

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) **公開特許公報** ( A ) (11)特許出願公開番号

**特開2003 - 217859**

(P2003 - 217859A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51) Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z 3 K 0 0 7
33/12		33/12	B
			E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10数)

(21)出願番号 特願2002 - 11732(P2002 - 11732)

(22)出願日 平成14年1月21日(2002.1.21)

(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

(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

(72)発明者 平林 潤

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

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 E Lパネル

(57)【要約】

【課題】 R G Bの蛍光体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の駆動に適した蛍光体薄膜を有するE Lパネルを提供する。

【解決手段】 緑原色と、青原色を発光する2種類のE L蛍光体薄膜により3原色表示を行うカラーE Lパネルであって、前記2種類のE L蛍光体薄膜が酸素を含有していてもよいアルカリ土類硫化物またはアルカリ土類酸化物であり、前記緑原色または青原色のE L蛍光体薄膜と色変換層を組み合わせて赤色発光部が形成されている構成のE Lパネルとした。

## 【特許請求の範囲】

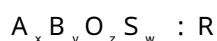
【請求項1】 緑原色と、青原色を発光する2種類のE L蛍光体薄膜により3原色表示を行うカラーE Lパネルであって、

前記2種類のE L蛍光体薄膜が酸素を含有していてもよいアルカリ土類硫化物またはアルカリ土類酸化物であり、

前記緑原色または青原色のE L蛍光体薄膜と色変換層を組み合わせるとして赤色発光部が形成されているE Lパネル。

【請求項2】 色純度座標CIE(x, y)において、 $x < 0.3$ 、 $y > 0.6$ である緑原色と、 $x < 0.2$ 、 $y < 0.2$ である青原色を発光する請求項1のE Lパネル。

【請求項3】 前記2種類のE L蛍光体薄膜は、下記組成式で表される請求項1～3のいずれかのE Lパネル。



[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよび希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、B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、 $x = 0 \sim 5$ 、 $y = 0 \sim 15$ 、 $z = 0 \sim 30$ 、 $w = 0 \sim 30$ である。Rは発光中心となる希土類元素を表す。]

【請求項4】 前記緑原色を発光するE L蛍光体薄膜の母体材料がストロンチウムチオガレートであり、青原色を発光するE L蛍光体薄膜の母体材料がバリウムチオアルミネートであり、

共に発光中心となる希土類元素がEuである請求項1または2のE Lパネル。

【請求項5】 前記緑原色E L蛍光体薄膜のE L発光時の光取り出し面に色変換膜を有する請求項1～4のいずれかのE Lパネル。

【請求項6】 前記緑色または青色を発光するE L蛍光体薄膜が酸素を含有したオキシ硫化物であって、

前記オキシ硫化物中の酸素元素とイオウ元素とのモル比率を、 $O / (S + O)$ と表したときに、

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

である請求項1～5のいずれかのE Lパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機E Lパネルに関し、特にRGB3色を有するフルカラーの発光層を有するE L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E L素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガン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E Lディスプレイは図3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3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が形成されている基板1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E L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E L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E L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、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ceや、BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: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】上記した青、緑、赤、のE L蛍光体薄膜のE Lスペクトルは、すべてブロードであり、フルカラーE L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、E L蛍光体薄膜のE L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E L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。

【0007】また、フルカラー用RGBフィルタは、通常、RGB用の蛍光体が形成された蛍光体基板とは別に、ガラス基板上にRGBフィルタをピクセルごとにパター

ン形成し、蛍光体基板とガラス基板とを位置あわせをして、フルカラーパネルとする。しかしながら、この方法は、微細加工した基板を二枚必要とし、製造工程が複雑でかつ高価なものとなり、実用にならない。

【0008】上記に示した問題を解決するために、いわゆるガラス基板上にパターンニングされたRGBのフィルタを用いなくとも、色純度の良好でかつ高輝度の赤、緑、青発光を得るパネルが求められていた。

