

(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2009-256573

(P2009-256573A)

(43) 公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/78	(2006.01)	C O 9 K 11/78	C P B	3 K 1 0 7
C09K 11/00	(2006.01)	C O 9 K 11/00	F	4 H 0 0 1
H05B 33/14	(2006.01)	H O 5 B 33/14	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-222217 (P2008-222217)	(71) 出願人	593165487
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008. 8. 29)		学校法人金沢工業大学
(31) 優先権主張番号	特願2008-82126 (P2008-82126)		石川県石川郡野々市町扇が丘 7 番 1 号
(32) 優先日	平成20年3月26日 (2008. 3. 26)	(74) 代理人	100105924
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 森下 賢樹
		(72) 発明者	南 内嗣
			石川県石川郡野々市町扇が丘 7 - 1 学校
			法人金沢工業大学内
		(72) 発明者	宮田 俊弘
			石川県石川郡野々市町扇が丘 7 - 1 学校
			法人金沢工業大学内
		F ターム (参考)	3K107 AA07 AA09 BB01 BB02 CC22
			DD53 DD54 DD56 DD99 EE48
			FF14 FF17 GG26
			4H001 XA05 XA08 XA13 XA21 XA39
			XA41 XA49 XA57 XA64 YA83

(54) 【発明の名称】 衝突励起型 E L 用蛍光体、衝突励起型 E L 用蛍光体薄膜の製造方法、薄膜 E L 素子、薄膜 E L ディスプレイ及び薄膜 E L ランプ

(57) 【要約】

【課題】 化学的に極めて安定な化合物もしくは複合酸化物を母体材料とする新規なフルカラーの発光が実現できる衝突励起型 E L 用蛍光体、該蛍光体薄膜の製造方法、該蛍光体薄膜を発光層に用いる薄膜 E L 素子及び該薄膜 E L 素子を用いる薄膜 E L ディスプレイ、E L ランプを提供することを課題とする。

【解決手段】 構成元素として少なくともランタン (L a) 及び酸素 (O) を含む化合物もしくは複合酸化物からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型エレクトロルミネッセンス用蛍光体にある。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

構成元素として少なくともランタン（ La ）及び酸素（ O ）を含む化合物もしくは複合酸化物からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の衝突励起型 EL 蛍光体において、 LaNbO_4 もしくは LaNbO_4 を含む複合酸化物からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の衝突励起型 EL 用蛍光体において、酸化ランタン（ La_2O_3 ）からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載の衝突励起型 EL 用蛍光体において、 La をガドリニウム（ Gd ）、イットリウム（ Y ）、ホウ素（ B ）、インジウム（ In ）、アルミニウム（ Al ）もしくはスカンジウム（ Sc ）の中の少なくとも 1 種類以上で置換した化合物もしくは複合酸化物からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の衝突励起型 EL 用蛍光体において、付活剤としてビスマス（ Bi ）を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の衝突励起型 EL 用蛍光体において、付活剤として Bi と遷移金属元素及び希土類金属元素からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の衝突励起型 EL 用蛍光体において、付活剤としての金属元素を La に対して 0.1 ～ 10 原子% 含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の衝突励起型 EL 用蛍光体を基体上に薄膜として形成した後、不活性ガスもしくは弱酸化性ガス雰囲気中で 1050 以下で熱処理することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の衝突励起型 EL 用蛍光体薄膜を発光層として使用することを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の薄膜 EL 素子において、薄膜 EL 素子の発光層の片面もしくは両面に励起効率の向上を目的としてキャリア加速層が挿入されている構造であることを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の薄膜 EL 素子において、前記キャリア加速層が硫化亜鉛（ ZnS ）であることを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 12】

絶縁性の基体と、
請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の衝突励起型 EL 用蛍光体を用いて前記基体の上に形成された発光層と、
前記発光層の上に形成された保護層と、
を備える薄膜 EL 素子。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記保護層は、硫化亜鉛（ ZnS ）を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子を用いる薄膜 EL ディスプレイ。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子を用いる薄膜 EL ランプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、エレクトロルミネッセンス素子に好適な蛍光体及びエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の衝突励起型薄膜エレクトロルミネッセンス素子（以下薄膜 EL 素子と呼ぶ）用蛍光体としては、古くから硫化亜鉛（ ZnS ）を中心とする硫化物が多用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

