

(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2005-302474

(P2005-302474A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷
H05B 33/14F I
H05B 33/14

Z

テーマコード (参考)
3K007

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115512 (P2004-115512)
(22) 出願日 平成16年4月9日(2004.4.9)(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100090343
弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

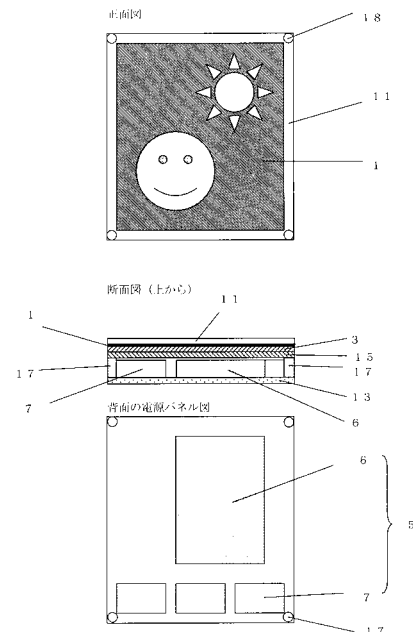
(54) 【発明の名称】 無機分散型E L表示シート

(57) 【要約】

【課題】透過型画像材料を、小型軽量で、カード感覚で鑑賞できるE L表示シートを提供し、机上等設置場所を選ばず、簡便に輸送等が可能で、消費電力も少なく、高画質な鑑賞システムを提供する。

【解決手段】 無機分散型E L素子3、該E L素子を光源とする透過型画像材料1、及び該E L素子を駆動する駆動電源5を含有する、面積50 cm² 以上300 cm² 以下のE L表示シート。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機分散型 E L 素子、該 E L 素子を光源とする透過型画像材料、及び該 E L 素子を駆動する駆動電源を含有する、面積 50 cm^2 以上 300 cm^2 以下の E L 表示シート。

【請求項 2】

厚みが 10 mm 以下である請求項 1 記載の E L 表示シート。

【請求項 3】

該透過型画像材料上に、更にカバーを有する請求項 2 記載の E L 表示シート。

【請求項 4】

該透過型画像材料が、その表示部を対向して配置されてなる、見開き型の請求項 2 記載の E L 表示シート。 10

【請求項 5】

無機分散型 E L 素子及び該 E L 素子を光源とする透過型画像材料が、E L 素子を駆動する駆動電源を挟んで両面に配置された請求項 2 記載の E L 表示シート。

【請求項 6】

該透過型画像材料の画像がデジタル情報として処理可能な請求項 1～5 のいずれかに記載の E L 表示シート。

【請求項 7】

無機分散型 E L 素子が蛍光体粒子を含有する蛍光体層を有し、該蛍光体粒子の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であり、該蛍光体層の厚みが $0.3\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である請求項 1～6 のいずれかに記載の E L 表示シート。 20

【請求項 8】

該無機分散型 E L 素子が 600 nm 以上に発光ピークを有する請求項 1～7 のいずれかに記載の E L 表示シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機分散型 E L 素子及び透過型画像材料とを組み合わせた E L 表示シートに関する。特に、無機分散型 E L 素子と透過型画像材料とを貼り合わせたカード型の E L 表示シートに関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

反射型画像材料に対し透過型画像材料は、立体感、色純度等に優れるが、透過観賞用の光源が必要であり、従来この光源として、冷陰極管ないし L E D（ライト・エミテッド・ダイオード）と導光板、拡散板を用いたシステムが用いられているが、高額で重量も重く、持ち運びには極めて不便で、個人観賞用や贈答用として簡便に用いるには、限界があった。

【0003】

一方、特許文献 1 には、画像が接着されているポリマーシートに機能性ベースを接着させることにより、光学的性質、機械的性質やテクスチャー加工に関する性質が改良させることができることが記載されており、該機能性ベースの一例としてエレクトロルミネセンス（E L）部材が記載されている。また、特許文献 2 には、背面照明手段（バックライト）として E L 発光シートを用いた画像記録媒体が記載されており、これにより、薄厚で可撓性のある背面照明画像体を容易に得ることができると記載されている。 40

【特許文献 1】特開 2003-162029 号公報

【特許文献 2】特開 2003-150087 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらの技術は依然、展示会やプレゼンテーション等を念頭においた、 50

外部からの供給電源による背面照明を意図した大型のディスプレイ材料を開示するものであり、透過型画像材料を簡便に楽しむための具体的手段が何ら開示されておらず、軽量で薄く、だれもが簡便に透過画像鑑賞を楽しめるシステムは何ら開示も示唆もされていなかった。

【0005】

特に、冷陰極管ないしLED（ライト・エミテッド・ダイオード）と導光板、拡散板を用いた従来型のシステムに対して、無機分散型ELは、軽量で極めて薄い特徴を有しているが、1) 演色性が悪く、色再現性が低い、2) 輝度が低い、3) インバーター電源や100V電源を用いると机上等に気軽に置けない等の無機EL素子を用いるにあたっての困難な状況が存在するにもかかわらず、上記特許文献では、かかる課題は何ら開示も示唆も

10

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来における問題を解決し、透過型画像材料を、小型軽量で、カード感覚で鑑賞できるEL表示シートを提供し、机上等設置場所を選ばず、簡便に輸送等が可能で、消費電力も少なく、高画質な鑑賞システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記課題は、本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

20

(1) 無機分散型EL素子、該EL素子を光源とする透過型画像材料、及び該EL素子を駆動する駆動電源を含有する、面積 50 cm^2 以上 300 cm^2 以下のEL表示シート。

