

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5303134号
(P5303134)

(45) 発行日 平成25年10月2日 (2013. 10. 2)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/08 (2006. 01)

C O 9 K 11/08 B

C O 9 K 11/64 (2006. 01)

C O 9 K 11/64 C P C

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2007-268840 (P2007-268840)
 (22) 出願日 平成19年10月16日 (2007. 10. 16)
 (65) 公開番号 特開2008-121001 (P2008-121001A)
 (43) 公開日 平成20年5月29日 (2008. 5. 29)
 審査請求日 平成22年10月5日 (2010. 10. 5)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-283136 (P2006-283136)
 (32) 優先日 平成18年10月17日 (2006. 10. 17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
 (72) 発明者 坂田 淳一郎
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 山本 孔明
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 豊住 弥生
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 馬籠 朋広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅の硫化物及びアルミニウムの硫化物を混合した第 1 の混合物を第 1 の反応容器内に入れ、

前記第 1 の反応容器内を 1×10^{-3} Pa 以下の減圧に保った状態で密閉封止し、

前記密閉封止した第 1 の反応容器内で、前記第 1 の混合物を焼成して CuAlS_2 を得た後、

硫化亜鉛に前記 CuAlS_2 を添加して前記硫化亜鉛と前記 CuAlS_2 の第 2 の混合物とし、

前記第 2 の混合物を第 2 の反応容器内に入れ、

前記第 2 の反応容器内を 1×10^{-3} Pa 以下の減圧に保った状態で密閉封止し、

前記密閉封止した第 2 の反応容器内で前記第 2 の混合物を焼成することを特徴とする発光材料の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜として成膜が可能であり、且つ、十分な輝度を発揮しうる電界発光素子構成材料である新規な発光材料の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、点光源や線光源などの光源、またはテレビ、携帯情報端末などの表示装置としてエレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence) を利用する発光素子が注目されている。この発光素子は、発光材料を一对の電極で挟み、電圧を印加することにより、発光材料からの発光を得ることができるものである。

【0003】

エレクトロルミネッセンスを利用する発光素子は、発光材料が有機化合物であるか、無機化合物であるかによって区別され、一般的に、前者は有機EL素子、後者は無機EL素子と呼ばれている。

10

【0004】

無機EL素子は、その素子構成により、分散型無機EL素子と薄膜型無機EL素子とに分類される。前者は、発光材料の粒子をバインダ中に分散させた発光層を有し、後者は、発光材料の薄膜からなる発光層を有している点に違いはあるが、高電界で加速された電子を必要とする点では共通である。なお、得られる発光のメカニズムとしては、ドナー準位とアクセプター準位を利用するドナー - アクセプター再結合型発光と、金属イオンの内殻電子遷移を利用する局在型発光とがある。一般的に、分散型無機EL素子ではドナー - アクセプター再結合型発光、薄膜型無機EL素子では局在型発光である場合が多い。

【0005】

母体材料としての CuAlS_2 に発光中心材料としての Mn を添加混合した蛍光体粉末を用いて赤色発光を得ることができるという報告が非特許文献1に開示されている。

20

【非特許文献1】ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics)、1998年、Vol. 37、pp. 3350 - 3356

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

母体材料としての CuAlS_2 に発光中心材料としての Mn を添加混合した蛍光体粉末の製造方法は、高純度材料の入手や製造が困難であるため、高純度蛍光体の大量生産が難しく、製造歩留まりが下がり、蛍光体価格が高価になる課題がある。

30

【0007】

また、従来では、発光材料の種類が乏しいために、材料選択の余地が少なく、発光材料の供給メーカーが限定されるために、結果として発光装置が高価になる課題もあった。

【0008】

本発明は、大量生産に適し、安価に製造しうる全く新規な発光材料の製造方法、及び強い発光強度が得られる全く新規な発光材料を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、 ZnS を母体材料とし、 ZnS に対して CuAlS_2 を微量に添加した混合物を反応容器に密閉封止し、焼成することで、上記課題の少なくとも一つを実現することを見いだした。なお、密閉封止する際に減圧に保った状態で密閉封止することが好ましい。

40

【0010】

本明細書で開示する発明の構成は、硫化亜鉛に CuAlS_2 を添加して硫化亜鉛と CuAlS_2 の混合物とし、硫化亜鉛と CuAlS_2 の混合物を反応容器内に入れ、その反応容器内を減圧に保った状態で密閉封止し、密閉封止した反応容器内で混合物を焼成する発光材料の製造方法である。

【0011】

また、 CuAlS_2 の粉末の作製方法も本発明の一つであり、本明細書で開示する発明の他の構成は、硫黄を含む材料、銅を含む材料、及びアルミニウムを含む材料を混合した混

