

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987263号

(P3987263)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl. F I
C09K 11/64 (2006.01) C O 9 K 11/64 C P D
C09K 11/00 (2006.01) C O 9 K 11/00 F
H05B 33/14 (2006.01) H O 5 B 33/14 Z

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-81483 (P2000-81483)	(73) 特許権者	000004352
(22) 出願日	平成12年3月23日(2000. 3. 23)		日本放送協会
(65) 公開番号	特開2001-262140 (P2001-262140A)		東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(43) 公開日	平成13年9月26日(2001. 9. 26)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成17年1月28日(2005. 1. 28)		弁理士 杉村 憲司
特許権者において、実施許諾の用意がある。		(74) 代理人	100143568
			弁理士 英 貢
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(72) 発明者	井上 陽司
			東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日
			本放送協会 放送技術研究所内
		(72) 発明者	田中 功
			東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日
			本放送協会 放送技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミネート青色発光蛍光体材料とそれを用いて構成した青色発光薄膜エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MがBa, CaおよびSrからなる群から選択されたアルカリ土類元素またはZnであるとしたとき、 $MAI_yS_{4-x}O_x:Eu$ の組成式によって表されるものであって、該組成式中のxが0.5 $\leq$ x $\leq$ 3.5の範囲の実数であり、yが1.5 $\leq$ y $\leq$ 2.5の範囲の実数であることを特徴とするアルミネート青色発光蛍光体材料。

【請求項2】

請求項1記載のアルミネート青色発光蛍光体材料からなる層を、その表裏両面から絶縁層を介して板状電極によって挟持した構造にするとともに、前記蛍光体材料からなる層を境に画像が表示される側に配置される前記絶縁層および前記板状電極を透明にしたことを特徴とする青色発光薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種情報や画像を表示するディスプレイ等に用いられる薄膜エレクトロルミネッセンス(以下、TFELと言う)素子に係り、特に、青色を発光する新規なアルミネート青色発光蛍光体材料とそれを用いて構成した青色発光TFEL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

TFEL素子は、蛍光体薄膜を五酸化タンタル(Ta_2O_5)などの誘電体材料ではさん

20

だ積層構造の両端に、交流電圧を印加することで蛍光体薄膜が発光する現象を利用した発光素子であり、薄型で軽量の自発光型ディスプレイを構成できるものとして期待されている。また、T F E L素子を使ってフルカラーで表示することができるディスプレイが求められているが、現状では、フルカラー表示に必要な三原色のうち青色を発光する青色発光T F E L素子の発光輝度は、赤色と緑色を発光するそれぞれ赤色発光、緑色発光T F E L素子の発光輝度に比べて十分でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

これまでに、青色発光エレクトロルミネッセンス(E L)材料としてセリウム添加硫化ストロンチウム($\text{SrS}:\text{Ce}$)が開発されているが、色純度が十分でないため、これを用いてフルカラーT F E L素子を作製する場合には青色フィルターを用いて高純度の青色の光を得る必要がある。しかし、フィルターを用いることで輝度レベルが低下し、青色発光T F E L素子に必要な色純度と輝度レベルの両方を満足するものはできていない。

10

【0004】

また、近年では、希土類添加アルカリ土類チオガレート($\text{MGa}_2\text{S}_4:\text{Re}$ (Mはアルカリ土類元素、Reはセリウム))の開発(特開平5-65478号参照)や、希土類添加アルカリ土類チオアルミネート($\text{MaAl}_2\text{S}_4:\text{Re}$ (Mはアルカリ土類元素、ReはセリウムCeおよびユーロピウムEu))の開発(特開平8-134440号参照)が報告され、高輝度で色純度の優れた青色発光を有する青色発光エレクトロルミネッセンス(E L)材料として期待されている。しかし、これら三元化合物を発光層とした青色発光T F E L素子は、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ の場合には $25\text{cd}/\text{m}^2$ (1kHz 駆動)、また、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の場合には $1\text{cd}/\text{m}^2$ (1kHz 駆動)であり、未だフルカラーT F E Lディスプレイ実現のための十分な輝度レベルが得られていない。

