(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/62

(11) 공개번호 특2003-0067528
(43) 공개일자 2003년08월14일

(21) 출원번호 10-2003-0007232
(22) 출원일자 2003년02월05일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00030133 2002년02월06일 일본(JP)
JP-P-2002-00381967 2002년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인 티디케이가부시기가이샤
일본 도쿄도 추오구 니혼바시 1죠메 13반 1고

(72) 발명자 야노요시히코
일본도쿄,츄오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

오이케도모유키
일본도쿄,츄오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

다카하시마사키
일본도쿄,츄오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

나가노가츠토
일본도쿄,츄오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

(74) 대리인 황이남

심사청구 : 있음

## (54) 형광체박막, 그 제조방법 및 ＥＬ패널

요약

티오알루미네이트계 및 티오갈레이트계의 형광체재료에서 문제가 있었던 높은 공정온도를 저하시킴으로써 고품질이며 저렴한 형광체박막을 실현한다. 또, 이 형광체박막을 사용하여 풀컬러EL용 EL패널을 실현한다.

모체재료와 발광중심을 함유하며, 모체제료가 하기 조성식으로 표시되는 형광체박막.

조성식 : $M^{II}_{v}A_{x}B_{y}O_{z}S_{w}$

(상기 조성식에서, $M^{II}$는 Zn, Cd 및 Hg로부터 선택된 적어도 1종의 원소, A는 Mg, Ca, Sr, Ba 및 희토류원소로부터 선택된 적어도 1종의 원소, B는 Al, Ga 및 In으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, v, x, y, z 및 w는 원자비를 나타내며, v=0.005 5, x=1 5, y=1 15, z=0 30(0을 제외한다), w=0 30(0을 제외한다)이다.)

대표도

도 4

색인어

형광체박막

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 형광체박막의 형성에 사용하는 장치의 구성예를 도시하는 개략 단면도.

도 2는 실시예 1에서 제작한 본 발명의 EL소자(EL패널)의 형광스펙트럼을 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 1에서 제작한 본 발명의 EL소자(패널)과 비교예의 EL소자(패널)에 관하여 L(휘도)-V(전압)특성을 비교하여 나타낸 그래프.

도 4는 EL소자의 일부를 절단하여 나타낸 사시도.

도 5는 2중절연형 구조의 EL소자의 일부를 절단하여 나타낸 사시도.

(도면의 주요부분에 대한 부호의 설명)

11 : 진공탱크 12 : 기판 13 : 가열수단

14 : EB증발원 15 : EB증발원 16 : EB증발원

2 : 기판 3A : 하부전극 3B : 상부전극

4 : 절연층 4A : 하부절연층 4B : 상부절연층

5 : 발광층

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 EL(전계발광)소자에 사용되는 형광체박막 및 그 제조방법과, 이 형광체박막을 갖는 EL패널에 관한 것이다.

최근에 소형 또는 대형 경량의 평판디스플레이패널로서, 박막EL소자가 활발하게 연구되고 있다. 황등색발광의 망간 첨가 황화아연으로 이루어진 형광체박막을 사용한 모노크롬박막 EL디스플레이는 도 5에 도시하는 바와 같은 박막의 절연층(4A, 4B)을 사용한 2중 절연형 구조로 이미 실용화되어 있다. 도 5에 있어서, 유리로 이루어진 기판(2) 위에는 소정패턴의 하부전극(3A)이 형성되어 있으며, 이 하부전극(3A) 위에 하부절연층(4A)으로서 유전체박막이 형성되어 있다. 또, 이 하부절연층(4A) 위에는 형광체박막으로 이루어지는 발광층(5), 상부절연층(4B)이 차례로 형성됨과 동시에, 상부절연층(4B) 위에 상기 하부전극(3A)과 매트릭스를 구성하도록 상부전극(3B)이 소정의 패턴으로 형성되어 있다. 형광체박막은 휘도를 향상시키기 위하여 유리로 이루어지는 기판(2)의 왜곡점 이하에서의 어닐링을 실시하는 것이 보통이다.

또, 최근에는 기판(2)을 세라믹스로 구성하고, 하부절연층(4A)에 후막유전체층을 사용한 구조가 제안되고 있다. 또한 기판에 고유전율의 $BaTiO_3$ 기판을 사용하고, 기판의 이면에 전극을 형성하여 상기 박판을 절연층겸기판으로서 사용하는 소자구조도 제안되고 있다. 이들 구조에서는 기판으로서 알루미나, $BaTiO_3$ 등의 세라 믹스를 사용하고 있기 때문에 형광체박막의 고온어닐링이 가능하므로, 고휘도화가 가능하다. 또, 절연층에 후막 또는 박막의 유전체층을 사용하고 있기 때문에 절연층에 박막을 사용한 EL소자에 비해 절연파괴에 강하고, 신뢰성에 강한 소자를 만들 수 있다는 특징이 있다. 또, 2중 절연형 구조와 같이 형광체박막을 샌드위치로 하는 구조는 반드시 필요로 하는 것은 아니다.

절연층은 후막 또는 박판유전층만의 한쪽만으로도 좋다.

또한 디스플레이로서 퍼스널컴퓨터용, TV용, 그 밖의 표시용에 대응하기 위해서는 컬러화가 필요불가결하다. 황화물 형광체박막을 사용한 박막EL 디스플레이는 신뢰성, 내환경성이 뛰어나지만, 현재로서는, 적색, 녹색, 청색의 3원색으로 발광하는 EL용 형광체의 특성이 불충분하기 때문에 컬러용으로는 부적당한 것으로 되어 있다. 청색 발광형광체는 모체재료로서 SrS, 발광중심으로서 Ce를 사용한 SrS:Ce나 $SrGa_2S_4$:Ce, ZnS:Tm, 적색 발광형광체로서는 ZnS:Sm, CaS:Eu, 녹색 발광형광체로서는 ZnS:Tb, CaS:Ce 등이 계속 연구되고 있다.

이들 적색, 녹색, 청색의 3원색으로 발광하는 형광체 박막은 발광휘도, 효율, 색순도가 부족하고, 현재 컬러 EL패널의 실용화에는 이르지 못하고 있다. 특히, 청색은 SrS:Ce를 사용하여 비교적 높은 휘도를 얻을 수는 있으나, 풀컬러 디스플레이용 청색으로는 색의 순도가 녹색쪽으로 기울어져 있기 때문에 보다 좋은 청색발광층의 개발이 요망되고 있다.

이들 과제를 해결하기 위해, 일본국 특개평 7-122364호 공보, 일본국 특개평 8-134440호 공보, 신가쿠기보EID 98-113, p.19-24 및 Jpll.J.Appl.Phys. Vol.38, (1999년) pp.L1291-1292에 기재되어 있는 바와 같이, $SrGa_2S_4$:Ce, $CaGa_2S_4$:Ce, $BaAl_2S_4$:Eu 등의 티오갈레이트계 또는 티오알루미네이트계의 청색형광체가 개시되어 있다. 이들 티오갈레이트계 형광체는 색순도라는 점에서는 문제가 없으나, 다원조성이기 때문에 조성이 균일한 박막을 얻기가 어렵다. 이와 같은 조성제어성 난점 때문에 결정성이 나쁘고, 황의 이탈로 인한 결함발생, 불순물의 혼입 등으로 인해서 고품질의 박막을 얻을 수가 없기 때문에 휘도가 높아지지 않는다고 생각되고 있다. 또, 티오갈레이트계 및 티오알루미네이트계 어느 것이나, 박막형성을 위한 공정온도, 즉 성막후의 어닐링온도가 750 900℃로 높다. 이 때문에 기판에는 상당한 내구성이 요구되어 기판의 재질이 제한된다는 점, 기판이나 인접하는 층(절연층 등)으로부터 형광체박막으로의 원소확산이 발생하기 쉽다는 점, 층사이의 평탄성이 저하하기 쉽다는 점, 고온 어닐링시에 층사이에서 박리가 발생하기 쉽다는 점, 고온어닐링시에 표면확산에 의해 화소가 무너지기 쉽다는 점, 고온에서 어닐링하기 위해서는 어닐링장치에 열에 대한 대책이 필요하므로 단가상승을 초래한다는 점 등의 문제가 발생한다.

