

(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 - 201471

(P2003 - 201471A)

(43)公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	A 3 K 0 0 7
			F 4 H 0 0 1
11/56	CPC	11/56	CPC
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 数)

(21)出願番号 特願2001 - 400847(P2001 - 400847)

(22)出願日 平成13年12月28日(2001.12.28)

(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 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

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光体薄膜およびE Lパネル

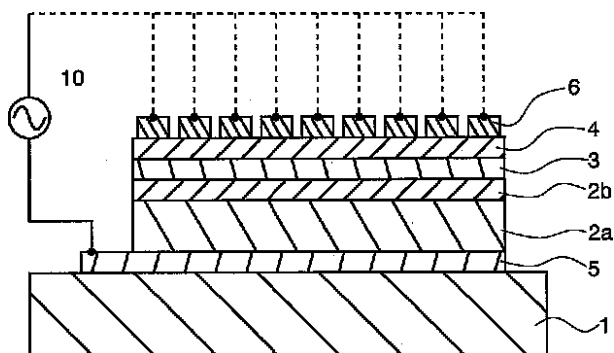
(57)【要約】

【課題】 フィルタを必要としない、高輝度、色純度の良好で応答性のよい、特にフルカラーE L用の赤に適した蛍光体薄膜、およびE Lパネルを提供する。

【解決手段】 一般式：

$\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$)

で表わされる母材と、この母材に対し発光中心が含有されている構成の蛍光体薄膜、およびE Lパネルとした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：



で表わされる母材と、

この母材に対し発光中心が含有されている蛍光体薄膜。

【請求項2】 前記Caに対し、さらにBe, Mg, Sr, BaおよびRaのいずれか1種または2種以上が添加されている請求項1の蛍光体薄膜。

【請求項3】 前記発光中心が、EuまたはEu化合物である請求項1または2の蛍光体薄膜。

【請求項4】 前記発光中心として、Cu、Ceおよびこれらの化合物のいずれかが、EuまたはEu化合物とともに含有されている請求項3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。

【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EL素子などの発光層に用いられるEL薄膜に関し、特に発光機能を有するアルカリ土類硫化物薄膜を用いた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ELディスプレイは、図5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5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。蛍光体薄膜は、輝度向上のため、ガラス基板の歪み点以下でのアニールを行うのが普通である。

【0003】また、最近では基板1にセラミックス基板を用い、絶縁層2に厚膜誘電体層を用いた構造が提案されている。さらに、基板に高誘電率のBaTiO₃薄板を用い、基板の裏側に電極を形成し、薄板を絶縁層兼基板として用いる素子構造も提案されている。これらの構造では、基板として、アルミナ、BaTiO₃などのセラミックスを用いているため、蛍光体薄膜の高温アニールが可能で高輝度化が可能である。また、絶縁層に厚膜または薄板誘電体層を用いているため、絶縁層に薄膜を用いたEL素子に較べて、絶縁破壊に強く、信頼性に強いパネルができることが特徴である。また、2重絶縁型構造のように蛍光体薄膜をサンドイッチにする構造が必ずしも必要ではない。絶縁層は、厚膜または薄板誘電体層のみの片側のみでも良い。

【0004】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、カラー用には不適当とされている。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。

【0005】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、赤色は、CaS:Euを用いて、比較的色彩度の良い発光が得られており、さらに特開平1-206594号公報、特開平2-148688号公報などによって改良されているが、フルカラーディスプレイ用の赤色としては、輝度、効率などの発光特性が不足している。また、特開平2-51891号公報、テレビジョン学会技術報告Vol.16、No.76、p7-11に述べられているように、応答時間が、数秒から数十秒を要するため、駆動信号に対して、リアルタイムで応答することが要求される動画表示のフルカラーディスプレイ用の赤色としてはそのままでは、実用にならない。

