M は発光中心の金属元素を表し、R は希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、A は Al、Ga および In から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ である。]

【請求項 4】 前記発光中心は希土類元素である請求項 1 ~ 3 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を有する EL パネル。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を形成する製造方法であって、硫化物薄膜を形成後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの蒸発源と、発光中心が添加された希土類硫化物蒸発源とを配置して酸素ガスを導入し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの化合物および希土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの蒸発源と、希土類金属または、発光中心が添加された希土類硫化物蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの化合物および希土類硫化物原料または希土類金属原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得、その後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光機能を有する硫化物発光層に関し、特に無機 EL 素子等の発光層に用いられる蛍光体薄膜とこれを用いた EL パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットパネルディスプレイとして、薄膜 EL 素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガ添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜 EL ディスプレイは図 2 に示すような薄膜の絶縁層 2, 4 を用いた 2 重絶縁型構造で既に実用化されている。図 2 において、基板 1 上には所定パターンの下部電極 5 が形成されていて、この下部電極 5 上に第 1 の絶縁層 2 が形成されている。また、この第 1 の絶縁層 2 上には、発光層 3、第 2 の絶縁層 4 が順次形成されるとともに、第 2 の絶縁層 4 上に前記下部電極 5 とマトリクス回路を構成するように上部電極 6 が所定パターンで形成されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV 用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜 EL ディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の 3 原色に発光する EL 用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不相当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料として SrS、発光中心として Ce を用いた SrS : Ce や ZnS : Tm、赤色発光蛍光体としては ZnS : Sm、CaS : Eu、緑色発光蛍光体としては ZnS : Tb、CaS : Ce などが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色の 3 原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラー EL パネルの実用化には至っていない。特に、青色は、SrS : Ce を用いて、比較的高輝度が得られてはいるが、フルカラーディスプレイ用の青色としては、輝度が不足し、色度も緑側にシフトしているため、さらにより青色発光層の開発が望まれている。

【0005】これらの課題を解決するため、特開平 7-122364 号公報、特開平 8-134440 号公報、信学技報 EID98-113、19-24 ページ、および Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-1292 に述べられているように、SrGa₂S₄ : Ce、CaGa₂S₄ : Ce や、BaAl₂S₄ : Eu 等のチオガレートまたはチオアルミネート系の青色蛍光体が開発されている。これら、チオガレート系蛍光体では、色純度の点では問題ないが、輝度が低く、特に多元組成であるため、組成の均一な薄膜を得難い。組成制御性の悪さによる結晶性の悪さ、イオウ抜けによる欠陥の発生、不純物の混入などによって、高品質の薄膜が得られず、そのため輝度が上がらないと考えられている。特に、チオアル

ミネートは組成制御性に困難を極める。

【0006】チオアルミネート系の薄膜の作成は、特開平 8-134440 号公報に述べられているように、例えば得ようとする $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 薄膜と同組成のターゲットを作成し、スパッタリングにより発光層を得る方法。Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-1292 に述べられているように、 $\text{BaS} : \text{Eu}$ と Al_2S_3 の 2 つのペレットを作製し、二源パルス電子ビーム蒸着法により $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ を得る方法がある。

【0007】また、特開平 7-122364 号公報に 10 は、 $\text{SrIn}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 発光層を得る方法として、MBE 法により、 H_2S ガスを導入した真空槽で Sr 金属、In 金属および EuCl_3 を源として蒸発させて、基板上に、 $\text{SrIn}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 発光層を形成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、母体材料 (SrIn_2S_4) の金属と発光中心物質 (Eu) の各々の源を制御して、発光中心の量を正確に制御することは極めて困難である。例えば、Sr と In のモル比を 1 : 1 に制御し、 H_2S による硫化反応を起こさせ、かつ Eu を母体材料とのモル比で 99.5 : 0.1 と 20 し、かつ Ce の 0.1 の量のパラツキを 5 % 以下にすることは、現状の蒸発プロセスでは不可能に近い。ちなみに、LSI の電極として用いられる Al 電極では、比較的蒸着源が安定していても、蒸着プロセスにおける Al 薄膜の膜厚のパラツキは約 5 % である。このことから、Eu の濃度を精度 5 % 以下に制御することが極めて困難であることがわかる。