또, 풀컬러 EL패널을 실현하는데 있어서는 청색, 녹색, 적색용 형광체를 안정적이며 저렴하게 실현하는 형광체재료가 필요한 바, 상기와 같이 형광체박막의 공정온도가 개개의 재료에 따라 다르기 때문에, RGB삼색을 패널내에 배치할 필요가 있는 풀컬러패널에서는, 소망하는 발광특성을 얻기 위한 각각의 형광체박막의 형성 조건이 달라서 패널화가 곤란하였다. 특히, 티오알루미네이트계 재료 및 티오갈레이트계 재료는 공정온도가 상기와 같이 높기 때문에 공정온도를 저하시키는 것이 요망된다. 즉, 고휘도로 발광하는 적색, 녹색, 청색의 형광체박막재료를 동시에 그리고, 저온에서 형성하고 어닐링할 수 있는 것이 요망된다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적 중 하나는, 티오알루미네이트계 및 티오갈레이트계의 형광체재료에서 문제로 되어 있는 높은 공정온도를 저하시킴으로써, 고품질이며 저렴한 형광체박막을 실현하는 것이며, 또 이 형광체박막을 사용하여 풀컬러 EL용 EL패널을 실현하는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

상기의 목적은 하기 (1) (15)의 본 발명에 의해 달성된다.

(1) 모체재료와 발광중심을 함유하며, 모체재료가 하기 조성식으로 표시되는 형광체박막.

조성식 : $M^{II}_vA_xB_yO_zS_w$

(상기 조성식에 있어서, $M^{II}$는 Zn, Cd 및 Hg로부터 선택된 적어도 1종의 원소, A는 Mg, Ca, Sr, Ba 및 희토류원소로부터 선택된 적어도 1종의 원소, B는 Al, Ga 및 In으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, v, x, y, z 및 w는 원자비를 나타내며,

v=0.005 5,

x=1 5,

y=1 15,

z=0 30(0을 제외한다),

w=0 30(0을 제외한다) 이다.

(2) 상기 조성식에 있어서, v와 x와의 관계가, v/x=0.001 1인 상기 (1)의 형광체박막.

(3) 상기 조성식에 있어서, x와 y와의 관계가 y/x=1 4인 상기 (1) 또는 (2)의 형광체박막.

(4) 상기 원소 M Ⅱ 로서 적어도 Zn을 포함하는 상기 (1) (3)중 어느 하나의 형광체박막.

(5) 상기 발광중심이 Eu인 상기 (1) (4) 중 어느 하나의 형광체박막.

(6) 상기 원소 A가 Ba이며, 상기 원소 B가 Al인 상기 (1) (5)중 어느 하나의 형광체박막.

(7) 상기 원소 A가 Sr이며, 상기 원소 B가 Ga인 상기 (1) (5)중 어느 하나의 형광체박막.

(8) 상기 조성식에 있어서, z와 w와의 관계가, z/(z+w)=0.005 0.85인 상기 (1) (7)중 어느 하나의 형광체박막.

(9) 상기 조성식에 있어서, z와 w와의 관계가 z/(z+w)=0.005 0.3인 상기 (1) (7)중 어느 하나의 형광체박막.

(10) 상기 (1) (9) 중 어느 하나의 형광체박막을 갖는 EL패널.

(11) 상기 (1) (9) 중 어느 하나의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 상기 원소 M Ⅱ, 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 박막에 대하여 어닐링을 실시함으로써 상기 형광체박막을 얻는 형광체박막의 제조방법.

(12) 산화성 분위기중에서 어닐링을 실시하는 상기 (11)의 형광체박막의 제조방법.

(13) 어닐링온도를 750℃미만으로 하는 상기 (11) 또는 (12)의 형광체박막의 제조방법.

(14) 상기 원소 M Ⅱ, 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 상기 박막을 기판위에 형성함에 있어서, 기판의 온도를 600℃이하로 하는 상기 (11) (13)중 어느 하나의 형광체박막의 제조방법.

(15) 상기 원소 M Ⅱ, 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 상기 박막을 기판위에 형성함에 있어서, 기판의 온도를 200℃이하로 하는 상기 (11) (13)중 어느 하나의 형광체박막의 제조방법.

본 발명은 저온공정으로 제작할 수 있는 EL재료를 탐색한 결과 얻어진 발명이다. 본 발명의 형광체박막이 모체재료의 주성분으로서 함유하는 티오알루미네이트계 재료나 티오갈레이트계재료는 종래, 다원조성제어기술의 미숙성때문에, 박막화하였을 때의 조성의 안정성이 낮고, 또 박막형성시 및 어닐링시의 온도를 높게 할 필요가 있었던 것이다.

본 발명자들은 녹색EL재료로서 뛰어난 $SrGa_2S_4$:Eu를 박막화하여 얻어진 박막에 대하여, 종래보다 저온인 700℃에서 어닐링을 실시하여 EL소자를 제작하였으나, 소망하는 발광을 얻을 수가 없었다. 이 박막의 발광휘도는 1kHz 구동에서 380cd/㎡정도였으며, EL소자용 패널으로서 사용하기 위해서는 휘도가 불충분하였다.

이 결과를 감안하여 본 발명자들은, 700℃정도의 저온어닐링으로도 충분한 휘도가 얻어지는 형광체재료를 탐색한 결과, 티오알루미네이트계 재료 또는 티오갈레이트계 재료를 주성분으로 하고, 황화아연을 부성분으로서 함유하는 신규조성의 재료를 사용함으로써, 고휘도로 발광하는 형광체박막을 낮은 공정온도에서 실현할 수가 있는 것을 발견하였다. 예를 들면, 스트론튬티오갈레이트계 재료에 황화아연을 첨가하는 경우, 원자비 Zn/Sr과 원자비 Ga/Sr을 제어함으로써 어닐링온도를 낮게하여도 충분히 높은 휘도가 얻어지게 된다,

또, 본 발명의 형광체박막을 증착법에 의해 기판위에 형성할 때에, 기판온도를 600℃이하, 특히 200℃이하의 저온으로 한 경우에도 높은 결정성의 박막이 얻어진다.

본 발명에 있어서 공정온도의 저하가 가능하게 되는 것은, 형광체박막의 결정화온도가 저하하기 때문이라고 생각된다. 결정화온도가 저하하는 메카니즘은 명확하지 않다. 그러나, 황화바륨과 황화아연이 비교적 저온에서 공정(共晶)상태가 된다는 보고예가 있기 때문에, 예를 들면 상기 원소 A로서 알카리토류원소를 사용하는 경우에는, Al이나 Ga 등의 III족 원소의 황화물과 알카리토류 황화물이 저온에 서 반응 또는 결정화하하여 알카리토류 티오알루미네이트 또는 알카리토류 티오갈레이트의 결정이 저온에서 합성가능하게 된 것이라고 생각된다.

또, 본 발명자들은 각각 황화아연을 첨가한 티오알루미네이트계 재료나 티오갈레이트계 재료 등의 황화물에 소정량의 산소를 첨가하여 옥시황화물로 하는 것에 의하여, 비약적으로 휘도가 향상되고, 또한 휘도수명이 현저하게 길어지

는 것을 발견하였다.

(실시예)

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명에 있어서 형광체박막은 모체재료와 발광중심을 함유한다. 모체재료는,

조성식 : $M^{II}_{v}A_{x}B_{y}O_{z}S_{w}$

로 표시되는 상기 조성식에 있어서, $M^{II}$는 Zn, Cd 및 Hg로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, A는 Mg, Ca, Sr, Ba 및 희토류원소로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, B는 Al, Ga 및 In으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, v, x, y, z 및 w는 원자비를 나타내며,

v= 0.005 5,

x= 1 5,

y= 1 15,

z= 0 30(0을 제외한다),

w= 0 30(0을 제외한다) 이며, 바람직하게는

v= 0.005 5,

x= 1 5,

y=1 15,

z=1 30

w=1 30이다.

상기 조성식으로 표시되는 모체재료는 알카리토류 티오알루미네이트, 알카리토류 티오갈레이트, 알카리토류 티오인데이트, 희토류 티오알루미네이트, 희토류 티오갈레이트, 희토류 티오인데이트 혹은 이들의 2종이상이 포함되는 혼합물로 이루어지는 황화물에, 12족원소로부터 선택되는 원소 $M^{II}$의 황화물이 혼합 내지 화합되고, 또한 황의 일부가 산소로 치환되어 있는 옥시설파이드라고 생각할 수가 있다. 원소 $M^{II}$은 공정온도를 저하시키는 효과를 나타낸다. 원소 $M^{II}$중 가장 높은 효과를 나타내는 원소는 Zn이기 때문에, $M^{II}$로는 적어도 Zn을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 $M^{II}$중에 있어서의 Zn의 원자비를 10%이상, 특히 100%이상으로 하는 것이 바람직하다.