(2) 厚みが10mm以下である上記(1)記載のEL表示シート。

【0008】

(3) 該透過型画像材料上に、更にカバーを有する上記(2)記載のEL表示シート。

(4) 該透過型画像材料が、その表示部を対向して配置されてなる、見開き型の上記(2)記載のEL表示シート。

(5) 無機分散型EL素子及び該EL素子を光源とする透過型画像材料が、EL素子を駆動する駆動電源を挟んで両面に配置された上記(2)記載のEL表示シート。

30

【0009】

(6) 該透過型画像材料の画像がデジタル情報として処理可能な上記(1)～(5)のいずれかに記載のEL表示シート。

(7) 無機分散型EL素子が蛍光体粒子を含有する蛍光体層を有し、該蛍光体粒子の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、該蛍光体層の厚みが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である上記(1)～(6)のいずれかに記載のEL表示シート。

(8) 該無機分散型EL素子が 600 nm 以上に発光ピークを有する上記(1)～(7)のいずれかに記載のEL表示シート。

【0010】

エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、高誘電体中に蛍光体粒子を分散してなる粒子分散型素子と、誘電体層間に蛍光体薄膜を挟んでなる薄膜型素子とに大別される。本発明は、前者の粒子分散型素子を用いたものである。

40

【0011】

分散型は、少なくとも一方が光透過性の一对の導電性電極シート間に、フッ素系ゴム、シアノ基を有するポリマーの如き高誘電性ポリマー中に蛍光体粉末を含んで成る発光層が設置された素子であり、さらに絶縁破壊を防ぐ為に高誘電性ポリマー中にチタン酸バリウムのような強誘電体の粉末を含んで成る誘電体層が設置されるのが通常の形態である。ここで用いられる蛍光体粉末は通常ZnSを母体とし、これにMn、Cu、Cl、Ce、Au、Ag、Al等のイオンが適量ドーピングされている。粒子サイズは $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ サイズのものが一般的である。

50

【0012】

分散型は、高温プロセスを用いない為、プラスチックを基板としたフレキシブルな材料構成が可能であること、真空装置を使用することなく比較的簡便な工程で、低コストで製造が可能であること、また発光色の異なる複数の蛍光体粒子を混合することで素子の発光色の調節が容易であるという特徴を有することから、バックライト、表示素子へ応用することにより、本発明の簡便な透過画像鑑賞システムの達成に極めて有効である。かかる分散型EL素子を薄型の該EL素子を駆動する駆動電源と組み合わせて用いることにより、本発明の上記目的が達成される。

【0013】

ただし、分散型EL素子は、発光輝度が低いことや白色発光が不十分なために、蛍光性染料を併用して擬似白色を形成することが多いという課題を有するため、良好な発光輝度および発光効率、更に白色化を十分に達成することにより、携帯型小型電池での駆動が容易となり、本発明のEL表示シートとしてより良好な画像鑑賞システムを構築できる。

【0014】

更に、本発明では、更なる高輝度化を達成するために、以下に示す分散型エレクトロルミネッセンス素子を好ましく用いることができる。

(i) 平均粒子サイズが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下で粒子径の変動係数が3%以上35%以下である蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

(ii) 粒子内部に多重双晶構造を有し、平均面間隔が $0.2\sim 10\text{nm}$ である硫化亜鉛からなることを特徴とする蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

(iii) 平均粒子サイズが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下で、該粒子の30%以上が粒子の長軸と短軸の比が1.5以上を有する硫化亜鉛からなることを特徴とする蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

【0015】

(iv) 蛍光体粒子が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する非発光シェル層で被覆されているエレクトロルミネッセンス素子。

(v) 付活剤が銅、マンガ、銀、金及び希土類元素から選択された少なくとも一種のイオンである蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

(vi) 共付活剤が塩素、臭素、ヨウ素、及びアルミニウムから選択された少なくとも一種のイオンである蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

(vii) 付活剤が銅イオンであり、共付活剤が塩素イオンである蛍光体粒子からなるエレクトロルミネッセンス素子。

【0016】

(viii) 少なくとも一方が透明な、対向する一対の電極で挟持した蛍光体物質を含む発光層を有するEL素子であって、蛍光体物質を含む発光層と必要に応じて隣接させる無機誘電体物質を含む絶縁層との合計膜厚みが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下であるエレクトロルミネッセンス素子。

(ix) 蛍光体層の厚みが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であるエレクトロルミネッセンス素子。

(x) 透明電極の表面抵抗値が $1\Omega/\square$ 以上 $100\Omega/\square$ 以下であるエレクトロルミネッセンス素子。

(xi) 熱伝導率が、 $2.3\text{W}/\text{cm}\cdot\text{deg}$ 以上の背面電極を有するエレクトロルミネッセンス素子。

【0017】

上記の好ましい態様(i)～(xi)のうちのいずれか1種以上の態様を具備するEL素子を用いることにより、 $200\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の発光が得られ、本発明のEL表示シートとして特に好ましく用いることができる。より好ましい輝度範囲は、 $250\text{cd}/\text{m}^2$ 以上 $1500\text{cd}/\text{m}^2$ 以下である。

【0018】

また上記実施態様(i)～(xi)の少なくともいずれか1種以上の態様を具備するEL

素子を用いることにより、消費電力は、上記の輝度を得ても 50 W/m^2 以下を実現できる。そのようにすることで、消費電力抑さえ、発熱も少なくなり、透過プリント画像の画像保存性も改良され長寿命となる。また、最大濃度が 1.5 以上ある高画質な透過プリント画像に対しても十分な輝度を提供することが出来、高画質な大面積広告を実現できる。

特に、消費電力が、 100 W/m^2 を超えてしまうと、発熱による周辺環境の悪化や透過プリント画像の褪色、変色が置きやすくなる。一方で、 200 cd/m^2 以上 2000 cd/m^2 以下の好ましい輝度が達成されることにより、1.5 以上の高濃度を有し、階調表現が豊かな、高画質画像を提供することが容易になる。