【0008】一方、青色以外の赤、緑の EL 薄膜について、赤色発光蛍光体 $\text{ZnS} : \text{Sm}$ 、 $\text{CaS} : \text{Eu}$ 、緑色発光蛍光体 $\text{ZnS} : \text{Tb}$ 、 $\text{CaS} : \text{Ce}$ などとはそれぞれ 30 の組成のターゲットまたはペレットを作製し、スパッタ法または EB 蒸着法によると比較的高輝度に発光する蛍光体薄膜が得られる。

【0009】フルカラー EL パネルを実現する上では、青、緑、赤用の蛍光体を、安定に、低コストで実現する蛍光体材料、作製プロセス蛍光体が必要であるが、上記したように蛍光体薄膜の母体材料や発光中心材料の化学的あるいは物理的な性質が、個々の材料により異なっているために、蛍光体薄膜の種類によって、製造方法が異なる。一つの材料で高輝度を得るための製膜方法とする 40 と、他の色の蛍光体薄膜の高輝度が実現できないため、フルカラーの EL パネルの製造工程を考えると、複数種類の製膜装置が必要になってしまう。製造工程は一層複雑になり、パネルの製造コストが高くなる。

【0010】また、上記した青、緑、赤、の EL 蛍光体薄膜の EL スペクトルは、すべてブロードであり、フルカラー EL パネルに用いる場合には、パネルとして必要な RGB をフィルタを用いて、EL 蛍光体薄膜の EL スペクトルから切り出さなければならない。フィルタを用いると製造工程が複雑になるばかりか、最も問題な 50

のは、輝度の低下である。フィルタを用いて RGB を取り出すと、青、緑、赤、の EL 蛍光体薄膜の輝度は、10 ~ 50 % のロスがでるため、輝度が低下し、実用にならない。

【0011】上記に示した問題を解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料が求められていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー EL 用の RGB に適した蛍光体薄膜とその製造方法および EL パネルを提供することである。

【0013】また、フルカラー EL パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキが少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方法および EL パネルを提供することである。

【0014】

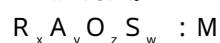
【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1) ~ (8) のいずれかの構成により達成される。

(1) 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレートおよび希土類チオインデートから選ばれた少なくとも一つの化合物に酸素が含有されたオキシサルファイドであって、さらに発光中心となる元素を含有する蛍光体薄膜。

(2) 前記オキシサルファイド中の酸素元素とイオウ元素とのモル比率を、 $0 / (S + O)$ と表したとき、 $0 / (S + O) = 0.01 \sim 0.85$

である上記 (1) の蛍光体薄膜。

(3) 下記組成式で表される上記 (1) または (2) の蛍光薄膜。



[但し、M は発光中心の金属元素を表し、R は希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、A は Al、Ga および In から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ である。]

(4) 前記発光中心は希土類元素である上記 (1) ~ (3) のいずれかの蛍光体薄膜。

(5) 上記 (1) ~ (4) のいずれかの蛍光体薄膜を有する EL パネル。

(6) 上記 (1) ~ (4) のいずれかの蛍光体薄膜を形成する製造方法であって、硫化物薄膜を形成後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

(7) 上記 (1) ~ (4) のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの蒸発源と、発光中

心が添加された希土類硫化物蒸発源とを配置して酸素ガスを導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの化合物および希土類硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

(8) 上記(1)の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの蒸発源と、希土類金属または、発光中心が添加された希土類硫化物蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化ガリウム、硫化インジウムから選ばれた少なくとも一つの化合物および希土類硫化物原料または希土類金属原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得、その後、酸化雰囲気中でアニール処理を行う蛍光体薄膜の製造方法。

【0015】

【作用】本発明は、同一の製膜手法として、反応性蒸着法を用いて、化学的あるいは物理的に安定な酸化物を利用した化合物材料を合成した結果得られた発明であり、得られた蛍光体薄膜は赤から青までの広範囲にわたる様々な色の発光を放射するようになる。

【0016】先ず発明者らは、希土類チオアルミネート、希土類チオガレド、希土類チオインデートをEL用の薄膜蛍光体として薄膜化した。得られた薄膜を用いて、EL素子を作製したが、所望の発光を得ることができなかった。得られた薄膜の発光輝度は、高々 2 cd/m^2 と低輝度で、EL素子のパネル応用するためには、高輝度化が必要であった。

