

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	F 3 K 0 0 7
11/56	CPC	11/56	CPC 4 H 0 0 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 数)

(21)出願番号	特願2001 - 244278(P2001 - 244278)	(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
(22)出願日	平成13年8月10日(2001.8.10)	(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
		(72)発明者	大池 智之 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
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 蛍光体薄膜および E L パネル

(57)【要約】

【課題】 フィルタを必要としない、高輝度、色純度の良好で応答性のよい、特にフルカラー E L 用の赤に適した蛍光体薄膜、および E L パネルを提供する。

【解決手段】 母体材料がアルカリ土類硫化物で、さらに発光中心を含有する蛍光体薄膜であって、この蛍光体薄膜の膜厚が 5 0 nm ~ 3 0 0 nm の範囲である構成の蛍光体薄膜とした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母体材料がアルカリ土類硫化物で、さらに発光中心を含有する蛍光体薄膜であって、この蛍光体薄膜の膜厚が 50nm ~ 300nm の範囲である蛍光体薄膜。

【請求項 2】 前記発光中心として、少なくとも Eu を必ず含む請求項 1 の蛍光体薄膜。

【請求項 3】 前記アルカリ土類硫化物が少なくとも CaS を含む請求項 1 または 2 の蛍光体薄膜。

【請求項 4】 前記蛍光体薄膜と ZnS 薄膜が積層されている請求項 1 ~ 3 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 5】 前記蛍光体薄膜と ZnS 薄膜が、ZnS 薄膜 / 蛍光体薄膜 / ZnS 薄膜と、蛍光体薄膜を挟んで ZnS 薄膜が積層されているか、ZnS 薄膜と蛍光体薄膜とが交互に、かつその両端が ZnS 薄膜となるように複数層積層されている請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかの EL 薄膜を有する EL パネル。

【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 素子などの発光層に用いられる EL 薄膜に関し、特に発光機能を有するアルカリ土類硫化物薄膜を用いた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パネル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を添加した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 30 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 が形成されていて、この下部電極 5 が形成されている基板 1 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、40 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、カラー用には不適当とされている。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 : Tm、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。50

【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、赤色は、CaS : Eu を用いて、比較的な純度の良い発光が得られており、さらに特開平 1 - 206594 号公報、特開平 2 - 148688 号公報などによって改良されているが、フルカラーディスプレイ用の赤色としては、輝度、効率などの発光特性が不足している。また、特開平 2 - 51891 号公報、テレビジョン学会技術報告 Vol. 16, No. 76, p7 - 11 に述べられているように、応答時間が、数秒から数十秒を要するため、駆動信号に対して、リアルタイムで応答することが要求される動画表示のフルカラーディスプレイ用の赤色としてはそのままでは、実用にならない。

【0005】このため、一般に赤色に関しては、輝度と効率の高いオレンジ色の蛍光体薄膜である ZnS : Mn 膜を用い、パネルとして必要な赤をカラーフィルタを通して、EL 蛍光体薄膜の EL スペクトルから赤色の波長帯域を切り出して、赤色光を得ている。しかし、フィルタを用いると製造工程が複雑になるばかりか、最も問題なのは、輝度の低下である。フィルタを用いて赤を取り出すことにより、輝度が 10 ~ 20 % と低下してしまい、輝度が不十分で、実用にならない。