本発明では、上記高輝度達成が可能な分散型 EL 素子を適宜用いることにより、これらの課題をバランス良く両立させた EL 表示シートを得ることができる。

10

【0019】

更に本発明では、従来公知の分散型の発光輝度を高める方法を併用することもできる。例えば、特開平 6-306355 号公報記載の、2 段焼成と焼成間に粒子に衝撃を与えて高輝度化を行う方法、特開平 3-086785 号公報及び同 3-086786 号公報記載の、塩酸および硫化水素雰囲気、焼成を行うことにより高輝度化を行う方法、特開 2002-322469 号公報、同 2002-322470 号公報及び同 2002-322472 号公報に記載の、気体状の溶解塩を噴霧して加熱分解・反応を起こして粒子形成することにより、均質な蛍光体粒子を形成する方法などが挙げられる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の EL 表示シートによれば、軽量で薄く、だれもが簡便に透過画像鑑賞を楽しむシステムを提供することができる。これにより、郵便等で簡単かつ低料金で送ることができる。誕生祝、クリスマスプレゼント、結婚記念、入学祝などに写真を用いた記念品、贈答品等として好ましく用いることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

＜エレクトロルミネッセンス素子＞

エレクトロルミネッセント蛍光体について、さらに詳しく以下に述べる。

本発明に好ましく用いられる粒子の母体材料としては、具体的には第 II 族元素と第 VI 族元素とから成る群から選ばれる元素の一つあるいは複数と、第 III 族元素と第 V 族元素とから成る群から選ばれる一つあるいは複数の元素とから成る半導体の微粒子であり、必要な発光波長領域により任意に選択される。例えば、CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CaS, MgS, SrS, GaP, GaAs, 及びそれらの混晶などが挙げられる。中でも、ZnS, CdS, CaSなどを好ましく用いることができる。

30

【0022】

さらに、粒子の母体材料としては、 BaAl_2S_4 、 CaGa_2S_4 、 Ga_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 Zn_2GaO_4 、 ZnGa_2O_4 、 ZnGeO_3 、 ZnGeO_4 、 ZnAl_2O_4 、 CaGa_2O_4 、 CaGeO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 CaO 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 SrAl_2O_4 、 SrGa_2O_4 、 SrP_2O_7 、 MgGa_2O_4 、 Mg_2GeO_4 、 MgGeO_3 、 BaAl_2O_4 、 $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 BeGa_2O_4 、 Y_2SiO_5 、 Y_2GeO_5 、 $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 Y_4GeO_8 、 Y_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 SnO_2 及びそれらの混晶などを好ましく用いることができる。

40

また、発光中心は、Mn や Cr などの金属イオン及び、希土類を好ましく用いることができる。

このような、母体材料の選択により、いくつかの蛍光体を用いることで、実質的に、染料や蛍光染料を用いることなく、色度図上 $0.3 < x < 0.4$ 、 $0.3 < y < 0.4$ の範囲の白色発光を得ることができる。

【0023】

本発明に利用可能な蛍光体微粒子は、当業界で広く用いられる焼成法（固相法）で形成

50

することができる。例えば、硫化亜鉛の場合、液相法で10 nm～50 nmの微粒子粉末（通常生粉と呼ぶ）を作成し、これを一次粒子として用い、これに付活剤と呼ばれる不純物を混入させて融剤とともに坩堝にて900℃～1300℃の高温で30分～10時間、第1の焼成を行い、粒子を得る。

【0024】

ここで、付活剤としては、銅、マンガン、銀、金及び希土類元素等から選択されるイオンであることが好ましく、共付活剤としては、塩素、臭素、ヨウ素、及びアルミニウム等から選択されるイオンであることが好ましい。特に、付活剤が銅イオンであり、共付活剤が塩素イオンであることが高輝度を達成する上で好ましい。

【0025】

第1の焼成によって得られる中間蛍光体粉末をイオン交換水で繰り返し洗浄してアルカリ金属ないしアルカリ土類金属及び過剰の付活剤、共付活剤を除去する。

次いで、得られた中間体蛍光体粉末に第2の焼成をほどこす。第2の焼成は、第1の焼成より低温の500～800℃で、また短時間の30分～3時間の加熱（アニーリング）をする。

これら焼成により蛍光体粒子内には多くの積層欠陥が発生するが、微粒子でかつより多くの積層欠陥が蛍光体粒子内に含まれるように、第1の焼成と第2の焼成の条件を適宜選択することが好ましい。

【0026】

また、第1の焼成物に、ある範囲の大きさの衝撃力を加えることにより、粒子を破壊することなく、積層欠陥の密度を大幅に増加させることができる。衝撃力を加える方法としては、中間蛍光体粒子同士を接触混合させる方法、アルミナ等の球体を混ぜて混合させる（ボールミル）方法、粒子を加速させ衝突させる方法、超音波を照射する方法、静水圧を印加する方法などを好ましく用いることができる。

その後、該中間蛍光体を、HCl等の酸でエッチングして表面に付着している金属酸化物を除去し、さらに表面に付着した硫化銅を、KCNで洗浄して除去する。続いて該中間蛍光体を乾燥してEL蛍光体を得る。