20

【0005】

本発明の目的は、高輝度で色純度の優れた青色発光エレクトロルミネッセンス材料として新規なアルミネート青色発光蛍光体材料と、それを用いて構成した青色発光T F E Lを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のアルミネート青色発光蛍光体材料は、MがBa, CaおよびSrからなる群から選択されたアルカリ土類元素またはZnであるとしたとき、 $\text{MAlyS}_{4-x}\text{O}_x:\text{Eu}$ の組成式によって表されるものであって、該組成式中のxが0.5 ≤ x ≤ 3.5の範囲の実数であり、yが1.5 ≤ y ≤ 2.5の範囲の実数であることを特徴とするものである。

30

【0008】

また、本発明青色発光薄膜エレクトロルミネッセンス素子は、本発明によるアルミネート青色発光蛍光体材料からなる層を、その表裏両面から絶縁層を介して板状電極によって挟持した構造にするとともに、前記蛍光体材料からなる層を境に画像が表示される側に配置される前記絶縁層および前記板状電極を透明にしたことを特徴とするものである。

【0009】

40

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照し、発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

図1は、本発明青色発光T F E L素子の一実施形態をその断面図で示している。

図1において、1はガラス基板、2は下部電極層(I T O透明電極層)、3は第1絶縁層、4は発光層(本発明アルミネート青色発光蛍光体材料層)、5は硫化亜鉛層、6は第2絶縁層、および7は上部電極である。

【0010】

次に、本実施形態による青色発光T F E L素子の作製について説明する。

まず、ガラス基板1上に錫添加酸化インジウム(I T O)を形成して、これを下部電極層2とする。この電極は透明であり、以下ではI T O透明電極層とも言う。I T O透明電極

50

層 2 上に第 1 絶縁層 3 として五酸化タンタル (Ta_2O_5) を 2000 ~ 5000 の厚さで堆積させる。次に、ユーロピウム (Eu) を添加したバリウムチオアルミネート ($BaAl_2S_4 : Eu$) を第 1 絶縁層 3 の上に 3000 ~ 10000 の厚さに堆積させる。この $BaAl_2S_4 : Eu$ 層は、1 ~ 10 モル % の硫化ユーロピウム (EuS) を添加した硫化バリウム (BaS) と硫化アルミニウム (Al_2S_3) を蒸着源に用いた 2 源パルス電子ビーム蒸着法により第 1 絶縁層 3 上に堆積させる。さらに、 $BaAl_2S_4 : Eu$ 層は厚さ 1000 ~ 5000 の硫化亜鉛 (ZnS) 層 5 により被覆される。 ZnS による被覆が完了した後に得られた基板を 1 ~ 20 % の酸素を混入したアルゴンガス (Ar) 中で 700 ~ 1000 の温度でアニール処理を行う。アニール処理を行うことで第 1 絶縁層 3 と ZnS 層 5 との間に本発明ユーロピウム添加バリウムアルミネート ($BaAl_2S_{4-x}O_x : Eu$) の発光層 4 を得ることができる。

【0011】

図 2 は、アニール処理を行った T F E L 素子の各層について、構成する元素の割合を X 線光電子分光法により測定した膜厚方向の組成比を示している。

縦軸は各元素の割合をパーセントで表示し、また、横軸は Ar イオンビームにより ZnS 層の表面からスパッタエッチングを行った際のスパッタ時間を示している。発光層 4 中の酸素置換量はアニール処理時間によって変わり、2 分 (120 秒) 間のアニール処理を行うことで $BaAl_2S_{2.1}O_{1.9}$ の組成を有するユーロピウム添加バリウムアルミネート蛍光体を得ることができた。

アニール処理の後に、第 2 絶縁層 6 として五酸化タンタル (Ta_2O_5) を ZnS 層 5 上に 2000 ~ 5000 の厚さで堆積させる。最後に、アルミニウム (Al) を堆積させて上部電極 7 を形成することで T F E L 素子の作製を完了する。

