

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3574829号
(P3574829)

(45) 発行日 平成16年10月6日(2004.10.6)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 K 11/00

C O 9 K 11/00

F

C O 9 K 11/78

C O 9 K 11/78

C Q B

H O 5 B 33/14

H O 5 B 33/14

Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-307207 (P2000-307207)
 (22) 出願日 平成12年10月6日(2000.10.6)
 (65) 公開番号 特開2002-114974 (P2002-114974A)
 (43) 公開日 平成14年4月16日(2002.4.16)
 審査請求日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(73) 特許権者 899000013
 財団法人理工学振興会
 東京都目黒区大岡山2-12-1
 (74) 代理人 100064414
 弁理士 磯野 道造
 (72) 発明者 鶴見 敬章
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 東京工業大学内
 (72) 発明者 和田 智志
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 東京工業大学内
 (72) 発明者 小澤 水緒
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機エレクトロルミネッセンス材料およびそれを用いた無機エレクトロルミネッセンス素子ならびに画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Y_x L a_{1-x} N b O_4$ ($0 < x \leq 1$) で表される化合物であることを特徴とする無機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】

請求項1に記載の無機エレクトロルミネッセンス材料と、前記無機エレクトロルミネッセンス材料の対向する面のそれぞれに形成された一組の電極とを備えることを特徴とする無機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

請求項1に記載の無機エレクトロルミネッセンス材料と、前記無機エレクトロルミネッセンス材料の下面に配列した下部電極と、前記無機エレクトロルミネッセンス材料の上面において前記下部電極と交差するように配列した上部電極と、前記下部電極と前記上部電極が交差する領域に配置され、紫外線を吸収して可視光を発光する蛍光体とを備えることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機材料から作製される無機エレクトロルミネッセンス(EL)材料と、この無機EL材料を用いて作製する無機EL素子、ならびに、画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロルミネッセンス（以下、ELと称する）素子は、物質に電界をかけた際に発生する発光現象を利用した発光素子であり、アルミニウムリノール錯体等の有機材料をベースにした有機EL素子と、ZnS等の無機材料をベースにした無機EL素子とに大別できる。このうち無機EL素子は、有機EL素子に比べて耐久性に優れ、かつ、消費電力を低く抑えることができるので、軽量、大型のフラットパネルディスプレイ等の画像表示装置への応用が期待されている。

ここで、画像表示装置を作製するためには、赤色、緑色、青色の発光が必要であるが、従来の無機EL素子は、ZnSや、SrSといった2族元素と6族元素の化合物をベースに作製されており、ZnSにMnを微量添付したものは黄橙色の発光を、ZnSにTb（テルビウム）等を添加したものは緑色の発光を示すことが知られている。また、SrSにCeを添加したものは青緑色の発光が、Ceイオンを含有したストロンチウムチオガレート（ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ）は青色の発光が、それぞれ確認されている。

一方、このような無機EL材料の作製方法としては、主にPVD（Physical Vapor Deposition）法やCVD（Chemical Vapor Deposition）法等の成膜方法が用いられている。また、この無機EL材料の対向する面のそれぞれに薄膜状の電極を形成することで無機EL素子が作製されており、この無機EL素子の二つの電極間に所定電圧をかけると、無機EL材料固有の発光現象が現れる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような無機EL材料において、画像表示装置に使用できる発色と発光強度を有する青色発光を得ることは難かった。例えばSrSをベースにした無機EL素子は、青色発光というよりは青緑色の発光であるため、この無機EL素子を用いて画像表示装置を作製するためには、フィルタを使用して必要な波長の光のみを取り出さなければならない。ところが、フィルタを使用すると、光がフィルタに吸収される分だけ光の強度が減少してしまうという問題点があった。

一方、所望の発色を得るために無機EL材料に添加物を添加する場合があるが、これは添加物の増加により無機EL材料自体の発光活性が阻害されて発光強度が低下するという問題点があった。例えばストロンチウムチオガレートは、Ceの添加により青色発光が可能であるが、発光活性が低くなるので発光強度が低く、実用に十分な照度を得られていない。