【0027】

また、硫化亜鉛の場合などは、蛍光体結晶中に多重双晶構造を導入するため、蛍光体の粒子形成方法として、水熱合成法を用いることが好ましい。水熱合成系では、粒子は、よく攪拌された水溶媒に分散されており、かつ粒子成長を起こす亜鉛イオン及び／又は硫黄イオンは、反応容器外から、水溶液で制御された流量で、決められた時間で添加する。従って、この系では粒子は水溶媒中で自由に動くことができ、かつ添加されたイオンは水中を拡散して粒子成長を均一に起こすことができるため、粒子内部における付活剤もしくは共付活剤の濃度分布を変化させることができ、焼成法では得られない粒子を得ることができる。また粒子サイズ分布の制御において、核形成過程と成長過程を明確に分離することができ、かつ粒子成長中の過飽和度を自由に制御することにより、粒子サイズ分布を制御することが可能で、サイズ分布の狭い単分散な硫化亜鉛粒子を得ることが可能となる。核形成過程と成長過程の間に、オストワルド熟成工程を入れることが粒子サイズの調節及び、多重双晶構造の実現のために好ましい。

本発明では、高輝度達成のために、多重双晶構造における平均面間隔が0.2～10 nmであることが好ましく、0.5～5 nmであることがより好ましい。

【0028】

ZnS結晶は、水における溶解度が非常に低く、これは水溶液中でイオン反応により粒子を成長させることにおいて非常に不利な性質である。ZnS結晶の水での溶解度は、温度を高くすればする程、上昇するが、375℃以上では水は超臨界状態となって、イオンの溶解度は激減する。従って、粒子調製温度は、100℃以上375℃以下が好ましく、200℃以上375℃以下がさらに好ましい。粒子調製にかかる時間は好ましくは100時間以内、より好ましくは12時間以内で5分以上である。

【0029】

ZnSの水での溶解度を増加させる他の方法として、本発明ではキレート剤を用いることが好ましい。Znイオンのキレート剤としては、アミノ基、カルボキシル基を有するものが好ましく、具体的には、エチレンジアミン四酢酸（以下EDTAと表す）、N，2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（以下EDTA-OHと表す）、ジエチレントリアミン五酢酸、2-アミノエチルエチレングリコール四酢酸、1，3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、2-ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、2-ヒドロキシエチルグリシン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエレントリアミン、トリアミノトリエチルアミン、アリルアミン、エタノールアミン等が挙げられる。

【0030】

10

また、構成元素の先駆体を用いず、構成する金属イオンとカルゴゲンアニオンを直接の沈殿反応による場合には、両者の溶液の急速混合が必要で、ダブルジェット式の混合器を用いるのが好ましい。

【0031】

本発明に利用可能な蛍光体の形成方法として、レーザー・アブレーション法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタリングや抵抗加熱、電子ビーム法、流動油面蒸着を組み合わせた方法などの気相法と、複分解法、プレカーサーの熱分解反応による方法、逆ミセル法やこれらの方法と高温焼成を組み合わせた方法、凍結乾燥法などの液相法なども用いることができる。

【0032】

20

これらの方法において、粒子の調製条件を制御することで、本発明に有効に利用できるサイズの微粒子を得ることができる。

具体的には、平均粒子サイズが0.1 μm以上15 μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 μm以上10 μm以下である。また、粒子径の変動係数は小さいほど好ましく、35%以下であることがより好ましく、30%以下であることが特に好ましい。更に、粒子の長軸と短軸の比が1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。

【0033】

蛍光体粒子は、粒子の表面に非発光シェル層を有することがより好ましい。このシェル層形成は、蛍光体粒子のコアとなる半導体微粒子の調製に引き続いて化学的な方法を用いて0.01 μm以上の厚みで設置するのが好ましい。好ましくは0.01 μm以上1.0 μm以下であり、より好ましくは0.1 μm以上0.5 μm以下である。

30

非発光シェル層は、酸化物、窒化物、酸窒化物や、母体蛍光体粒子上に形成した同一組成で発光中心を含有しない物質から作成することができる。また、母体蛍光体粒子材料上に異なる組成の物質をエピタキシャルに成長させることによっても形成することができる。

【0034】

非発光シェル層の形成方法として、レーザー・アブレーション法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタリングや抵抗加熱、電子ビーム法などと、流動油面蒸着を組み合わせた方法などの気相法と、複分解法、ゾルゲル法、超音波化学法、プレカーサーの熱分解反応による方法、逆ミセル法やこれらの方法と高温焼成を組み合わせた方法、水熱合成法、尿素溶融法、凍結乾燥法などの液相法や噴霧熱分解法なども用いることができる。

40

【0035】

特に、蛍光体の粒子形成で好適に用いられる、水熱合成法、尿素溶融法や噴霧熱分解法は、非発光シェル層の合成にも適している。

例えば、水熱合成法を用いて硫化亜鉛蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を付設する場合は、溶媒中にコア粒子となる硫化亜鉛蛍光体を添加し、懸濁させる。粒子形成の場合と同様に、非発光シェル層材料となる金属イオンと、必要に応じてアニオンを含む溶液を反応容器外から、制御された流量で、決められた時間で添加する。反応容器内を十分に攪拌することで、粒子は溶媒中を自由に動くことができ、かつ添加されたイオンは溶媒中を拡

50

散して粒子成長を均一に起こすことができるため、コア粒子の表面に非発光シェル層を均一に形成することができる。この粒子を必要に応じて焼成することで、非発光シェル層を表面に有する硫化亜鉛蛍光体粒子が合成できる。

【0036】

また、尿素溶融法を用いて硫化亜鉛蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を付設する場合は、非発光シェル層材料となる金属塩が溶解し、溶融した尿素溶液中に、硫化亜鉛蛍光体を添加する。硫化亜鉛は尿素に溶解しないため、粒子形成の場合と同様に溶液を昇温し、尿素由来の樹脂中に硫化亜鉛蛍光体と非発光シェル層材料が均一に分散した固体を得る。この固体を微粉碎した後、電気炉中で樹脂を熱分解させながら焼成する。焼成雰囲気として、不活性雰囲気、酸化性雰囲気、還元性雰囲気、アンモニア雰囲気、真空雰囲気を選択することで、酸化物、硫化物、窒化物からなる非発光シェル層を表面に有する硫化亜鉛蛍光体粒子が合成できる。