【0012】

図 3 は、ユーロピウム添加バリウムアルミネート ($BaAl_2S_{2.1}O_{1.9} : Eu$) を発光層に有する T F E L 素子のエレクトロルミネッセンスの発光スペクトルを示している。

図 3 に示すように、 Eu^{2+} の $5d \rightarrow 4f$ 遷移の発光による、470 nm にピーク波長を持つスペクトルが観測された。また、発光色の色度点は、 $x = 0.12$ 、 $y = 0.10$ の C I E 色度座標値 (図示しない) を示し、これは純粋な青色の範囲に位置している。また、この T F E L 素子は 1 kHz のパルス駆動で、800 cd/m² と高い発光輝度レベルを有し、フルカラー T F E L ディスプレイの実用化に必要な青色 T F E L 素子の性能を満足している。

【0013】

上述した青色発光 T F E L 素子作製におけるアニール処理の効果は、まず第一にアニール雰囲気に含まれる酸素が当初形成した $BaAl_2S_4 : Eu$ 層中の硫黄元素と置換することにより、所望する x の値を持つユーロピウム添加バリウムアルミネート ($BaAl_2S_{4-x}O_x : Eu$) の発光層 4 が得られることである。

また、上記のほか、アニール処理により結晶成長が促進され発光層の結晶性が改善されることに加え、ドーパントとして添加した Eu による発光中心の形成が促進される効果もある。さらに、アニール処理の効果として、図 2 に示すように、発光層表面付近に存在するアルミニウム元素がアニール処理中に酸化されることにより形成される酸化アルミニウム (Al_2O_3) 層が T F E L 素子の絶縁層として有効に機能することも期待できる。

【0014】

本発明アルミネート青色発光蛍光体材料は、上述した実施形態におけるバリウム (Ba) に代えてストロンチウム (Sr) を用いることにより、青緑色発光を示すユーロピウム添加ストロンチウムアルミネート ($SrAl_yS_{4-x}O_x : Eu$) T F E L 素子を作製することができる。

また同様に、バリウム (Ba) に代えてカルシウム (Ca) を用いることにより、青色発光を示すユーロピウム添加カルシウムアルミネート ($CaAl_yS_{4-x} : Eu$) T F E L 素子を作製することができる。

また同様に、バリウム (Ba) に代えて亜鉛 (Zn) を用いることにより、青色発光を示

すユーロピウム添加亜鉛アルミネート ($\text{ZnAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Eu}$) T F E L 素子を作製することができる。

【0015】

また、本発明アルミネート青色発光蛍光体材料は、上述した実施形態におけるユーロピウム (Eu) に代えてセリウム (Ce) を用いることにより、上述した実施形態の $\text{BaAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Eu}$ T F E L 素子よりもさらに深い青色発光を示すセリウム添加バリウムアルミネート ($\text{BaAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Ce}$) T F E L 素子を作製することができる。

また、このように希土類元素にセリウム (Ce) を用いた場合に、バリウム (Ba) に代えてストロンチウム (Sr) を用いることにより、青色発光を示すセリウム添加ストロンチウムアルミネート ($\text{SrAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Ce}$) T F E L 素子を作製することができ

10

る。
また同様に、セリウム (Ce) を用いた場合に、バリウム (Ba) に代えてカルシウム (Ca) を用いることにより、青色発光を示すセリウム添加カルシウムアルミネート ($\text{CaAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Ce}$) T F E L 素子を作製することができる。

また同様に、セリウム (Ce) を用いた場合に、バリウム (Ba) に代えて亜鉛 (Zn) を用いることにより、青色発光を示すセリウム添加亜鉛アルミネート ($\text{ZnAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Eu}$) T F E L 素子を作製することができる。

【0016】

また、本発明アルミネート青色発光蛍光体材料を作成するにあたっては、上述した2源パルス電子ビーム蒸着法を用いるほか、 $\text{MAl}_y\text{S}_4 : \text{RE}$ の作製方法として T F E L 素子の製造に通常用いられる電子ビーム蒸着法、多源蒸着法、スパッタ法、C V D 法または A L E 法を用いてもよい。