【0006】このため、一般に赤色に関しては、輝度と効率の高いオレンジ色の蛍光薄膜であるZnS:Mn膜を用い、パネルとして必要な赤をカラーフィルタを通して、EL蛍光体薄膜のELスペクトルから赤色の波長帯域を切り出して、赤色光を得ている。しかし、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。フィルタを用いて赤を取り出すことにより、輝度が10～20%と低下してしまい、輝度が不十分で、実用にならない。

【0007】上記に示した問題を同時に解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に応答性良く発光する赤色の蛍光体薄膜材料が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、応答性が良好で、フィルタを必要とせず、色純度の良好な、特にフルカラーEL用の赤に適した蛍光体薄膜とELパネルを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(5)のいずれかの本発明の構成により達成される。

(1) 一般式：



で表わされる母材と、この母材に対し発光中心が含有されている蛍光体薄膜。

(2) 前記Caに対し、さらにBe, Mg, Sr, BaおよびRaのいずれか1種または2種以上が添加されている上記(1)の蛍光体薄膜。

(3) 前記発光中心が、EuまたはEu化合物である上記(1)または(2)の蛍光体薄膜。

(4) 前記発光中心として、Cu、Ceおよびこれらの化合物のいずれかが、EuまたはEu化合物とともに含有されている上記(3)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。

【0010】

【作用】本発明は、赤色用のEL材料を検討した結果得られた発明であり、また、本発明の母材は、多元組成制御技術の未熟さから合成が困難であった新たな材料であり、得られた蛍光体薄膜は高純度で高輝度の赤色の発光を放射するようになる。

【0011】先ず発明者らは、従来の赤色EL材料として優れているといわれている、CaS:Eu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、1kHz駆動で80cd/m²程度であり、かつ、電圧を印加してから発光が安定するまでの応答時間が、数秒から数十秒であり、EL素子のパネル応用するためには、より高輝度化と応答性の改善が必要であった。

【0012】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、硫化カルシウムと硫化亜鉛とを用いた新組成の母体材料を採用することにより、飛躍的に輝度が上がり、かつ応答性もこれまでの数秒~数十秒から10msec~100msecまで減少させられることを見いだした。

【0013】

【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、アルカリ土類元素としてカルシウムを用い、さらにこれと亜鉛とを合成して得られる硫化物母体材料に、さらに発光中心としてEu元素を添加したものである。

【0014】上記したように、アルカリ土類元素としてCaを用いるが、他のアルカリ土類元素であるBe, Mg, Sr, BaおよびRaのいずれか1種または2種以上をCaと共に用いてもよい。この場合、これらの添加元素はCa原子に対して総計30原子%以下添加するとよい。

【0015】発光中心として含有される元素は、母体材料との組み合わせで赤色蛍光体として、Eu、またはEu化合物が好ましい。添加量は、母材のアルカリ土類元素と、Znの合計に対して、発光中心となる元素の総計が0.05~10原子%となるよう添加することが好ましい。特に、0.08~0.5原子%、好ましくは0.1~0.4原子%が最も好ましい。また、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、Eu化合物として、さらにCuやCeなどの添加により、応答性、発光輝度を向上させることが可能になる。

【0016】アルカリ土類として硫化カルシウムを用いた、硫化カルシウム-硫化亜鉛系母体材料は、一般式： $Ca_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$)

で表わされる母材である。xの値は、 $0 < x < 1$ の範囲が効果を示す。x=0に対し、ZnS量を増やしていくと、輝度が向上してゆく。理由は、明確でないが、ZnSの混合組成により結晶性の向上、多元組成からなる新結晶構造の実現による新たな結晶場の形成、および発光中心であるEuの活性化が行なわれるものと思われる。また、EL素子でのL-V特性をみて見ると、母体材料 $Ca_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$)組成は、x=0組成に較べると、閾値近傍の立ち上がりは、同様であるが、電圧を印加してゆくと輝度の上昇がスムーズである。一方、x=0組成では、輝度上昇曲線に曲がりが生じ、一定電圧以上では、輝度上昇が鈍くなる。これは、Euの発光自体のエネルギーにより、蛍光体薄膜中に欠陥を励起し、輝度上昇が鈍くなると考えている。ここで、母体材料を $Ca_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$)組成とすることにより、Euの発光自体で励起される欠陥を少なくすることができ、大きな輝度上昇が見られる。また、xがこの範囲の母体材料を用いると、従来400~600の高い成膜温度が必要であったが、成膜温度が200以下であっても輝度の高いEL素子となることが特徴である。