また、このような無機EL材料の作製に用いられるPVD法やCVD法には真空装置が必要なため、設備コストが高く、メンテナンスに手間が掛かるという問題点があった。さらに、無機EL素子を作製する際に、無機EL材料と電極との間には無機EL材料の絶縁破壊を防止するための絶縁層を設ける必要があるため、作製プロセスが複雑であった。

従って、本発明の解決する課題は、紫外領域から青色領域において、好適な発光強度を有する無機EL材料と、それを用いた無機EL素子ならびに画像表示装置を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決した本発明の請求項1に係る発明は、一般式 $\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{NbO}_4$ （ $0 < x \leq 1$ ）で表される化合物であることを特徴とする無機エレクトロルミネッセンス材料とした。

このような無機エレクトロルミネッセンス材料は、3A族元素である希土類元素としてYおよびLaと、5A族元素であるNb、ならびに、酸素から構成され、バンドギャップを3eV以上とすることができるので、紫外領域から青色領域における発光を得ることができる。また、酸化物から構成することで、従来のEL素子によりも化学的、熱的に安定な無機エレクトロルミネッセンス材料を得ることができる。なお、本発明の無機エレクトロルミネッセンス材料は、母体結晶自身のバンド間遷移を利用し、添加物を必要としない無機エレクトロルミネッセンス材料である。

【0005】

このような無機エレクトロルミネッセンス材料は、添加物を利用せずに、Yの一部をLaで置換することで発光の中心波長を変化させることができる。

【0006】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1に記載の無機エレクトロルミネッセンス材料と、無機エレクトロルミネッセンス材料の対向する面のそれぞれに形成された一組の電極とを備える無機エレクトロルミネッセンス素子とした。

酸化物から構成される無機エレクトロルミネッセンス材料を使用することで、少ない電流で動作し、かつ、応答性の良い無機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。なお、このような無機エレクトロルミネッセンス素子は、青色や紫色の照明や、装飾、あるいはセグメント形式による数字表示装置などに用いることができる。

10

【0007】

そして、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1に記載の無機エレクトロルミネッセンス材料と、無機エレクトロルミネッセンス材料の下面に配列した下部電極と、無機エレクトロルミネッセンス材料の上面において下部電極と交差するように配列した上部電極と、下部電極と上部電極が交差する領域に配置され、紫外線を吸収して可視光を発光する蛍光体とを備えることを特徴とする画像表示装置とした。

このように構成した画像表示装置は、無機エレクトロルミネッセンス素子からの紫外光を用いて蛍光体を光らせることで任意の可視光を発光させることができる。特に、下部電極と上部電極が交差する領域に赤色、緑色、青色のそれぞれの発光を示す蛍光体を配列することで、無機エレクトロルミネッセンス素子を用いたフルカラーの画像表示装置を作製することができる。

20

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面を参考にして説明する。なお、以下の説明で述べる装置や作製方法は、本発明を限定するものではなく、広く応用することが可能である。

図1に示すように、無機エレクトロルミネッセンス(以下、ELと称する)素子1は、基板2上に、下部電極3と、無機EL材料4と、上部電極5とを積層した積層構造を有している。ここで、下部電極3と上部電極5は、無機EL材料を挟むように平行に形成された薄膜である。また、下部電極3および上部電極5のそれぞれには、電圧を供給するための図示しないリード線が配線される。

30

【0009】

ここで、基板2は、下部電極3の短絡を防ぐために絶縁性を有する板状の部材から構成されている。なお、基板2は、合成石英ガラスやサファイヤ基板等の紫外線や可視光に対して透明な材料から構成しても良いし、Si、各種のセラミックスといった、紫外光や可視光に対して不透明な材料から構成することもできる。

【0010】

下部電極3および上部電極5は、酸化インジウムスズ(ITO)、ZnO等の導電性を有し、かつ、紫外光や可視光に対して透光な材料によって形成されている。これは、無機EL素子1の発光面積を確保するためである。なお、下部電極3は、Au, Al, Pt, W, Ag, Cu, Ni等の紫外光や可視光に対して不透光な導電性材料で形成しても良い。