【0017】この結果を踏まえて、この系の蛍光体薄膜において研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、希土類チオアルミネート、希土類チオガレド、希土類チオインデート母体材料に酸素を添加して、オキシ硫化物とすることにより、飛躍的に輝度が上がることを見いだした。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の蛍光体薄膜は、母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレド、希土類チオインデートから選ばれた少なくとも一つの化合物に酸素が含有されたオキシサルファイドであり、さらに希土類元素を発光中心として添加したものである。

【0019】希土類は、硫化物、セレン化物として安定に存在し、従来用いられていたBa、Sr、Caなどのアルカリ土類系のチオアルミネート、チオガレド、およびチオインデートを作製する途中の工程で形成される化合物BaS、SrSなどに較べ安定であり、湿度、酸化に強いため、蛍光体薄膜形成工程でのコンタミネーシ

ョンが少なく、高品質の蛍光体薄膜が得られる。

【0020】本発明の蛍光体薄膜に用いる希土類オキシサルファイドは、

組成式 $R_x A_y O_z S_w : M$

[但し、Rは発光中心となる元素を表し、Rは希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、AはAl、Ga、Inから選ばれた少なくとも一つの元素を表す。]で表されるものであることが好ましい。

【0021】上記式において、x、y、z、wは、元素R、A、O、Sのモル比を表す。

【0022】x、y、zは、好ましくは

$x = 1 \sim 5$

$y = 1 \sim 15$

$z = 3 \sim 30$

$w = 3 \sim 30$

である。

【0023】元素Rである希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuが挙げられるが、なかでもY、La、Ce、Eu、Gd、Er、およびYbが好ましく、特にEu、Ybである。

【0024】元素Aとしては、Al、GaおよびInのいずれかであり、これらの元素と上記元素Rとの組み合わせは任意である。

【0025】上記Rで表される元素と、Aで表される元素の比は、原子比で、 A/R と表したとき、 $2 \sim 7$ となる範囲が好ましく、さらに $2.2 \sim 3.0$ の範囲が好ましい A/R を前記範囲とすることにより、安定した発光を得ることができる。

【0026】 $R_x A_y O_z S_w : M$ 、すなわち $R_x A_y (O, S)_{z+w} : M$ は、 $x \{R(O, S)\} - (y/2) \{A_2(O, S)_3\}$ のとき、すなわち $z + w = x + 3y/2$ のときがほぼ化学量論組成である。高輝度の発光を得るためには蛍光体薄膜の組成が化学量論組成付近であることが好ましく、具体的には

$0.9 \leq (x + 3y/2) / (z + w) \leq 1.1$

であることが好ましい。

【0027】また、これらの化合物は、単体または2種以上を混合してもよいし、明確な結晶構造を有しない非晶質状態となってもよい。

【0028】含まれる酸素は、希土類オキシサルファイド母体材料に、母体材料のイオウに対する原子比で、 $O/(S+O)$ と表したとき、 $0.01 \sim 0.85$ 、特に $0.05 \sim 0.5$ の範囲内で添加することが好ましい。すなわち、上式では、 $z/(z+w)$ の値が $0.01 \sim 0.85$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.5$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 、特に $0.1 \sim 0.4$ であることが好ましい。

【0029】酸素は、蛍光体薄膜EL発光輝度を飛躍的に高める効果がある。発光素子は発光時間の経過と共に

輝度が劣化する寿命が存在する。酸素を添加することにより、寿命特性を向上させ、輝度劣化を防止することができる。希土類チオアルミネート、チオガレート、およびチオインデートに酸素が添加され、オキシサルファイドになると、この母体材料の成膜時または、成膜後のアニール等の後処理時に結晶化が促進され、添加された希土類が化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度で安定な発光が得られるものと考えられる。また、母材自体も純粋な硫化物に比べ、空気中で安定になる。これは、膜中の硫化物成分を安定な酸化物成分が大気から保護するためと考えられる。また、この蛍光体を用いたパネルでは、発光寿命が延び、高信頼性のパネルを実現することができる。