50

合物、或いは、銅の硫化物及びアルミニウムの硫化物を混合した混合物を第1の反応容器内に入れ、第1の反応容器内を減圧に保った状態で密閉封止し、密閉封止した第1の反応容器内で材料を焼成して CuAlS_2 を得た後、硫化亜鉛に前記 CuAlS_2 を添加して硫化亜鉛と CuAlS_2 の混合物とし、硫化亜鉛と CuAlS_2 の混合物を第2の反応容器内に入れ、第2の反応容器内を減圧に保った状態で密閉封止し、密閉封止した第2の反応容器内で硫化亜鉛と CuAlS_2 の混合物を焼成する発光材料の製造方法である。

【0012】

ZnS は比較的安価な材料であり、発光材料の母体材料として適している。さらに、 ZnS に微量に添加する CuAlS_2 の粉末も硫化銅と硫化アルミニウムを用いて安価に製造することができる。

10

【0013】

また、母体材料としての CuAlS_2 に発光中心材料としての Mn を添加混合した蛍光体粉末が非特許文献1に開示されているが、本発明で開示する発光材料とは大きく異なっている。本発明の発光材料において、 CuAlS_2 は添加物であり、母体材料ではない。即ち、本発明で開示する発光材料は、少なくとも CuAlS_2 が母体材料とならない割合で発光材料中に混合させている。上記製造方法において、硫化亜鉛に CuAlS_2 を添加する際、 CuAlS_2 の重量は、硫化亜鉛の重量に比べて少なくすることで、得られる発光材料は EL 発光する。好ましくは、硫化亜鉛に添加する CuAlS_2 の重量を、硫化亜鉛に対して0.01重量%以上10重量%以下とすることで得られる発光材料を用いた分散型発光素子において高い輝度が得られる。

20

【0014】

また、母体材料としての ZnS に発光中心材料としての Cu を添加混合した材料($\text{ZnS}:\text{Cu}$ と表記する)を用い、 Al_2S_3 を混合させて得られた混合物は、全く EL 発光が確認できなかった。また、材料($\text{ZnS}:\text{Cu}$)は高価な材料である。このことから、本発明の作製方法が有用であると言える。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、安価に製造しうる全く新規な発光材料の製造方法を提供することができる。また、強い発光強度が得られる全く新規な発光材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0016】

本発明の実施形態について、以下に説明する。

【0017】

硫化物から発光材料を得るまでのフロー図を図1に説明する。所望の発光材料を作製するに当たり、まず、それぞれ秤量した硫化亜鉛と CuAlS_2 とを混合させて混合物を得る(S101)。

【0018】

次いで、反応容器に混合物を封入する。ここでは、反応容器内を減圧に保った状態で密閉封止する(S102)。反応容器としては、公知の石英管を用いる。

【0019】

40

次いで、1000以上の温度で混合物を焼成する(S103)。 CuAlS_2 の融点は、1302であるので1000以上の温度で焼成することが好ましい。また、混合物は、比較的短時間、3時間程度で焼成が可能である。

【0020】

以上の手順で得られた混合物は、エレクトロルミネッセンス(EL)を確認することができ、さらに強い発光強度が得られる。

【0021】

また、 CuAlS_2 の作製方法は特に限定されず、硫黄を含む材料、銅を含む材料、及びアルミニウムを含む材料を用いて形成すればよい。硫化銅は、化学的に安定な材料であるため、 CuAlS_2 を作製する材料の一つとして好ましい。また、混合するためには粉末

50

とすることが好ましいため、硫化銅と硫化アルミニウムを用いて CuAlS_2 を製造することが望ましい。

【0022】

以上の構成でなる本発明について、以下に示す実施例でもってさらに詳細な説明を行うこととする。

【実施例1】

【0023】

まず、 CuAlS_2 を製造する。硫化銅(Cu_2S)を2.5640gと、硫化アルミニウム(Al_2S_3)を2.4183gをそれぞれ秤量し、ガラス瓶に入れ、30分間攪拌器により攪拌し、2つの材料を混合させた。次に、混合させた材料を取り出し、混合させた材料をグラファイト坩堝へ入れた。その後、グラファイト坩堝を石英管に挿入し、 1×10^{-3} (Pa)以下の減圧となるように排気を行った。そして、酸水素バーナーを用いて石英管を溶着させ、減圧封管された石英管を作製した。