원소 A로는 알카리토류원소, 특히 Ba 및 Sr 중 적어도 1종이 바람직하며, 이들은 각각 청색 및 녹색을 발광시키기 때문에 바람직하다. 원소 A와 원소 B와의 조합은 임의이나, 청색 및 녹색을 발광시키기 위해서는 원소 B로서 Al 및 Ga 중 적어 도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 원소 $M^{II}$의 황화물이 혼합 내지 화합되는 대상으로서는 알카리토류 티오알루미네이트, 알카리토류 티오갈레이트 및 알카리토류 티오인데이트 중 적어도 1종이 바람직하며, 특히, 원소 A로서 Ba를, 원소 B로서 Al을 포함하는 바륨티오알루미네이트, 및, 원소 A로서 Sr을, 원소 B로서 Ga을 포함하는 스트론튬티오갈레이트 중 적어도 1종이 바람직하다. 이들은 결정화온도가 높기 때문에, 본 발명은 적용하는데 바람직하며, 특히 바륨티오알루미네이트에 발광중심으로서 Eu를 첨가한 것, 및, 스트론튬티오갈레이트에 발광중심으로서 Eu를 첨가한 것이 가장 바람직하며, 이들의 조합은 각각 색순도가 높은 청색 및 녹색을 고휘도로 발광시키기 때문에 유효하다. 또, 이들 바람직한 황화물에 있어서, 알카리토류원소의 일부를 희토류원소로 치환한 것도 바람직하다.

이하, 원소 $M^{II}$로서 Zn을 사용하고, 원소 A로서 주로 알카리토류원소를 사용하는 경우에 대하여 상세하게 설명한다.

상기 조성식에 있어서, v와 x의 관계는 바람직하게는,

v/x= 0.001 1, 보다 바람직하게는

v/x= 0.01 0.5, 더욱 바람직하게는

v/x= 0.05 0.3이다. v/x가 너무 적으면, 즉 Zn함유량이 너무 적으면 형광체박막의 어닐링온도를 고온으로하지 않으면 고휘도가 얻어지지 않는다. 한편, v/x가 너무 크면, 즉 Zn함유량이 너무 많으면 어닐링온도가 높거나 낮거나 고휘도가 얻어지지 않게 된다. 이에 대하여 Zn함유량이 적당하면, 어닐링온도가 저온, 예를 들 면, 750℃미만에서도 고휘도를 얻을 수 있다.

상기 조성식에 있어서, x와 y와의 관계는 바람직하게는,

y/x= 1 4, 보다 바람직하게는

y/x= 1.5 3, 보다 바람직하게는

y/x= 1.6 1.99 가장 바람직하게는

y/x= 1.70 1.90이다, Zn을 첨가하고, 또한 y/x를 이 범위로 하는 것에 의하여 저온어닐링을 실시하였을 때의 휘도가 더욱 향상된다.

상기 모체재료에 있어서, 산소와 황이 혼재하는 조성은 휘도특성, 수명특성을 향상시키고, 휘도의 열화를 방지한다. 상기 3원계 황화물(A-B-S)을 모체재료로서 함유하는 박막이 산소를 함유하는 경우, 이 모체재료의 성막시 또는 성막후의 어닐링 등의 후처리시에 결정화가 촉진되며, 박막에 첨가된 발광중심(희토류원소)이 화합물결정장내에서 유효한 천이를 가지며, 고휘도의 발광이 얻어지는 것이라고 생각된다. 또, 모체재료가 순수한 황화물인 경우와 비교하여, 산소와의 화합물이 혼재하는 것에 의하여 공기중에서 안정적으로 된다. 이 산화물성분이 공기로부터 발광부를 보호하게 된다. 산소함유량이 많은 편이 휘도수명은 길게 되지만, 산소함유량이 너무 많으면, 휘도가 낮아져 버린다. 고휘도로 장수명을 실현하기 위해서는 상기 조성식에 있어서 바람직하게는,

z/(z+w) ≥0.005, 보다 바람직하게는

z/(z+w) ≥0.01이 되도록, 또한 바람직하게는

z/(z+w) ≤0.85, 보다 바람직하게는

z/(z+w) ≤0.5가 되도록 모체재료중의 산소량을 조정하는 것이 바람직하며, 특히 수명을 향상시키기 위해서는 바람직하게는,

z/(z+w) ≥0.1, 보다 바람직하게는

z/(z+w) ≥0.2로 하고, 특히 고휘도를 얻기 위해서는 바람직하게는,

z/(z+w) ≤0.3으로 한다.

형광체박막은 결정화하고 있는 것이 바람직하나, 명확한 결정구조를 갖지 않는 비정질상태일 수도 있다.

형광체박막에 포함되는 결정으로는, $A_5B_2(O, S)_8$, $A_4B_2(O, S)_7$, $A_2B_2(O, S)_5$, $AB_2(O, S)_4$, $AB_4(O, S)_7$, $A_4B_{14}(O, S)_{25}$, $AB_8(O, S)_{13}$ 및 $AB_{12}(O, S)_{19}$ 의 1종 또는 2종이상인 것이 바람직하다. 형광체박막중의 Zn은 적어도 일부가 ZnS로서 존재하고 있을 수도 있으며, 원소A 및/또는 원소 B의 적어도 일부를 치환하는 형태로 상기 결정중에 포함되어 있을 수도 있으며, Zn, A 및 B를 함유하는 다른 결정(예를 들면 사방정(斜方晶)등)중에 포함되어 있을 수도 있으며, 이들 중의 2이상의 형태로 존재하고 있을 수도 있다.

$Zn_vA_xB_yO_zS_w$ 가 화학양론조성의 화합물일 때, 이 화합물은 v{Zn(O, S)와 x{A(O, S}와 (y/2){$B_2(O, S)_3$}으로 이루어진다고 생각된다. 따라서, z+w=v+x+3y/2 일때가 대부분 화학양론조성이다. 고휘도의 발광을 얻기 위해서는 형광체박막의 조성이 화학양론조성부근인 것이 바람직하며, 구체적으로는

0.9 ≤(v+x+3y/2)/(z+w) ≤1.1인 것이 바람직하다.

발광중심으로서 첨가하는 원소는 희토류원소인 것이 바람직하다. 희토류원소는 적어도 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, Sm, Eu, Dy, Yb로부터 선택된다. 바륨티오알루미네이트 모체재료와 조합시키는 발광중심은 청색형광체로 하기 위해서는 Eu, 녹색형광체로 하기 위해서는 Ce, Tb, Ho, 적색형광체로 하기 위해서는 Sm, Yb, Nd가

바람직하며, 이 가운데 본 발명에서 사용하는 모체재료와 조합시킨 경우에 가장 강한 발광이 얻어지기 때문에, Eu를 사용하는 것이 바람직하다. 스트론튬티오갈레이트 모체재료와 Eu를 조합시키면 녹색형광체가 되며, 스트론튬티오인데이트 모체재료 또는 바륨티오인데이트 모체재료와 Eu를 조합하면 적색형광체가 된다. 발광중심이 되는 원소의 첨가량은 상기 조성식에 있어서의 원소 A에 대하여 0.5 10원자%인 것이 바람직하다.

본 발명의 형광체박막에는 상기한 모체재료 및 발광중심 이외에, 미량첨가물 또는 불가피적인 불순물이 함유될 수도 있다. 미량첨가물 또는 불가피적인 불순물로서는 예를 들면, B, C, Si, P, Cl, As, Se, Br, Te, I, Li, Na, Rb, Cs, Ge, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt 및 Au로부터 선택되는 원소 중 적어도 1종을 들 수가 있다. 다만, 휘도 등의 형광체특성에 대한 악영향을 억제하기 위해서는 형광체박막중에 있어서의 이들 원소의 합계량을 0.05원자%이하, 특히 0.01%이하로 하는 것이 바람직하다.

형광체박막의 조성은 형광X선분석(XRF), X선전자분석(XPS) 등에 의해 확인할 수가 있다.

형광체박막의 막두께는 특별히 제한되지는 않으나, 너무 두꺼우면 구동전압이 상승하고, 너무 얇으면 발광효율이 저하한다. 본 발명에서는 형광체박막의 두께를, 바람직하게는 50 700nm, 보다 바람직하게는 100 300nm으로 한다. 이 범위의 두께로 한다면 휘도 및 발광효율이 함께 뛰어난 형광체박막이 실현된다.