20

【0017】

また、本発明においては、2源パルス電子ビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、多源蒸着法、スパッタ法、C V D 法または A L E 法により酸素を含むバリウムアルミネート ($\text{BaAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{Eu}$) 層を形成し、アニール処理を行うことによっても青色発光 T F E L 素子を製造することができる。

【0018】

また、上述した本発明の実施形態において、第1絶縁層および第2絶縁層には五酸化タンタル (Ta_2O_5) を用いたが、これら絶縁層の少なくとも一方を酸化珪素 (SiO_2)、窒化珪素 (Si_3N_4)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、チタン酸アルミニウム (AlTiO_3)、チタン酸バリウム (BaTiO_3) およびチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) のうちから選んだ1種類または2種類以上の材料を積層した構成としてもよい。

30

【0019】

また、上述した本発明の実施形態において、ユーロピウム添加バリウムアルミネート蛍光体材料を作製するのに1~20%の酸素を混入したアルゴンガス (Ar) 中でアニール処理を行ったが、 Ar ガスに代えてヘリウム (He) ガスあるいは窒素 (N_2) ガスを用いてもよい。

【0020】

本発明による青色発光アルミネート蛍光体材料 $\text{MAl}_y\text{S}_{4-x}\text{O}_x : \text{RE}$ (M はアルカリ土類元素のバリウム、カルシウム、ストロンチウムまたは亜鉛のうちから選択され、 RE は希土類元素のドーパントで、 x は $0.5 \leq x \leq 3.5$ の実数を示し、 y は $1.5 \leq y \leq 2.5$ の実数を示す) は、電子線を照射することによってその材料を発光層に用いた T F E L 素子と同様な発光スペクトルを有するカソードルミネッセンス発光をすることから、カソードルミネッセンス用蛍光体としても使用することができる。

40

【0021】

【発明の効果】

本発明によれば、本発明アルミネート青色発光蛍光体材料を、薄膜エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いることで、高輝度でかつ色純度の優れた青色発光 T F E L 素子を

50

作製することができる。例えば、 $\text{BaAl}_2\text{S}_{2.1}\text{O}_{1.9}:\text{Eu}$ の組成を有するユーロピウム添加バリウムアルミネートTFEL素子は、 $x = 0.12$ 、 $y = 0.10$ のCIE色度座標値を持つ純粋な青色発光を示し、かつ1kHzのパルス駆動で $800\text{cd}/\text{m}^2$ と高い発光輝度レベルを有する。これらはフルカラーTFELディスプレイの実用化に必要な青色発光TFEL素子の性能を満足しており、従って、本発明による青色発光TFEL素子を用いることによってフルカラーのELディスプレイを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明青色発光TFEL素子の一実施形態をその断面図で示している。

【図2】アニール処理を行ったTFEL素子の各層について、構成する元素の割合をX線光電子分光法により測定した膜厚方向の組成比を示している。

10

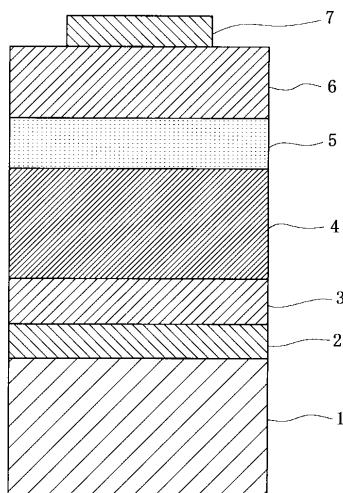
【図3】ユーロピウム添加バリウムアルミネート($\text{BaAl}_2\text{S}_{2.6}\text{O}_{1.4}:\text{Eu}$)を発光層に有するTFEL素子のエレクトロルミネッセンスの発光スペクトルを示している。