10

【0024】

次に、減圧封管された石英管を、管状炉の中に設置し、1250℃で3.5時間の焼成を行った。冷却後、グラファイト坩堝中の材料を取り出したところ、黒色の材料であった。図2に、焼成後の材料のXRDの結果を示す。ピーク位置は CuAlS_2 と一致し、また、格子定数及び晶系は、 $a = 0.53446 \text{ nm}$ 、 $c = 1.04257 \text{ nm}$ の正方晶と求まった。このことから、 CuAlS_2 ができていることが確認できた。

20

【0025】

次に、母体材料としてZnSを用い、 CuAlS_2 を微量に含有させた発光材料の作製手順を以下に述べる。

【0026】

まず、硫化亜鉛(ZnS)を5gと、上述した方法で作製した CuAlS_2 を0.0125gとをそれぞれ秤量し、ガラス瓶に入れ、30分間攪拌器により材料を攪拌し、2つの材料を混合させた。次に、混合させた材料を取り出し、材料をグラファイト坩堝へ入れた。その後、グラファイト坩堝を石英管に挿入し、 1×10^{-3} (Pa)以下の減圧となるように排気を行った。そして、酸水素バーナーを用いて石英管を溶着させ、減圧封管された石英管を作製した。

30

【0027】

次に、減圧封管された石英管を、マッフル炉の中に設置し、1250℃で3時間の焼成を行った。冷却後、グラファイト坩堝中の材料を取り出したところ、黄白色の材料であった。焼成後の材料を1規定のHClの中に入れ1時間攪拌した。この溶液を、ろ過し、純水で洗浄した。さらに、15wt%の H_2O_2 、6.75wt%のジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)、4.2wt%NaOHとなるように調製した水溶液の中に、材料を入れて1時間攪拌した。この溶液を、ろ過し、純水で洗浄した。

【0028】

得られた材料のフォトルミネッセンス(PL)を図3に示す。波長 $\lambda = 530 \text{ (nm)}$ にピークを有する緑色のPL発光が確認できた。

【0029】

40

(比較例)

オスラムシルバニア社製ZnS:Cuを5gと Al_2S_3 を0.0193gとをそれぞれ秤量し、ガラス瓶に入れ、30分間攪拌器により材料の攪拌、混合を行った。次に、混合された材料を取り出し、材料をグラファイト坩堝へ入れた。その後、グラファイト坩堝を石英管に挿入し、 1×10^{-3} (Pa)以下の減圧となるように排気を行った。そして、酸水素バーナーを用いて石英管を溶着させ、減圧封管された石英管を作製した。

【0030】

次に、減圧封管された石英管を、マッフル炉の中に設置し、1250℃で3.5時間の焼成を行った。冷却後、グラファイト坩堝中の材料を取り出したところ、黄白色の材料であった。焼成後の材料を1規定のHClの中に入れ1時間攪拌した。この溶液を、ろ過し

50

、純水で洗浄した。さらに、15 wt % の H_2O_2 、6.75 wt % のジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA)、4.2 wt % NaOH となるように調製した水溶液の中に、材料を入れて1時間撹拌した。この溶液を、ろ過し、純水で洗浄した。

【0031】

得られた比較例の発光材料のフォトルミネッセンス (PL) を図4に示す。波長 $\lambda = 525$ (nm) にピークを有する緑色の PL 発光が確認できた。

【0032】

本実施例及び比較例で作製した発光材料を用いて分散型発光素子を作製し、交流電圧 $V_{\text{rms}} = 400$ (V)、周波数 $f = 50$ (kHz) で測定を行ったところ、実施例1のみでエレクトロルミネッセンス (EL) を確認することができた。即ち、比較例で作製した発光材料は、フォトルミネッセンスは確認できたが、エレクトロルミネッセンスは確認できなかった。図5に本実施例における発光材料の電圧 - 輝度特性を示し、図6に、本実施例における発光材料の EL スペクトルを示す (測定周波数 $f = 1$ [kHz])。最大で輝度 2000 (cd/m²) の緑色の EL 発光が得られた。

【0033】

ドナー - アクセプター型蛍光体では、発光効率は遷移確率の影響を大きく受け、その遷移確率 W は式1で表される。

【0034】

【数1】

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{2r}{r_B}\right)$$

W_0 : 定数、 r_B : ボア半径、 r : ドナー - アクセプター間の距離

【0035】

式1より、ドナー - アクセプター間の距離が小さくなるにしたがって、遷移確率は大きくなり、発光効率が高くなることがわかる。すなわち、本発明による蛍光体は、ZnS と混合する前に、予めドナー及びアクセプターとなる元素を含有する化合物を作製しておくことで、ドナー - アクセプター間の距離を小さくすることができ、その結果、発光効率の高い蛍光体を作製できると発明者らは考察している。