본 발명의 형광체박막은 EL소자중에 있어서 황화아연(ZnS)박막에 의해 양측으로부터 끼어지는 것이 바람직하다. 즉, EL소자중에 있어서, ZnS박막/형광체박막/ZnS박막으로 이루어진 적층구조를 취하는 것이 바람직하다. 형광체박막을 ZnS박막으로 샌드위치시키는 것에 의하여, 형광체박막의 전하의 주입특성, 내전압(耐電壓)특성이 향상되고, 드라이브하기 쉬운 200V이하의 인가전압으로 고휘도의 EL소자를 얻을 수가 있다. ZnS박막의 막두께는 바람직하게는 30nm 400nm, 보다 바람직하게는 100nm 300nm이다. 또한, ZnS박막을 형성하는 경우, 상기의 3층구조로 한정되지 않으며, ZnS박막/형광체박막/ZnS박막/형광체박막/ZnS박막과 같이, 적층체의 최외층이 ZnS박막이 되도록 ZnS박막과 형광체박막을 교호로 적층한 구조로 할 수도 있으며, 혹은 ZnS박막/형광체박막/ZnS박막의 3층으로 이루어지는 적층체를 1단위로 하여, 이 단위를 복수적층하는 구조로 할 수도 있다. 또, ZnS박막/형광체박막/ZnS박막구조의 양측에, $Al_2O_3$ 등의 각종 산화물이나 질화물로 이루어지는 박막을 형성한 구조로 하는 것도 바람직하다. 이와 같은 박막의 두께가 50nm정도로 얇은 경우에는, 상기 ZnS박막과 조합하여 형성하는 것에 의하여, 주로 고휘도로 발광시키기 위한 형광체 박막으로의 전자의 주입층으로서 기능한다. 또, $Al_2O_3$ 등으로 이루어지는 박막은 후술하는 산화성분위기중에서의 어닐링 때에, 형광체박막으로의 분위기중으로부터의 산소도입량을 제어하는 캡층으로서도 기능을 한다. $Al_2O_3$ 등으로 이루어지는 박막의 두께는, 바람직하게는 5 150nm, 보다 바람직하게는10 100nm이다.

본 발명의 형광체박막을 얻는데는 예를 들면, 이하의 증착법에 의하는 것이 바람직하다. 여기에서는 $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu 형광체박막을 예로 하여 설명한다.

증착법에서는 예를 들면, Eu를 첨가한 황화스트론튬펠릿, 황화갈륨펠릿 및 황화아연펠릿을 제작하여, $H_2S$가스를 도입한 진공탱크내에서 이들 펠릿을 증발원으로하여 3원 증착할 수 있다. 여기서 $H_2S$가스는 황을 증발물질과 반응시키기 위하여 사용하고 있다.

첨가하는 Eu는 금속, 불화물, 산화물 또는 황화물의 형태로 원료에 첨가한다. 증발원의 Eu함유량과, 그 증발원을 사용하여 형성된 박막중의 Eu함유량과는 다르기 때문에, 박막중에 있어서 소망하는 함유량이 되도록 증발원중의 Eu함유량을 조정한다.

증착중의 기판온도는 바람직하게는 실온 600℃, 보다 바람직하게는 100℃ 200℃로 할 수 있다. 기판온도가 너무 높으면, 형성되는 박막표면의 요철이 심해지거나, 박막중에 핀홀이 발생하여 EL소자에 전류누설의 문제가 발생하기 쉽게 된다. 또, 박막이 갈색으로 착색되는 일도 있다. 한편, 기판온도가 너무 낮으면, 박막의 결정성이 나빠진다.

성막후에는 박막의 결정성을 향상시키고, 또, 박막조성을 조정하기 위하여, 어닐링을 실시하는 것이 바람직하다. 이 어닐링때의 분위기는 진공, $N_2$, Ar 등의 환원성분위기, 공기 등의 산화성 분위기, S증기, $H_2S$ 등으로 부터 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 이 가운데 산화성분위기중에서의 어닐링은, 박막중에 산소를 도입하여 상기한 바람직한 조성의 모체재료를 얻기 위하여 유효하다. 산화성분위기로서는, 공기 또는 공기 보다 산소농도가 높은 분위기가 바람직하다. 어닐링온도는 통상, 50 1000℃의 범위, 특히 600 800℃범위내로 설정할 수 있으나, 본 발명에서는 어닐링온도가 750℃미만, 특히 700℃이하에서도 충분히 높은 휘도가 얻어진다. 또한, 어닐링온도가 너무 낮으면 결정성 향상에 의한 휘도향상효과가 불충분해진다. 어닐링시간은 통상, 1 60분간, 바람직하게는 5 30분간이다. 어닐링시간이 너무 짧으면, 어닐링에 의한 효과가 충분히 발현되지 않는다. 한편, 어닐링시간을 현저히 길게하여도 어닐링에 의한 효과가 현저하게는 증대하지 않을 뿐 아니라, 형광체박막이외의 구성요소(전극이나 기판 등)이 장시간의 가열에 의해 손상을 입는 일이 있으므로, 바람직하지 않다.

또한, 형광체박막중으로의 산소의 도입은 상기한 어닐링시 외에, 박막형성시에 실시하는 것도 가능하다. 예를 들면,

증발원의 적어도 1종으로서 산화물을 사용하거나, 반응성가스로서 적어도 산소가스를 사용하는 반응성증착에 의해 박막을 형성하거나 할 수 있다. 또, 이들 산소도입법의 2종이상을 조합하여 이용할 수도 있 다.

형성된 형광체박막은 고결정성의 박막인 것이 바람직하며, 결정성의 평가는 예를 들면, X선회절에 의해 실시할 수가 있다.

형광체박막의 증착시의 압력은 바람직하게는 1.33 ×10 $^{-4}$ 1.33 ×10 $^{-1}$ Pa이다. 특히, 황을 보상하기 위한 $H_2S$ 가스의 도입량을 조정하는 것에 의하여, 압력을 6.65 ×10 $^{-3}$ 6.65 ×10 $^{-2}$ Pa로 할 수 있다. 압력이 이보다 높아지면, 전자총의 동작이 불안정해지고, 조성제어가 극히 곤란하게 된다. $H_2S$가스 도입량으로서는, 진공계의 능력에도 따르지만 5 200SCCM, 특히 10 30SCCM이 바람직하다.

또, 필요에 따라 증착시에 기판을 이동 또는 회전시킬 수도 있다. 기판을 이동, 회전시키는 것에 의하여, 막조성이 균일하게 되어, 막두께분포의 편차가 적어진다.

기판을 회전시키는 경우, 기판의 회전속도로서는 바람직하게는 10회/min이상, 보다 바람직하게는 10 50회/min, 특히 10 30회/min정도이다. 기판의 회전속도가 너무 빠르면, 진공챔버에로의 도입시에 밀폐성 등의 문제가 발생하기 쉽다. 또, 회전속도가 너무 느리면 탱크내의 막 두께방향으로 조성편차가 발생하여, 제작한 발광층의 특성이 저하된다. 기판을 회전시키는 회전수단은 모터, 유압회전기구 등의 동력원과, 기어, 벨트, 풀리 등을 조합시킨 동력전달기구 · 감속기구 등을 사용한 공지의 회전기구에 의해 구성할 수가 있다.

증발원이나 기판을 가열하는 가열수단은 소정의 열용량, 반응성 등을 갖춘 것이면 좋고, 예를 들면 탄탈(Ta)선히터, 시스히터, 카본히터 등을 들 수가 있다. 가열수단에 의한 가열온도는 바람직하게는 100 1400℃정도, 온도제어의 정밀도는 바람직하게는 1000℃에서 ±1℃, 보다 바람직하게는 ±0.5℃정도이다.

본 발명의 형광체박막을 형성하기 위한 장치의 구성예의 하나를 도 1에 도시한다. 여기에서는 발광중심인 Eu를첨가한 황화스트론튬, 황화갈륨 및 황화아연을 각각 증발원으로 하고, $H_2S$를 도입하면서 박막을 형성하는 경우에 대하여 설명한다. 도 1에 있어서, 진공탱크(11)내에는 기판(12)과, EB(전자빔)증발원(14, 15, 16)이 배치되어 있다.

EB증발원(14, 15, 16)에는 발광중심의 첨가된 황화스트론튬(14a), 황화아연(15a), 황화갈륨(16a)이 각각 수용되는 도가니(40, 50. 60)와, 전자방출용 필라멘트(41a, 51a, 61a)를 각각 내장한 전자총(41, 51, 61)이 각각 설치되어 있다. 전자총(41, 51, 61)내에는 전자빔을 콘트롤하는 기구가 내장되어 있다. 전자총(41, 51, 61)에는 교류전원(42, 52, 62) 및 바이어스전원(43, 53, 63)이 접속되어 있다. 전자총(41, 51, 61)으로부터는 전자빔이 콘트롤되어, 사전에 설정한 파워로 황화스트론튬(14a), 황화아연(15a), 황화갈륨(16a)을 소정의 증발속도로 증발시킬 수가 있다. 도면에 있어서는 3개의 전자총으로 증발원을 제어하고 있으나, 하나의 전자총으로 다원동시증착을 실시하는 것도 가능하다. 이 경우의 증착방법을 다원펄스증착법이라고 부른다.