20

しかしながら、上記の硫化物系蛍光体は化学的に不安定であり、特に水分に対して極めて不安定であることから薄膜 EL 素子の作製時において、水分を完全に除去するための特別な封止処理を施さなければならず、それが素子の作製コストを押し上げるという致命的な欠点がある。

【0004】

本発明は、このような事情に鑑み、化学的に極めて安定な化合物もしくは複合酸化物を母体材料とする新規なフルカラーの発光が実現できる衝突励起型 EL 用蛍光体、該蛍光体薄膜の製造方法、該蛍光体薄膜を発光層に用いる薄膜 EL 素子及び該薄膜 EL 素子を用いる屈曲膜 EL ディスプレイ、EL ランプを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

前記課題を解決するための本発明の第 1 の態様は、構成元素として少なくともランタン（ La ）及び酸素（ O ）を含む化合物もしくは複合酸化物からなる母体材料に、付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型エレクトロルミネッセンス（以降では EL と略記する）用蛍光体にある。

【0006】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、 $LaNbO_4$ もしくは $LaNbO_4$ を含む複合酸化物からなる母体材料に付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体にある。

【0007】

40

本発明の第 3 の態様は、第 1 の態様において、酸化ランタン（ La_2O_3 ）からなる母体材料に付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体にある。

【0008】

本発明の第 4 の態様は、第 2 または 3 の態様において、 La をガドリニウム（ Gd ）、イットリウム（ Y ）、ホウ素（ B ）、インジウム（ In ）、アルミニウム（ Al ）もしくはスカンジウム（ Sc ）の中の少なくとも 1 種類以上で置換した化合物もしくは複合酸化物からなる母体材料に付活剤として少なくとも 1 種類以上の金属元素を含有することを特徴とする衝突励起型 EL 用蛍光体にある。

【0009】

本発明の第 5 の態様は、第 1 ~ 4 の態様において、付活剤としてビスマス（ Bi ）を含

50

有することを特徴とする衝突励起型 E L 用蛍光体にある。

【0010】

本発明の第 6 の態様は、第 1 ~ 5 の態様において、付活剤として Bi と遷移金属元素及び希土類金属元素からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上を含有することを特徴とする衝突励起型 E L 用蛍光体にある。

【0011】

本発明の第 7 の態様は、第 1 ~ 5 の態様において、付活剤としての金属元素を La に対して 0.1 ~ 10 原子% 含有することを特徴とする衝突励起型 E L 用蛍光体にある。

【0012】

本発明の第 8 の態様は、第 1 ~ 7 の態様において、衝突励起型 E L 用蛍光体を任意の成膜方法を用いて任意の基体上に薄膜として形成した後、不活性ガスもしくは弱酸化性ガス雰囲気中で 1050 以下で熱処理することを特徴とする衝突励起型 E L 用蛍光体薄膜の製造方法にある。

10

【0013】

本発明の第 9 の態様は、第 8 の態様において、衝突励起型 E L 用蛍光体薄膜を発光層として使用することを特徴とする薄膜 E L 素子にある。

【0014】

本発明の第 10 の態様は、第 9 の態様において、薄膜 E L 素子の発光層の片面もしくは両面に励起効率の向上を目的としてキャリア加速層が積層されている、あるいは、挿入されている構造であることを特徴とする薄膜 E L 素子にある。

20

【0015】

本発明の第 11 の態様は、第 10 の態様において、キャリア加速層が硫化亜鉛 (ZnS) であることを特徴とする薄膜 E L 素子にある。

【0016】

本発明の第 12 の態様は、絶縁性の基体と、第 1 ~ 7 の態様の衝突励起型 E L 用蛍光体を用いて基体の上に形成された発光層と、発光層の上に形成された保護層と、を備える薄膜 E L 素子にある。