【0006】上記に示した問題を同時に解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に応答性良く発光する赤色の蛍光体薄膜材料が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、応答性が良好で、フィルタを必要とせず、色純度の良好な、特にフルカラー EL 用の赤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。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記 (1) ~ (6) のいずれかの本発明の構成により達成される。
(1) 母体材料がアルカリ土類硫化物で、さらに発光中心を含有する蛍光体薄膜であって、この蛍光体薄膜の膜厚が 50nm ~ 300nm の範囲である蛍光体薄膜。
(2) 前記発光中心として、少なくとも Eu を必ず含む上記 (1) の蛍光体薄膜。
(3) 前記アルカリ土類硫化物が少なくとも CaS を含む上記 (1) または (2) の蛍光体薄膜。
(4) 前記蛍光体薄膜と ZnS 薄膜が積層されている上記 (1) ~ (3) のいずれかの蛍光体薄膜。
(5) 前記蛍光体薄膜と ZnS 薄膜が、ZnS 薄膜 / 蛍光体薄膜 / ZnS 薄膜と、蛍光体薄膜を挟んで ZnS 薄膜が積層されているか、ZnS 薄膜と蛍光体薄膜とが交互に、かつその両端が ZnS 薄膜となるように複数層積層されている上記 (1) ~ (4) のいずれかの蛍光体薄膜。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかのEL薄膜を有するELパネル。

【0009】

【作用】本発明は、硫化カルシウム：Eu蛍光体薄膜を合成した結果得られた発明であり、得られた蛍光体薄膜は高純度で高輝度の赤色の発光を放射するようになる。

【0010】先ず発明者らは、従来の方で、CaS：EuをEL用の薄膜蛍光体として薄膜化した。得られた薄膜を用いて、EL素子を作製したが、所望の発光を得ることができなかった。得られた薄膜の発光輝度は、10 kHz駆動で200 cd/m²程度であり、かつ、電圧を印加してから発光が安定するまでの応答時間が、数秒から数十秒であり、EL素子のパネル応用するためには、より高輝度化と応答性の改善が必要であった。

【0011】この結果を踏まえて、この系の蛍光体薄膜において研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、硫化カルシウム母体材料を薄くし、ZnSバッファを用いる構造を採用することにより、飛躍的に輝度が上がり、かつ応答性もこれまでの数秒~数十秒から10 msec~100 msecまで減少させられることを見いだした。

【0012】

【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。

【0013】本発明の蛍光体薄膜は、アルカリ土類硫化物を母体材料とし、さらに発光中心として希土類元素を添加したものである。

【0014】アルカリ土類元素は、Be, Mg, Ca, Sr, BaおよびRaのいずれかであるが、これらのなかでもMg, Ca, SrおよびBaが好ましく、特にCaが好ましい。またCaとSr、CaとMgなど二種類以上を用いてもよい。

【0015】発光中心として含有される元素は、Mn, Cu等の遷移金属元素、希土類金属元素、Pb、およびBiから選択される1種または2種以上の元素を挙げることができる。希土類元素は、少なくともSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、DyおよびYbから選択されるが、青色蛍光体としては、Eu、およびCe、緑色蛍光体としては、Eu、Ce、TbおよびHo、赤色蛍光体としては、Pr、Eu、Sm、YbおよびNdのいずれかが好ましい。

【0016】これらのなかでも母体材料との組み合わせで赤色蛍光体として、Eu、Pr、およびSmのいずれかが好ましく、Euが最も好ましい。添加量は、アルカリ土類原子に対して、発光中心となる元素の総計が0.1~10原子%となるよう添加することが好ましい。CaSに関しては、0.1~0.5原子%、好ましくは0.2~0.4原子%が最も好ましい。また、二種類以上の元素を添加してもよい。たとえば、Euを発光中心とした場合、さらにCuやCeなどの添加により、応答

性、発光輝度を向上させることが可能になる。

【0017】このような材料を用いた蛍光体薄膜の膜厚としては、50 nm~300 nm、好ましくは、100 nm~250 nmが良い。厚すぎると駆動電圧が上昇し、特に応答性が悪く数秒から数十秒にもなってしまう。薄すぎると逆に発光効率が低下する。特にこの範囲にすることにより応答性、発光効率共にに優れたEL素子が得られる。

【0018】さらにEL薄膜は、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜の構造であることが好ましい。蛍光体薄膜が薄い範囲で、ZnS薄膜でサンドイッチすることにより、蛍光体薄膜の電荷の注入特性、耐電圧特性が向上し、特に蛍光体薄膜として、CaS:Euを用いた時には、効果が著しく、高輝度で応答性の高い赤色EL薄膜を得ることができる。ZnS薄膜の膜厚は、30 nm~400 nm好ましくは、100 nm~300 nmが良い。

