

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報** (A) (11)特許出願公開番号

**特開2003-45660**

(P2003-45660A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51)Int.Cl<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

Z 3 K 0 0 7

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

F 4 H 0 0 1

11/84

11/84

審査請求 有 請求項の数 80 L (全 10数)

(21)出願番号 特願2001-228272(P2001-228272)

(71)出願人 000003067

ティー・ディー・ケイ株式会社

(22)出願日 平成13年7月27日(2001.7.27)

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 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

(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】 RGB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EL用のRGBの駆動に適した蛍光体薄膜を有するELパネルを提供する。

【解決手段】 赤色、緑色、青色を発光する3種類のEL蛍光体薄膜を有し、この3種類のEL蛍光体薄膜共に、発光中心として少なくともEu元素を必ず含有する構成のELパネルとした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤色、緑色、青色を発光する3種類のEL蛍光体薄膜を有し、この3種類のEL蛍光体薄膜共に、発光中心として少なくともEu元素を必ず含有するELパネル。

【請求項2】 前記3種類のEL蛍光体薄膜は、下記組成式で表される請求項1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 10 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は発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]

【請求項3】 赤色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類硫化物であり、緑色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオガレードであり、青色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオアルミネートである請求項1または2のELパネル。 20

【請求項4】 前記アルカリ土類硫化物が硫化カルシウムである請求項1～3のいずれかのELパネル。

【請求項5】 前記アルカリ土類チオガレードがストロンチウムチオガレードである請求項1～4のいずれかのELパネル。

【請求項6】 前記アルカリ土類チオアルミネートがバリウムチオアルミネートである請求項1～5のいずれかのELパネル。

【請求項7】 前記、赤色、緑色または青色を発光するEL蛍光体薄膜がアルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオガレード、およびアルカリ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1～6のいずれかのELパネル。

【請求項8】 前記、赤色、緑色または青色を発光するいずれかのEL蛍光体薄膜が酸化物である請求項1または2のELパネル。 40

## 【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パネルに関し、特にRGB3色を有するフルカラーパネルの発光層を有する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 50

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:Sm、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ー用の青色としては、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】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、発光の特性が異なる。特に発光中心が異なると発光の応答速度、発光残光などが異なり、青、緑、赤それぞれのピクセルをドライブするために

は、それぞれの色に合わせた点灯方法が必要になる。

【0007】また、上記した青、緑、赤、のEL蛍光体薄膜のELスペクトルは、すべてプロードであり、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。フィルター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。フィルターを用いて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10ならない。

【0008】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、同一の発光中心で発光の応答速度、発光残光などを一致させ、青、緑、赤それぞれのピクセルをドライブするに当たり、それぞれの色に合わせた点灯方法を必要とせず、同一のドライブ方式を用いることが可能なELパネルが求められていた。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、RGB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EL用のRGBの駆動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。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)~(8)のいずれかの本発明の構成により達成される。

(1) 赤色、緑色、青色を発光する3種類のEL蛍光体薄膜を有し、この3種類のEL蛍光体薄膜共に、発光中心として少なくともEu元素を必ず含有するELパネル。

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

$$A_x B_y O_z S_w : R$$

[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し、x=0~5、y=0~15、z=0~30、w=0~30である。Rは発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]

(3) 赤色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類硫化物であり、緑色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオガレードであり、青色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオアルミネートである上記(1)または(2)のELパネル。

(4) 前記アルカリ土類硫化物が硫化カルシウムである上記(1)~(3)のいずれかのELパネル。

(5) 前記アルカリ土類チオガレードがストロンチウムチオガレードである上記(1)~(4)のいずれかの50

ELパネル。

(6) 前記アルカリ土類チオアルミネートがバリウムチオアルミネートである上記(1)~(5)のいずれかのELパネル。

(7) 前記、赤色、緑色または青色を発光するEL蛍光体薄膜がアルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオガレード、およびアルカリ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)~(6)のいずれかのELパネル。

(8) 前記、赤色、緑色または青色を発光するいずれかのEL蛍光体薄膜が酸化物である上記(1)または(2)のELパネル。

#### 【0011】

【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。

20 【0012】本発明のELパネルは、赤色、緑色、青色を発光する3種類のEL蛍光体薄膜を有しており、この3種類のEL蛍光体薄膜中に添加された発光中心となる元素として3種類共に少なくともEu元素を必ず含有するものである。

【0013】本発明に用いる3種類の赤、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ド、アルカリ土類ガレード、アルカリ土類インデート、アルカリ土類チオインデートのいずれかの母体材料に、発光中心として少なくともEuを添加したものである。