本発明の第 13 の態様は、第 12 の態様において、保護層は、硫化亜鉛 (ZnS) を含むことを特徴とする薄膜 E L 素子にある。

本発明の第 14 の態様は、第 9 ~ 13 の態様において、薄膜 E L 素子を用いる薄膜 E L ディスプレイにある。

30

【0017】

本発明の第 15 の態様は、第 9 ~ 13 の態様において、薄膜 E L 素子を用いる薄膜 E L ランプにある。

【0018】

本発明では、該衝突励起型 E L 用薄膜蛍光体を不活性ガス雰囲気中でのスパッタリング法、化学気相結晶成長 (CVD) 法、電子ビーム蒸着法、活性化反応性蒸着 (ARE) 法、クラスティオンビーム (ICB) 法、イオンビームスパッタ (IBS) 法、原子層エピタキシャル (ALE) 成長法、分子線エピタキシャル成長 (MBE) 法、ガスソース MBE (または CBE) 法、エレクトロンサイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを利用する結晶成長法等公知の薄膜堆積技術を用いて作製し、不活性ガスまたは弱酸化性ガス雰囲気中で、700 ~ 1050、好ましくは 900 ~ 1000 程度で熱処理を施し、良好な多結晶膜を形成することにより、衝突励起型 E L 素子用発光層としての十分な機能を付与することが可能になり、十分実用に耐える輝度を実現できることを特徴とする。また、該衝突励起型 E L 用薄膜蛍光体の化学的な安定性をいかして、従来の湿式の化学的成膜方法、例えば溶液塗布法あるいはゾル・ゲル法を用いる成膜法も有効である。

40

【0019】

本発明による該 Bi 添加酸化ランタン系酸化物蛍光体薄膜を 700 ~ 1050、好ましくは 900 ~ 1000 程度の不活性ガス雰囲気中で熱処理を施す製造方法を駆使することにより作製した薄膜 E L 素子において青色発光が実現できた。また、キャリア加速層

50

として該 Bi 添加酸化ランタン系酸化物蛍光体薄膜上に硫化亜鉛 (ZnS) 薄膜を積層して作製した薄膜 EL 素子において青色発光の輝度を大幅に向上させることを実現した。

【0020】

なお、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

発明者らは、発光中心材料として種々の金属元素を添加した酸化物蛍光体薄膜の製造方法ならびに作製条件等について様々な検討を重ねた結果、La と酸素を含む化合物及び複合酸化物を母体材料とし、発光中心材料として Bi を添加して成膜した該蛍光体薄膜を不活性ガスもしくは弱酸化性雰囲気中で熱処理を施して高品質の多結晶酸化ランタン系蛍光体薄膜を作製することにより、青色発光を実現できる作用効果を持つ新しい該衝突励起型 EL 用薄膜蛍光体ならびに該蛍光体薄膜を発光層に用いる薄膜 EL 素子を発明した。また、キャリア加速層として該 Bi 添加酸化ランタン系酸化物蛍光体薄膜上に硫化亜鉛 (ZnS) 薄膜を積層して作製した薄膜 EL 素子において青色発光の輝度を大幅に向上させることが可能であり、EL 素子の高輝度化に対して極めて有利であるという作用効果がある。また、Bi に加えて他の複数の発光中心を共添加することにより、発光スペクトルを変化させる作用効果も期待できる。

【0022】

以下、本発明の実施形態を実施例により説明するがあくまで例示であり本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】

(実施例 1)

酸化ランタン (La_2O_3) 粉末に発光中心材料として酸化ビスマス (Bi_2O_3) 粉末を La に対して、Bi が 1.0 原子% 含有するように十分混合した後、アルゴン (Ar) ガス雰囲気中にて 1000 で 1 時間焼成することにより、Bi 添加酸化ランタン蛍光体粉末を作製した。該酸化物蛍光体粉末を用いてスパッタリングターゲットを作製し、焼結チタン酸バリウム (BaTiO_3) セラミック基体兼絶縁体層上に、アルゴン (Ar) ガス中、ガス圧力 6 Pa、スパッタ投入電力 100 W、基体温度 275、基体 - ターゲット間距離 25 mm の条件下で Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層を形成した。その後、Ar ガス雰囲気中において、1000 で 1 時間のアニール処理を行った。