【0030】蛍光体薄膜の組成は、蛍光X線分析(XRF)、X線光電子分析(XPS)等により確認することができる。

【0031】発光中心として含有される元素Reは、Mn、Cu等の遷移金属元素、希土類金属元素、Pb、およびBiから選択される1種または2種以上の元素を挙げることができる。希土類は、少なくともSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、DyおよびYbのいずれかから選択されるが、青色蛍光体としては、Eu、およびCe、緑色蛍光体としては、Eu、Ce、TbおよびHo、赤色蛍光体としては、Pr、Sm、YbおよびNdのいずれかが好ましい。これらのなかでも母体材料との組み合わせでEu、Tb、CeおよびSmのいずれかが好ましく、Eu、Smが最も好ましい。添加量は、希土類原子に対して0.1~10原子%添加することが好ましい。

【0032】また、セレン化物としては、特に限定されるものではないが、希土類セレンアルミネート $[R_xAl_ySe_z : R=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm \text{ および } Lu \text{ のいずれかを表し、} x, y, z = \text{整数でありそれぞれ異なっているてもよい}]$ 、希土類セレンガレート $[R_xGa_ySe_z : R=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm \text{ および } Lu \text{ のいずれかを表し、} x, y, z = \text{整数でありそれぞれ異なっているてもよい}]$ 、希土類セレンインレート $[R_xIn_ySe_z : R=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm \text{ および } Lu \text{ のいずれかを表し、} x, y, z = \text{整数でありそれぞれ異なっているてもよい}]$ に酸素が含有された化合物が好ましい。

【0033】発光中心として添加する希土類Reは、少なくともSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、Dy、Ybから選択されるが、Ce、Eu、TbおよびTmが好ましい。これらの元素は、化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度な発光が得られる。

【0034】このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、以下の反応性蒸着法によることが好ましい。ここでは、 $EuAl_2O_3S_w : Ce$ 蛍光体薄膜を例にとり説明する。

【0035】Ceを添加したユーロピウムアルミネートペレットを作製し、 H_2S ガスを導入した真空槽内でこのペレットをEB蒸着させればよい。ここで H_2S ガスは、イオウを反応させるために用いている。

【0036】その他、多元反応性蒸着法に用いる方法も可能である。

【0037】例えば、Ceを添加した酸化ユーロピウムペレット、アルミナペレット、 H_2S ガスを用いた2元反応性蒸着。または、Ceを添加した硫化ユーロピウムペレット、アルミナペレット、ガスを用いない2元真空蒸着。Ceを添加した酸化ユーロピウムペレット、硫化アルミニウムペレット、ガスを用いない2元真空蒸着。Ceを添加した硫化ユーロピウムペレット、硫化アルミニウムペレット、 O_2 ガスを用いた2元反応性蒸着等の方法が好ましい。

【0038】特に、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加された硫化ユーロピウム蒸発源とを配置して酸素ガス(O_2)を導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよび硫化ユーロピウム原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と酸素ガスを結合させて薄膜を得る方法が好ましい。

【0039】さらに、アニール処理と組み合わせてもよい。すなわち、硫化ユーロピウムペレット、硫化アルミニウムペレット、 H_2S ガスを用いた2元反応性蒸着や、硫化ユーロピウムペレット、硫化アルミニウムペレット、ガスを用いない2元反応性蒸着などにより、ユーロピウムチオアルミネート薄膜を得た後、酸素中または空気中などの酸化雰囲気アニール処理する方法が好ましい。たとえば、Ceを添加した硫化ユーロピウムペレット、硫化アルミニウムペレット、硫化水素(H_2S)ガスを用いた2元反応性蒸着等の方法で薄膜を得た後、空気中でアニールを行う。アニールの条件としては、酸素濃度が大気雰囲気以上の酸化性雰囲気中で、好ましくは500~1000、特に600~800の範囲の温度で行うとよい。

【0040】特に、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加された硫化ユーロピウム蒸発源とを配置して硫化水素ガスを導入し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウムおよび硫化ユーロピウム原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と硫化水素ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得、その後酸化性雰囲気中でアニールを行って薄膜を得る方法が好ましい。

【0041】添加するCeは、金属、フッ化物、酸化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と

形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

【0042】蒸着中の基板温度は、室温～600、好ましくは、100～300とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生してくる。また、薄膜が褐色に色づいたりもする。このため、上述の温度範囲が好ましい。