10

【0037】

また、噴霧熱分解法を用いて硫化亜鉛蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を付設する場合は、非発光シェル層材料となる金属塩が溶解した溶液中に、硫化亜鉛蛍光体を添加する。この溶液を霧化し、熱分解することで、硫化亜鉛蛍光体粒子の表面に非発光シェル層が生成する。熱分解の雰囲気や追加焼成の雰囲気を選択することで、酸化物、硫化物、窒化物からなる非発光シェル層を表面に有する硫化亜鉛蛍光体粒子が合成できる。

【0038】

本発明のEL素子は、基本的には発光層を、少なくとも一方が透明な、対向する一対の電極で挟持した構成をもつ。発光層と電極の間に誘電体層を隣接することが好ましい。

20

発光層は、蛍光体粒子を分散剤に分散したものをを用いることができる。分散剤としては、シアノエチルセルロース系樹脂のように、比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂を用いることができる。これらの樹脂に、 BaTiO_3 や SrTiO_3 などの高誘電率の微粒子を適度に混合して誘電率を調整することもできる。分散方法としては、ホモジナイザー、遊星型混練機、ロール混練機、超音波分散機などを用いることができる。

【0039】

誘電体層は、誘電率と絶縁性が高く、且つ高い誘電破壊電圧を有する材料であれば任意のものが用いられる。これらは金属酸化物、窒化物から選択され、例えば TiO_2 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , PbNbO_3 , Ta_2O_3 , BaTa_2O_6 , LiTaO_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , AlON , ZnS などが用いられる。これらは均一な膜として設置されても良いし、また粒子構造を有する膜として用いても良い。

30

【0040】

発光層と誘電体層は、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、あるいはスプレー塗布法などを用いて塗布することが好ましい。特に、スクリーン印刷法のような印刷面を選ばない方法やスライドコート法のような連続塗布が可能な方法を用いることが好ましい。例えば、スクリーン印刷法は、蛍光体や誘電体の微粒子を高誘電率のポリマー溶液に分散した分散液を、スクリーンメッシュを通して塗布する。メッシュの厚さ、開口率、塗布回数を選択することにより膜厚を制御できる。分散液を換えることで、発光層や誘電体層のみならず、背面電極層なども形成でき、さらにスクリーンの大きさを変えることで大面積化が容易である。

40

誘電膜の調製法はスパッター、真空蒸着等の気相法であっても良い。

【0041】

本発明のEL素子において、透明電極は一般的に用いられる任意の透明電極材料が用いられる。例えば錫ドーパ酸化錫、アンチモンドーパ酸化錫、亜鉛ドーパ酸化錫などの酸化物、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造、ポリアニリン、ポリピロールなどの共役系高分子などが挙げられる。

50

これら透明電極にはこれに櫛型又はグリッド型等の金属細線を配置して通電性を改善することも好ましい。

また、輝度を向上させる観点から、透明電極の表面抵抗値は $0.1\ \Omega/\square$ 以上 $100\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $1\ \Omega/\square$ 以上 $10\ \Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。

【0042】

光を取り出さない側の背面電極は、導電性の有る任意の材料が使用出来る。金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウムなどの金属、グラファイトなどの中から、作成する素子の形態、作成工程の温度等により適時選択されるが、導電性さえあればITO等の透明電極を用いても良い。更に、輝度を向上させる観点から、背面電極の熱伝導率が $2.3\ \text{W}/\text{cm}\cdot\text{deg}$ 以上、特に $2.6\ \text{W}/\text{cm}\cdot\text{deg}$ 以上であることが好ましい。

10

【0043】

本発明のEL素子は、最後に適当な封止材料を用いて、外部環境からの湿度の影響を排除するよう加工することが好ましい。素子の基板自体が十分な遮蔽性を有する場合には、作成した素子の上方に遮蔽性のシートを重ね、周囲をエポキシ等の硬化材料を用いて封止する。

このような遮蔽性のシートは、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の中から目的に応じて選択される。

【0044】

蛍光体物質と誘電体物質の接触とは、蛍光体物質が非発光シェル層で完全に被覆、又は部分的に被覆されていることが好ましい。しかし、蛍光体物質と誘電体物質が単に接触しているだけでも良い。

20

粒子の上部の一部を覆うように、すなわち蛍光体層の一部に、誘電体層が一部乗り入れるように塗設することで、接触点を増加させ、また素子表面の平滑性を改良するなどの効果が現れ、好ましい。

【0045】

また、本発明の誘電体物質は、薄膜結晶層であっても粒子形状であってもよい。またそれらの組合せであっても良い。誘電体物質を含む誘電体層は、蛍光体粒子層の片側に設けてもよく、また蛍光体粒子層の両側に設けることが好ましい。薄膜結晶層の場合は、基板にスパッタリング等の気相法で薄膜化したり、BaやSrなどのアルコキサイドを用いたゾルゲル膜であっても良い。粒子形状の場合は、蛍光体粒子の大きさに対し十分に小さいことが好ましい。具体的には蛍光体粒子サイズの $1/3\sim 1/1000$ の大きさが好ましい。

30

【0046】

また、本発明のように、EL素子の厚みが薄く、高電界で励起する場合は、EL素子を挟持する電極間の距離が、均一であることが重要である。具体的には、電極間距離のバラツキを中心線平均粗さRaとして見たとき、発光層厚みdに対して $Ra=d/8$ 以下であることが好ましい。