【符号の説明】

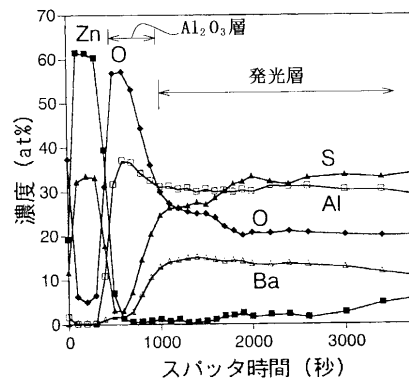
- 1 ガラス基板
- 2 下部電極
- 3 第1絶縁層
- 4 発光層
- 5 硫化亜鉛層
- 6 第2絶縁層
- 7 上部電極

20

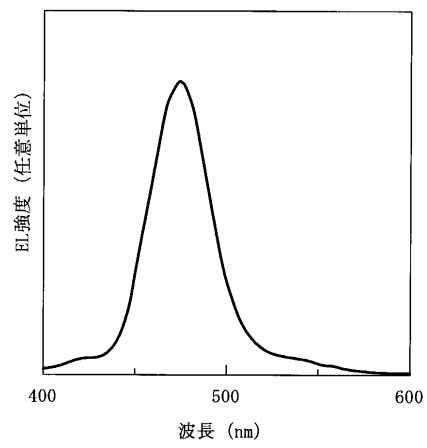
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 田中 克
東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放送協会 放送技術研究所内
- (72)発明者 和泉 佳孝
東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放送協会 放送技術研究所内
- (72)発明者 岡本 信治
東京都世田谷区砧1丁目10番11号 日本放送協会 放送技術研究所内
- (72)発明者 三浦 登
東京都文京区西片1丁目8番18号

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平08-134440(JP,A)
特開平08-012970(JP,A)
特開平07-122364(JP,A)
特開平08-081677(JP,A)
特開平08-102359(JP,A)
特開平01-129090(JP,A)
特開平05-065478(JP,A)
Matsuoka.T, Influence of Oxygen and Metal Oxide Impurities in ZnS:Mn Film on Characteristics of Electroluminescent Devices, Jpn J Appl Phys, 日本, 1988年, Vol 27, No 8, p1426-1429

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89、CA(STN)、REGISTRY(STN)、JST7580(JDream2)、JSTPlus(JDream2)

专利名称(译)	铝酸盐蓝色发光荧光体材料和使用其构成的蓝色发光薄膜电致发光器件		
公开(公告)号	JP3987263B2	公开(公告)日	2007-10-03
申请号	JP2000081483	申请日	2000-03-23
[标]申请(专利权)人(译)	日本放送协会		
申请(专利权)人(译)	日本广播公司		
当前申请(专利权)人(译)	日本广播公司		
[标]发明人	井上陽司 田中功 田中克 和泉佳孝 岡本信治 三浦登		
发明人	井上 陽司 田中 功 田中 克 和泉 佳孝 岡本 信治 三浦 登		
IPC分类号	C09K11/64 C09K11/00 H05B33/14 H05B33/12		
FI分类号	C09K11/64.CPD C09K11/00.F H05B33/14.Z H05B33/12.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DB01 3K007/DC04 3K007/EC01 3K007/EC02 3K007/EC03 3K007/EC04 3K007/FA01 3K007/FA03 3K107/AA07 3K107/AA09 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/DD56 4H001/CA04 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/YA58 4H001/YA63		
代理人(译)	杉村健二 英 贡		
其他公开文献	JP2001262140A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光性和色纯度优异的蓝色发光荧光体材料，这是传统上未知的。解决方案：该蓝色发射磷光体材料通过使用由组成式 $MAlyS4-xOx$ ：RE表示的铝酸盐基蓝色发光磷光体材料构成的层构成（其中，M是选自Ba的碱土元素），Ca和Sr或Zn；RE是后地球元素；（x）是 $0.5 \leq x \leq 3.5$ 范围内的实数；（y）是 $1.5 \leq y \leq 2.5$ ），作为薄膜电致发光（TEEL）元件的发光层。