【0043】形成されたオキシサルファイド蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性を上げるためには、できるだけ基板温度を高温にする。また、薄膜形成後の真空中、N₂中、Ar中、S蒸気中、H₂S中、空気中、酸素中等でのアニールも効果的である。

【0044】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～2000nm、特に150～700nm程度である。

【0045】蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) である。特に酸素を添加するためのO₂ガス、硫化を促進するためのH₂Sガスの導入量は、共に調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、Eガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。H₂Sガス、または酸素ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが5～200SCCM、特に10～30SCCMが好ましい。

【0046】また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

【0047】基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは10回/min以上、より好ましくは10～50回/min、特に10～30回/min程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

【0048】蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタantal線ヒータ、シースヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは100～1400程度、温度制御の精度は、1000で

±1、好ましくは±0.5程度である。

【0049】本発明の発光層を形成するための装置の構成例の一つを図1に示す。ここでは、硫化アルミニウムと硫化ユーロピウムを蒸発源とし、酸素を導入しつつ、酸素添加ユーロピウムチオアルミネート：Ceを作製する方法を例にとる。図において、真空層11内には、発光層が形成される基板12と、EB蒸発源14、15が配置されている。

【0050】硫化アルミニウムと硫化ユーロピウムの蒸発手段となるEB（エレクトロンビーム）蒸発源14、15は、発光中心の添加された硫化ユーロピウム14aおよび硫化アルミニウム15aが納められる”るつぼ”40、50と、電子放出用のフィラメント41a、51aを内蔵した電子銃41、51とを有する。電子銃41、51内には、ビームをコントロールする機構が内蔵されている。この電子銃41、51には、交流電源42、52およびバイアス電源43、53が接続されている。

【0051】電子銃41、51からは電子ビームがコントロールされ、あらかじめ設定したパワーで、るつぼ40、50に照射され、発光中心の添加された硫化ユーロピウム14aおよび硫化アルミニウム15aを所定の比率で蒸発させることができる。また、一つのEガンで多元同時蒸着を行う多元パルス蒸着法を用いてもよい。

【0052】真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度にできるようになっている。また、この真空槽11は、酸素ガスや硫化水素ガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0053】基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能になっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

【0054】このような装置を用い、EB蒸発源14、15から蒸発させた硫化ユーロピウム蒸気と硫化アルミニウム蒸気とを基板12上に堆積、導入した酸素と結合させ、オキシサルファイド蛍光層が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができる。なお、上記例ではEB蒸発源を2つ用いる場合を示して説明したが、蒸発源はEB蒸発源に限定されるものではなく、用いる材料や条件により抵抗加熱蒸発源等の他の蒸発源を用いてもよい。

【0055】また、例えば以下の多元反応性蒸着法により、チオアルミネート薄膜を得、その後酸化雰囲気中で

アニール処理をする方法も好ましい。

【0056】すなわち、希土類金属と硫化アルミニウムを蒸発させ、基板上で反応させてチオアルミネート薄膜を得る。ここでは、希土類チオアルミネートを中心に説明するが、チオガレド、チオインデートを得る場合、硫化ガリウム、硫化インジウムなどのIII族硫化物を用いればよい。硫化を促進させるため、イオウ供給源としては、硫化水素ガス (H_2S) を用いることが好ましい。

【0057】硫化アルミニウムは、化学量論組成に対し、10%程度偏倚していてもよいが、硫化物に発光中心を加えて、蒸発源を作製するときの発光中心の添加量の精度を上げるためにはできるだけ化学量論組成に近いことが好ましい。

【0058】硫化アルミニウムには、発光中心を加える。硫化アルミニウムには、数 mol% 以下の発光中心を均一に添加することが可能で、これを用いたペレット、粉体、圧粉体、固まりなどを蒸発させる。発光中心物質は、硫化アルミニウムとともに蒸発して基板上に達し、チオアルミネート系発光層中に微量の発光中心を制御性よく添加できる。すなわち硫化アルミニウムは不純物物質（発光中心）のキャリアーとしての働きを有し、チオアルミネート中へ 1 mol% 以下の発光中心を精度よく、均一に添加することができる。