【0009】さらに、従来のEL蛍光体薄膜は、成膜温度が比較的高温のものが多く、このような蛍光体を全てフォトリソプロセスによりパターンニングして3原色を得ようとする、極めて困難な作業を伴い、現実的でない。また、特に高輝度で、高い色純度を有するものは、成膜温度が高く、これらを全てフォトリソプロセスでパターンニングし、高輝度、高精細のフルカラーディスプレイを得ることは、現在知られている材料系では極めて困難であるといえる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、RGBにパターンニングされたフィルタ基板を必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーEL用に適した蛍光体薄膜を有するELパネルを提供することである。

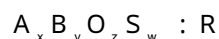
【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(6)のいずれかの本発明の構成により達成される。

(1) 緑原色と、青原色を発光する2種類のEL蛍光体薄膜により3原色表示を行うカラーELパネルであって、前記2種類のEL蛍光体薄膜が酸素を含有していてもよいアルカリ土類硫化物またはアルカリ土類酸化物であり、前記緑原色または青原色のEL蛍光体薄膜と色変換層を組み合わせ赤色発光部が形成されているELパネル。

(2) 色純度座標CIE(x, y)において、 $x < 0.3$ 、 $y > 0.6$ である緑原色と、 $x < 0.2$ 、 $y < 0.2$ である青原色を発光する上記(1)のELパネル。

(3) 前記2種類のEL蛍光体薄膜は、下記組成式で表される上記(1)～(3)のいずれかのELパネル。



[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよび希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、B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、 $x = 0 \sim 5$ 、 $y = 0 \sim 15$ 、 $z = 0 \sim 30$ 、 $w = 0 \sim 30$ である。Rは発光中心となる希土類元素を表す。]

(4) 前記緑原色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がストロンチウムチオガレートであり、青原色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がバリウムチオアルミネートであり、共に発光中心となる希土類元素がEuである上記(1)または(2)のELパネル。

(5) 前記緑原色EL蛍光体薄膜のEL発光時の光取

り出し面に色変換膜を有する上記(1)～(4)のいずれかのELパネル。

(6) 前記緑色または青色を発光するEL蛍光体薄膜が酸素を含有したオキシ硫化物であって、前記オキシ硫化物中の酸素元素とイオウ元素とのモル比率を、 $O / (S + O)$ と表したときに、

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

である上記(1)～(5)のいずれかのELパネル。

【0012】

【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。

【0013】本発明のELパネルは、緑原色、青原色を発光する2種類のEL蛍光体薄膜を用いて、RGB三色を取り出すカラーパネルである。

【0014】本発明に用いる2種類の、緑、青のEL蛍光体薄膜は、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類酸化物、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類アルミネート、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類ガレート、アルカリ土類インデート、アルカリ土類チオインデートのいずれかの母体材料が好ましく、発光中心としては、少なくともEuを添加したものが好ましい。

【0015】このような緑色、青色蛍光体薄膜は、後述するように、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緑、青の蛍光体薄膜材料である。

【0016】ここで、緑色、青色の発光とは、色純度座標CIE(x, y)において、少なくとも、 $x < 0.3$ 、 $y > 0.6$ であるものを緑原色、少なくとも $x < 0.2$ 、 $y < 0.2$ であるものを青原色の発光とする。

【0017】赤色用の発光部には、前記青原色蛍光体、または緑原色蛍光体を用い、好ましくは緑原色蛍光体を用いる。青または緑原色蛍光体は、短波長で量子効率が高い。この青または緑原色蛍光体から、赤色を得るために、蛍光体発光側に色変換をするための、色変換薄膜層を設ける。色変換薄膜層は、赤色が必要な領域のみに設け、その他の緑原色、青原色は蛍光体の発光色をそのまま用いる。

【0018】色変換薄膜層は、青または緑色の光を有機蛍光色素を分散した媒体膜に吸収させ、より長波長の蛍光に変換する機能を有する層を用いる。この色変換薄膜層は、例えば、Proc. 15th Int. Display Research Conference, 269頁, 1995年において記載されている、青色発光素子からの青色光を励起光源として、赤色蛍光色素を樹脂に分散させた蛍光変換層等で用いられているような公知の材料を用いればよい。