40

【0011】

無機EL材料4は、YNbO₄で表される結晶構造を有することが望ましい。ここで、Yは、Sc, La等の希土類金属と一部ないし全部を固溶置換することが可能である。また、Nbは、V, Ta等の5A族元素と一部ないし全部を固溶置換することが可能である。つまり、希土類金属としてYおよび/またはLa、5A族元素としてNbおよび/またはTaを選択した場合の無機EL材料4は、一般式Y_xLa_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O₄(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1)で表される。なお、希土類金属と5A族元素との含有量は任意の比率を選択することが可能であるが、ELの発光強度を強くするためには希土類金属と5A族元素との含有比率(前記の一般式においてY_xLa_{1-x}とNb_yTa_{1-y}O₄

50

の比)が1:1であることが好ましい。

【0012】

このような無機EL素子1は、リード線を介して下部電極3と上部電極5の間に電界をかけることにより紫外領域から青色領域における発光特性を得ることができる。また、無機EL材料4を構成する希土類金属または5A族元素の種類や組成を変化させることで、発光の中心波長を容易に選択することができる。なお、この無機EL素子1を任意の形状に配列することで表示装置を作製したり、この無機EL素子1と他の発色を示す発光素子とを組み合わせることによりカラーの画像表示装置を作製することもできる。

【0013】

また、図1に示すような無機EL素子1を用いて、図2(a)、(b)に示すような画像表示装置10を作製することもできる。この画像表示装置10は、基板12の上に、下部電極13a、13b、13c、板状の無機EL材料4、上部電極15a、15b、15c、可視光をカットするフィルタ16を積層し、さらに、このフィルタ上に第一の蛍光体17a、17b、17c、第二の蛍光体18a、18b、18c、ならびに、第三の蛍光体19a、19b、19cを等間隔に配列している。

ここで、図2(a)に示すように、下部電極13a~13cと上部電極15a~15cは、無機EL材料4を挟んで交差するように等間隔に配列されており、下部電極13a~13cと上部電極15a~15cとが交差している領域のそれぞれに各蛍光体17a~19cが配置されている。なお、図2(b)において下部電極13a~13cの厚さは実際には十分薄いので、図に示したような隙間はほとんど生じていない。

【0014】

また、第一の蛍光体17a~17cは、紫外線を吸収することで赤色に発光する蛍光体で、例えば $Y_2O_3:Eu^{3+}$ である。また、同様に、第二の蛍光体18a~18cは緑色に発光する蛍光体で、例えば $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ 、第三の蛍光体19a~19cは青色に発光する蛍光体で、 $ZnS:Ag$ である。なお、これらの蛍光体17a~19cは、これに限定されずに任意の蛍光体を用いることができる。

【0015】

なお、この画像表示装置10は、各下部電極13a~13c、および、各上部電極15a~15cへの電圧の印加を制御手段により制御することで、各蛍光体17a~19cの発光を制御することができる。つまり、下部電極13aと上部電極15aとの間に電圧をかけた場合は、無機EL材料4のうち、下部電極13aと上部電極15aの交差する領域のみが発光するので、蛍光体17aのみが励起され、赤色に発光する。同様に、下部電極13aおよび下部電極13cと、上部電極15cとの間に電圧をかけた場合は、蛍光体17cおよび蛍光体19cが励起され、それぞれ赤色および青色に発光する。このように、蛍光体17a~19cを任意の組み合わせで発光させることができるので、この画像表示装置10を複数、組み合わせることでカラーディスプレイを作製することができる。

【0016】

【実施例】

[実施例1]

以下に、上述した図1の無機EL材料4、および、無機EL材料4を用いて作製した無機EL素子1の作製について説明する。

まず、希土類金属としてYを、5A族元素としてNbを選択した場合の無機EL材料4の作製手順について説明する。

まず、Yの酸化物である Y_2O_3 と、Nbの酸化物である Nb_2O_5 (ともに純度99.9%)を、(a)50:50、(b)40:60、(c)60:40、(d)20:80の割合で混合した混合体を電気炉に入れて、1000℃で2時間、仮焼成する。その後、室温まで徐冷した混合体を乳鉢等で粉碎してから、所定の形状に成形する。さらに、この成形体を1400~1500℃で2時間焼成すると、無機EL材料4(図1参照)が形成される。