【0014】このような蛍光体薄膜は、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、Euを同一の発光中心とし、発光の応答速度、発光残光などを一致させているために、青、緑、赤それぞれのピクセルをドライブするに当たり、それぞれの色に合わせた点灯方法を必要とせず、同一のドライブ方式を用いることが可能なELパネルとすることができます。

40 【0015】ここで、赤色、緑色、青色の発光とは、少なくとも600~700nmの波長帯域のうちに発光極大波長を有するものを赤色、少なくとも500~600nmの波長帯域のうちに発光極大波長を有するものを緑色、少なくとも400~500nmの波長帯域のうちに発光極大波長を有するものを青色の発光とする。

【0016】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ード、アルカリ土類ガレード、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。

【0017】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。

【0018】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。

【0019】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。

【0020】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。

【0021】x, y, zは、好ましくは

x = 0 ~ 5

y = 0 ~ 15

z = 0 ~ 30

w = 0 ~ 30、

より好ましくは

x = 1 ~ 5

y = 1 ~ 15

z = 3 ~ 30

w = 3 ~ 30

である。

【0022】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 ~ 0.85、特に0.05 ~ 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 ~ 0.85、好ましくは0.05 ~ 0.5、より好ましくは0.1 ~ 0.4、特に0.2 ~ 0.3であることが好ましい。

【0023】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。

【0024】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。

【0025】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。

【0026】このような酸化物は、

組成式  $A_xB_yO_z : R$

[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。

【0027】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。

【0028】x, y, zは、好ましくは

x = 0 ~ 5

y = 0 ~ 15

z = 0 ~ 30、

より好ましくは

x = 1 ~ 5

y = 1 ~ 15

z = 3 ~ 30

である。

【0029】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、 $Ba_xAl_yO_zS_w : Eu$ であることが好ましい。

【0030】また、w = 0 の酸化物も好ましい。このなかでは、 $Ca_xAl_yO_z : Eu$ が特に好ましい。

【0031】緑色としては、 $Sr_xGa_yO_zS_w : Eu$ であることが特に好ましい。

【0032】また、w = 0 の酸化物も好ましい。このなかでは、 $Sr_xAl_yO_z : Eu$ が特に好ましい。

【0033】さらに、特に赤色の蛍光体薄膜としては、アルカリ土類インデートを母体材料とし、さらに発光中心としてEuを添加したもの、またはアルカリ土類硫化物を母体材料とし、さらに発光中心としてEuを添加したもののが好ましい。また、 $Ga_2O_3$ のように、w = 0 の酸化物も好ましい。

【0034】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、これらの中でもMg, Ca, SrおよびBaが好ましく、特に硫化物の場合、すなわちz = 0 の時は、Caが好ましい。またCaとSr、CaとMgなど二種類以上を用いてもよい。また特に酸化物の場合、すなわちw = 0 の場合、Mgが好ましい。

【0035】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100～2000nm、特に150～700nm程度である。

【0036】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0.1～10原子%添加することが好ましい。CaSに関しては、0.1～0.5原子%、好ましくは0.2～0.4原子%が最も好ましい。本発明では、発光中心として添加される元素はEuを必ず含むものであるが、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。

【0037】このような赤色の蛍光体薄膜の膜厚としては、50nm～300nm、好ましくは150nm～250nm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、発光効率共に優れたEL素子が得られる。

【0038】さらに赤色、緑色、青色の蛍光体薄膜は、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。特に蛍光体薄膜として、CaS:Euを用いた時には、効果が著しく、高輝度で応答性の高い赤色EL薄膜を得ることができる。ZnS薄膜の膜厚は、30nm～400nm、好ましくは、100nm～300nmが良い。

【0039】また赤色、緑色、青色の蛍光体薄膜は、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜、または、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よい。

【0040】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。

【0041】すなわち、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、同時にチオアルミニート、チオガレード、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ード、アルカリ土類チオアルミニート、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<sub>2</sub>Sガスを導入してもよい。

【0042】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。

【0043】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。

【0044】形成された酸化物蛍光薄膜は、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。結晶性を上げるためにには、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。

【0045】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。

【0046】蒸着時の圧力は好ましくは1.33×10<sup>-4</sup>～1.33×10<sup>-1</sup>Pa(1×10<sup>-6</sup>～1×10<sup>-3</sup>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6.65×10<sup>-3</sup>～6.65×10<sup>-2</sup>Pa(5×10<sup>-5</sup>～5×10<sup>-4</sup>Torr)とするとよい。圧力がこれより高くなると、EL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。

【0047】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。

【0048】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、ブ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。

【0049】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、シーズヒータ、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。

