

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 K 11/56	CPC	C 0 9 K 11/56	3 K 0 0 7
11/00		11/00	F 4 H 0 0 1
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 6 O L (全 10数)

(21)出願番号	特願2002 - 36075(P2002 - 36075)	(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2月13日(2002.2.13)	(72)発明者	三浦 登 東京都文京区西片1 - 8 - 18
		(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
		(74)代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 蛍光体およびE Lパネル

(57)【要約】

【課題】 応答性が良好で、フィルタを必要とせず、色純度の良好な、蛍光体、特にフルカラーのE L用の赤に適した蛍光体と、この蛍光体を用いたE Lパネルとを提供する。

【解決手段】 一般式：

$Ba_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$)

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蛍光体。

【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。

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

【請求項 3】 前記発光中心として、Eu または Eu 化合物を含む請求項 1 または 2 の蛍光体。

【請求項 4】 前記発光中心として、Eu または Eu 化合物と、Mn または Mn 化合物とを同時に含む請求項 1 ~ 3 のいずれかの蛍光体。

【請求項 5】 前記 Ba の一部が、Be, Mg, Ca, Sr および Ra のいずれか 1 種または 2 種以上で置換されている請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかの蛍光体を有する 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、EL (エレクトロルミネセンス) 素子、PDP (プラズマディスプレイ)、蛍光表示管等の発光素子に用いられる蛍光体関し、特に発光機能を有する硫化物を用いた蛍光体、これを用いた蛍光体薄膜と EL パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】PDP および蛍光表示管用の蛍光体は、青緑色に発光する蛍光体として、母体材料に ZnO、発光中心として Zn を用いた ZnO : Zn、青色として、ZnS : Ag、ZnS : Cu、赤色として、(ZnCd)S : Ag + In₂O₃ などが開発され、またそれ以外の蛍光体材料の研究も進展している。青緑色については、比較的低電圧で高輝度に発光するため、すでに蛍光表示管や PDP として、実用化されている。

【0003】しかしながら、青色、赤色については、発光輝度は十分とは言えず、低消費電力で高色純度の蛍光体が望まれている。

【0004】一方、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 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。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。

【0005】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。

【0006】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。

【0007】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。

【0008】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。

【0009】このように EL 素子、PDP、蛍光表示管等の発光素子に用いられる蛍光体においては、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材料が求められていた。

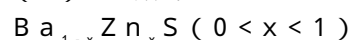
【0010】

【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、蛍光体、特にフルカラーのEL用の赤に適した蛍光体と、この蛍光体を用いたELパネルと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)の本発明により達成される。

(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。

(2) 前記発光中心が、MnまたはMn化合物である上記(1)の蛍光体。

(3) 前記発光中心として、EuまたはEu化合物を含む上記(1)または(2)の蛍光体。

(4) 前記発光中心として、EuまたはEu化合物と、MnまたはMn化合物とを同時に含む上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体。

(5) 前記Baの一部が、Be, Mg, Ca, SrおよびRaのいずれか1種または2種以上で置換されている上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの蛍光体を有するELパネル。

【0012】

【作用】本発明は、赤色用の蛍光体材料を探索した結果得られた発明で、本発明の母材は、多元組成制御技術の未熟さから合成が難しか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。

【0013】先ず発明者らは、従来の赤色EL材料として優れていると言われているCaS:EuをEL用の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。

【0014】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、アルカリ土類元素としてBaを用いた硫化バリ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、輝度の向上がみられ、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。

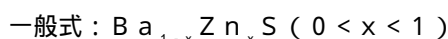
【0015】

【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。

【0016】本発明の蛍光体は、アルカリ土類元素としてバリウム(Ba)を用い、さらにこれと亜鉛(Zn)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Mnおよび/またはEuを添加したものである。

【0017】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、MnもしくはMn化合物、および/または、EuもしくはEu化合物が好ましい。これらは、母材のBaとZnとの合計に対して、発光中心となる元素の総計が好ましくは0.05～10原子%、より好ましくは1～7原子%、さらに好ましくは3～5原子%となるように添加することが望ましい。また、発光中心として2種以上の元素を添加することが好ましい。たとえば、Euに加えMnを添加すれば、応答性、発光輝度を向上させることが可能になる。以上のような母体材料の発光中心への効果については後述する。