【0047】

本発明の用途は、特に限定されるものではないが、光源としての用途を考えると、発光色は白色が好ましい。

40

発光色を白色とする方法としては、例えば、銅とのマンガンを付活され、焼成後に徐冷された硫化亜鉛蛍光体のように単独で白色発光する蛍光体粒子を用いる方法や、3原色または補色関係に発光する複数の蛍光体を混合する方法が好ましい（青－緑－赤の組み合わせや、青緑－オレンジの組み合わせなど）。また、特開平7-166161号公報、特開平9-245511号公報、特開2002-62530号公報に記載の青色のように短い波長で発光させて、蛍光顔料や蛍光染料を用いて発光の一部を緑色や赤色に波長変換（発光）させて白色化する方法も好ましい。さらに、CIE色度座標(x, y)は、x値が $0.30\sim 0.4$ の範囲で、かつy値が $0.30\sim 0.40$ の範囲が好ましい。

【0048】

50

特に本発明の高い演色性を実現するには、600nm以上に発光ピークを有するようなエレクトロルミネッセンス素子を用いることが、重要である。

その実現手段としては、シンロイヒ社のFA-001やFA-007のごとき蛍光染料分散物をエレクトロルミネッセンス素子の蛍光体層と誘電体層の間に添加し、多重吸収による自己吸収での長波化を用いたり、同じくシンロイヒ社のFA-003ないしFZ-6013の如く、もともと長波に発光を持つ染料分散物を用いることが好ましい。

また、蛍光体を用いる方法としては、CaSrSを母体とし、Eu、Ce、Cuを付活剤とした蛍光体を好ましく用いることができる。

発光ピークは、600nm以上630nmが好ましく、特に605nm以上620nmが特に好ましい。

10

【0049】

その他、本発明の素子構成において、基板、透明電極、背面電極、各種保護層、フィルター、光散乱反射層などを必要に応じて付与することができる。特に基板に関しては、ガラス基板やセラミック基板に加え、フレキシブルは透明樹脂シートを用いることができる。

【0050】

特に、本発明では、輝度を向上させるために、蛍光体物質を含む発光層と必要に応じて隣接させる無機誘電体物質を含む絶縁層との合計厚みが、10μm以上70μm以下であることが好ましく、15μm以上50μm以下であることがより好ましい。また、蛍光体層の厚みは、0.5μm以上30μm以下であることが好ましく、3μm以上20μm以下であることがより好ましい。

20

本発明は、上記のような特徴を有する蛍光体粒子とEL素子構成を適宜組み合わせることが好ましく、それにより高輝度・高効率のEL素子を提供することができる。

【0051】

<透過型画像材料>

本発明で用いられる透過型画像材料は、透明又は半透明の支持体上に画像が印画又は表示された材料であり、影絵等も含まれる。透過型画像材料としては、特に限定されることはない。銀塩方式やインクジェット方式で作成した透過プリント材料を好ましく用いることができる。更に付加価値を高めるために、画像等のデータは、デジタルデータとして扱い、日付・時間や名前等の文字情報を任意に付加できることが好ましい。これらを実現する方法として銀塩方式の場合には、富士写真フイルム社製デジタルミニラボフロンティアを好ましく用いることができる。インクジェットなどの場合には、写真記録にデジタルカメラを用いて、パソコン上での画像加工時に文字情報等を入れることができる。またアナログのネガフイルムやポジフイルム情報を、スキャナー等を用いて電子ファイルにすることで、これらをデジタルデータとして用いることができる。

30

【0052】

本発明の透過型画像材料の好ましい最大濃度は、1.5以上4.5以下であり、より好ましくは1.8以上3.0以下である。

【0053】

<小型電池・小型電源>

本発明の透過型画像材料の鑑賞にEL素子を用いるためには、EL素子を駆動する駆動電源が必要である。駆動電源には、小型の電源と駆動回路の構成を用いることが好ましい。小型の電源には、一般的な乾電池、積層乾電池、ボタン電池等を用いることが好ましい。方式としてはリチウムイオン電池やマンガン乾電池、充電式ニッケル・水素化電池等を好ましく用いることができる。既製の駆動電源を好ましく用いることができるが、本発明のEL表示シートを10mm以下の薄型にするためには、特別な形状に形成したもの、例えば、薄型のコイル、トランス及びその他の電子・電気部品を薄型化のために平面内に配置したもの等を好ましく用いることができる。

40

【0054】

駆動回路は、特開平11-191488号公報に記載の低電圧での電池駆動が可能な駆

50

動回路等を用いることが好ましい。

特開平10-079296号公報、特開平4-249093号公報、特開平3-176992号公報、特開平4-048579号公報、特開平2-262294号公報、特開平9-102394号公報、特開平2-244594号公報、特開平3-077298号公報に記載のEL駆動電源を好ましい駆動電源として用いことができる。

【0055】

駆動回路は、扁平トランスやトランスレスのインバーター方式等の駆動回路部材を用いて薄型にすることが好ましい。また、EL素子と駆動回路、駆動回路と電源の接続は、コネクタ等の部材で着脱可能にすることが好ましい。駆動回路のオン／オフは、任意に行えるようなスイッチ部材や開閉動作等に連動したスイッチ部材等を付与することが好ましい。 10

【0056】

以下、本発明のEL表示シートの概念図を図1に示して、より具体的に説明する。

本発明のEL表示シートは、無機分散EL素子3、該EL素子3を光源とする透過型画像材料1及び該EL素子3を駆動する駆動電源5（すなわち、駆動インバーター電源6及び小型電池7）を構成要素として含有する。

透過型画像材料1は、EL素子3を光源とするために、EL素子3の発光側に重ね合わせて配置され、駆動電源5はEL素子3の背面側に配置される。

【0057】

透過型画像材料1は、例えば図1に示すように、無機分散型EL素子3上に、押さえ板11と断熱板15によりこれらを挟むことによりEL素子3の光源側に配置し、更に、電源・電池保持パネル13と押さえ板11とを支柱17を介してネジ止めすることにより固定することができる。透過型画像材料1は、接着剤等を用いて接着したり、圧着する等の方法により、EL素子3上に張り合わせてもよい。 20

