

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 97463

(P2002 - 97463A)

(43)公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	A 3 K 0 0 7
			F 4 H 0 0 1
	11/08	11/08	A
	11/64	11/64	CPC
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000 - 287489(P2000 - 287489)

(22)出願日 平成12年9月21日(2000.9.21)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 CA01 CB01 EC00

FA01 FA03

4H001 CA02 CF01 XA13 XA16 XA56

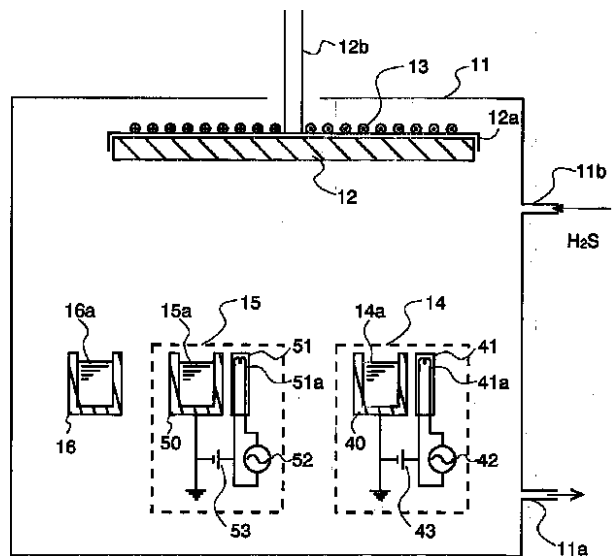
YA63

(54)【発明の名称】 蛍光体薄膜その製造方法およびE Lパネル

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 フィルタを必要とせず色純度の良好な、特にフルカラーE L用の青色に適した蛍光体薄膜とその製造方法、E Lパネルを提供する。

【解決手段】 母体材料がバリウムチオアルミネートを主成分とし、この母体材料にMgがMg / (Ba + Mg) 原子比0.05 ~ 0.8で添加され、さらに発光中心としてEu希土類元素が添加されている色座標x < 0.2, y < 0.10の青色発光の蛍光体薄膜3、およびそれを用いたE Lパネル。また真空槽11内に少なくとも硫化アルミニウム蒸発源14と、発光中心が添加された硫化バيلم蒸発源15と、Mgメタル蒸発源16とを有し、これら蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化バリウム、Mgメタル原料を蒸発させ、基板12上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る蛍光体薄膜の蒸着法による製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 母体材料がバリウムチオアルミネートを主成分とし、母体材料にEuが発光中心として添加されている蛍光体薄膜であって、さらにMgが添加された蛍光体薄膜。

【請求項2】 前記Mgの添加量が原子比率 $Mg / (Ba + Mg)$ で $0.05 \sim 0.8$ である請求項1記載の蛍光体薄膜。

【請求項3】 色座標で $x < 0.2$ 、 $y < 0.10$ の青色発光が得られる請求項1または2の蛍光体薄膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかの蛍光体薄膜を有するELパネル。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加された硫化バリウム蒸発源と、Mgメタル蒸発源とを有し、

これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化バリウム、Mgメタル原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

真空槽内に、少なくとも発光中心が添加されたバリウムチオアルミネート蒸発源とMgメタル蒸発源を有し、

これらの蒸発源の各々からバリウムチオアルミネートおよびMgメタル原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

【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EL素子に用いられる発光層に関し、特に発光層に用いられる蛍光体薄膜とこれを用いたELパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガン添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは図2に示すような薄膜の絶縁層2, 4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図2において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されており、この下部電極5上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0003】さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELデ

ィスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不相当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Sm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

【0004】これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。特に、青色は、SrS:Ceを用いて、比較的高輝度が得られてはいるが、フルカラーディスプレイ用の青色としては、輝度が不足し、色度も緑側にシフトしているため、さらにより青色発光層の開発が望まれている。

【0005】これらの課題を解決するため、特開平7-122364号公報、特開平8-134440号公報、信学技報EID98-113、19-24ページ、およびJpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-1292に述べられているように、SrGa₂S₄:Ce、CaGa₂S₄:Ceや、BaAl₂S₄:Eu等のチオガレートまたはチオアルミネート系の青色蛍光体が開発されている。BaAl₂S₄:Eu蛍光体では、CIE1931色座標で(0.12、0.10)が得られている。しかしながら、さらに高純度の青色、CIE1931色座標で $x < 0.2$ 程度で、特に $y < 0.10$ の青色すなわちNTSCの青(0.14、0.08)程度が実現されると、より高品質のディスプレイが可能となるため、色純度の高い青色蛍光体が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーEL用の青色に適した蛍光体薄膜とその製造方法およびELパネルを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(6)のいずれかの構成により達成される。