【0017】

10

20

30

40

50

ここで、この無機EL材料4のフォトルミネッセンス(以下、PLとする)を測定した結果を図3に示す。図3において横軸はPLの波長を示し、縦軸はPLの発光強度を示している。また、この測定は励起光として紫外光を用い、得られたPL光を分光器で分光することで波長を特定している。

【0018】

図3に示すように、無機EL材料(a)のPL発光強度が最も高く、このときの発光の中心波長は約400nmで、短波長側は紫外線領域に及んでいることがわかる。一方、これ以外の組成の無機EL材料(b)~(d)のPL発光強度は、無機EL材料(a)に比べて低くなっている。これは、無機EL材料(a)は、発光に寄与する YNbO_4 のみから構成されているのに対して、無機EL材料(b)~(d)は、発光に寄与しない Nb_2O_5 または Y_3NbO_7 が YNbO_4 に混ざった混晶となっているためである。従って、本実施の形態において、希土類金属と5A族元素の最も好ましい混合比率は1:1であり、このときの結晶構造が本発明に好適な結晶構造である。なお、無機EL材料(a)が不純物による発光でないことはX線回折法等により確認されている。

【0019】

次に、無機EL材料(a)から無機EL素子1を作製する手順について説明する。

まず、無機EL材料(a)の両面にZnOをスパッタリングして、電極3, 5(図1参照)を形成する。なお、電極形状の制御は、フォトレジスト等の公知のマスク技術を用いることで行っている。

さらに、電極3, 5を形成した無機EL材料(a)を基板2上に貼り付けてから、各電極3, 5にリード線を配線すると無機EL素子1(図1参照)が完成する。なお、電極3, 5には上下の区別はなく、基板2に貼り付けられた方の電極が下部電極3となる。

【0020】

このようにして作製した無機EL素子1の二つの電極3, 5間に、図4に示すような周波数50Hzの交流電圧Vを印加すると、電圧の印加に対応して、Sに示すプロファイルを有する発光が得られた。

【0021】

この無機EL材料4を構成する元素は、従来の無機EL素子で用いられるGa等と比べ安価であり、しかも酸化物として取り扱うため、空気中での焼成が可能である。従って、無機EL材料4の作製プロセスを簡略化することができる。

また、このような無機EL材料4は、水分または、塩酸等の酸、水酸化ナトリウム等のアルカリに対する耐性が高く、800以上の高温領域においても安定である。さらに、この無機EL材料4は、導電率が 10^{-6} S/cm 以下の絶縁体であるため、無機EL素子1の消費電力を、従来の無機EL素子や有機EL素子に比べて低く抑えることができる。また、これに伴い、誘電率は低い紫外線の透過率の大きいZnO電極を用いることができる。

そして、この無機EL材料4の比誘電率は約40であり、薄膜を用いたEL素子の絶縁体層として用いられるチタン酸バリウムの比誘電率(約1000)と比較しても極めて低い。従って、高周波、高電界での動作が可能である。

また、無機EL素子1は、図3に示すように、緑色の発光を示す500nm以上の発光がほとんどないため、長波長側の光をカットするフィルタを設ける必要がない。従って、簡単な構成で発光強度の高い無機EL素子1を得ることができる。

【0022】

[実施例2]

次に、実施例2として、希土類金属と5A族元素の比率は1対1として、希土類金属のYの一部ないし全部をLaで固溶置換した、一般式 $\text{Y}_x\text{La}_{1-x}\text{NbO}_4$ ($0 < x < 1$)で表される無機EL材料4について説明する。

まず、 YNbO_4 と LaNbO_4 (ともに純度は99.9%)を、(e)0:100($x=0$)、(f)40:60($x=0.4$)、(g)50:50($x=0.5$)の比率で混合し、実施例1と同様にして、仮焼成、粉碎、本焼成を経て無機EL材料(e)~(g)