【0017】また、上記一般式において、Sの部分が一部Oに置換していてもよい。Oは、EL素子の安定性を向上させる。置換量としては、S+Oに対する原子比で $0.001 < O < 0.3$ の範囲がよい。

【0018】本発明の蛍光薄膜は、CIE 1931色度図で(0.60~0.70, 0.29~0.40)程度の良好な赤色が得られる。

【0019】xの範囲には、最適値が存在する。 $0 < x < 1$ の範囲中、好ましくは、 $0.1 < x < 0.6$ 、さらに好ましくは $0.1 < x < 0.4$ 、特に、 $0.15 < x < 0.3$ の範囲において、高輝度に発光する赤色が得られる。

【0020】このような材料を用いた蛍光体薄膜の膜厚としては、50nm~700nm、好ましくは、100nm~300nmが良い。厚すぎると駆動電圧が上昇し、特に応答性が悪く数秒から数十秒にもなってしまう。薄すぎると逆に発光効率が低下する。特にこの範囲にすることにより応答性、発光効率共にに優れたEL素子が得られる。

【0021】さらにEL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。また、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/・・繰り返し・・/蛍光体薄膜/ ZnS 薄膜のように多層にしてもよい。

【0022】本発明の蛍光体薄膜を、 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、発光を開始する電圧、すなわちしきい値電圧上昇させることなく、高輝度で応答性の高い赤色EL薄膜を得ることができる。これは、本発明の蛍光体薄膜の特徴である。通常は、 ZnS 薄膜の膜厚を厚くすると、発光輝度は改善されるもののしきい値電圧も同時に上昇し、実用にはならない。 ZnS 薄膜の膜厚は、30nm～400nm好ましくは、100nm～300nmが良い。

【0023】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。ここでは、 $Ca_{0.5}Zn_{0.5}S:Eu$ 蛍光体薄膜を例に説明する。

【0024】すなわち、 Eu を添加した硫化カルシウムペレットと硫化亜鉛ペレットを作製し、 H_2S ガスを導入した真空槽内でこの二つのペレットを用いて、二源EB蒸着させればよい。ここで H_2S ガスは、作製される薄膜のイオウ不足を避けるため、イオウを蒸発物質と反応させるために用いている。

【0025】さらに、薄膜作製後のアニール処理と組み合わせてもよい。すなわち、 Eu を添加した硫化カルシウムペレット、 H_2S ガスを用いた反応性蒸着などにより、 $Ca_{0.5}Zn_{0.5}S:Eu$ 蛍光体薄膜を得た後、窒素中、 Ar 中、真空中などの還元雰囲気、酸素中または空気中などの酸化雰囲気で行う方法が好ましい。たとえば、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、好ましくは500～1000、特に600～800の範囲の温度で行うとよい。酸化雰囲気でのアニールは、前述の置換組成を合成するときに有効である。

【0026】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。

【0027】蒸着中の基板温度は、室温～600、好ましくは、150～300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。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500～1000、特に600～800である。

【0028】蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)である。また H_2S などのガスを導入する際、圧力を調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)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。

【0029】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。

【0030】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。

【0031】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 ± 1 、好ましくは ± 0.5 程度である。

【0032】形成された $Ca_{1-x}Zn_xS:Eu$ 蛍光体薄膜は、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、アルカリ土類硫化物薄膜を得、その後酸化雰囲気中でアニール処理をすることにより、高輝度に発光するEL薄膜が得られる。