【0018】本発明の蛍光体は、硫化バリウム-硫化亜鉛系母体材料を含有し、これは、



で表わされる。原子比xが0 < x < 1となる範囲で効果が実現する。この組成にすることにより、発光中心となるMn、Euに対して、いくつかの好ましい効果が得られる。

【0019】まず、ZnSにBaSを加えた組成では、ZnS:Mnの発光スペクトルが長波長側にシフトすることがわかった。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により、Mn発光中心の発光スペクトルに変化が見られ、良好な赤色の発光を得ることが可能になる。

【0020】Euを発光中心とした場合には、ZnS中にEuを2価で添加することができない。しかし、Ba_{1-x}Zn_xS(0 < x < 1)には、2価での添加が可能であり、赤色の発光が得られる。また、BaSにEuを2価で添加することが可能であるが、この場合、発光はオレンジ色である。ところが、BaSにZnSを加えた組成では、Euの発光が長波長側にシフトし、赤色発光が得られる。

【0021】一般に発光中心の濃度は、高い方が良い。しかし、あまり高すぎると、濃度消光により、発光輝度が低下する。したがって、母体材料により最適値が存在する。本発明のBa_{1-x}Zn_xS(0 < x < 1)の母体材料では、EuまたはMnをZnのサイトとBaのサイトに同時に添加が可能である。したがって、濃度消光なく高濃度の発光中心を添加できる。

【0022】本発明のBa_{1-x}Zn_xS(0 < x < 1)の母体材料中にEuとMnを共添加することにより、両発

光中心から赤色発光が得られ、その重ね合わせにより効率の高い赤色発光を得ることができる。高効率で赤色発光させるためには、EuとMnとの原子比を、Eu:Mn = 2:1~50:1とすることが好ましい。

【0023】このように本発明では、母体材料として $Ba_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$)、発光中心として特にMn、Euを用いると、赤色の発光体として、これまでに無く、高輝度で高効率のものが実現できる。

【0024】また、上記一般式において、Sの一部がOに置換されていても良い。Oは、EL素子の安定性を向上させる。置換量は、 $0.001 < O / (S + O) < 0.3$ の範囲が良い。

【0025】本発明の蛍光薄膜は、CIE 1931色度図で $(x, y) = (0.60 \sim 0.70, 0.29 \sim 0.40)$ 程度の良好な赤色が得られる。

【0026】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、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.8$ 、さらに好ましくは $0.35 \leq x \leq 0.6$ の範囲において、発光中心となるMnとEuとが同時に高輝度に発光する赤色が得られる。

【0027】なお、前記一般式 $Ba_{1-x}Zn_xS$ では、原子比 $(Ba + Zn):S$ を、化学量論組成にしたがって1:1として表示してあるが、この原子比は1:1から外れていてもよい。ただし、大きく外れると本発明の効果が得られにくいので、原子比 $S / (Ba + Zn)$ は $0.8 \sim 1.2$ 、特に $0.90 \sim 1.15$ とすることが好ましい。

【0028】本発明では、上記したようにアルカリ土類元素としてBaを用いるが、他のアルカリ土類元素であるBe, Mg, Ca, SrおよびRaのいずれか1種または2種以上をBaと共に用いてもよい。この場合、Ba以外のアルカリ土類元素は、Baを置換するように添加される。すなわち、他のアルカリ土類元素を添加する場合にはBa添加量を減らし、母体材料中におけるアルカリ土類元素全体の添加量が $Ba_{1-x}Zn_xS$ における「 $1-x$ 」で表されるようにする。Ba量に対する他のアルカリ土類元素の総量の比率は、30原子%以下であることが好ましい。この比率が高すぎると、本発明の効果が十分に実現しなくなる。

【0029】このような材料を用いた蛍光体薄膜の膜厚は、好ましくは50nm~1000nm、より好ましくは150nm~700nm、さらに好ましくは200nm~400nmとすることが望ましい。厚すぎると駆動電圧が上昇し、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輝度、発光効率共に優れたEL素子が得られる。

【0030】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。

【0031】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、高輝度で応答性の高い赤色EL薄膜を得ることができる。ZnS薄膜の膜厚は、30nm~400nm好ましくは、100nm~300nmが良い。

【0032】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、 $Ba_{0.5}Zn_{0.5}S:Eu$ 蛍光体薄膜を例に説明する。