10

20

30

40

50

を作製した。なお、この無機EL素子(e)~(g)は、X線回折法により、 $YNbO_4$ と同じ結晶構造であることを確認している。

【0023】

図5に無機EL材料(e)~(g)のPLを測定した結果を示す。ここで、比較として、無機EL材料(a)(前記の $Y_xLa_{1-x}NbO_4$ において、 $x=1$ の場合、つまり、 $YNbO_4$)のPLプロファイルを載せてある。

この図から明らかなように、 $LaNbO_4$ は、発光強度、中心波長共に、 $YNbO_4$ と同等の特性が得られている。また、発光強度は落ちるものの、 $YNbO_4$ と $LaNbO_4$ の混合比率を変えることで、発光の中心波長を変化することができた。

【0024】

10

【発明の効果】

本発明は、Yおよび/またはLaからなる希土類元素と、5A族元素であるNbの酸化物からなる一般式 $Y_xLa_{1-x}NbO_4$ ($0 < x < 1$)で表される化合物で構成される無機EL材料としたので、紫外領域から青色領域に発光特性を有する無機EL材料を安価に得ることができる。また、無機EL材料の作製を空気中での焼成で行うことが可能となるため、無機EL材料の作製プロセスを簡略化することができる。特に、前記一般式において、xの値を変えることで、無機EL材料の発光の中心波長を容易に変化させることができる。

また、前記の無機EL材料に一組の電極とを備えた無機EL素子としたので、少ない電流で動作し、かつ、応答性の良い無機EL素子を得ることができる。

20

そして、無機EL材料の上下面に下部電極と上部電極を交差するようにそれぞれ配列し、さらに下部電極と上部電極が交差する領域に蛍光体を配置した画像表示装置としたので、少ない電流で動作し、かつ、応答性の良いカラー画像を表示することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の無機EL発光素子の構造を示す側部断面図である。

【図2】本発明の実施の形態の画像表示装置を示す(a)平面図、(b)側部断面図である。

【図3】無機EL材料のフォトルミネッセンス特性を示すグラフである。

【図4】無機EL素子のエレクトロルミネッセンス特性を示すグラフである。

【図5】別の実施例における無機EL材料のフォトルミネッセンス特性を示すグラフである。

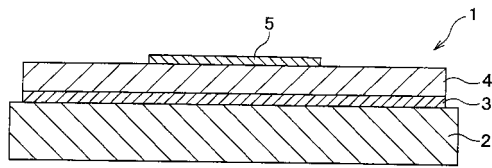
30

【符号の説明】

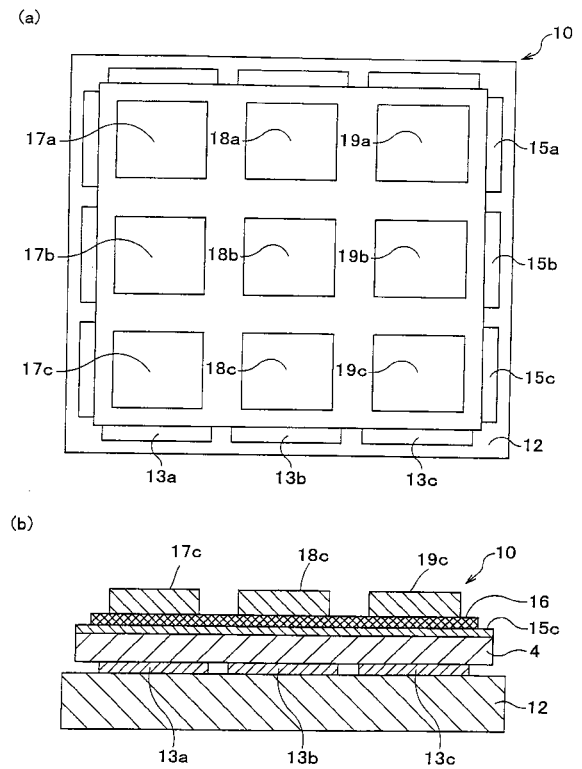
- 1 無機EL素子
- 2, 12 基板
- 3, 13a, 13b, 13c 下部電極
- 4 無機EL材料
- 5, 15a, 15b, 15c 上部電極
- 10 画像表示装置
- 16 フィルタ
- 17a, 17b, 17c 第一の蛍光体
- 18a, 18b, 18c 第二の蛍光体
- 19a, 19b, 19c 第三の蛍光体