【0033】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、発光中心である Eu を添加した硫化カルシウムと、硫化亜鉛とを蒸発源とし、 H_2S を導入しつつ、 Eu 添加 Ca 硫化物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、EB蒸発源15が配置されている。

【0034】硫化カルシウムEB蒸発源14には、発光中心の添加された硫化カルシウム14aが収納される”るつぼ”40と、電子放出用のフィラメント41aを内蔵した電子銃41とを有する。また、硫化亜鉛の蒸発手段となるEB(エレクトロンビーム)蒸発源15は、硫化亜鉛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。

【0035】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。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、硫化カルシウム14a、硫化亜鉛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、Eガン2つ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。

【0036】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。

【0037】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。

【0038】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。

【0039】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カルシウム蒸気と、硫化亜鉛蒸気とを基板12上に堆積結合させ、Eu添加カルシウムジソルファイド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ことができる。

【0040】本発明の蛍光薄膜の蛍光層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。

【0041】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と、必要によりゾルゲル法やMOD法など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, 2b上には、蛍光層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。

【0042】基板1、電極5, 6、厚膜絶縁層2a, 2b、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（溶液塗布焼成法により形成された誘電体層2b）を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0043】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BaTiO₃、薄膜層を設けることが好ましい。

【0044】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（Al₂O₃）、フォスフェイト（2MgO・SiO₂）、ステアタイト（MgO・SiO₂）、ムライト（3Al₂O₃・2SiO₂）、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。

【0045】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。

【0046】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。

【0047】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。

【0048】誘電体厚膜の抵抗率としては、10⁸ Ω・cm以上、特に10¹⁰ ~ 10¹⁸ Ω・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ε=100~1000程度である。膜厚としては、5~50 μm が好ましく、10~30 μm が特に好ましい。

【0049】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、10~50 μm 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。

【0050】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。

【0051】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（SiO₂）、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50~1000nm、特に100~500nm程度である。

【0052】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。

【0053】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_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、1~20質量%、さらには5~12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、12~32質量%程度である。

【0054】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。

【0055】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。

【0056】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。

【0057】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 $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 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50~2000nm、特に100~1000nm程度である。

【0058】以上、本発明の $Ca_{1-x}Zn_xS:Eu$ 蛍光体薄膜を用いた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ルカラーパネルに適用することができる。

【0059】

【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。

【0060】〔実施例1〕本発明の蛍光薄膜を用いたEL素子(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 $BaTiO_3$ 系の誘電体材料誘電率5000のものをを用い、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、 $30\mu\text{m}$ 厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。さらに、この上にバリア層として $BaTiO_3$ 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。

【0061】この複合基板上に、EL素子として安定に発光させるため、 Al_2O_3 膜、50nm/EL薄膜/ Al_2O_3 膜、50nmの構造体を作製した。EL薄膜は、ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、200nm/ZnS膜、200nm構造とした。

【0062】蛍光体薄膜の作製にあたって、以下のような二元蒸着法を用いた。

【0063】Euを0.5mol%添加したCaSペレットを入れたEB源とZnSペレットを入れたEB源を H_2S ガスを導入した真空槽内に設け、同時に各々の源より蒸発させ、150に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。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_2S ガスを20SCCM導入し、蛍光体薄膜を得た。得られた薄膜は、 Al_2O_3 膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nm/ Al_2O_3 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。

【0064】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、CaS: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Ca:Zn:S:Eu=19.40:4.62:24.00:0.11であった。すなわち、 $Ca_{0.8}Zn_{0.2}$ S母体材料であり、Eu添加量はCa+Znに対して0.45mol%であった。

【0065】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、EL素子を完成した。

【0066】得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50μsの電界を印加することにより、800cd/m²、CIE 1931色度図で(0.68, 0.32)のNTSCレベルの赤色発光輝度が再現良く得られた。本EL素子では、応答性が従来、数秒から数十秒であったものが、20msまで向上していた。図3に10発光スペクトルを示す。図4に同様な条件で作製した従来のCaS:Eu、すなわち本発明の表記でX=0の組成を用いたEL素子と本発明のEL素子のL-V特性の比較を示す。従来に比べ、高輝度化のEL素子が得られることがわかる。