【0024】

図 1 に該蛍光体薄膜発光層のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。同図に示すように、約 450 nm にピークを有する強い青色 PL を示した。

【0025】

そして該発光層薄膜上にアルミニウム添加酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{Al}$) 透明電極を、背面には金属 Al 電極を形成し EL 素子を作製した。該 EL 素子に 1 kHz 正弦波交流電圧を加えたところ、図 2 に示すような、波長約 450 nm 及び約 490 nm にピークを有する青色 EL を実現できた。図 3 に該 EL 素子の 1 kHz 正弦波交流電圧駆動時の典型的な輝度 (L) - 印加電圧 (V) 特性を示す。同図に示すように印加電圧 600 V において約 1.7 cd/m² の青色発光を実現できた。これにより、該 Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層が EL 素子用発光層薄膜として十分機能した。

【0026】

(実施例 2)

酸化ランタン (La_2O_3) 粉末に発光中心材料として酸化ビスマス (Bi_2O_3) 粉末を La に対して、Bi が 1.0 原子% 含有するように十分混合した後、アルゴン (Ar) ガス雰囲気中にて 1000 で 1 時間焼成することにより、Bi 添加酸化ランタン蛍光体粉末を作製した。該酸化物蛍光体粉末を用いてスパッタリングターゲットを作製し、焼結チタン酸バリウム (BaTiO_3) セラミック基体兼絶縁体層上に、アルゴン (Ar) ガス中、ガス圧力 6 Pa、スパッタ投入電力 100 W、基体温度 275、基体 - ターゲ

ット間距離 2.5 mm の条件下で Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層を形成した。その後、Ar ガス雰囲気中において、1000 で 1 時間のアニール処理を行った。その後、硫化亜鉛 (ZnS) 粉末を用いてスパッタリングターゲットを作製し、Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層上に ZnS 薄膜を成膜した。成膜後、Ar ガス雰囲気中 500 で熱処理を施しキャリア加速層としての機能を付与した。

【0027】

そして該 ZnS 薄膜上にアルミニウム添加酸化亜鉛 (ZnO:Al) 透明電極を、背面には金属 Al 電極を形成し EL 素子を作製した。図 4 に該 EL 素子の 1 kHz 正弦波交流電圧駆動時の典型的な輝度 (L) - 印加電圧 (V) 特性を示す。同図に示すように印加電圧 600 V において約 23 cd/m² の高輝度青色発光を実現できた。キャリア加速層としての ZnS 薄膜を Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層上に形成することにより、輝度の大幅な向上を実現できた。

10

【0028】

(剥離の有無)

本発明者らは、雰囲気中の不純物から発光層を保護する保護層の有無により、基板と発光層の剥離の傾向に違いがあることを見いだした。つまり、不純物の透過を抑制、遮断する保護層の有無により素子の信頼性や安定性に違いが生じ得ることを以下の検討結果から見いだした。具体的には、光を透過させる半導体物質である前述の ZnS 薄膜が形成されている EL 素子および ZnS 薄膜が形成されていない EL 素子における、基板と発光層との剥離の有無について検討した。

20

【0029】

ZnS 薄膜が Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層上に形成されていない場合、空気中での数日程度の放置によりいくつかの EL 素子において基板から発光層が剥離するという現象が見られた。一方、実施例 2 に示すような Bi 添加酸化ランタン蛍光体薄膜発光層上に ZnS 薄膜を成膜した場合、空気中での数日程度の放置では基板と発光層との間の剥離は生じなかった。このような差が生じた要因としては、ZnS 薄膜によって EL 素子内部への空気中の水分等の侵入が遮断され、基板と発光層との界面に到達する水分等の量が抑制されたためと考えられる。つまり、ZnS 薄膜は雰囲気中の不純物の侵入から発光層等を保護する保護層として機能する。