【0019】色変換薄膜層は、従来のLCDのように、ガラス基板上に赤変換薄膜層をピクセルごとにパターン形成し、蛍光体基板とガラス基板とを位置あわせしてもよい。この場合従来LCDなどではRGBのパターンニングが必要であったが、本発明の場合、R(赤)のみ色変換薄膜をパターンニングすればよい。

【0020】しかしながら、本発明の効果を最も効果的に得るには、蛍光体基板とガラス基板とを位置あわせるのではなく、青または緑色EL蛍光体薄膜のEL発光時の光取り出し面、すなわち蛍光体基板に直接色変換膜を形成することが好ましい。図1に最も好ましい構成を示す。本構成で、3r、3g、3bは、それぞれ赤用、緑用、青用の蛍光体を表し、R用蛍光体（つまり青または緑色EL蛍光体薄膜）3r上の上部電極6上に色変換薄膜層7が形成されている。

【0021】色変換薄膜層は、上記EL蛍光体からの発光を吸収して、波長変換できる蛍光色素を含有するものであることが好ましい。この場合、特に緑色から赤色への変換が高い変換効率が得られ易い。

【0022】ここで、蛍光色素としては市販のレーザー色素等が好ましいが、固体状態（樹脂中での分散状態を含む）で強い蛍光性を有するものであれば、特に制限はない。

【0023】蛍光顔料および/または蛍光色素を2種類以上含有するものであってよい。

【0024】蛍光顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ジオキサジン系等が挙げられ、これらの中から選択すればよいが、特にアゾ系、イソインドリノン系、あるいはBASF社のルモゲンカラー（Lumogen Color）が好ましい。

【0025】蛍光色素としては、具体的にはレーザー用色素などが適しており、ローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチルリン)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)ピリジウム-パーコラレイト(ピリジン1)等のピリジン系色素、オキサジン系色素、クリセン系色素、チオフラビン系色素、ペリレン系色素、ピレン系色素、アントラセン系色素、アクリドン系色素、アクリジン系色素、フルオレン系色素、ターフェニル系色素、エテン系色素、ブタジエン系色素、ヘキサトリエン系色素、オキサゾール系色素、クマリン系色素、スチルベン系色素、ジ-およびトリフェニルメタン系色素、チアゾール系色素、チアジン系色素、ナフタルイミド系色素、アントラキノン系色素等が挙げられ、中でもローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、クマリン系やナフタルイミド系色素が適している。

【0026】特に、青色から緑色の領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する有機蛍光色素として、例えばローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、ローダミン110、スルホローダミン、ベーシックバイオレット11、ベーシックレッド2などのローダミン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)

ピリジニウム-パーコラレイト(ピリジン1)などのピリジン系色素、シアニン系色素、あるいはオキサジン系色素などが好ましい。

【0027】この色変換薄膜層は、上述に例示するような蛍光色素を蒸着あるいはスパッタリング法で製膜された膜、適当な樹脂を媒体としてその中に分散させた膜等いずれの形態であってもよい。膜厚はEL蛍光体からの光を十分に吸収し、蛍光を発生する機能を妨げるものでなければ制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが10nm~100μm程度が適当である。

【0028】ここで適当な樹脂を結着性樹脂としてその中に分散させた膜の場合、蛍光色素の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことがなく、かつ励起光を十分に吸収できる範囲であればよい。