또한, 도시하는 예에서는 설명을 용이하게 하기 위하여 각 증발원(14, 15, 16)의 배치가 기판에 대하여 치우쳐 있는 것 처럼 보이나, 실제로는 형성되는 박막의 조성 및 막두께가 균일하게 되는 위치에 배치된다. 또, 도 1에서는 EB증발원을 3개 사용하는 경우에 대하여 설명하였으나, 증발원은 EB증발원으로 한정되는 것은 아니며, 증발대상물이나 증착조건 등에 따라서 저항가열증발원 등의 다른 증발원을 사용할 수도 있다.

진공탱크(11)는 배기포트(11a)를 가지며, 이 배기포트로부터의 배기에 의해 진공탱크(11)내를 소정의 진공도로 할 수 있도록 되어 있다. 또, 이 진공탱크(11)는 $H_2S$ 등의 가스를 도입하는 원료가스 도입포트(11b)를 가지고 있다.

기판(12)은 기판홀더(12a)에 고정되고, 이 기판홀더(12a)의 회전축(12b)은 도시하지 않는 회전축 고정수단에 의해, 진공탱크(11)내의 진공도를 유지하면서 외부로부터 회전이 자유롭게 고정되어 있다. 그리고, 도시하지 않는 회전수단에 의해 필요에 따라서 소정의 회전속도로 회전이 가능하도록 되어 있다. 또, 기판홀더(12a)에는 히터선 등에 의해 구성되는 가열수단(13)이 밀착 · 고정되어 있고, 기판을 원하는 온도로 가열, 유지할 수 있도록 되어 있다.

이와같은 장치를 사용하여, EB증발원(14, 15, 16)으로부터 각각 증발시킨 황화스트론튬증기, 황화아연증기 및 황화갈륨증기를 기판(12)위에서 퇴적결합시키고, Eu첨가스트론튬아연갈륨설파이드를 함유하는 형광체박막을 형성한다. 그 때, 필요에 따라서 기판(12)을 회전시키는 것에 의하여, 퇴적되는 형광체박막의 조성과 막 두께의 분포를 보다 균일한 것으로 할 수가 있다.

본 발명의 형광체박막을 EL소자로 하기 위해서는, 도 5에 도시하는 2중절연형구조중의 발광층(5)으로서, 또는 상술한 바와 같은 후막 또는 박판의 유전체층으로 이루어지는 절연층을 한쪽에만 형성한 구조에 있어서의 발광층으로서, 본 발명의 형광체박막, 또는 형광체박막, ZnS박막 및 $Al_2O_3$ 박막으로 이루어지는 상기 적층체 등을 사용할 수 있다.

또한, EL소자에 있어서 절연층, 발광층, 전극 등의 인접하는 각 층의 사이에는 밀착성을 향상시키기 위한 층, 응력을 완화하기 위한 층, 반응을 제어하기 위한 층, 등 각종 중간층을 형성하여도 좋다. 또 후막표면은 연마하거나, 평탄화층을 사용하는 등하여 평탄성을 향상시켜도 좋다.

예를 들면, 도 5에 있어서, 하부절연층(4A)위에는 평탄화를 목적으로 하여 용액도포소성법에 의해 형성된 유전체층을 형성할 수도 있다. 또한, 용액도포소성법이란 유전체재료의 전구체용액을 기판에 도포하고, 소성에 의해 유전체층을 형성하는 방법이며, 졸겔법이나 MOD(Metallo Organic Decomposition)법이 포함된다.

또, 후막유전체층으로부터 형광체박막으로의 원소확산을 억제할 필요가 있을 때에는, 후막절연층과 형광체박막과의 사이에 예를 들면, $BaTiO_3$ 로 이루어지는 배리어층을 형성하는 것이 바람직하다.

기판으로서 사용하는 재료는 EL소자의 각층의 형성온도, EL소자의 어닐링온도에 견딜 수 있도록, 내열온도 또는 융점이 바람직하게는 600℃이상, 보다 바람직 하게는 700℃이상, 더욱 바람직하게는 800℃이상의 것이며, 또한 그 위에 형성되는 발광층 등의 기능성박막에 의해 EL소자를 형성할 수 있으며, 소정의 강도를 유지할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 유리 또는 알루미나($Al_2O_3$), 펄스테라이트($2MgO \cdot Si0_2$), 스테어타이트($MgO \cdot Si0_2$), 멀라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 산화베릴륨(BeO), 질화알루미늄(AlN), 질화실리콘($Si_3N4$), 탄화실리콘(SiC+BeO) 등의 세락믹기판, 결정화유리 등 내열성유리기판을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 알루미나기판, 결정화유리의 내열온도는 모두 1000℃정도 이상이 바람직하며, 열전도성이 필요한 경우에는 산화베릴륨, 질화알루미늄, 탄화실리콘 등이 바람직하다. 또, 이 외에, 석영, 열산화실리콘웨이퍼 등, 티탄, 스테인레스, 인코넬, 철계 등의 금속기판을 사용할 수도 있다. 금속 등의 도전성기판을 사용하는 경우에는, 기판위에 내부에 전극을 갖는 후막을 형성한 구조가 바람직하다. 단, 본 발명의 형광체박막은 저온에서의 어닐링이 가능하기 때문에, 어닐링온도에 따라서 내열온도 또는 융점이 비교적 낮은 기판도 사용이 가능하다.

유전체후막(하부절연층)의 재료로서는 공지의 유전체후막재료를 사용할 수가 있다. 이 재료는 비교적 비유전율이 큰 것이 바람직하며, 예를 들면 티탄산납계, 니오브산납계, 티탄산바륨계 등의 재료가 바람직하다. 유전체후막의 저항율로서는 $10^8\ \Omega \cdot cm$이상, 특히 $10^{10}$ ~ $10^{18}\ \Omega \cdot cm$정도이다. 또, 비교적 높은 비유전율을 갖는 물질이 바람직하며, 그 비(比)유전율( ε )로서는 바람직하게는 ε=100 ~ 10000정도이다. 막두께로서는 5 ~ 50㎛가 바람직하고, 10 ~ 30㎛이 특히 바람직하다. 유전체후 막의 형성방법은 소정두께의 막이 비교적 용이하게 얻어지는 방법이라면 특별히 제한되지 않으나, 졸겔법, 인쇄소성법 등이 바람직하다. 인쇄소성법을 사용하는 경우, 재료의 입자 정도를 적당하게 고르게 하고, 바인더와 혼합하여 적당한 점도의 페이스트로 한다. 이 페이스트를 기판위에 스크린인쇄법으로 형성하여 건조시켜서, 그린시이트로 한다. 이 그린시이트를 적당한 온도로 소성하여 후막을 얻는다.

박막절연층(상부절연층)의 구성재료로서는, 예를 들면 산화실리콘($SiO_2$), 질화실리콘($Si_3N_4$), 산화탄탈($Ta_2O_5$), 티탄산스트론튬($SrTi0_3$), 산화이트륨($Y_2O_3$), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 티탄산납($PbTiO_3$), PZT, 질코니아($Zr0_2$), 실리콘옥시나이트라이드(SiON), 알루미나($Al_2O_3$), 니오브산납, PMN-PT계 재료 등 및 이들의 다층 또는 혼합박막을 들 수 있다. 이들의 재료로 절연층을 형성하는 방법으로서는 증착법, 스퍼터법, CVD법 등 기존의 방법을 사용하면 좋다. 이 경우의 절연층의 막두께로서는 바람직하게는 50 ~ 1000nm, 특히 100 ~ 500nm정도이다.

하부전극은 통상, 하부절연층내에 형성된다. 하부전극은 발광층의 열처리시에 고온에 노출되고, 또 하부절연층을 후막으로 구성하는 경우에는, 하부절연층 형성시에도 고온에 노출된다. 이 때문에, 하부전극 구성재료는 내열성이 뛰어나는 것이 바람직하며, 구체적으로는 금속전극인 것이 바람직하다. 금속전극으로서는, 주성분으로서 팔라듐, 로듐, 이리듐, 레늄, 루테늄, 백금, 은, 탄탈, 니켈, 크롬, 티탄 등의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 통상, 사용되고 있는 금속전극이 적당하다.