【0067】〔実施例2〕実施例1において、Ca_{1-x}Zn_xSのx値を、表1に示すように変化させ、各膜厚に対する輝度および応答特性を測定した。結果を表1に示す。なお、応答特性は30ms未満を○、30~300msを△、300ms超を×とした。また、この範囲で20は、CIE色度で(x, y) = (0.60~0.70, 0.29~0.40)でありNTSCレベルの色純度が得られた。

【0068】

【表1】

表1		
Ca _{1-x} Zn _x S	輝度 (cd/m ²)	応答性
x=0	160	×
x=0.11	315	△
x=0.20	800	○
x=0.33	600	○
x=0.36	540	○

【0069】表1から明らかなように、今回のCa_{1-x}Zn_xS:Eu蛍光体薄膜のxが0.11~0.36の範囲で高輝度の良好な発光輝度、および優れた応答性が得られることがわかる。

【0070】〔実施例3〕実施例1において、Caに対し、さらにBe、Mg、SrおよびBaのいずれかを30原子%以下添加した。その他は実施例1と同様にして

素子を得、評価したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0071】〔実施例4〕実施例1において、EuにCuまたはCeを添加した。その他は実施例1と同様にして素子を得、評価したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0072】以上のように本発明のEL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の蛍光体薄膜材料を用いて高い輝度を得ることが可能となる。

【0073】また、このような薄膜を用いたEL素子は、応答特性に優れ、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。

【0074】

【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、高輝度、色純度の良好で応答性のよい、特にフルカラーEL用の赤に適した蛍光体薄膜、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】本発明の蛍光薄膜を用いた無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

【図2】本発明の蛍光薄膜を成膜するための装置の構成例を示す概略断面図である。

【図3】実施例1のEL素子(ELパネル)の発光スペクトルを示したグラフである。

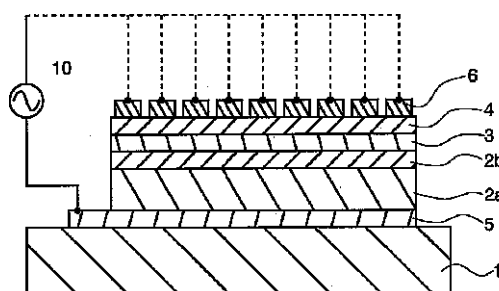
【図4】実施例1のEL素子(ELパネル)と、従来の素子とのL-V特性を比較して示したグラフである。

【図5】従来の無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

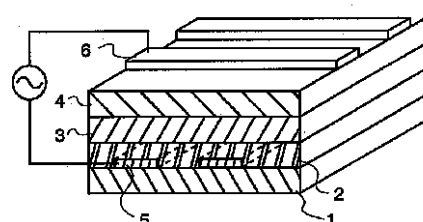
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 a 第1の絶縁層(誘電体層)
- 2 b 溶液塗布焼成法により形成された誘電体層
- 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)