【0050】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、Euを添加したア

ルカリ土類硫化物と、チオアルミネート、チオガレード、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、E u添加アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレード、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、真空槽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。

【0051】アルカリ土類硫化物の蒸発手段である抵抗加熱蒸発源（K-セル）14には、発光中心の添加され10たアルカリ土類硫化物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、所望の蒸発速度で金属材料を蒸発させるようになっている。

【0052】一方、チオアルミネート、チオガレード、チオインデートのいずれかの蒸発手段となるEB（エレクトロンビーム）蒸発源15は、チオアルミネート、チオガレード、チオインデートのいずれか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、チオアルミネート、チオガレード、チオインデートのいずれか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。

【0053】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。

【0054】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内を所定の真空中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。

【0055】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内の真空中度を維持しつつ、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。

【0056】このような装置を用い、K-セル14、EB蒸発源15から蒸発させたアルカリ土類硫化物蒸気

と、チオアルミネート、チオガレード、チオインデートのいずれかの蒸気とを基板12上に堆積結合させ、E u添加アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレード、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ます。

【0057】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。

【0058】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。マトリクス電極20の交点では、赤、緑、青の蛍光体薄膜が塗り分けられている。

【0059】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。

【0060】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。

【0061】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<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+B<sub>2</sub>O）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。

【0062】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50を形成した構造が好ましい。

【0063】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。

【0064】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。

【0065】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \cdot \text{cm}$ 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 $= 100 \sim 1000$ 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。

【0066】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。

【0067】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。

【0068】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( $\text{SiO}_2$ )、窒化シリコン( $\text{SiN}$ )、酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )、PZT、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、シリコンオキシナイトライド( $\text{SiON}$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、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。

【0069】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。

【0070】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 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ 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。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{SnO}_2$ の混合比は、 $1 \sim 20$ 質量%、さらには $5 \sim 50$

12質量%が好ましい。また、IZOでの $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{ZnO}$ の混合比は、通常、 $12 \sim 32$ 質量%程度である。

【0071】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。

【0072】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。

【0073】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。

【0074】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 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、特に $100 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度である。

【0075】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。

【0076】

【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。

【0077】〔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 $\text{BaTiO}_3$ 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、 $30 \mu\text{m}$ 厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。さらに、この上にバッファ層として $\text{BaTiO}_3$ 膜をスパッタリングにより $400 \text{ nm}$ 形成し、 $700$ °Cの空気中でアニールし、複合基板とした。

【0078】この複合基板上に、EL素子として安定に発光させるため、赤、緑、青の3種類の蛍光体薄膜を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $50 \text{ nm}$  /  $\text{ZnS}$ 膜、 $200 \text{ nm}$  / 蛍光体薄膜(発光層)、 $300 \text{ nm}$  /  $\text{ZnS}$ 膜、 $200 \text{ nm}$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $50 \text{ nm}$ の構造体として作製した。

【0079】各色の蛍光体薄膜を所定部に形成するた

め、あらかじめマスクパターンを各色で準備し、それをマスク蒸着により、部分的に形成した。

【0080】赤、緑、青の3種類の蛍光体薄膜には、赤色はCaS系、緑色はSr<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た。発光中心には、いずれもEuを用いた。

【0081】赤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台のみを用いた。

【0082】Euを0.5 mol%添加したCaS粉を入れたEB源15をH<sub>2</sub>Sガスを導入した真空槽11内に設け、源より蒸発させ、400に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。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1 nm/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、蛍光体薄膜を得た。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の空気中で10分間アニールした。

【0083】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:S:Eu=24.07:25.00:0.15であった。

【0084】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(セルル源)1台を用いた。

【0085】Euを5 mol%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1 nm/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の空気中で10分間アニールした。

【0086】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。

【0087】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(セルル源)1台を用いた。

\*【0088】Euを5 mol%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1 nm/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の空気中で10分間アニールした。

【0089】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>1-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:Al:O:S:Eu=8.91:18.93:9.33:28.05:0.35であった。

【0090】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マグネッ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、パターニングしてマトリックス構造のEL素子を完成した。

【0091】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100cd/m<sup>2</sup>で512色を応答性良く発光することができた。

【0092】【実施例2】実施例1において、緑色として、Sr<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>z</sub>S<sub>w</sub>:Eu薄膜に代えてSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Euを用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。

【0093】以上のように本発明のELパネルは、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、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、特に発光中心材料として3色全てEu元素を用いることにより、フルカラーELパネルのドライブ法を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、回路などを含めたパネル製造コストを低減することを可能とすることことができ、実用的価値が大きい。

【0094】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、RGB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EL用のRGBの駆動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】