(1) 母体材料がバリウムチオアルミネートを主成分とし、母体材料にEuが発光中心として添加されている蛍光体薄膜であって、さらにMgが添加された蛍光体薄膜。

(2) 前記Mgの添加量が原子比率 $Mg / (Ba + Mg)$ で $0.05 \sim 0.8$ である請求項1記載の蛍光体薄膜。

(3) 色座標で $x < 0.2$ 、 $y < 0.10$ の青色発光が得られる上記(1)または(2)の蛍光体薄膜。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体薄膜を有するELパネル。

(5) 上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、真空槽内に、

10

20

30

40

50

少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加された硫化バリウム蒸発源と、Mgメタル蒸発源とを有し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化バリウム、Mgメタル原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

(6) 上記(1)~(3)のいずれかの蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、真空槽内に、少なくとも発光中心が添加されたバリウムチオアルミネート蒸発源とMgメタル蒸発源を有し、これらの蒸発源の各々からバリウムチオアルミネートおよびMgメタル原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る蛍光体薄膜の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明は、バリウムチオアルミネート系のEL材料において、Mgを添加することにより、高輝度かつ、青色の色純度をさらに向上させる方法を提供するものである。

【0009】本発明の蛍光体薄膜は、バリウムチオアルミネート母体材料に、発光中心としてEuを添加し、さらにMgを添加したものである。

【0010】本発明の蛍光体薄膜に用いるバリウムチオアルミネートは、 $Ba_5Al_2S_8$ 、 $Ba_4Al_2S_7$ 、 $Ba_2Al_2S_5$ 、 $BaAl_2S_4$ 、 $BaAl_4S_7$ 、 $Ba_4Al_{14}S_{25}$ 、 $BaAl_8S_{13}$ 、 $BaAl_{12}S_{19}$ などがあり、母体材料としてはこれらの単体または2種以上を混合してもよいし、明確な結晶構造を有しない非晶質状態となってもよい。

【0011】また、OがSに置換し、バリウムアルミネートになっても良いし、バリウムアルミネート、バリウムチオアルミネートの中間のオキシサルファイドであってもよい。

【0012】本発明の蛍光体薄膜は、上記母体材料にMgを添加し、

組成式 $(Ba, Mg)_x Al_y O_z S_w : Eu$

で表されるものであることが好ましい。

【0013】上記式において、 x, y, z, w は、元素Ba, Al, O, Sのモル比を表す。 x, y, z, w は、好ましくは

$x = 1 \sim 5$

$y = 1 \sim 15$

$z = 3 \sim 30$

$w = 3 \sim 30$

である。

【0014】添加されるMgは、バリウムチオアルミネート母体材料中のBaのMgに対する原子比で、 $Mg / (Ba + Mg)$ と表したとき、 $0.05 \sim 0.8$ 、特に $0.3 \sim 0.6$ の範囲内で添加することが好ましい。

【0015】Mgは、EL発光スペクトルを短波長側にシフトさせる効果がある。バリウムチオアルミネートにMgが添加されると、この母体材料のバンドギャップが大きくなり、添加されたEuが化合物結晶場内で有効な遷移を有し、波長の短い発光が得られるものと考えられる。

【0016】発光中心として添加するEuの添加量は、 $(Ba + Mg)$ 原子に対して $0.5 \sim 10$ 原子%添加することが好ましい。

【0017】本発明の蛍光体薄膜は、高純度の青色、すなわちCIE1931色座標で $x < 0.2$ 程度、特に $x = 0.1 \sim 0.2$ 、 $y < 0.10$ 程度、特に $y = 0.02 \sim 0.1$ の発光が得られる。すなわちNTSCの青(0.14, 0.08)程度の青色発光が実現可能である。このような高純度の青色発光により、フィルターが不要となり、応用デバイスの高品質化、コストダウンにも寄与できる。

【0018】このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、以下の蒸着法によることが好ましい。

【0019】すなわち、Euを添加したバリウムチオアルミネートペレットを作製し、真空槽内でこのペレットをEB蒸着させ、同時にMgメタルを抵抗加熱蒸着することにより、Mgを添加する。添加量はあらかじめ、EB源と抵抗加熱源からの蒸発材料の成膜速度を測定し、それをもとに、各々の源のパワーを調整する。このとき、蒸着中に H_2S ガスを導入してもよい。