【0029】樹脂に分散させた膜の場合、RピクセルとG、Bピクセルに生じた段差を樹脂等で覆って平坦化し、視認性を改善することもある。

【0030】また、色変換によって生じるエネルギーロスや蛍光色素を分散させた樹脂による光の吸収によって生じる輝度の低下は発光面積で調整することもできる。

【0031】さらに、上記色変換薄膜層とフィルター層とを組み合わせ、赤色の色純度を調整してもよい。フィルター層には公知のフィルター材料を用いればよい。

【0032】緑原色、青原色のEL蛍光体薄膜に用いるアルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類アルミネート、アルカリ土類チオガレド、アルカリ土類ガレド、アルカリ土類インデート、アルカリ土類チオインデートなどは、アルカリ土類をA、Al、GaまたはInをB、イオウまたは酸素をCとすると、 $A_5B_2C_8$ 、 $A_4B_2C_7$ 、 $A_2B_2C_5$ 、 $AB_2C_4$ 、 $AB_4C_7$ 、 $A_4B_{14}C_{25}$ 、 $AB_8C_{13}$ 、 $AB_{12}C_{19}$ などがあり、基本材料としてはこれらの単体または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。

【0033】アルカリ土類元素は、Be、Mg、Ca、Sr、BaおよびRaのいずれかであるが、これらの中かでもMg、Ca、SrおよびBaが好ましく、特にBaおよびSrが好ましい。

【0034】また、このアルカリ土類元素と組み合わせる元素はAl、GaまたはInであり、これらの元素の組み合わせは任意である。

【0035】EL蛍光体薄膜は、イオウと酸素を含有し、組成式  $A_xB_yO_zS_w : R$

[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよび希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、B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す。Rは発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]で表されるものが好ましい。

【0036】上記式において、x、y、z、wは、それ

ぞれ元素A, B, O, Sのモル比を表す。

【0037】 $x, y, z$ は、好ましくは

$x = 0 \sim 5$

$y = 0 \sim 1.5$

$z = 0 \sim 3.0$

$w = 0 \sim 3.0$ 、

より好ましくは

$x = 1 \sim 5$

$y = 1 \sim 1.5$

$z = 3 \sim 3.0$

$w = 3 \sim 3.0$

である。

【0038】含有される酸素は、アルカリ土類硫化物母体材料に、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 $0.05 \sim 0.5$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.4$ 、特に $0.2 \sim 0.3$ であることが好ましい。

【0039】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。

【0040】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。硫化物に酸素が添加されると、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、空气中で安定になる。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。

【0041】EL蛍光体薄膜は、上記材料の他、酸化物であってもよい。酸化物は、発光寿命、耐環境性に優れる。

【0042】このような酸化物は、

組成式  $A_x B_y O_z : R$

[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよび希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素、B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す。Rは発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]で表されるものが好ましい。

【0043】上記式において、 $x, y, z$ は、それぞれ元素A, B, Oのモル比を表す。

【0044】 $x, y, z$ は、好ましくは

$x = 0 \sim 5$

$y = 0 \sim 1.5$

$z = 0 \sim 3.0$ 、

より好ましくは

$x = 1 \sim 5$

$y = 1 \sim 1.5$

$z = 3 \sim 3.0$

である。

【0045】以上述べたような蛍光体薄膜のなかで、特に、青用の蛍光体薄膜は、 $Ba_x Al_y O_z S_w : Eu$ であることが好ましい。

【0046】また、 $w = 0$ の酸化物も好ましい。このなかでは、 $Ca_x Al_y O_z : Eu$ が特に好ましい。

【0047】緑色としては、 $Sr_x Ga_y O_z S_w : Eu$ であることが特に好ましい。

【0048】また、 $w = 0$ の酸化物も好ましい。このなかでは、 $Sr_x Al_y O_z : Eu$ が特に好ましい。

【0049】蛍光体薄膜の膜厚としては、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 $100 \sim 2000$ nm、特に $150 \sim 700$ nm程度である。

【0050】発光中心として含有されるEu元素の添加量は、アルカリ土類原子に対して $0.1 \sim 10$ 原子%添加することが好ましい。本発明では、発光中心として添加される元素Eu単独の他、二種類以上の元素を添加してもよい。たとえば、Euを発光中心とした場合、さらにCuやCeなどの添加により、応答性、発光輝度を向上が可能になる。