【0019】またEL薄膜は、前記蛍光体薄膜とZnS薄膜が、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜と、蛍光体薄膜を挟んでZnS薄膜が積層されているか、ZnS薄膜と蛍光体薄膜とが交互に、かつその積層体の両端がZnS薄膜となるように複数層積層されているとよい。具体的にはZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜と積層されているか、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜と積層されているか、または、ZnS薄膜/蛍光体薄膜/ZnS薄膜/...繰り返し.../蛍光体薄膜/ZnS薄膜のように多層積層されていてもよい。

【0020】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。ここでは、CaS:Eu蛍光体薄膜を例に説明する。

【0021】すなわち、Euを添加した硫化カルシウムペレットを作製し、H₂Sガスを導入した真空槽内でこのペレットをEB蒸着させればよい。ここでH₂Sガスは、作製される薄膜のイオウ不足を避けるため、イオウを蒸発物質と反応させるために用いている。

【0022】さらに、薄膜作製後のアニール処理と組み合わせてもよい。すなわち、Euを添加した硫化カルシウムペレット、H₂Sガスを用いた反応性蒸着などにより、硫化カルシウム薄膜を得た後、窒素中、Ar中、真空中などの還元雰囲気、酸素中または空気中などの酸化雰囲気中でアニール処理を行う方法が好ましい。たとえば、Euを添加した硫化カルシウムペレット、硫化水素(H₂S)ガスを用いた反応性蒸着等の方法で薄膜を得た後、空気中でアニールを行う。アニールの条件としては、酸素濃度が大気雰囲気以上の酸性雰囲気中で、好ましくは500~1000、特に600~800の範囲の温度で行うとよい。

【0023】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。

【0024】蒸着中の基板温度は、室温～600、好ましくは、300～500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600～1000、特に600～800である。

【0025】形成されたアルカリ土類硫化物蛍光薄膜は、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、N₂中、Ar中、大気中、酸素中、S蒸気中、H₂S中等でのアニールも効果的である。

【0026】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H₂S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。

【0027】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。

【0028】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。

【0029】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。

【0030】形成された硫化物蛍光薄膜は、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。結晶性をあげるためには、できるだけ基板温度高温にする。また、薄膜形成後

の真空中、N₂中、Ar中、S蒸気中、H₂S中などでのアニールも効果的である。特に、上述の方法により、アルカリ土類硫化物薄膜を得、その後酸化雰囲気中でアニール処理をすることにより、高輝度に発光するEL薄膜が得られる。

【0031】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、Euを添加したアルカリ土類硫化物を蒸発源とし、H₂Sを導入しつつ、Eu添加アルカリ土類硫化物薄膜を作製する方法を例にとる。図において、真空槽11内には、発光層が形成される基板12と、EB蒸発源15が配置されている。

【0032】アルカリ土類硫化物蒸発手段となるEB（エレクトロンビーム）蒸発源15は、アルカリ土類硫化物15aが納められる”つぼ”50と、電子放出用のフィラメント51aを内蔵した電子銃51とを有する。電子銃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51には、交流電源52およびバイアス電源53が接続されている。電子銃51からは電子ビームがコントロールされ、あらかじめ設定したパワーで、アルカリ土類硫化物15aを所定の蒸発速度で蒸発させることができる。

【0033】なお、図示例では、蒸発源15の配置が基板に対して偏在しているようにもみえるが、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。

【0034】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。

【0035】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。

【0036】このような装置を用い、EB蒸発源15から蒸発させたアルカリ土類硫化物蒸気を基板12上に堆積結合させ、Eu添加アルカリ土類硫化物の発光層が形成される。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ことができる。

【0037】本発明の蛍光薄膜の発光層3を用いて無機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。

【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。マトリクス電極の交点では、赤、緑、青の蛍光体薄膜が塗り分けられている。