【0058】

EL素子背面の駆動電源5は、図1の背面の電源パネル図に示す如く、電源・電池保持パネル13上に保持され、基本的に駆動インバーター6及び小型電池5から構成される。小型電池5及び駆動インバーター6により供給電源が無機分散型EL素子3に供給され、該EL素子が発光することにより、発光側に配置された透過型画像材料1を良好に鑑賞することができる。 30

【0059】

本発明のEL表示シートは、大型化してしまうと小型電池・小型インバーター回路での駆動が出来なくなり、現実的な付加価値を失うため、実質的な面積は 50 cm^2 以上 300 cm^2 以下である。それ以下の面積では、高画質写真の特徴が生かせず、また、面積が大きすぎると、EL素子の消費電力が増大し、電源および電池が大きくなってしまい、輝度も低下してしまっており、本発明の特徴を失うことになる。

【0060】

好ましいサイズの日安は、透過型画像材料と重ね合わせた状態で、厚み 10 mm 以下及び面積 50 cm^2 以上 300 cm^2 以下で駆動電源回路と電池を含む形状に収まることが好ましい。この範囲内において、小型軽量化と画質の両立を良好に図ることができる。 40

より好ましくは、厚み 8 mm 以下で面積 50 cm^2 以上 250 cm^2 以下であり、特に好ましくは、厚み 7 mm 以下で面積 50 cm^2 以上 200 cm^2 以下である。

特にこの範囲において、小型軽量の、カード感覚で鑑賞できるEL表示シートを安価で提供することができる。

【0061】

本発明のEL表示シートは、上記の通り、小型軽量化が可能であり、カード感覚で鑑賞できるが、本発明のEL表示シートを用いて更に種々の演出を行うことも可能である。例えば、透過型画像材料上にカバーシートを設けてもよく、透過型画像材料の表示部を対向させて配置して、見開き型としてもよい。更に、透過型画像材料及びEL素子が複数設定されていてもよく、その場合に、EL素子を駆動する駆動電源を挟んで両面にEL素子及 50

び透過型画像材料が配置されていてもよいし、それらが更に冊子型になっていてもよい。

【実施例】

【0062】

実施例 1

＜蛍光体粒子 A＞

平均粒子径 20 nm の硫化亜鉛 (ZnS) 粒子粉末 25 g と、硫酸銅を ZnS に対し 0.07 モル % 添加した乾燥粉末に、融剤として塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末を 5 g アルミナ製ルツボに入れて 1150 °C で 1 時間焼成したのち急冷した。そののち粉末を取り出し、ボールミルにて粉碎分散し、さらに ZnCl_2 を 5 g と硫酸銅を ZnS に対し 0.10 モル % 添加したのち MgCl_2 を 1 g 加え、乾燥粉末を作成し、再度アルミナル

10

ルツボに入れて 700 °C で 6 時間焼成した。このとき雰囲気として 10 % の硫化水素ガスをフローさせながら焼成を行った。

焼成後の粒子は、再度粉碎し、40 °C の H_2O に分散・沈降、上澄み除去を行って洗浄したのち、塩酸 10 % 液を加えて分散・沈降、上澄み除去を行い、不要な塩を除去して乾燥させた。さらに 10 % の KCN 溶液を 70 °C に加熱して表面の Cu イオン等を除去した。

このようにして得られた粒子を篩いにかけて、15 μm 以上の粒子と 5 μm 以下の粒子を除去したところ、得られた蛍光体粒子は、平均粒径が 12.2 μm 、変動係数が 28 % で、電子顕微鏡観察から該粒子の少なくとも 90 % 以上が 1 粒子あたり積層欠陥を 10 枚以上有していた。

20

【0063】

＜蛍光体粒子 B＞

平均粒子径 20 nm の硫化亜鉛 (ZnS) 粒子粉末 25 g と、硫酸銅と炭酸マンガンを ZnS に対し、それぞれ 0.06 モル % と 0.3 モル % 添加した乾燥粉末に、融剤として塩化アンモニウム (NH_4Cl) 粉末を 5 g アルミナ製ルツボに入れて 1200 °C で 1 時間焼成した。これ以降の工程は、蛍光体粒子 A の作製工程と同様にして蛍光体粒子 B を作製した。この粒子を蛍光体粒子 A と同様に篩いにかけて。

このようにして得られた蛍光体粒子 B は、平均粒径が 11.8 μm 、粒子径の変動係数 26 %、該粒子の少なくとも 85 % 以上が 1 粒子あたり積層欠陥を 10 枚以上有し、オレンジ発光を示した。

30

【0064】

このようにして得られた蛍光体粒子 A、B およびシンロイヒ社製の染料 FA-001 を用いて、以下の方法で白色 EL 素子を作成した。

【0065】

この蛍光体および蛍光染料を CIE 色度座標で $x = 3.3 \pm 0.2$ 、 $y = 3.4 \pm 0.2$ となる様な割合で混合し、30 wt % 濃度のシアノレジン液に分散し、表面抵抗比 $30 \Omega/\square$ の ITO を塗布した透明フィルム 8 cm × 12 cm の基板上に、蛍光体層厚みが 20 μm になるように塗布した。温風乾燥機を用いて 120 °C で 1 時間乾燥した。

次いで、平均粒子サイズが 0.5 μm の BaTiO_3 微粒子を、30 wt % のシアノレジン液に分散し、上記蛍光体層上に、誘電体層厚みが 40 μm になるように塗布し、温風乾燥機を用いて 120 °C で 1 時間乾燥した。