【0059】発光中心は、上述した希土類元素などを添加する。添加する希土類は、金属、フッ化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

【0060】本方法では、チオアルミネートの組成制御が可能となるばかりか、チオアルミネートの結晶性も向上する。チオアルミネート薄膜、例えば $EuAl_2S_4$ の Eu、Al と S がそれぞれ 1 : 2 : 1 に容易に制御可能となるため、結晶性が高くなるのと同時に、基板表面での S、Al、Eu、 Al_2S_3 、EuS およびこれらのクラスターの表面拡散により、それぞれの元素が安定な結晶サイトに位置してゆくため、高結晶性の薄膜が得られる。特に EL 素子は、高電界の下での発光現象であるため、高輝度の蛍光体薄膜を得るためには、母体材料の結晶性を高める必要がある。本発明によれば、容易に結晶化するものが得られる。また必要により、S 等のガスを導入してもよい。

【0061】形成された硫化物蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えば X 線回折により行うことができる。結晶性をあげるためには、できるだけ基板温度高温にする。また、薄膜形成後の真空中、 N_2 中、Ar 中、S 蒸気中、 H_2S 中などでのアニールも効果的である。特に、上述の方法により、チオアルミネート薄膜を得、その後酸化雰囲気中でアニール処理をすることにより、オキシサルファイド蛍光体

薄膜が得られる。

【0062】以上述べたように、本発明の蛍光薄膜材料および蒸着による製造方法、によると、高輝度に発光する蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0063】本発明の蛍光薄膜の発光層 3 を用いて無機 EL 素子を得るには、例えば、図 2 に示すような構造とすればよい。

【0064】図 2 は本発明の発光層を用いた無機 EL 素子の構造を示す一部断面斜視図である。図 2 において、基板 1 上には所定パターンの下部電極 5 が形成されていて、この下部電極 5 が形成されて基板 1 上に厚膜の第 1 の絶縁層（厚膜誘電体層）2 が形成されている。また、この第 1 の絶縁層 2 上には、発光層 3、第 2 の絶縁層（薄膜誘電体層）4 が順次形成されるとともに、第 2 の絶縁層 4 上に前記下部電極 5 とマトリクス回路を構成するように上部電極 6 が所定パターンで形成されている。

【0065】基板 1、電極 5、6、厚膜絶縁層 2、薄膜絶縁層 4 のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0066】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、および EL 発光層の形成温度、EL 素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が 600 以上、好ましくは 700 以上、特に 800 以上の基板を用い、その上に形成される発光層等の機能性薄膜により EL 素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ (Al_2O_3)、フォルステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア (BeO)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化シリコン (SiN)、炭化シリコン (SiC + BeO) 等のセラミック基板、耐熱性ガラス基板などを挙げることができる。これらのなかでも特にアルミナ基板、耐熱性ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0067】また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【0068】誘電体厚膜材料（第 1 の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

【0069】例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

【0070】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot cm$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、

その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 1000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0071】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0072】印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0073】薄膜絶縁層（第2の絶縁層）の構成材料としては、例えば酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (SiN)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、チタン酸バリウム (BaTiO_3)、チタン酸鉛 (PbTiO_3)、PZT、ジルコニア (ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド (SiON)、アルミナ (Al_2O_3)、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 \text{nm}$ 、特に $100 \sim 500 \text{nm}$ 程度である。

【0074】電極（下部電極）は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0075】また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、ZnO、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 と SnO とを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、 $1 \sim 20$ 質量%、さらには $5 \sim 12$ 質量%が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、 $12 \sim 32$ 質量%程度である。

【0076】また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン (p-Si) であっても、アモルファス (a-Si) であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0077】電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として

用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては $0.001 \sim 5 \text{at\%}$ 程度が好ましい。

【0078】これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0079】電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50 \sim 200 \text{nm}$ 、特に $100 \sim 1000 \text{nm}$ 程度である。

【0080】以上、本発明の発光層を無機EL素子に応用する場合について説明したが、本発明の蛍光体薄膜を用いることが可能な素子であれば他の形態の素子、赤、青、緑に発光する素子を用いればディスプレイ用のフルカラーパネルに応用することができる。