【0039】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、反応を防止するバリア層、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。

【0040】ここで、特に厚膜絶縁層と薄膜絶縁層の間にバリア層として BaTiO_3 薄膜層を設けることが好ましい。

【0041】基板として用いる材料は、厚膜形成温度、および EL 蛍光層の形成温度、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、ガラス基板やアルミナ (Al_2O_3)、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、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 ($\text{SiC} + \text{BeO}$) 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。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、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。

【0042】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。

【0043】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。

【0044】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。

【0045】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 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 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 1000$ 程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0046】絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 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。

【0047】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。

【0048】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 $50 \sim 1000 \text{nm}$ 、特に $100 \sim 500 \text{nm}$ 程度である。

【0049】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。

【0050】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、基板および絶縁層が透光性を有するものであれば、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 SnO_2 の混合比は、 $1 \sim 20$ 質量%、さらには $5 \sim 12$ 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、 $12 \sim 32$ 質量% 程度である。

【0051】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。

【0052】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 ~ 5at% 程度が好ましい。

【0053】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。

【0054】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、 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に $0.003\sim 0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 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。

【0055】以上、本発明の EL パネルについて説明したが、本発明の EL パネルを用いると、他の形態の素子、主にディスプレイ用のフルカラーパネル、マルチカラーパネル、部分的に 3 色を表示するパーシャリーカラーパネルに応用することができる。

【0056】

【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。

【0057】〔実施例 1〕本発明の蛍光薄膜を用いた EL 素子 (EL パネル) を作製した。基板、厚膜絶縁層とも同じ材料である BaTiO₃ 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。さらに、この上にバリア層として BaTiO₃ 膜をスパッタリングにより $400\sim 30\text{nm}$ 形成し、 700°C の空气中でアニールし、複合基板とした。

【0058】この複合基板上に、EL 素子として安定に発光させるため、Al₂O₃ 膜、 50nm / EL 薄膜 / Al₂O₃ 膜、 50nm の構造体を作製した。EL 薄膜は、ZnS 膜、 200nm / 蛍光体薄膜、 200nm / ZnS 膜、 200nm 構造とした。

【0059】蛍光体薄膜の作製にあたって、以下のような装置を用いた。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、E ガン 2 台の代わりに E ガン 1 台を用いた。

【0060】Eu を 0.5 mol% 添加した CaS 粉を入れた EB 源 15 を H₂S ガスを導入した真空槽 11 内に設け、源より蒸発させ、 400°C に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度で $1\text{nm}/\text{sec}$ になるように調節した。このとき H₂S ガスを 20 SCCM 導入し、蛍光体薄膜を得た。得られた薄膜は、Al₂O₃ 膜、 50nm / ZnS 膜、 200nm / 蛍光体薄膜、 300nm / ZnS 膜、 200nm / Al₂O₃ 膜、 50nm の構造にしてか

*ら、 750°C の空气中で 10 分間アニールした。

【0061】また、上記同様に Si 基板上に蛍光体薄膜を形成した。得られた蛍光体薄膜について、CaS : 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 Ca : S : Eu = 23.07 : 24.00 : 0.15 であった。すなわち CaS 中の Eu 濃度は 0.318 mol% であった。

【0062】さらに、得られた構造体上に 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。

【0063】得られた EL 素子の 2 つの電極間に 1 kHz、パルス幅 $50\mu\text{s}$ の電界を印加することにより、 $1023\text{cd}/\text{m}^2$ 、CIE 1931 色度図で (0.69, 0.31) の赤色発光輝度が再現良く得られた。本 EL 素子では、応答性が従来、数秒から数十秒であったものが、20ms まで向上していた。図 3 に発光スペクトルを示す。

【0064】〔実施例 2〕実施例 1 において、CaS の膜厚を、表 1 に示すように変化させ、各膜厚に対する輝度および応答特性を測定した。結果を表 1 および図 4 に示す。なお、応答特性は 30ms 未満を ○、 $30\sim 300\text{ms}$ を △、 300ms 超を × とした。