【0036】

また、本実施例は、実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【実施例2】

【0037】

硫化亜鉛 (ZnS) を5gと、上記実施例1で作製した CuAlS_2 を0.005gとをそれぞれ秤量し、ガラス瓶に入れ、30分間撹拌機により材料を撹拌し、2つの材料を混合させた。次に、混合させた材料を取り出し、材料をグラファイト坩堝へ入れた。その後、グラファイト坩堝を石英管に挿入し、 1×10^{-3} (Pa) 以下の減圧となるように排気を行った。そして、酸水素バーナーを用いて石英管を溶着させ、減圧封管された石英管を作製した。

【0038】

次に、減圧封管された石英管を、管状炉の中に設置し、1250 で3時間の焼成を行った。冷却後、グラファイト坩堝中の材料を取り出したところ、灰白色の材料であった。焼成後の材料を10%の酢酸の中に入れ1時間撹拌した。この溶液を、ろ過し、純水で洗浄した。さらに、15 wt % の H_2O_2 、6.75 wt % のジエチレントリアミン5酢酸 (DTPA)、4.2 wt % NaOH となるように調整した水溶液の中に、材料を入れて1時間撹拌した。この溶液を、ろ過し、純水で洗浄した。

【0039】

本実施例及び比較例で作製した発光材料を用いて分散型発光素子を作製した。図7に、交流電圧 $V_{\text{rms}} = 400$ (V) での周波数 - 輝度特性を示す。周波数が高くなるにつれて輝度も高くなり、周波数 $f = 50$ (kHz) で最高輝度 2300 (cd/m²) の EL

10

20

30

40

50

発光が得られた。

【0040】

また、本実施例は、実施の形態及び実施例1のいずれか一と自由に組み合わせることができる。

【実施例3】

【0041】

ZnSと混合するCuAlS₂の濃度を变化させ、上記実施例1と同様の方法で焼成を行い、CuAlS₂濃度の異なる発光材料を作製した。なお、発光材料の洗浄は行わなかった。得られた分散型発光素子を作製し、交流電圧 $V_{o-p} = 400$ (V)、周波数 $f = 50$ (kHz)の下で輝度を測定した。図8にCuAlS₂濃度に対する輝度のグラフを示す。CuAlS₂濃度が10wt% (重量%)以下で発光が得られ、0.1wt% (重量%)で1121 (cd/m²)の輝度が得られた。なお、0.1wt% (重量%)未満の濃度範囲では輝度が低下する傾向がみられた。なお、図8では縦軸も1目盛りが200 (cd/m²)であるため、分かりにくい、実際の10wt% (重量%)データでは1 (cd/m²)の輝度が得られている。

10

【0042】

また、本実施例は、実施の形態及び実施例1のいずれか一と自由に組み合わせることができる。

【産業上の利用可能性】

【0043】

20

大量生産に好適な新規の発光材料の製造方法を提供することができる。ZnSを母体材料とし、ZnSに対してCuAlS₂を微量に添加した混合物は、比較的短時間での焼成で得られるメリットを有している。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の製造工程を示すフロー図である。