【0033】すなわち、Euを添加した硫化バリ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。

【0034】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を添加した硫化バリウムペレットと硫化亜鉛ペレットと、 H_2S ガスを用いた反応性蒸着などにより、 $Ba_{0.5}Zn_{0.5}S:Eu$ 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。酸化雰囲気中アニールは、前述のO置換組成を合成するとき有効である。

【0035】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。

【0036】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。

【0037】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1

0 ~ 30 SCCMが好ましい。

【0038】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。

【0039】基板を回転させる場合、基板の回転速度としては、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。基板の回転速度が速すぎると、真空槽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。

【0040】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。

【0041】形成された $Ba_{1-x}Zn_xS:Eu$ 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、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 Eu 薄膜が得られる。

【0042】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 を添加した硫化バリウムと、硫化亜鉛とを蒸発源とし、 H_2S を導入しつつ、 Eu 添加 Ba 、 Zn 硫化物を作製する方法を例にとる。図において、真空槽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。

【0043】硫化バリウム EB 蒸発源14には、発光中心の添加された硫化バリウム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。

【0044】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、硫化バリウム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。

【0045】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。

【0046】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。

【0047】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の回転軸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。

【0048】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バリウム蒸気と、硫化亜鉛蒸気とを基板12上に堆積結合させ、 Eu 添加バリ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。

【0049】本発明の蛍光体を用いた発光層を用いて無機 EL 素子を得るには、例えば、前記した図3に示す構造としてもよく、また、図1に示すように厚膜絶縁層を設けた構造としてもよい。

【0050】図1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、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。

【0051】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。

【0052】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_3 薄膜層を設けることが好ましい。

【0053】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、ガラス基板やアルミナ (Al_2O_3)、フォスフェイト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、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 ($\text{SiC} + \text{BeO}$) 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。

【0054】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。

【0055】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。

【0056】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。

【0057】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \sim 10^{18} \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \cdot \text{cm}$ 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 $\epsilon = 100 \sim 1000$ 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。

【0058】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。

【0059】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。

【0060】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、スパッタリング法、CVD 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。

【0061】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。

【0062】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、 $1 \sim 20$ 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。

【0063】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。

【0064】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 $0.001 \sim 5$ 原子% 程度が好ましい。

【0065】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。

【0066】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、 $1 \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1 \cdot \text{cm}$ 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。

【0067】以上、本発明の $Ba_{1-x}Zn_xS:Eu$ 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リーカラーパネルに応用することができる。

【0068】

【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。

【0069】実施例1

本発明の蛍光体の合成を行った。 ZnS 粉末と、 BaS 粉末と、発光中心となる MnS 粉末および/または EuS 粉末とを混合した後、 H_2S 雰囲気中において1000℃で焼成し、蛍光体を得た。この蛍光体についてフォトルミネッセンスを評価して、蛍光体としての発光を評価した。

【0070】図4～図5は、フォトルミネッセンスの波長と強度(PL Intensity)との関係を示すグラフである。図4に示す Mn 添加の系では、 0.1×0.9 の範囲ですべてピーク波長620nmの赤色のルミネッセンスが得られることがわかる。また、図5に示す Eu 添加の系では、 0.1×0.5 の範囲でピーク波長640nm付近の赤色ルミネッセンスが得られることがわかる。

【0071】さらに、 Eu と Mn とを同時に添加した系で、種々の組成で赤色フォトルミネッセンスの強度を測定した。その結果、 $x = 0.33$ では相対強度60であり、 $x = 0.8$ では相対強度70であり、 0.35×0.6 において最大相対強度100であった。このことから、 Eu と Mn を発光中心として同時に含む系では、 0.35×0.6 で発光強度が向上できることがわかる。

【0072】実施例2

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 μm 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。

【0073】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。

【0074】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。

【0075】 BaS ペレットを入れたEB源と Mn を0.4モル%添加した ZnS ペレットを入れたEB源とを 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/s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。

【0076】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、 $Ba_{1-x}Zn_xS:Mn$ 薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比で $Ba:Zn:S:Mn = 5.96:40.76:52.90:0.38$ であった。すなわち、 $Ba_{0.13}Zn_{0.87}S_{1.13}$ 母体材料であり、 Mn 添加量は $Ba + Zn$ に対して0.8モル%であった。