【0051】さらに緑原色、青原色の蛍光体薄膜は、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜の構造であることが好ましい。蛍光体薄膜が薄い範囲で、ZnS薄膜でサンドイッチすることにより、蛍光体薄膜の電荷の注入特性、耐電圧特性が向上し、高輝度に発光するEL素子となる。ZnS薄膜の膜厚は、 $30$ nm $\sim$  $400$ nm、好ましくは、 $100$ nm $\sim$  $300$ nmがよい。

【0052】また、緑原色、青原色の蛍光体薄膜は、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜と、ZnS薄膜と蛍光体薄膜を交互に積層し、最外層をZnS薄膜とするか、さらにZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜/・・・繰返し・・・/蛍光体薄膜/ZnS薄膜のように多層にしてもよい。

【0053】このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、以下の蒸着法によることが好ましい。

【0054】緑原色、青原色の蛍光体薄膜は、たとえば、Euを添加したアルカリ土類硫化物を作製し、真空槽内でこの蒸発源をEB蒸着させ、これを単独か、同時にチオアルミネート、チオガレド、チオインデートを抵抗加熱蒸着することにより、Eu添加アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレド、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオインデート等を形成する。これらの組成は、各々の源のパワーを調整する。このとき、蒸着中に $H_2S$ ガスを導入してもよい。

【0055】添加するEu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。

【0056】蒸着中の基板温度は、室温～600、好ましくは、300～500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。また、成膜後にアニール処理を行うことが好ましい。アニール温度は、好ましくは600～1000、特に600～800である。

【0057】形成された蛍光薄膜は、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、N<sub>2</sub>中、Ar中、大気中、S蒸気中、H<sub>2</sub>S中等でのアニールも効果的である。

【0058】蛍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、薄すぎると蛍光効率が低下する。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。

【0059】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。またH<sub>2</sub>Sなどのガスを導入する際、圧力を調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$  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。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。

【0060】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、膜厚分布のパラツキが少なくなる。

【0061】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、作製した蛍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。

【0062】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

ンタル線ヒータ、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。

【0063】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2に示す。ここでは、Euを添加したアルカリ土類硫化物と、チオアルミネート、チオガレド、チオインデートのいずれかを蒸発源とし、H<sub>2</sub>Sを導入しつつ、Eu添加アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレド、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオインデート等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、抵抗加熱蒸発源であるK-セル14、EB蒸発源15が配置されている。

【0064】チオアルミネート、チオガレド、チオインデートのいずれかの蒸発手段となる抵抗加熱蒸発源(K-セル)14には、チオアルミネート、チオガレド、チオインデートのいずれか14aが収納されている。このK-セル14は、図示しない加熱手段により加熱され、所望の蒸発速度で材料を蒸発させるようになっている。

【0065】一方、アルカリ土類硫化物の蒸発手段であるEB(電子ビーム)蒸発源15は、発光中心の添加されたアルカリ土類硫化物15aが納められる”るつぼ”50と、電子放出用のフィラメント51aを内蔵した電子銃51とを有する。電子銃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51には、交流電源52およびバイアス電源53が接続されている。電子銃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、アルカリ土類硫化物15aを所定の蒸発速度で蒸発させることができる。図においては、K-セルとEガンで蒸発源を制御しているが、一つのEガンで多元同時蒸着を行うことも可能である。その場合の蒸着方法は、多元パルス蒸着法といわれる。

【0066】なお、図示例では、説明を容易にするために各蒸発源14、15の配置が基板に対して偏在しているようにもみえるが、実際には組成および膜厚が均一となるような位置に配置される。

【0067】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、硫化水素などのガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0068】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なようになっている。また、基板ホルダー1

2 a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。

【0069】このような装置を用い、K-セル14、EB蒸発源15から蒸発させたチオアルミネート、チオガレド、チオインデートのいずれかの蒸気と、アルカリ土類硫化物蒸気とを基板12上に堆積結合させ、Eu添加アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレド、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオインデート等の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、堆積される蛍光層の組成と膜厚分布をより均一なものとする事ができる。