40

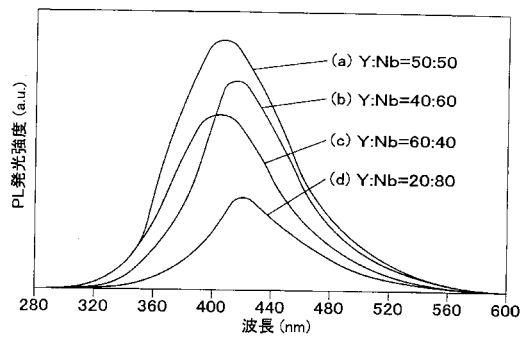
【図 1】



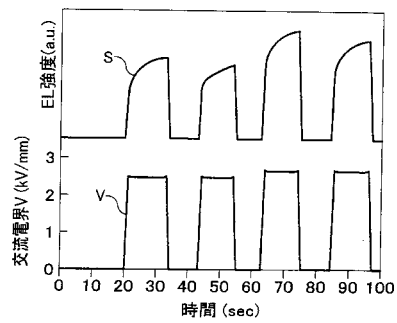
【図 2】



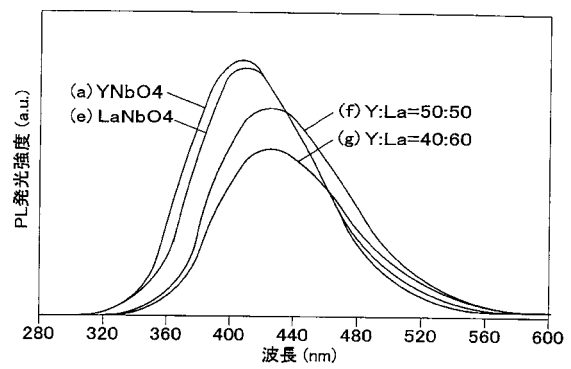
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 赤羽 昭吾

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号

東京工業大学内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 5 5 9 5 3 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 0 8 0 4 5 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 8 7 0 3 1 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 0 0 5 1 6 (J P , A)

特開平 0 4 - 1 8 9 8 9 1 (J P , A)

特開平 0 5 - 1 9 4 9 4 7 (J P , A)

特開平 1 0 - 3 3 8 8 7 3 (J P , A)

特公昭 6 1 - 0 2 1 5 8 4 (J P , B 1)

Chemical Abstracts , 1 9 9 8 年 , 129 : 115036

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

C09K 11/00- 11/89

H05B 33/14

CA(STN)

专利名称(译)	使用相同的无机电致发光材料和无机电致发光元件，以及图像显示		
公开(公告)号	JP3574829B2	公开(公告)日	2004-10-06
申请号	JP2000307207	申请日	2000-10-06
申请(专利权)人(译)	财团法人 理工学振兴会		
当前申请(专利权)人(译)	财团法人理工学振兴会		
[标]发明人	鶴見敬章 和田智志 小澤水緒 赤羽昭吾		
发明人	鶴見 敬章 和田 智志 小澤 水緒 赤羽 昭吾		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/00 C09K11/78		
FI分类号	C09K11/00.F C09K11/78.CQB H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/BA06 3K007/CB03 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC14 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/EE02 3K107/EE24 4H001/XA08 4H001/XA39 4H001/XA41 4H001/XA57 4H001/XA73		
其他公开文献	JP2002114974A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种在紫外区域的波长区域中具有期望的发光强度的电致发光器件到蓝光区域，并提供使用该电致发光器件的图像显示装置。解决方案：无机电致发光材料4由Y和/或La的稀土元素和Nb和/或Ta的5A族元素的氧化物组成，并且由下式表示： $Y_xLa_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ （其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$ ）。