【図2】実施例1の焼成後の材料のXRDの結果を示す図である。

【図3】実施例1における発光材料のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す図である。

【図4】比較例における発光材料のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す図である。

30

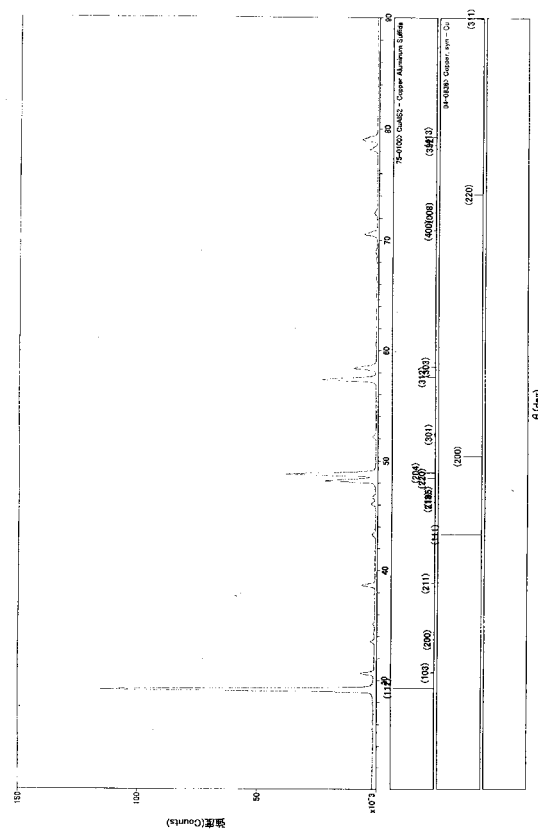
【図5】実施例1における発光材料の電圧-輝度特性示すグラフである。

【図6】実施例1における発光材料のエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトル示す図である。

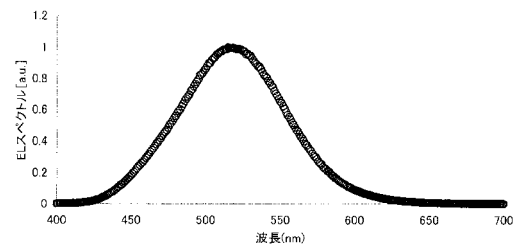
【図7】実施例2における分散型発光素子の交流電圧 $V_{o-p} = 400$ (V)での周波数-輝度特性を示す。

【図8】CuAlS₂濃度に対する輝度のグラフである。

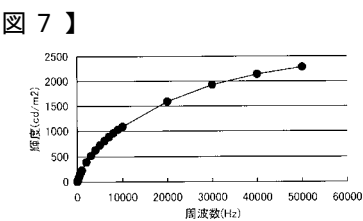
【圖 2】



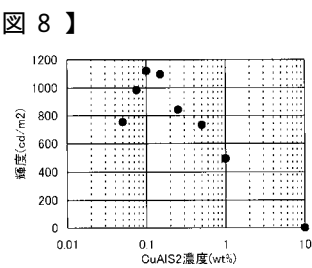
【 図 6 】



【圖 7】



【图 8】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第03932291(US,A)

中国特許出願公開第1825500(CN,A)

“Cell Dimensions and Electrical Properties of the Solid Solutions:1-xZnS/xCuAlS₂ and 1-xZnSe/xCuAlSe₂ where x=0 to 0.33”, J. Electrochem. Soc., 1974年, Vol.121(1974), No.3, p.327-329

“Red Electroluminescence of Mn-doped CuAlS₂ Powder and Single Crystal”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37(1998), Part.1, No.6A, pp.3350-3356, 1998年
Chemical Abstracts, Vol.63:10817h, 10818a

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/08

C09K 11/64

CAPLUS/REGISTRY(STN)

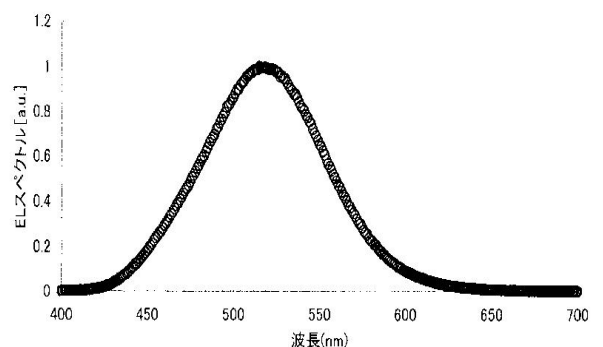
JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDreamIII)

专利名称(译)	生产发光材料的方法		
公开(公告)号	JP5303134B2	公开(公告)日	2013-10-02
申请号	JP2007268840	申请日	2007-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
申请(专利权)人(译)	半导体能源研究所有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	半导体能源研究所有限公司		
[标]发明人	坂田 淳一郎 山本 孔明 豊住 弥生		
发明人	坂田 淳一郎 山本 孔明 豊住 弥生		
IPC分类号	C09K11/08 C09K11/64		
FI分类号	C09K11/08.B C09K11/64.CPC C09K11/00.F C09K11/56.CPC H05B33/10 H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA05 3K107/AA08 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/GG26 3K107/GG28 4H001/CF02 4H001/XA16 4H001/XA30 4H001/YA13 4H001/YA29		
审查员(译)	马込智博		
优先权	2006283136 2006-10-17 JP		
其他公开文献	JP2008121001A JP2008121001A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明要解决的问题在现有技术中，存在的问题是发光器件变得昂贵，因为其具有小的发光材料范围并且几乎没有选择空间并且发光材料的供应者受到限制。它还提供了一种生产适用于大规模生产并且可以低成本生产的新型发光材料的新方法，以及可以提供强发光强度的全新发光材料。 溶液：将ZnS用作主体材料并将CuAIS 2 以微量添加到ZnS中的混合物密封在反应容器中并烧制。注意，优选在保持气密密封时的减压的同时进行气密密封。此外，在使用所获得的发光材料的发光元件中，获得了具有强亮度的EL发光。 点域1

【图 6】



【图 7】