【0070】上記蛍光薄膜の蛍光層3を用いて無機EL素子を得るには、例えば、図1に示すような構造とすればよい。

【0071】図1は、本発明の蛍光層を用いた無機EL素子の構造を示す一部断面斜視図である。図1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上に厚膜の第1の絶縁層（厚膜誘電体層）2aが形成され、必要により平坦化、絶縁性の担保などの目的からゾルゲル、MOD等の溶液塗布焼成法により形成された誘電体層2bが形成されている。また、この第1の絶縁層2aおよび誘電体層2b上には、R、G、Bの蛍光層3（3r、3g、3b）、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。マトリクス電極の交点では、赤、緑、青の蛍光体薄膜3r、3g、3bが塗り分けられている。

【0072】そして、赤色蛍光体層3rに対応する上部電極6上には、色変換層7が形成されている。

【0073】交流電源10は、下部電極5と上部電極6に接続され、図示しない駆動回路により、任意の電極が選択されることにより、特定の画素、つまり蛍光層3が選択され、電圧が印加されて発光する。

【0074】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、反応を防止するバリア層、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。

【0075】ここで、特に厚膜絶縁層と薄膜絶縁層の間にバリア層としてBaTiO<sub>3</sub>薄膜層を設けることが好ましい。

【0076】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、およびEL蛍光層の形成温度、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蛍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、ガラス基板やア

ルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、フォルステライト(2MgO・SiO<sub>2</sub>)、ステアタイト(MgO・SiO<sub>2</sub>)、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)、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、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板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、結晶化ガラスが好ましく、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。

【0077】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。

【0078】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。

【0079】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。

【0080】誘電体厚膜の抵抗率としては、10<sup>8</sup>・cm以上、特に10<sup>10</sup>～10<sup>18</sup>・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、その誘電率としては、好ましくはε=100～1000程度である。膜厚としては、5～50μmが好ましく、10～30μmが特に好ましい。

【0081】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、10～50μm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。

【0082】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。

【0083】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<sub>2</sub>)、窒化シリコン(SiN)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)、酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)、チタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>)、PZT、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、シリコンオキシナイトライド(SiON)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、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50～1000nm、特に100～500nm程度である。

【0084】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、さらに蛍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。

【0085】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、基板および絶縁層が透光性を有するものであれば、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20質量%、さらには5~12質量%が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12~32質量%程度である。

【0086】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。

【0087】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0.001~5原子%程度が好ましい。

【0088】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。

【0089】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・cm以下、特に0.003~0.1・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50~2000nm、特に100~1000nm程度である。

【0090】以上、本発明のELパネルについて説明したが、本発明のELパネルを用いると、他の形態の素子、主にディスプレイ用のフルカラーパネル、マルチカラーパネル、部分的に3色を表示するパーシャリーカラーパネルに応用することができる。

【0091】

【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。

【0092】〔実施例1〕本発明のELパネルを作製した。基板、厚膜絶縁層とも同じ材料であるBaTiO<sub>3</sub>、

系の誘電体材料誘電率5000のものを用い、下部電極としてPd電極を用いた。作製は、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。表面は、研磨し、30μm厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。さらに、この上にバッファ層としてBaTiO<sub>3</sub>膜をスパッタリングにより400nm形成し、700の空气中でアニールし、複合基板とした。

【0093】この複合基板上に、EL素子として安定に発光させるため、緑原色、青原色の2種類の蛍光体薄膜を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜(発光層)、300nm/ZnS膜、200nm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nmの構造体として作製した。

【0094】各色の蛍光体薄膜を所定部に形成するため、フォトレジストのパターニング、エッジングを利用し、青原色、緑原色、蛍光体の順にパターニング形成し部分的にライン状に形成した。