30

【図面の簡単な説明】

【0030】

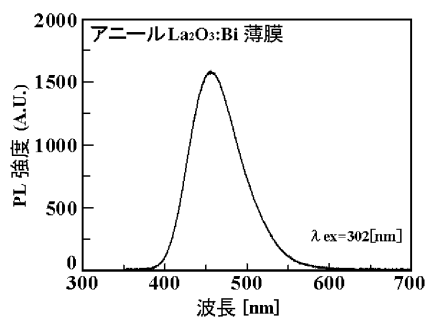
【図 1】La₂O₃:Bi 薄膜の PL スペクトルを示すグラフである。

【図 2】La₂O₃:Bi 薄膜 EL 素子の EL スペクトルを示すグラフである。

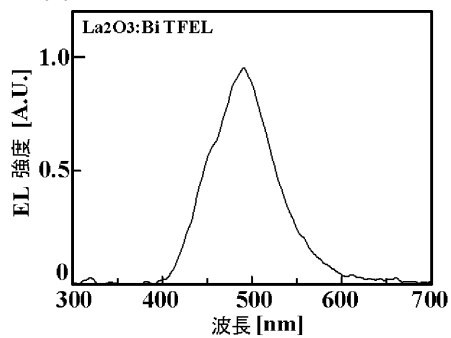
【図 3】La₂O₃:Bi 薄膜 EL 素子の輝度 - 印加電圧特性を示すグラフである。

【図 4】ZnS / La₂O₃:Bi 薄膜 EL 素子の輝度 - 印加電圧特性を示すグラフである。

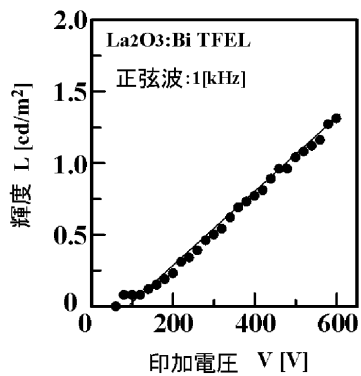
【 図 1 】



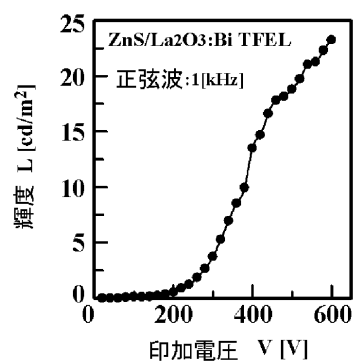
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



专利名称(译)	碰撞激发型EL荧光体，用于薄膜EL器件的碰撞激发型EL薄膜的制造方法，薄膜EL显示器和薄膜EL灯		
公开(公告)号	JP2009256573A	公开(公告)日	2009-11-05
申请号	JP2008222217	申请日	2008-08-29
申请(专利权)人(译)	学校法人金沢工业大学		
[标]发明人	南内嗣 宫田俊弘		
发明人	南 内嗣 宫田 俊弘		
IPC分类号	C09K11/78 C09K11/00 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/78.CPB C09K11/00.F H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA07 3K107/AA09 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/DD56 3K107/DD99 3K107/EE48 3K107/FF14 3K107/FF17 3K107/GG26 4H001/XA05 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA21 4H001/XA39 4H001/XA41 4H001/XA49 4H001/XA57 4H001/XA64 4H001/YA83		
代理人(译)	森下Kenju		
优先权	2008082126 2008-03-26 JP		
其他公开文献	JP5283166B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于碰撞激发型EL的荧光体，其实现新颖的全色发光，使用化学上极其稳定的化合物或复合氧化物作为基础材料，荧光体薄膜的制造方法，薄膜EL使用磷光体薄膜作为发光层的装置，使用薄膜EL器件的薄膜EL显示器和EL灯。解决方案：用于碰撞激发型电致发光的磷光体包含基础材料，该基础材料包括至少具有镧(La)和氧(O)作为其构成元素的化合物或复合氧化物，以及作为活化剂的至少一种或多种金属元素。

【 図 4 】