【0077】さらに、得られた構造体上にITO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。

【0078】得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50 μs の電界を印加することにより、400cd/m²、CIE 1931色度図で(0.58, 0.42)の赤色発光輝度が得られた。本EL素子では、応答性が従来例で数秒から数十秒であったものが、20ms以下と向上していた。従来の赤色材料である $CaS:Eu$ を用いたEL素子では、80cd/m²程度であったものに対して高輝度のEL素子が得られることがわかる。

【0079】実施例3

実施例2と同様にして、 $Ba_{1-x}Zn_xS:Eu, Mn$ を用いたEL素子を作製した。

【0080】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。 Eu を5モル%添加した BaS ペレットを入れたEB源と Mn を0.4モル%添加した 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。

【0081】得られた蛍光体薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比で $Ba:Zn:S:Mn:Eu = 27.3:30.08:57.90:0.38:1.90$ であった。すなわち、 $Ba_{0.48}Zn_{0.52}S_{1.01}$ 母体材料であり、 Mn 、 Eu 添加量は $Ba + Zn$ に対して、それぞれ0.66モル%、3.3モル%であった。

【0082】得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50 μs の電界を印加することにより、50

cd/m²の赤色発光輝度が得られた。図6に発光スペクトルを示す。図6では、Euの2価、3価およびMnの2価の混在したスペクトルとなっており、3種類の発光中心を同時に発光させることが可能であることを示している。これら3種の発光は、すべて赤色成分として利用

【0083】実施例4

本発明の蛍光体を用いた発光層を有する、異なるタイプのEL素子(ELパネル)を以下の手順で作製した。このEL素子は、すでに説明した図3に示す構造である。

【0084】まず、ガラス基板上に下部電極層として膜厚200nmのITO層をスパッタリング法により、次いで絶縁層として膜厚320nmのBaTa₂O₆を蒸着法によりそれぞれ形成した。この構造を400℃の空气中で60分間アニールし、複合基板とした。

【0085】この複合基板上に、蛍光体薄膜をパルス蒸着法により厚さ400nmに形成した。蒸発源には、Euが5モル%添加されたBaSペレットとZnSペレットとを用い、蛍光体薄膜の組成がBa₂ZnS₃:Euとなるように、電子ビームパルスを調節した。形成時の基板温度は150℃とし、成膜速度は0.7nm/sとした。次いで、真空中において800℃で10分間アニールした。

【0086】次に、蛍光体薄膜上に、第2の絶縁層として膜厚320nmのBaTa₂O₆を蒸着法により形成した。最後に、第2の絶縁層上にAlを電子ビーム蒸着して膜厚200nmの上部電極層とし、EL素子を完成した。

【0087】このEL素子の発光特性を評価した。まず、フォトルミネッセンスを測定した。図7は、フォトルミネッセンスの波長と強度との関係を示すグラフであり、これから、ピーク波長631nmの赤色の発光が得られていることがわかる。

【0088】次に、このEL素子の下部電極および上部電極からそれぞれ電極を引き出し、2つの電極間に1kHz、パルス幅50μsの両極性電界を印加することにより、ELスペクトルを測定した。図8は、EL波長と強度との関係を示すグラフであり、これから、ピーク波長634nmの赤色発光が得られていることがわかる。本素子では、輝度10cd/m²の赤色EL発光が得られた。

【0089】以上のように本発明の蛍光体は、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であり、これを用いたEL素子により高い輝度を得ることが可能となる。

【0090】また、このような蛍光体を用いた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。

【0091】

【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、蛍光体、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】無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

【図2】本発明の蛍光体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】無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

【図4】実施例1で作製した蛍光体(発光中心Mn)のフォトルミネッセンスの発光スペクトルを示したグラフである。

【図5】実施例1で作製した蛍光体(発光中心Eu)のフォトルミネッセンスの発光スペクトルを示したグラフである。

【図6】実施例3で作製したEL素子(パネル)の発光スペクトルを示したグラフである。

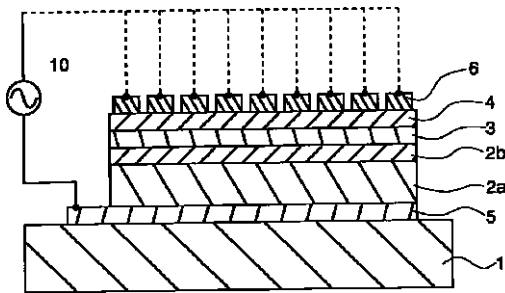
【図7】実施例4で作製したEL素子(パネル)のフォトルミネッセンスの発光スペクトルを示したグラフである。