【0095】赤用、緑用、青用の3種類の蛍光体薄膜には、赤色は緑色のSrG<sub>2</sub>S<sub>4</sub>系に色変換薄膜層を用い、緑色はSrG<sub>2</sub>S<sub>4</sub>系、青色はBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>系の蛍光体薄膜を用い、緑、青色用の発光中心には、いずれもEuを用いた。

【0096】青色蛍光体薄膜の作製にあたっては、以下のような操作により薄膜を形成した。成膜には図1に示すような装置を用いた。ここでは、Eガン1台と、抵抗加熱蒸発源(セル源)1台を用いた。

【0097】Euを5mol%添加したBaS粉を入れたEB源15、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>粉を入れた抵抗加熱蒸発源14をH<sub>2</sub>Sガスを導入した真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、400に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度で1nm/secになるように調節した。このときH<sub>2</sub>Sガスを20SCCM導入し、薄膜を得た。得られた薄膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nmの構造にしてから、750の空气中で10分間アニールした。その後、ライン状にパターニングした。

【0098】また、上記同様にSi基板上に蛍光体薄膜を形成した。得られた蛍光体薄膜について、Ba<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>z</sub>S<sub>w</sub>:Eu薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でBa:A1:O:S:Eu=8.91:18.93:9.33:28.05:0.35であった。

【0099】緑用蛍光体薄膜の作製にあたっては、以下のような操作により薄膜を形成した。成膜には図1に示すような装置を用いた。ここでは、Eガン1台と、抵抗加熱蒸発源(セル源)1台を用いた。

【0100】Euを5mol%添加したSrS粉を入れたEB源15、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>粉を入れた抵抗加熱蒸発源14

をH<sub>2</sub>Sガスを導入した真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、400℃に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度で1nm/secになるように調節した。このときH<sub>2</sub>Sガスを20SCCM導入し、薄膜を得た。得られた薄膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nmの構造にしてから、750℃の空气中で10分間アニールした。その後、ライン状にパターンニングした。

【0101】また、上記同様にSi基板上に蛍光体薄膜を形成した。得られた蛍光体薄膜について、Sr<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>z</sub>S<sub>w</sub> : Eu薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でSr : Ga : O : S : Eu = 6.02 : 19.00 : 11.63 : 48.99 : 0.34であった。

【0102】得られた薄膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nm/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、50nmの構造にしてから、750℃の空气中で10分間アニールした。その後、ライン状にパターンニングした。

【0103】さらに、得られた構造体上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極を形成した後、マトリックス構造にITO電極をパターンニングし、さらに、図3のように赤色への色変換層をパターンニング形成して、EL素子を完成した。

【0104】ここで、色変換層は、蛍光顔料 シンロイヒ(株)のシンロイヒカラーFA45Jと蛍光染料 コダック社のローダミンBを用いた。レジストとして、富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)のネガ型のアクリル系フォトリソレジストCTを用いた。上記蛍光染料と共に有機溶媒(エタノール)に溶解した後、上記顔料を加え、攪拌、分散した。

【0105】これをパターンニング形成して、色変換薄膜層とした。厚さは3μmであった。

【0106】得られたEL素子の各マトリックスの2つの電極間に240Hz、パルス幅50μsの電界を7種の電圧で印加することにより各色を8ビット階調を付けた。ELパネルは平均で20cd/m<sup>2</sup>で512色を応答性良く発光することができた。

\*【0107】〔実施例2〕実施例1において用いた色変換膜代えて、シンロイヒカラーFA45Jの代わりに、シンロイヒカラーFZ5005を用いたほかは、実施例1と同様にして色変換薄膜層を形成したところ、ほぼ同様な結果が得られた。

【0108】〔実施例3〕実施例1において用いた色変換膜代えて、ローダミンBの代わりにローダミン6Gを用いたほかは、実施例1と同様にして色変換薄膜層を形成したところ、ほぼ同様な結果が得られた。

10 【0109】以上のように本発明のELパネルは、フィルタ基板を用いなくとも、色純度の良好でかつ高輝度に発光する緑原色、青原色が得られ、しかも簡単な構成で赤色発光も得られる。また、カラーELパネルの各色の輝度のバラツキが少なく、歩留まりを上げ、パネル製造コストを低減することを可能とすることができ、実用的価値が大きい。