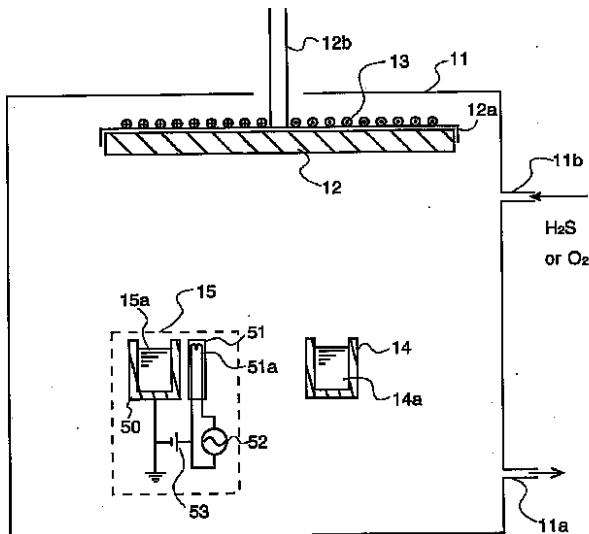
【図1】本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【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。

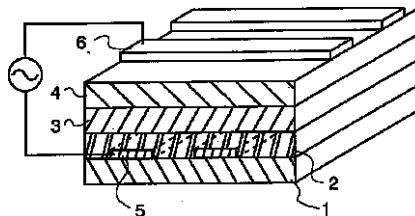
【符号の説明】

1	基板	* 1 1	真空槽
2	第1の絶縁層(誘電体層)	1 2	基板
3	蛍光体薄膜(発光層)	1 3	加熱手段
4	第2の絶縁層(誘電体層)	1 4	K-セル
5	下部電極	1 5	E B蒸発源
6	上部電極(透明電極)	*	

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年9月13日(2002.9.1)

3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項2】 前記3種類のEL蛍光体薄膜は、下記組成式で表される請求項1のELパネル。

 $A_x B_y O_z S_w : R$ 

[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよびアルカリ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 ~ 5、y = 0 ~ 15、z = 0 ~ 30、w = 0 ~ 30である。Rは発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)

～(8)のいずれかの本発明の構成により達成される。

(1) 赤色、緑色、青色を発光する3種類のEL蛍光体薄膜を有し、この3種類のEL蛍光体薄膜共に、発光中心として少なくともEu元素を必ず含有するELパネル。

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

 $A_x B_y O_z S_w : R$ 

[但し、AはMg、Ca、Sr、Baおよびアルカリ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 ~ 5、y = 0 ~ 15、z = 0 ~ 30、w = 0 ~ 30である。Rは発光中心となる元素を表し、Euを必ず含む。]

(3) 赤色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類硫化物であり、緑色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオガレードであり、青色を発光するEL蛍光体薄膜の母体材料がアルカリ土類チオアルミニートである上記(1)または(2)のELパネル。

(4) 前記アルカリ土類硫化物が硫化カルシウムである上記(1)～(3)のいずれかのELパネル。

(5) 前記アルカリ土類チオガレードがストロンチウ

ムチオガレードである上記(1)～(4)のいずれかのELパネル。

(6) 前記アルカリ土類チオアルミネートがバリウムチオアルミネートである上記(1)～(5)のいずれかのELパネル。

(7) 前記、赤色、緑色または青色を発光するEL蛍光体薄膜がアルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオアルミネート、アルカリ土類チオガレード、およびアルカリ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、

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

である上記(1)～(6)のいずれかのELパネル。

(8) 前記、赤色、緑色または青色を発光するいずれかのEL蛍光体薄膜が酸化物である上記(1)または(2)のELパネル。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB04 BA06 CB01 DB01 EC00  
4H001 CA01 XA13 XA16 XA20 XA31  
XA38 XA56 XA63

专利名称(译)	EL面板		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003045660A</a>	公开(公告)日	2003-02-14
申请号	JP2001228272	申请日	2001-07-27
[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 長野克人		
发明人	矢野 義彦 長野 克人		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/77 C09K11/84 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/18		
CPC分类号	C09K11/7734 C09K11/7731 H05B33/14 H05B33/18		
FI分类号	H05B33/14.Z C09K11/00.F C09K11/84 H05B33/12.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/BA06 3K007/CB01 3K007/DB01 3K007/EC00 4H001/CA01 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA31 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/XA63 3K107/AA07 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14		
代理人(译)	石井洋一		
其他公开文献	<a href="#">JP3704068B2</a>		
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。解决方案：EL面板具有发射红色，绿色和蓝色的三种类型的EL荧光粉薄膜，这三种类型的EL荧光粉薄膜都必须至少包含Eu元素作为发射中心。

## 【図2】