한편, 상부전극은 통상적으로 발광을 기판의 반대측에서 끌어내기 때문에, 소정의 발광파장영역에 있어서 투광성을 갖는 전극, 예를 들면, ZnO, ITO, IZO 등으로 이루어지는 투명전극인 것이 바람직하다. ITO는, 통상 $In_2O_3$와 SnO를 화학양론조성으로 함유하는 바, O의 양은 다소 여기에서 치우쳐 있어도 좋다. $In_2O_3$에 대한 $SnO_2$의 혼합비는 바람직하게는 1 ~ 20질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 12질량%이다. 또, IZO에서의 $In_2O_3$에 대한 ZnO의 혼합비는 통상 12 ~ 32질량%정도이다. 또한, 투명기판을 사용하여 발광광을 기판측에서 끌어내는 경우에는 하부전극을 투명전극으로 한다.

또, 전극은 실리콘을 주성분으로써 함유하는 것일 수도 있다. 이 실리콘 전극은 다결정 실리콘(p-Si)이라도, 비정질실리콘(a-Si)이라도 좋으며, 필요에 따라서 단결정 실리콘이라도 좋다. 실리콘전극은 도전성을 확보하기 위해 불순물을 도핑한다. 불순물로 사용되는 도펀트는 소정의 도전성을 확보할 수 있는 것이라면 좋고, 실리콘반도체에 사용되고 있는 통상의 도펀트를 사용할 수 있다. 구체적으로는 B, P, As, Sb 및 Al 등이 바람직하다. 도펀트의 농도로는 0.001 ~ 5원자% 정도가 바람직하다.

전극형성방법은 증착법, 스퍼터법, CVD법, 졸겔법, 인쇄소성법 등 기존의 방법을 적절히 선택할 수 있는 바, 특히 내

부에 전극을 포함하는 유전체후막을 형성한 구조로 하는 경우, 전극도 유전체후막과 동일한 방법으로 형성하는 것이 바람직하다.

전극의 저항율은 발광층에 효율 좋게 전계를 부여하기 위하여 바람직하게는 1Ω㎝ 이하, 보다 바람직하게는 0.003 0.1Ω · ㎝이하이다. 전극층의 막두께는 전극구성재료에 따라 다르지만, 바람직하게는 50 2000nm, 보다 바람직하게는 100 1000nm정도이다.

본 발명의 형광체박막은 각종 EL패널에 적용이 가능하며, 예를 들면, 디스플리에용 풀컬러패널, 멀티컬러패널, 부분적으로 3색을 표시하는 부분컬러패널에 적합하다.

이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예 1

본 발명의 형광체박막을 사용한 EL소자(EL패널)를 제작하였다. 이 EL소자는 도 4에 도시하는 구조를 기본으로 하는 것이다.

기판(2) 및 절연층(4)을 함께 $BaTiO_3$-$PbTiO_3$ 계의 유전체재료(비교유전율 5000)로 구성하고, 하부전극(3A)을 Pd로 구성하였다. 먼저, 기판(2)이 되는 시트를제작하고, 그 위에 하부전극(3A) 및 절연층(4)이 되는 페이스트를 스크린인쇄하여 그린시트로 하고, 이들을 동시에 소성하였다. 이어서, 절연층(4)표면을 연마하여, 두께를 30㎛으로 하였다. 다시 절연층(4)위에 두께 400nm의 $BaTiO_3$ 막으로 이루어지는 배리어층을 스퍼터링법에 의해 형성한 후, 700℃의 공기중에서 어닐링하였다.

이어서, 배리어층 위에 $Al_2O_3$ 박막(50nm)/ZnS박막(200nm)/형광체박막(200nm)/ZnS박막(200nm)/$Al_2O_3$ 박막(50nm) 구조로 이루어진 적층박막을 발광층(5)으로서 형성하였다. 또한, 괄호안의 수치는 두께이며, 각 박막은 증착법으로 형성하였다.

형광체박막의 형성에 있어서는 이하에 설명하는 3원증착법을 사용하였다.

먼저, Eu를 5몰%첨가한 SrS펠릿을 넣은 EB증발원, ZnS펠릿을 넣은 EB증발원 및 $Ga_2S_3$ 펠릿을 넣은 EB증발원을, $H_2S$가스를 도입한 진공탱크내에 설치하고, 동시에 각각의 증발원으로부터 증발시키는 것에 의하여, 150℃로 가열하여 회전시킨 기판위에 $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu 박막을 형성하였다. 각각의 증발원의 증발속도는 $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu 박막의 성막속도가 1nm/s가 되도록 조절하였다. $H_2S$가스의 유량은 20SCCM으로 하였다.

최상층의 $Al_2O_3$ 박막을 형성한 후, 700℃의 공기중에서 10분간 어닐링하였다.

또, 조성측정을 위하여, Si기판위에도 상기 적층박막을 형성한 후 어닐링을 실시하였다. 이 적층박막의 형성조건 및 어닐링조건은 EL소자중의 상기 적층박막과 동일하게 실시하였다. 이 적층박막중의 형광체박막을 형광X선분석에 의해 조성분석한 결과, 원자비(임의단위)로

Zn : 1.36

Sr : 8.82

Ga : 16.42

O : 7.01

S : 26.44

Eu : 0.45이었다. 즉, $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$ : Eu에 있어서의 원자비는,

v/x= 0.15,

y/x= 1.86,

z/(z+w)= 0.21.

(v+x+3y/2)/(z+w)= 1.04인 것을 알 수가 있었다. 또, Eu첨가량은 Sr에 대하여 5.1원자%가 된다. 또한, 조성측정용의 형광체박막과 EL소자중의 형광체박막에서 조성이 동일하게 되는 것은 사전에 확인하고 있다.

이어서, 최상층의 $Al_2O_3$ 박막 위에, ITO타겟을 사용한 RF마그네트론스퍼터링법에 이해 기판온도 250℃에서 막두께 200nm의 ITO의 투명전극(상부전극 3B)을 형성하여, EL소자를 완성하였다.

이 EL소자의 상부전극 및 하부전극으로부터 전극을 인출하여, 1kHz에서 펄스폭 50μs의 양극성(兩極性) 전계를 인가하여 발광특성을 측정한 결과, 휘도 2170cd/㎡, CIE 1931색도도면에서(0, 2218, 0, 6954)의 NTSC레벨의 녹색발광이 재현성 좋게 얻어졌다. 이 EL소자의 발광스펙트럼을 도 2에 도시한다.

비교예로서, 상기 형광체박막 대신에 Zn을 함유하지 않는 $SrGa_2(S, 0)_4$ 형광체박막을 갖는 EL소자를 제작하였다. 이 형광체박막도 공기중에 700℃에서 10분간 어닐링하였다. 이 비교예소자와 본 발명의 소자에 대하여, 인가전압(V)과 휘도(L)와의 관계를 조사하였다. 도 3에 L-V특성을 나타낸다. 도 3으로부터 형광체박막을 기판온도 150℃라는 저온에서 형성하고, 또한 700℃에서 저온어닐링을 실시한 경우에 본 발명은 종래보다 현저하게 높은 휘도의 녹색발광이 얻어지는 것이 분명하다.

또, 어닐링조건을 제어함으로써 형광체박막의 z/(z+w)을 0.003 또는 0.110으로 한 것 이외는 상기와 동일하게 하여 EL소자를 형성하였다. 이들 EL소자에 대하여 1kHz의 교류전압을 연속적으로 인가함에 따라 휘도열화를 평가하였다. 그 결과, 40시간후의 발광휘도는 z/(z+w)이 0.110인 소자가 초기휘도의 70%이었던 것에 대하여, z/(z+w)가 0.003인 소자는 초기휘도의 20%이며, 형광체박막의 산소함유량 제어에 의해 휘도수명을 현저하게 개선할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

실시예 2

SrS펠릿 대신에 BaS펠릿을 사용하고, $Ga_2S_3$ 펠릿 대신에 $Al_2S_3$ 펠릿을 사용하고, $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu로 이루어진 두께 300nm의 형광체박막을 형성한 것 외에는 실시예 1의 본 발명의 소자와 동일하게 하여 EL소자를 제작하였다. 형광X선분석에 의해 조성분석한 결과, 이 $Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu의 원자비조성(임의단위)은

Zn : 1.40

Sr : 8.86

Ga : 16.45

O : 6.68

S : 26.50

Eu : 0.44이며,

v/x= 0.16,

y/x= 1.86,

z/(z+w)= 0.21.