【0020】その他、多元反応性蒸着法に用いる方法も可能である。具体的には、Euを添加した硫化バリウムペレット、硫化アルミニウム、Mgを用いた3元蒸着等が挙げられる。すなわち、真空槽内に、少なくとも硫化アルミニウム蒸発源と、発光中心が添加された硫化バリウム蒸発源と、Mgメタル蒸発源とを配置し、これらの蒸発源の各々から硫化アルミニウム、硫化バリウム、Mgメタル原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質を結合させて硫化物蛍光体薄膜を得るものである。

【0021】添加するEuは、金属、フッ化物、酸化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

【0022】蒸着中の基板温度は、室温 ~ 600 、好ましくは、 $300 \sim 500$ とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生してくる。また、薄膜が褐色に色づいたりもする。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、成膜後にアニール処理を行うことが好ましい。アニール温度は、好ましくは $600 \sim 1000$ 、特に $600 \sim 800$ である。

【0023】形成された酸化物蛍光薄膜は、高結晶性の

薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性を上げるためには、できるだけ基板温度を高温にする。また、薄膜形成後の真空中、 N_2 中、Ar 中、大気中、 S 蒸気中、 H_2 、 S 中等でのアニールも効果的である。

【0024】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100~2000nm、特に150~700nm程度である。

【0025】蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) である。また H_2 、 S などのガスを導入する際、圧力を調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、Eガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが5~200SCCM、特に10~30SCCMが好ましい。

【0026】また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のパラツキが少なくなる。

【0027】基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは10回/min以上、より好ましくは10~50回/min、特に10~30回/min程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

【0028】蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタantal線ヒータ、シースヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは100~1400程度、温度制御の精度は、1000で ± 1 、好ましくは ± 0.5 程度である。

【0029】本発明の発光層を形成するための装置の構成例の一つを図1に示す。ここでは、硫化アルミニウム、硫化バリウム、およびMgを蒸発源とし、 H_2S を導入しつつ、Mg添加バリウムアルミネート：Euを作製する方法を例にとる。図において、真空層11内には、発光層が形成される基板12と、EB蒸発源14、15、抵抗加熱蒸発源16が配置されている。

【0030】図示しないヒーターが配置されている抵抗加熱蒸発源16には、Mg蒸発源である金属(Mg)16aが納められている。

【0031】硫化アルミニウムと硫化バリウムの蒸発手段となるEB(エレクトロンビーム)蒸発源14、15は、発光中心の添加された硫化バリウム14aおよび硫化アルミニウム15aが納められる”るつぼ”40、50と、電子放出用のフィラメント41a、51aを内蔵した電子銃41、51とを有する。電子銃41、51内には、ビームをコントロールする機構が内蔵されている。この電子銃41、51には、交流電源42、52およびバイアス電源43、53が接続されている。電子銃41、51からは電子ビームがコントロールされ、交互に、あらかじめ設定したパワーで、発光中心の添加された硫化バリウム14aおよび硫化アルミニウム15aを所定の比率で蒸発させることができる。図においては、2つのEガンで蒸発源を制御しているが、一つのEガンで多元同時蒸着を行うことも可能である。その場合の蒸着方法は、多元パルス蒸着法といわれる。

【0032】なお、図示例では、説明を容易にするために各蒸発源14、15、16の配置が基板に対して偏在しているように示しているが、実際には組成および膜厚が均一となるような位置に配置される。

【0033】真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度にできるようになっている。また、この真空槽11は、硫化水素などのガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0034】基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能なようになっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

【0035】このような装置を用い、EB蒸発源14、15および抵抗加熱源16から蒸発させた硫化バリウム蒸気、硫化アルミニウム蒸気およびMg蒸気とを基板12上に堆積結合させ、Mg添加バリウムチオアルミネート蛍光層が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとするることができる。

【0036】以上述べたように、本発明の蛍光薄膜材料および蒸着による製造方法、によると、高輝度かつ、青色の色純度をさらに向上させた蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0037】本発明の蛍光体薄膜を発光層3として用いて無機EL素子を得るには、例えば、図2に示すような構造とすればよい。基板1、電極5、6、厚膜絶縁層2、薄膜絶縁層4のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、

など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

【0038】図2は、本発明の発光層を用いた無機EL素子の構造を示す一部断面斜視図である。図2において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に厚膜の第1の絶縁層（厚膜誘電体層）2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層（薄膜誘電体層）4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