【0081】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1> 図1に本発明の製造方法に用いることができる蒸着装置の一例を示す。ここでは、Eガン2台の代わりにEガン1台と抵抗加熱蒸発源（セル源）1台を用いた。

【0082】 Ce_2S_3 を $5 \text{mol\%}$ 添加したEuS粉を入れたEB源15、 Al_2S_3 粉を入れたセル源14を真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、 400°C に加熱し、回転させた基板上に EuAl_2S_4 : Ce層を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、 EuAl_2S_4 の成膜速度で 1nm/sec になるように調節し、かつ $\text{Eu} : \text{Al}_2\text{S}_3$ のモル比が $1 : 1$ となるように調節した。このとき H_2S ガスを 20SCCM 導入した。この上に絶縁薄膜を形成した後、 750°C の空気中で10分間アニールし、オキシサルファイド蛍光体薄膜、 $\text{EuAl}_2\text{O}_z\text{S}_w$: Ceを得た。

【0083】得られた $\text{EuAl}_2\text{O}_z\text{S}_w$: Ce薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比で $\text{Eu} : \text{Al} : \text{O} : \text{S} : \text{Eu} = 13.14 : 29.29 : 17.44 : 30.14 : 0.21$ であった。

【0084】さらにこの発光層を用いたEL素子を作製した。絶縁層を介して発光層を挟んだ電極間に 1kHz のパルス幅 $50 \mu\text{s}$ の電界を印加することにより、 100cd/m^2 の緑色発光輝度が再現よく得られた。図3に発光スペクトルを示す。

【0085】<実施例2> 実施例1において、希土類金

属として、Euに代えてYb、Ceに代えてNdおよび Al_2S_3 に代えて Ga_2S_3 を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合赤の発光が得られた。

【0086】<実施例3>実施例1において、希土類金属として、Euに代えてY、Ceに代えてEuおよび Al_2S_3 に代えて In_2S_3 を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合も赤色の発光が得られた。

【0087】<実施例4>実施例1において、希土類金属として、Euに代えてYb、およびCeに代えてEuを用いた。実施例1と同様に得られた $YbAl_2O_zS_w$: Eu 10 薄膜を分析したところ、原子比でYb : Al : O : S : Eu = 7.18 : 15.93 : 381 : 27.20 : 0.32であった。さらに、この発光層を用いEL素子を作製し、実施例1と同様に駆動させ青色の発光を確認した。

【0088】図4にこのEL発光のスペクトルを示す。図から明らかなように、452nmと紫色にピーク波長を持つスペクトルが得られた。輝度は、 10cd/m^2 であった。

【0089】以上のように本発明の蛍光体薄膜は、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる。

【0090】また、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料を用いることにより、フルカラーELパネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することを可能とすることができる。

【0091】本発明の製造方法は組成制御が再現よく行われ、蛍光体薄膜の母体材料である硫化物のイオウ不足 30 と不純物の混入を解決し、輝度の高い発光層が得られることがわかる。

【0092】また、このような薄膜を用いたEL素子 *

*は、発光特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大きい。

【0093】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーEL用のRGBに適した蛍光体薄膜とその製造方法およびELパネルを提供することができる。

【0094】また、フルカラーELパネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方法およびELパネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の方法、装置により製造可能な無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

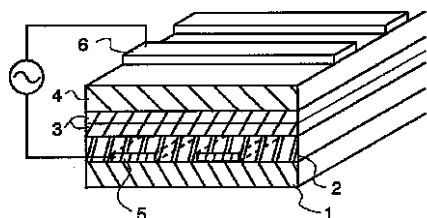
【図3】実施例1のEL素子の発光スペクトルを示したグラフである。

【図4】実施例4のEL素子の発光スペクトルを示したグラフである。

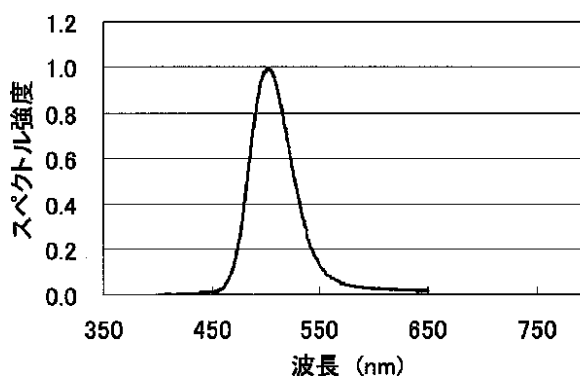
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 第1の絶縁層（誘電体層） |
| 3 | 蛍光体薄膜（発光層） |
| 4 | 第2の絶縁層（誘電体層） |
| 5 | 下部電極 |
| 6 | 上部電極（透明電極） |
| 11 | 真空槽 |
| 12 | 基板 |
| 13 | 加熱手段 |
| 14 | EB蒸発源 |
| 15 | EB蒸発源 |