【0065】

【表 1】

表 1			
サンプル No.	CaS 膜厚 (nm)	輝度 (cd/m ²)	応答性
1	25	30	—
2	50	840	○
3	75	880	○
4	150	1008	○
5	200	1023	○
6	300	851	△
7	400	931	×
8	600	501	×
9	800	446	×

【0066】表 1 から明らかなように、CaS 蛍光体薄膜の膜厚が $50\text{nm}\sim 300\text{nm}$ の範囲で $800\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の良好な発光輝度、および優れた応答性が得られることがわかる。

【0067】〔実施例 3〕実施例 1 において、CaS 蛍光体母材に添加する Eu 濃度を表 2 に示すように変化させ、Eu 添加量：発光輝度特性を測定した。結果を表 2 および図 5 に示す。

【0068】

【表 2】

表 2¹¹

サンプル No.	Eu 濃度 (mol%)	輝度 (cd/m ²)
11	0.04757	446
12	0.27013	797
13	0.29217	1023
14	0.579486	661
15	3.240738	63

【0069】表2および図5から明らかなように、CaSに対するEu添加量は、0.1～0.5 mol%（原子%）で良好な発光輝度が得られることがわかる。

【0070】〔実施例4〕実施例1において、EL薄膜をZnS薄膜200nm/蛍光体薄膜200nm/ZnS薄膜100nm/蛍光体薄膜200nm/ZnS薄膜200nmとしてEL素子を作製した。

【0071】得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50μsの電界を印加することにより、848cd/m²、CIE 1931色度図で(0.69, 0.31)の赤色発光輝度が再現良く得られた。従来すなわち1層のCaS:Euの膜厚が600nm以上の素子に比べ、本EL素子では、応答性が25msと優れていた。

【0072】〔実施例5〕実施例1において、発行中心としてEu元素にCuをさらに加え、ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、200nm/ZnS膜、200nm構造を作製し、EL素子としたところ、実施例1とほぼ同様な結果が得られた。ただし応答性はさらに向上し、10msのものが得られた。

【0073】〔実施例6〕実施例1において、アルカリ土類金属として、Caに代えて、あるいはこれと共にMg、Ca、Baの1種または2種以上をそれぞれ用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。

【0074】この場合、輝度は、1000～1500cd/m²と向上した。赤色の色度は、オレンジ側に動いた。

*【0075】以上のように本発明のEL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赤の蛍光体薄膜材料を用いて高い輝度を得ることが可能となる。

【0076】また、このような薄膜を用いたEL素子は、応答特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大きい。

【0077】

10 【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、高輝度、色純度の良好で応答性のよい、特にフルカラーEL用の赤に適した蛍光体薄膜、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。