【0039】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、およびEL発光層の形成温度、EL素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が600以上、好ましくは700以上、特に800以上の基板を用い、その上に形成される発光層等の機能性薄膜によりEL素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、ガラスまたは、アルミナ(Al_2O_3)、フォルステライト($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(SiN)、炭化シリコン(SiC+BeO)等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらのこれらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスの耐熱温度はいずれも1000程度以上であり好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0040】また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

【0041】誘電体厚膜材料（第1の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

【0042】例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

【0043】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \cdot cm$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 10000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu m$ が特に好ましい。

【0044】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu m$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0045】印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペース

トとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0046】薄膜絶縁層（第2の絶縁層）の構成材料としては、例えば酸化シリコン(SiO_2)、窒化シリコン(SiN)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、チタン酸鉛($PbTiO_3$)、PZT、ジルコニア(ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド(SiON)、アルミナ(Al_2O_3)、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 nm$ 、特に $100 \sim 500 nm$ 程度である。

【0047】電極（下部電極）は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の通常用いられている金属電極を用いればよい。

【0048】また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、ZnO、ITOなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対するSnO₂の混合比は、1~20質量%、さらには5~12質量%が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対するZnOの混合比は、通常、12~32質量%程度である。

【0049】また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン(p-Si)であっても、アモルファス(a-Si)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0050】電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては $0.001 \sim 5 at\%$ 程度が好ましい。

【0051】これらの材料で電極層を形成する方法とし

ては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0052】電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1 \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1 \cdot \text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50 \sim 200 \text{nm}$ 、特に $100 \sim 1000 \text{nm}$ 程度である。

【0053】以上、本発明の発光層を無機EL素子に応用する場合について説明したが、本発明の蛍光体薄膜を用いることが可能な素子であれば他の形態の素子、青に発光する素子を用いればディスプレイ用のフルカラーパネルに応用することができる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0055】〔実施例1〕図1に本発明の製造方法に用いることができる蒸着装置の一例を示す。ここでは、2ポイントコントロールガン1台と抵抗加熱源1台を用いた。

【0056】Euを5 mol%添加したBaS粉を入れたEB源15、 Al_2S_3 粉を入れたEB源14およびMgを入れた抵抗加熱源16を真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、 150°C に加熱し、回転させた基板の上に $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{S}_3:\text{Eu}$ 層を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{S}_3:\text{Eu}$ の成膜速度で $1 \text{nm}/\text{sec}$ になるように調節した。このとき H_2S ガスを 10SCCM 導入した。薄膜形成後、Ar雰囲気中、 750°C で10分間アニールした。

【0057】モニターとしてSi基板上に形成した、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{S}_3:\text{Eu}$ 薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比で $\text{Ba}:\text{Mg}:\text{Al}:\text{S}:\text{O}:\text{Eu}=5.32:4.16:22.15:12.02:56.17:0.17$ であり、酸素をかなり含んだバリウムチオアルミネート膜であった。

【0058】さらに、この発光層を用いた図2の構造のEL素子を作製した。

【0059】基板、厚膜絶縁層とも同じ材料である BaTiO_3 系の誘電体材料誘電率5000のものを用い、下部電極としてPd電極を用いた。作製は、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。表面は、研磨し、 $30 \mu\text{m}$ 厚の厚膜第一絶縁層付き基板を得た。

【0060】この上に、上記と同様にして、蛍光体薄膜(発光層)を 300nm 形成した。

【0061】さらに、第二絶縁層薄膜を蛍光体薄膜上に形成した。第二絶縁層薄膜には、 Ta_2O_5 を用い、膜厚 200nm の Ta_2O_5 膜を形成した。第二絶縁層薄膜

*の上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度 250°C で、膜厚 200nm のITO透明電極を形成し、EL素子を完成した。

【0062】得られたEL素子の電極に 1kHz のパルス幅 $50 \mu\text{s}$ の電界を印加することにより、輝度 $200 \text{cd}/\text{m}^2$ CIE1931色座標 $(0.1347, 0.0789)$ の青色発光が得られた。発光スペクトルのピーク波長は 464nm であった。

【0063】また同様に作製したMg添加なしのEL素子での青色発光は、CIE1931色座標 $(0.1197, 0.1366)$ 、発光スペクトルのピーク波長は 474nm であった。Mgの添加により、より良い純度の青色が得られることがわかる。