(v+x+3y/2)/(z+w)= 1.05인 것을 알 수가 있었다. 또한, Eu첨가량은 Ba에 대하여 5원자%가 된다.

이 EL소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 발광특성을 측정한 결과, 휘도 700cd/㎡의 청색발광이 재현성 좋게 얻어졌다. 한편, 비교예로서 상기 형광체박박을 대신해서, Zn을 함유하지 않는 $BaAl_2(S, 0)_4$ 형광체박막을 갖는 EL소자를 제작하였다. 이 형광체박막도 공기중에 있어서 700℃에서 10분간 어닐링하였다. 이 비교예 소자에 있어서의 발광은 청색이 아니며 휘도가 수 cd/㎡의 어두운 오렌지색이었다. 이 결과로부터 형광체박막을 기판온도 150℃라는 저온에서 형성하고, 700℃에서 저온어닐링을 실시한 경우에, 본 발명은 종래보다 현저하게 높은 휘도의 청색발광이 얻어진다는 것이 분명하다.

또, 어닐링조건을 제어함에 따라 형광체박막의 z/(z+w)을 0.003으로 한 것 이외는 상기와 동일하게 하여 EL소자를 형성하였다. 이 EL소자와 z/(z+w)가 0.21인 상기 EL소자에 대해서 1kHz의 교류전압을 연속적으로 인가하는 것에 의하여 휘도열화를 평가하였다. 그 결과, 40시간 후의 발광휘도는 z/(z+w)가 0.21인 소자가 초기위도의 60%이었던

것에 대해, z/(z+w)가 0.003인 소자는 초기휘도의 30%이며, 형광체박막의 산소함유량 제어에 의해 휘도수명을 현저하게 개선할 수 있다는 것을 확 인할 수 있었다.

실시예 3

$Zn_vSr_xGa_yO_zS_w$:Eu로 이루어지는 형광체박막에서 v/x 및 y/x를 표 1에 나타내는 값으로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 EL소자를 제작하였다. 이들 EL소자에 대해 실시예 1과 동일하게 하여 휘도를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다

[표 1]

| 소자 No. | v/x | y/x | 휘도 (cd/㎡) |
|---|---|---|---|
| 1 | 1.27 | 2.52 | 631 |
| 2 | 0.05 | 1.78 | 1742 |
| 3 | 0.35 | 2.48 | 655 |
| 4 | 0.27 | 1.73 | 1711 |
| 5 | 0.15 | 1.86 | 2170 |

표 1로부터 본 발명의 효과가 명확하다. 즉, 형광체박막중에 Zn을 도입함에 따라 휘도가 향상되고, v/x=0.001 1, y/x=1.6 1.99일 때 특히 높은 휘도가 얻어진다.

또한, 원소 A로서 Ba를, 원소 B로서 In을, 형광중심으로서 Eu를 각각 사용하여 형광체박막을 형성하고, 700℃의 저온어닐링을 실시하는 실험을 실시하였다. 그 결과, 형광체박막에 Zn를 첨가함에 따라 적색발광의 휘도향상을 확인할 수 있었다.

## 발명의 효과

본 발명의 형광체박막은 색의 순도가 양호하고 고휘도의 청색, 녹색, 적색의 발광이 재현성 좋게 얻어진다. 따라서, 이 형광체박막을 사용하면 EL패널에 컬러필터를 설치할 필요가 없다. 더욱이 본 발명에서는 이와 같이 뛰어난 발광특성이 저온공정에서 실현된다. 따라서, 본 발명은 다색EL소자나 풀컬러 EL소자의 성능향상 과 저비용화에 크게 공헌할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

모체재료와 발광중심을 함유하며, 모체재료가 하기 조성식으로 표시되는 형광체박막.

조성식 : $M^{II}_vA_xB_yO_zS_w$

(상기 조성식에 있어서, $M^{II}$는 Zn, Cd 및 Hg로부터 선택된 적어도 1종의 원소, A는 Mg, Ca, Sr, Ba 및 희토류원소로부터 선택된 적어도 1종의 원소, B는 Al, Ga 및 In으로부터 선택된 적어도 1종의 원소이며, v, x, y, z 및 w는 원자비를 나타내고,

v=0.005 5,

x=1 5,

y=1 15,

z=0  30(0을 제외한다),

w=0  30(0을 제외한다) 이다.)

**청구항 2.**
제1항에 있어서, 상기 조성식에서, v와 x와의 관계가 v/x=0.001  1인 형광체박막.

**청구항 3.**
제1항에 있어서, 상기 조성식에서, x와 y와의 관계가 y/x=1  4인 형광체박 막.

**청구항 4.**
제1항에 있어서, 상기 원소 M Ⅱ 로서 적어도 Zn을 포함하는 형광체박막.

**청구항 5.**
제1항에 있어서, 상기 발광중심이 Eu인 형광체박막.

**청구항 6.**
제1항에 있어서, 상기 원소 A가 Ba이며, 상기 원소 B가 Al인 형광체박막.

**청구항 7.**
제1항에 있어서, 상기 원소 A가 Sr이며, 상기 원소 B가 Ga인 형광체박막.

**청구항 8.**
제1항에 있어서, 상기 조성식에서, z와 w와의 관계가 z/(z+w)=0.005  0.85인 형광체박막.

**청구항 9.**
제1항에 있어서, 상기 조성식에서, z와 w와의 관계가 z/(z+w)=0.005  0.3인 형광체박막.

**청구항 10.**
제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 형광체박막을 갖는 EL패널.

**청구항 11.**
제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 상 기 원소 M Ⅱ , 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 박막에 대하여 어닐링을 실시함으로써 상기 형광체박막을 얻는 형광체박막의 제조방법.

**청구항 12.**
제11항에 있어서, 산화성 분위기중에서 어닐링을 실시하는 형광체박막의 제조방법.

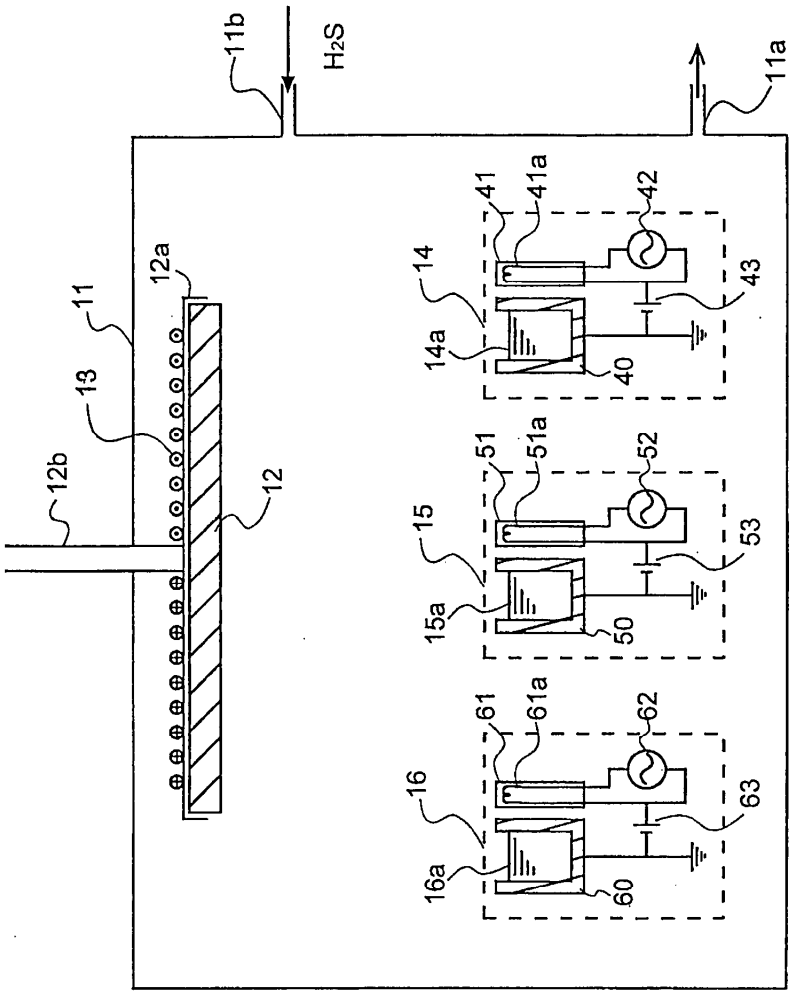
**청구항 13.**
제11항에 있어서, 어닐링온도를 750℃미만으로 하는 형광체박막의 제조방법.