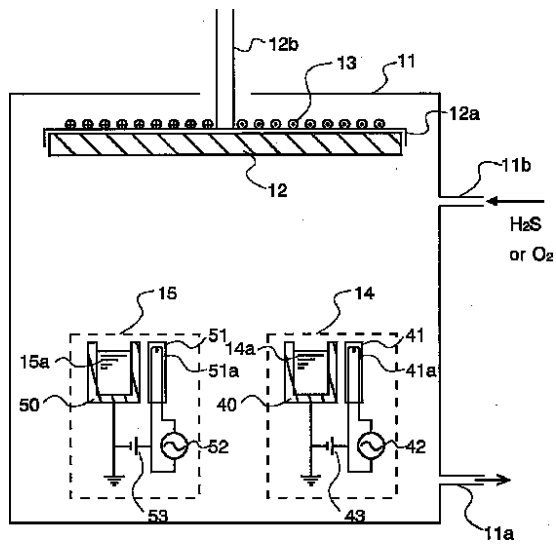
【図2】



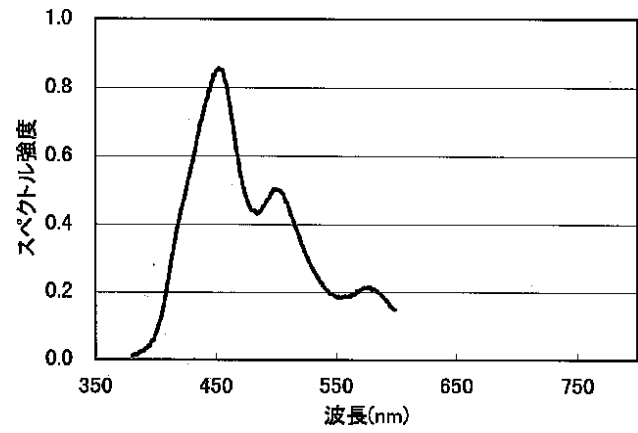
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

テ-マ-コード (参考)

Z

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 BA06 DA02
DA05 DC04 EA02 FA01
4H001 CA04 CF02 XA00 XA08 XA13
XA16 XA31 XA49 YA00

专利名称(译)	磷光体薄膜，其制造方法和EL面板		
公开(公告)号	JP2003003161A	公开(公告)日	2003-01-08
申请号	JP2002114964	申请日	2002-04-17
[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公司		
[标]发明人	矢野義彦 大池智之		
发明人	矢野 義彦 大池 智之		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/00 C09K11/08 C09K11/86 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/00.A C09K11/00.F C09K11/08.B C09K11/86.CPD H05B33/10 H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/DA02 3K007/DA05 3K007/DC04 3K007/EA02 3K007/FA01 4H001/CA04 4H001/CF02 4H001/XA00 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA31 4H001/XA49 4H001/YA00 3K107/AA07 3K107/AA09 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC33 3K107/CC45 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/GG04 3K107/GG26 3K107/GG28 4H001/XA90 4H001/YA90		
代理人(译)	石井洋一		
优先权	2001121592 2001-04-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：通过简化不需要滤色器并且具有良好色纯度的全色EL面板的制造工艺来降低制造成本，特别适合于全色EL的RGB，并且亮度变化较小。本发明提供能够制造的荧光体薄膜，其制造方法以及EL面板。解决方案：磷光体是一种氧硫化物，其中至少一种选自稀土硫代铝酸盐，稀土硫代没食子酸盐和稀土硫代磺酸盐的化合物中含有氧作为基础材料，并且磷光体还具有结构包含作为发射中心的元素的结构。使用了薄膜，其制造方法和EL面板。

【図3】