【0064】〔実施例2〕実施例1において、2ポイントコントロールガンを用いず、EBガン1台を用い、Eu添加バリウムチオアルミネートペレットとMgを入れた抵抗加熱源を用いて、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{S}_3:\text{Eu}$ を形成した。発光層中のMg/(Mg+Ba)原子比を $0, 0.1, 0.3, 0.5$ と変化させた4種類の発光層を作成し、EL素子にして、青色発光を評価した。

【0065】Mg/(Mg+Ba)原子比 $0, 0.1, 0.3, 0.5$ のEL素子のスペクトルの波長は、それぞれ $472 \text{nm}, 471 \text{nm}, 470 \text{nm}, 460 \text{nm}$ であった。Mgの添加によりスペクトルは短波長側にシフトし、Mg/(Mg+Ba)原子比 0.5 のEL素子では、NTSCの青程度の純度の高い青色が得られた。

【0066】以上のように本発明の蛍光体薄膜は、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する青の蛍光体薄膜材料を得ることが可能となる。

【0067】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラーEL用の青に適した蛍光体薄膜、その製造方法、およびELパネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の方法、装置により製造可能な無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

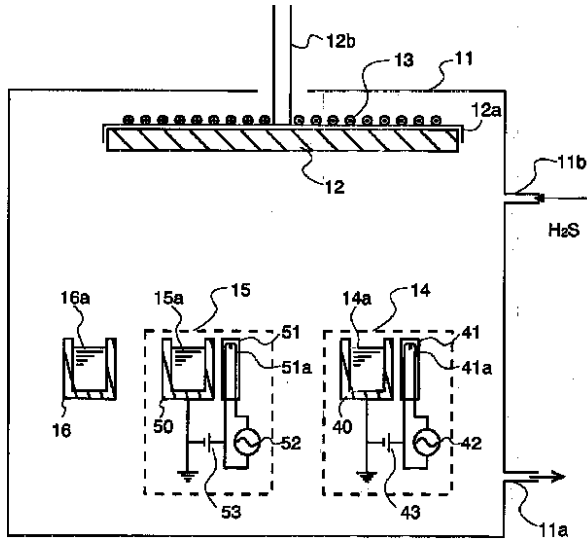
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1の絶縁層(誘電体層)
- 3 蛍光体薄膜(発光層)
- 4 第2の絶縁層(誘電体層)
- 5 下部電極
- 6 上部電極(透明電極)
- 11 真空槽
- 12 基板
- 13 加熱手段

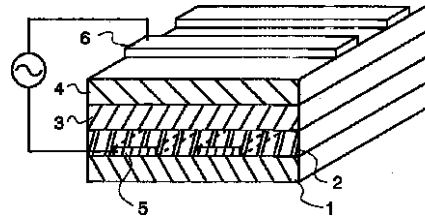
- 14 EB蒸発源
- 15 EB蒸発源

- * 16 抵抗加熱源

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H05B 33/14

識別記号

F I
H05B 33/14

テ-マコード(参考)
Z

专利名称(译)	磷光体薄膜的制造方法和EL面板		
公开(公告)号	JP2002097463A	公开(公告)日	2002-04-02
申请号	JP2000287489	申请日	2000-09-21
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK公司		
[标]发明人	矢野 義彦		
发明人	矢野 義彦		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/00 C09K11/08 C09K11/64 C09K11/77 C09K11/80 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/7734 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/00.A C09K11/00.F C09K11/08.A C09K11/64.CPC H05B33/10 H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/EC00 3K007/FA01 3K007/FA03 4H001/CA02 4H001/CF01 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA56 4H001/YA63 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF04 3K107/FF13 3K107/GG04		
代理人(译)	石井洋一		
其他公开文献	JP3479273B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(带更正) 解决的问题: 提供一种不需要过滤器并且具有良好的色纯度, 并且特别适合用于全色EL的蓝色的磷光体薄膜, 其制造方法以及EL面板。 SOLUTION: 基材主要由硫酸钡组成, 将Mg / (Ba + Mg) 原子比为0.05到0.8的Mg加入到基材中, 此外, 添加Eu稀土元素作为发光中心。 具有 $x < 0.2$, $y < 0.10$ 的色坐标的蓝色发光磷光体薄膜3以及使用其的EL面板。 此外, 真空室11至少具有硫化铝蒸发源14, 添加有发光中心的硫化铝蒸发源15和Mg金属蒸发源16, 以及来自这些蒸发源中的每一个的硫化铝, 硫化钡, Mg。 一种通过气相沉积法制造磷光体薄膜的方法, 其中蒸发金属原材料, 并且当将金属原材料沉积在基板(12)上时, 将各个原材料组合以获得硫化物磷光体薄膜。