40

さらに、上記で付設した層の上に、カーボンペーストと銅ペーストを約 50 μm 膜厚になるように、順次重ねて塗布して背面電極とした。

上記素子の透明電極と背面電極から、それぞれ銀ペーストを用いて外部接続用の端子を取り出した後、素子を 2 枚の防湿性シートで挟んで熱圧着した。

【0066】

このようにして作製した本発明の発光素子は、100 V · 500 Hz で 220 cd/m² の輝度を示し、消費電力は、220 cd/m² のとき 35 W/m² であった。

また発光スペクトルを調べたところ、590 nm に発光ピークが確認された。

【0067】

50

上記の発光素子を用い、図 1 に示すように、以下の如き態様で、小型電池、駆動回路等を設定した。

まず、E L 素子への電源供給のために、入力電圧 5 V のインバーター電源として日本電子ライト社製の小型インバーター電源 I N V - T H - 2 0 5 (1) を一部改造して用いた。

また電池は、富士写真フイルム社製アルカリ単 5 乾電池を 3 本直列につないで用いた。

透過媒体は、富士写真フイルム社製のディスプレイ・プリントフィルムを用いた。

枠は、木製の木枠を用いたが、厚み方向には、0. 5 mm 厚のプラスチック板を使用した。

このようにして、厚さ 8 mm で、縦 13 cm、横 9 cm、表示面積は 96 cm^2 の写真カードを作成した。

電源を入れたところ、視認性が大きく向上し、良好な透過画像が鑑賞できた。

【0068】

比較例 1

サイズを 500 cm^2 にしたところ、かさばってしまい、輝度が 150 cd/m^2 以下に低下し、全体的に暗く、視認性が低下した。

【0069】

実施例 2

染料をシンロイヒ社製の F A - 0 0 1 から F A - 0 0 3 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、写真カードを作成した。E L 素子の長波側の発光ピークは 610 nm になり、実施例 1 と同様にして E L 表示シートを作成したところ、写真カードの演色性がさらに向上した。

【0070】

実施例 3

< 蛍光体粒子 C >

蛍光体粒子 A を作成する際に、 1150°C での第一焼成時に酸化アルミニウムを 2. 5 g 加えて焼成したところ、平均球相当径 $10. 6 \mu\text{m}$ で 65 % の粒子が、長軸と短軸の比が 1. 5 以上である粒子を得た。

これを実施例 1 の蛍光体粒子 A に代えて同じ重量用いたところ、 280 cd/m^2 の輝度性能が得られた。

実施例 1 と同様にして E L 表示シートを作成したところ、さらに輝度が向上し、明るくなって視認性が向上した。

【0071】

< 蛍光体粒子 D >

蛍光体粒子 A を作成する際に、 700°C での第二焼成時に塩化金酸を 0. 1 モル% 添加して焼成を行った。粒子の外形やサイズ、分布は、実質的に蛍光体粒子 A と同じであった。

この粒子を実施例 1 の蛍光体粒子 A に代えて同じ重量用いたところ、 260 cd/m^2 の輝度性能が得られた。

実施例 1 と同様にして E L 表示シートを作成したところ、輝度が向上し、明るく見やすくなり、透過画像の視認性が向上した。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】本発明の E L 表示シートの概略図を示す。上から、正面図、断面図及び背面の電源パネル図である。

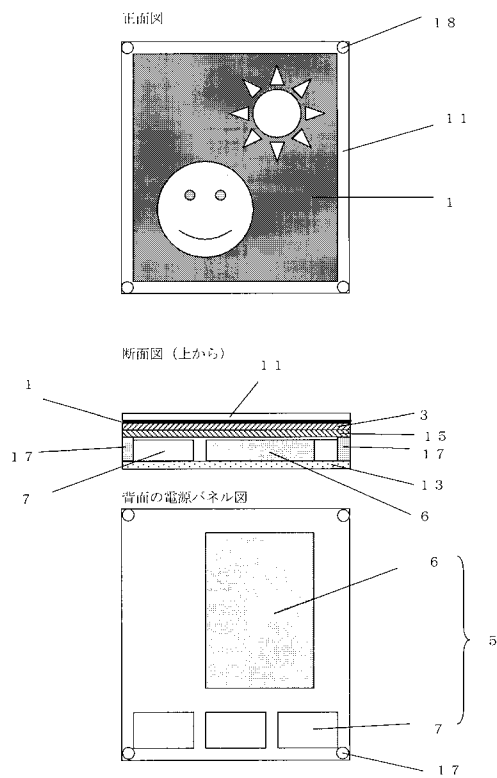
【符号の説明】

【0073】

- 1 透過型画像材料
- 3 分散型無機 E L 素子
- 5 駆動電源
- 6 駆動インバーター電源

- 7 小型電池
- 1 1 押さえ板
- 1 3 電源・電池保持パネル
- 1 5 断熱板
- 1 7 支柱
- 1 8 ネジ止め部

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 清司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 小島 健嗣

東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 DA04

专利名称(译)	无机分散型EL表示シート		
公开(公告)号	JP2005302474A	公开(公告)日	2005-10-27
申请号	JP2004115512	申请日	2004-04-09
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	山下清司 小島健嗣		
发明人	山下 清司 小島 健嗣		
IPC分类号	H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/DA04 3K107/AA08 3K107/BB02 3K107/BB06 3K107/CC14 3K107/CC43 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF13 3K107/FF15		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种EL显示片，该EL显示片允许以紧凑且轻便的方式观看透射型图像材料，就好像它是卡片一样，并且可以容易地运输到桌子等上的任何地方，并且可以容易地运输。提供系统。包括无机分散型EL元件3，使用该EL元件作为光源的透射图像材料1，以及用于驱动该EL元件的驱动电源5，并且其面积为50cm²以上且300cm²以下。EL显示板。[选型图]图1