【図8】実施例4で作製したEL素子(パネル)のEL発光スペクトルを示したグラフである。

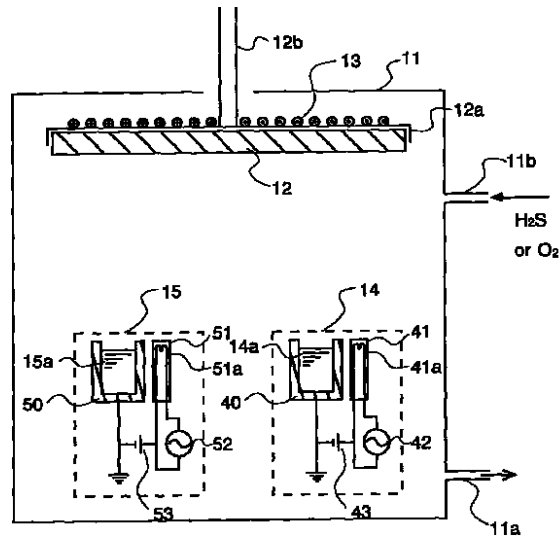
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 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)

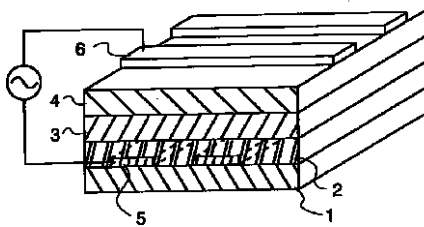
【図1】



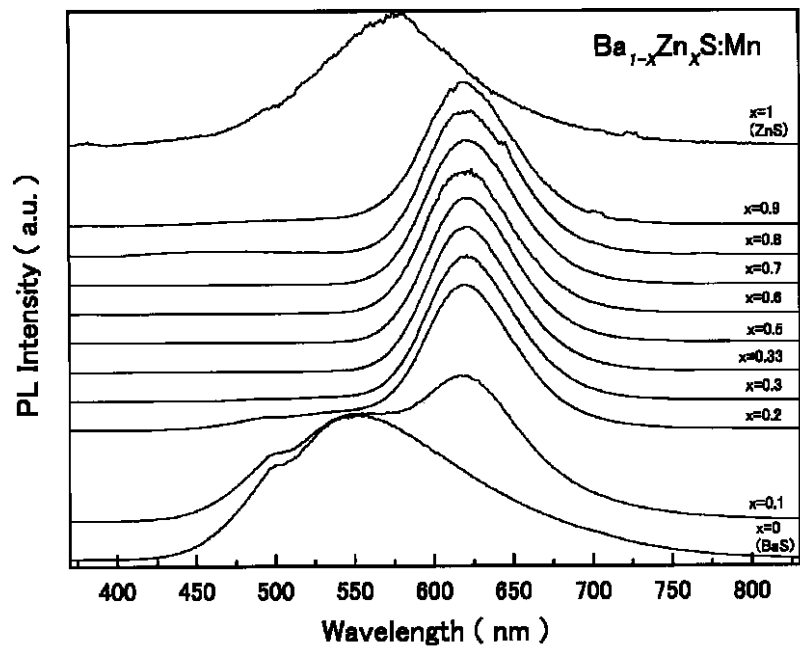
【図2】



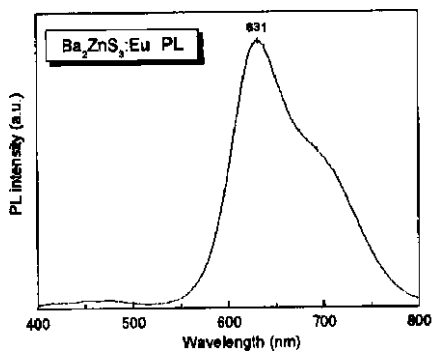
【図3】



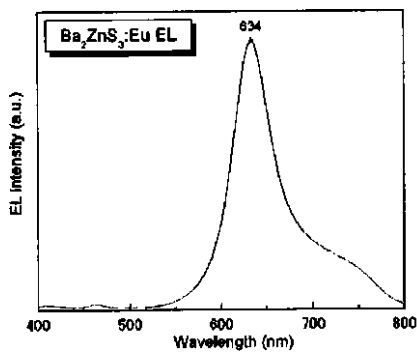
【図4】



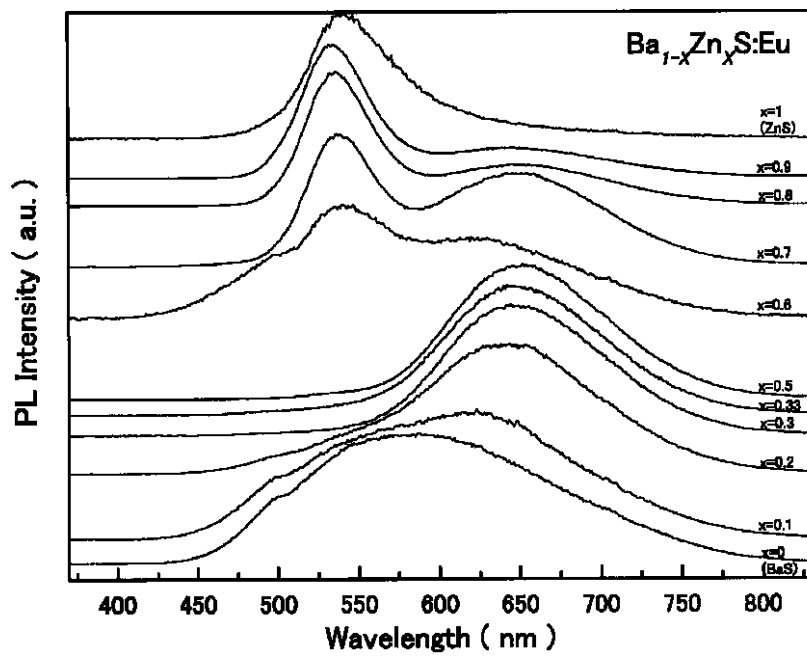
【図7】



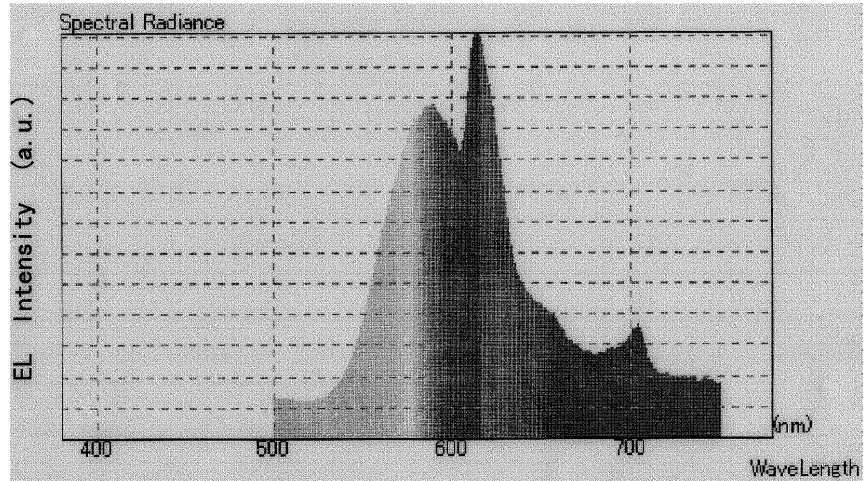
【図8】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB05 DB02 DC02
DC04
4H001 XA04 XA12 XA16 XA20 XA30
XA38 XA56 XA88 YA25 YA63

专利名称(译)	荧光粉和EL面板		
公开(公告)号	JP2003238953A	公开(公告)日	2003-08-27
申请号	JP2002036075	申请日	2002-02-13
[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	三浦登 矢野義彦		
发明人	三浦 登 矢野 義彦		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/56 C09K11/57 C09K11/77 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/576 C09K11/7703 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/56.CPC C09K11/00.F H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/DB02 3K007/DC02 3K007/DC04 4H001/XA04 4H001/XA12 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/XA88 4H001/YA25 4H001/YA63 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC31 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：提供一种具有良好的响应性，不需要过滤器并且具有良好的色纯度的磷光体，特别是适用于红色的磷光体用于全色EL，以及使用该磷光体的EL面板。。解决方案：通用公式： $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$) 以及一种荧光体，其包含基础材料和该基础材料中的发射中心。

【图4】