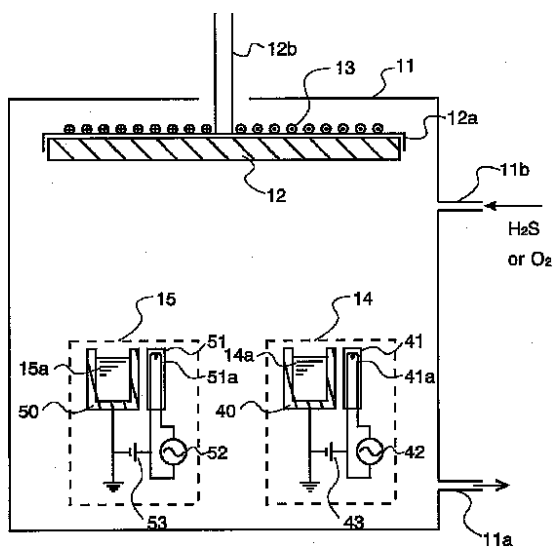
【図1】



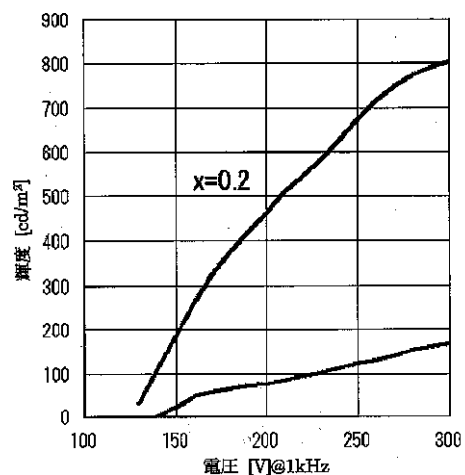
【図5】



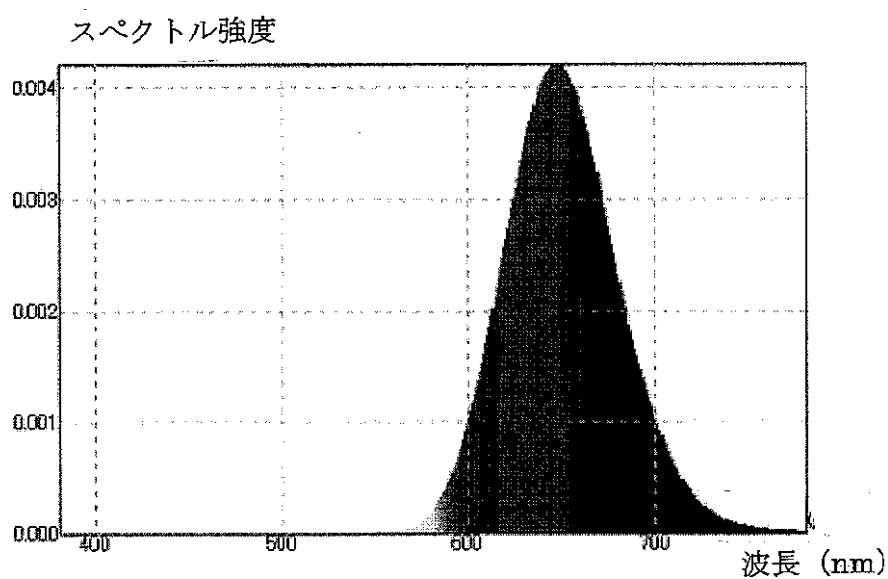
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 聖樹
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 長野 克人
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 DC01 DC02 DC04
4H001 CA04 XA04 XA12 XA16 XA20
XA30 XA38 XA56 XA88 YA29
YA58 YA63

专利名称(译)	磷光薄膜和EL面板		
公开(公告)号	JP2003201471A	公开(公告)日	2003-07-18
申请号	JP2001400847	申请日	2001-12-28
[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 高橋聖樹 長野克人		
发明人	矢野 義彦 大池 智之 高橋 聖樹 長野 克人		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/00 C09K11/56		
FI分类号	C09K11/00.A C09K11/00.F C09K11/56.CPC H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/DC01 3K007/DC02 3K007/DC04 4H001/CA04 4H001/XA04 4H001/XA12 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/XA88 4H001/YA29 4H001/YA58 4H001/YA63 3K107/AA07 3K107/CC01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD55 3K107/DD56		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种不需要滤光器，具有高亮度，良好的色纯度和良好的响应性，并且特别适合于全色EL的红色和EL面板的荧光体薄膜。
 解决方案：通用公式： $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$) 以具有荧光体薄膜和EL面板为代表的基础材料，该荧光体薄膜具有在该基础材料中包含发光中心的结构。