【図3】実施例1のEL素子（ELパネル）の発光スペクトルを示したグラフである。

【図4】実施例2のEL素子（ELパネル）のCaS薄膜の膜厚：発光輝度特性を示したグラフである。

【図5】実施例3のEL素子（ELパネル）のCaS薄膜の膜厚：Eu濃度の発光輝度特性を示したグラフである。

【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）

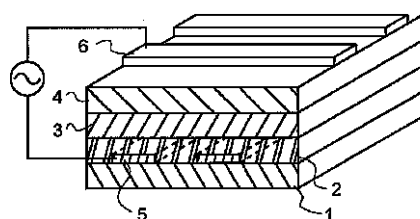
11 真空槽

12 基板

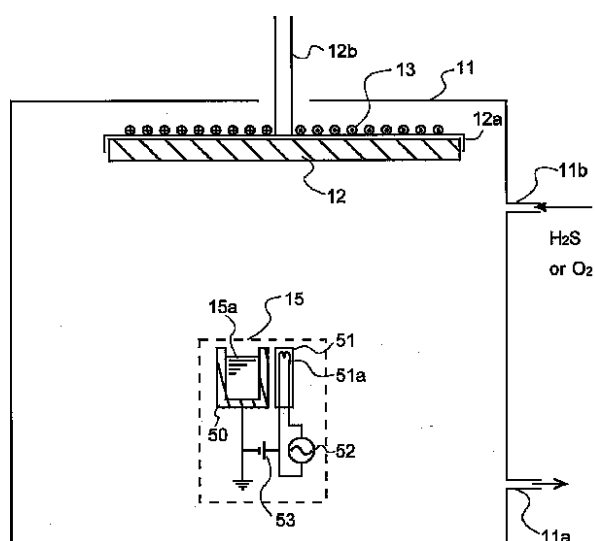
13 加熱手段

14 EB蒸発源

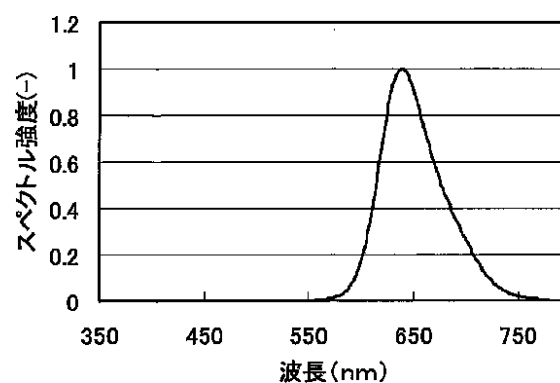
【図2】



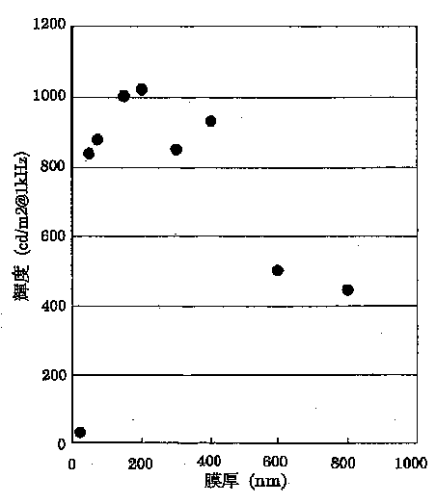
【図 1】



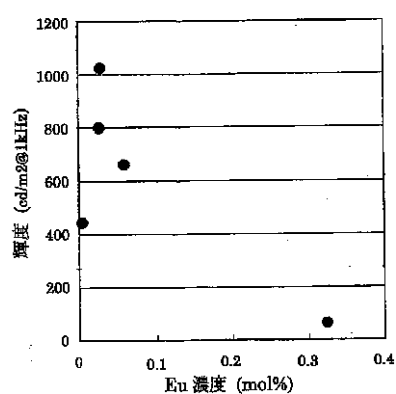
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CB01
 DA02 DA05 DA06 DB01 DB02
 DC01 DC02 DC04 EC01 FA01
 FA03
 4H001 XA16 XA20 YA63

专利名称(译)	磷光薄膜和EL面板		
公开(公告)号	JP2003055651A	公开(公告)日	2003-02-26
申请号	JP2001244278	申请日	2001-08-10
[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 大池智之		
发明人	矢野 義彦 大池 智之		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/56 C09K11/77 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/7731 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/00.F C09K11/56.CPC H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA02 3K007/DA05 3K007/DA06 3K007/DB01 3K007/DB02 3K007/DC01 3K007/DC02 3K007/DC04 3K007/EC01 3K007/FA01 3K007/FA03 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/YA63 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF15		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种不需要滤光器，具有高亮度，良好的色纯度和良好的响应性的磷光体薄膜，并且特别适用于全色EL的红色和EL面板。具有基材为碱土金属硫化物且还包含发光中心的结构的荧光体薄膜，其厚度在50nm至300nm的范围内。

11 表 2		
サンプル No.	Eu 濃度 (mol%)	輝度 (cd/m ²)
11	0.04757	446
12	0.27013	797
13	0.29217	1023
14	0.579486	661
15	3.240738	63