【0110】  
【発明の効果】以上のように本発明によれば、RGBにパターンニングされたフィルタ基板を必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーEL用に適した蛍光体薄膜を有するELパネルを提供することができる。

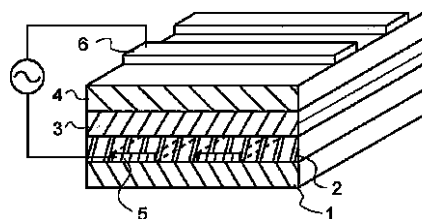
【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明のELパネルの基本構成例を示す概略断面図である。

【図2】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。

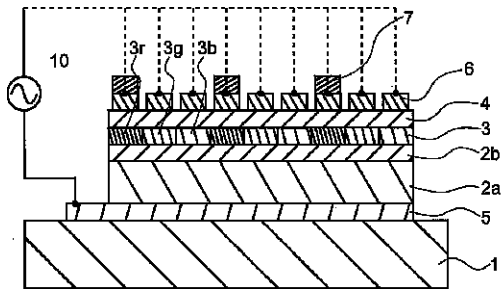
【図3】従来の無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

- 【符号の説明】
- 1 基板
  - 2 第1の絶縁層(厚膜誘電体層)
  - 3 蛍光体薄膜(発光層)
  - 4 第2の絶縁層(薄膜誘電体層)
  - 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 抵抗加熱セル
  - 15 EB蒸発源

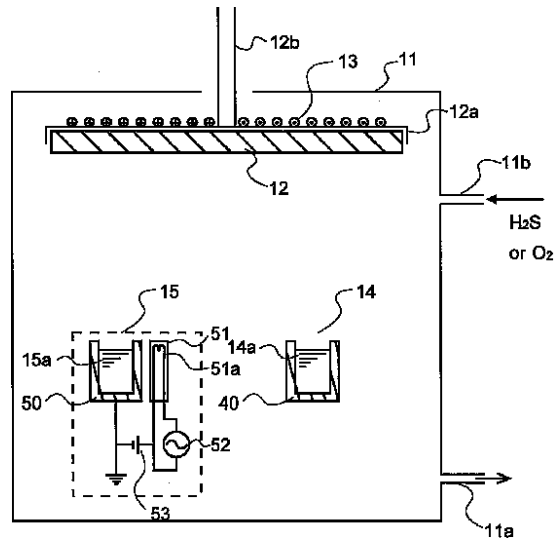
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 長野 克人  
 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

(72)発明者 中野 睦子  
 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  
 Fターム(参考) 3K007 AB04 AB18 BB06 DA04 DB01  
 DC02 DC04

专利名称(译)	EL面板		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003217859A</a>	公开(公告)日	2003-07-31
申请号	JP2002011732	申请日	2002-01-21
[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 平林 潤 長野 克人 中野 睦子		
发明人	矢野 義彦 平林 潤 長野 克人 中野 睦子		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/12		
FI分类号	H05B33/14.Z H05B33/12.B H05B33/12.E		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/BB06 3K007/DA04 3K007/DB01 3K007/DC02 3K007/DC04 3K107/AA07 3K107/AA09 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC45 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/EE24 3K107/FF13 3K107/FF14		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有磷光体薄膜的EL面板，该磷光体薄膜不需要RGB磷光体滤光片并且具有良好的色纯度，并且特别适合于驱动用于全色EL的RGB。一种彩色EL面板，其使用发出绿色原色和蓝色原色的两种类型的EL磷光体薄膜来显示三种原色，其中两种类型的EL磷光体薄膜可以包含氧。提供一种具有以下结构的EL面板，其中通过结合碱土金属硫化物或碱土金属氧化物和绿色或蓝色原色EL磷光体薄膜形成红色发光部分和颜色转换层。

【图3】