**청구항 14.**
제11항에 있어서, 상기 원소 M Ⅱ , 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 상기 박막을 기판위에 형성할 때의 기판의 온도를 600℃이하로 하는 형광체박막의 제조방법.

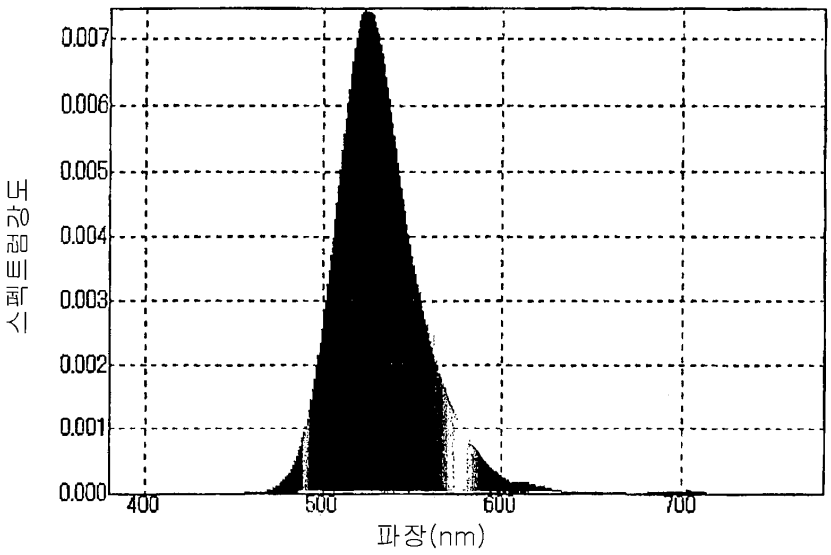
**청구항 15.**
제11항에 있어서, 상기 원소 M Ⅱ , 상기 원소 A, 상기 원소 B 및 S를 적어도 함유하는 상기 박막을 기판위에 형성할 때의 기판의 온도를 200℃이하로 하는 형광체박막의 제조방법.

도면

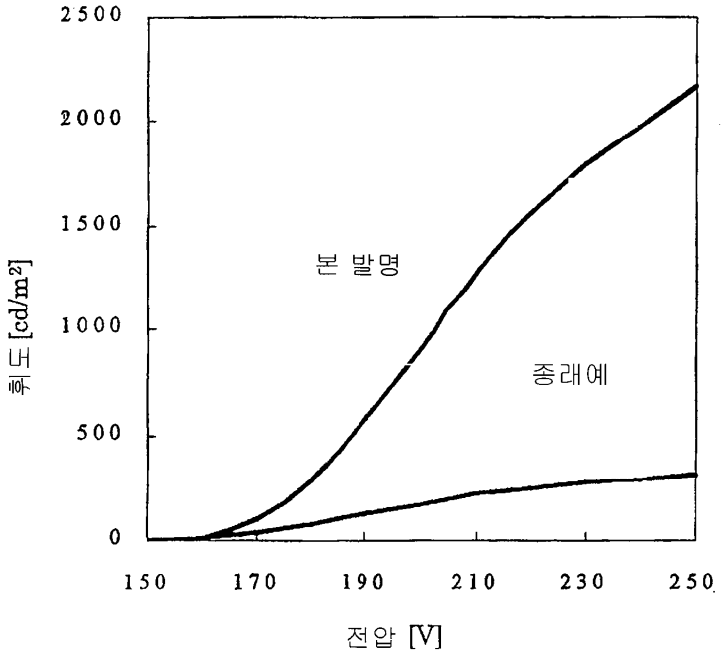
도면1


11b
H2S
11a
12a
11
13
12b
12
41
41a
42
14
43
14a
40
51
51a
52
15
53
15a
50
61
61a
62
16
63
16a
60

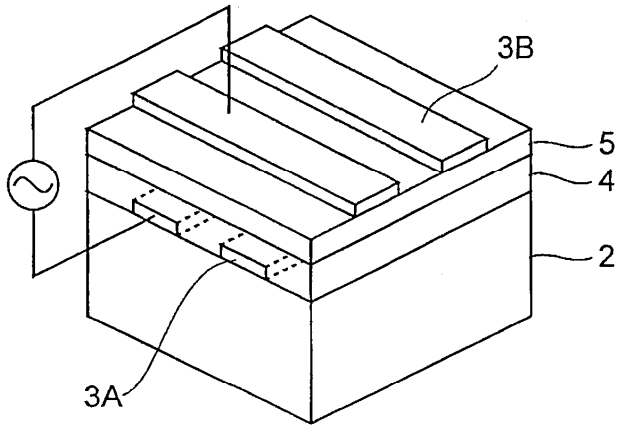
도면2


0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
스펙트럼강도
400
500
600
700
파장(nm)

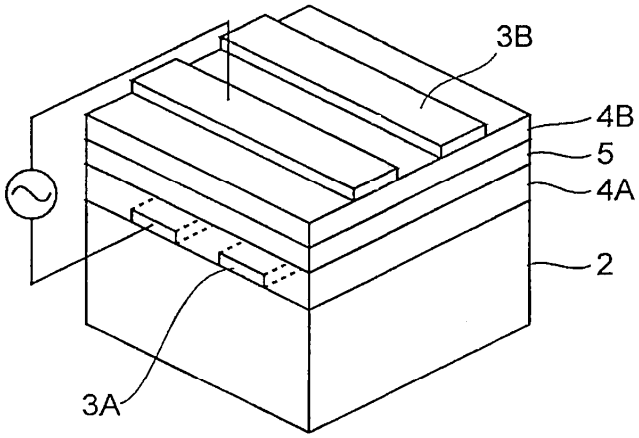
도면3


2500
2000
1500
1000
500
0
휘도 [cd/m²]
본 발명
종래예
150
170
190
210
230
250
전압 [V]

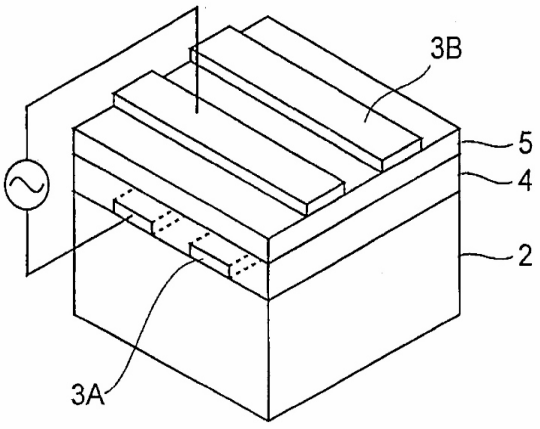
도면4


3B
5
4
2
3A

도면5


3B
4B
5
4A
2
3A

| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 荧光体薄膜，其制造方法和EL面板 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020030067528A | 公开(公告)日 | 2003-08-14 |
| 申请号 | KR1020030007232 | 申请日 | 2003-02-05 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 威士坦公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 服明星社团. | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 服明星社团. | | |
| [标]发明人 | YANO YOSHIHIKO<br>야노요시히코<br>OIKE TOMOYUKI<br>오이케도모유키<br>TAKAHASHI MASAKI<br>다카하시마사키<br>NAGANO KATSUTO<br>나가노가츠토 | | |
| 发明人 | 야노요시히코<br>오이케도모유키<br>다카하시마사키<br>나가노가츠토 | | |
| IPC分类号 | C09K11/77 C09K11/86 H05B33/14 C09K11/84 H05B33/10 C09K11/64 C09K11/00 C09K11/62 C09K11/08 | | |
| CPC分类号 | C09K11/7789 H05B33/14 C09K11/7729 Y10S428/917 C09K11/7731 C09K11/7734 C09K11/773 | | |
| 代理人(译) | HWANG，E NAM | | |
| 优先权 | 2002030133 2002-02-06 JP<br>2002381967 2002-12-27 JP | | |
| 其他公开文献 | KR100487895B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |


摘要(译)

通过降低高硫化温度的高工艺温度实现了高质量且廉价的磷光体薄膜，这在硫代铝酸盐和硫代镓酸盐基磷光体的磷光体材料中是有问题的。另外，通过使用该荧光体薄膜实现全色EL面板。 一种磷光体薄膜，包括基质材料和发光中心，其中基质材料由以下组成式表示。 其中M是选自Zn，Cd和Hg中的至少一种元素，A是选自Mg，Ca，Sr，Ba和稀土元素中的至少一种元素， X，y，z和w表示原子比，v = 0.005至5，x = 1至5，y = 1至5，b是选自Al的至少一种元素， 15，z = 0至30（不包括0），并且w = 0至30（不包括0）。 指数方面 磷光薄膜