

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-106824

(P2007-106824A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	G	3K007
C09K 11/00	(2006.01)	C09K 11/00	F	4H001
C09K 11/56	(2006.01)	C09K 11/00	A	
H05B 33/10	(2006.01)	C09K 11/56	CPC	
H05B 33/14	(2006.01)	C09K 11/08	B	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2005-297597 (P2005-297597)

(22) 出願日 平成17年10月12日 (2005.10.12)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74) 代理人 100116713

弁理士 酒井 正己

(74) 代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄

(74) 代理人 100117145

弁理士 小松 純

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳

(72) 発明者 河合 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

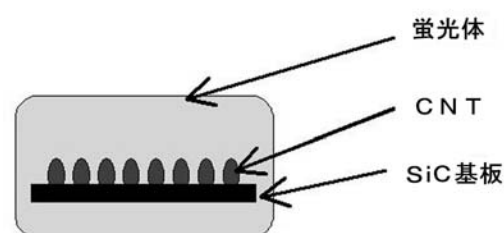
(54) 【発明の名称】 E L用蛍光体、E LシートとE L用蛍光体の製法

(57) 【要約】

【課題】導電性が低く、E L発光しない蛍光体を用いた場合においても、E L発光を可能とするE L用蛍光体を提供することを目的とする。特に、A gを付活剤として用いた場合でも、高輝度で短波長E L発光を可能とするE L用蛍光体を提供することを目的とする。

【解決手段】微小S i C基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成されたS i C薄膜表面に形成されたカーボンナノチューブ導電相と蛍光体とを有するE L用蛍光体。前記カーボンナノチューブ導電相が、実質的に特定の一方に配向されていることが好ましい。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微小 SiC 基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成された SiC 薄膜表面に形成されたカーボンナノチューブ導電相と蛍光体とを有する EL 用蛍光体。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブ導電相が、実質的に特定の一方方向に配向されている請求項 1 記載の EL 用蛍光体。

【請求項 3】

前記蛍光体が硫化物である請求項 1 または 2 記載の EL 用蛍光体。

【請求項 4】

前記蛍光体の主成分が ZnS 系である請求項 3 記載の EL 用蛍光体。

【請求項 5】

前記蛍光体が、一般式 $Zn_{(1-x)}A_xS$: Ag, D (式中の A は、Be、Mg、Ca、Sr 及び Ba の群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 A 族元素、D は共付活剤であり、3 B 族または 7 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種、 $0 < x < 1$) で表される請求項 4 記載の EL 用蛍光体。

【請求項 6】

前記蛍光体が Blue-Cu 型発光機能を持つ請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の EL 用蛍光体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の EL 用蛍光体を用いた EL シート。

【請求項 8】

カーボンナノチューブが EL シート面と垂直な方向に配向していることを特徴とする請求項 7 記載の EL シート。

【請求項 9】

微小 SiC 基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成された SiC 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブと、ZnS 系蛍光体母剤粉末、付活剤、および共付活剤を混合する第一の工程と、これを亜鉛合金の融点以上で加熱して ZnS 系を主成分とする硫化物に転化させる第二の工程を含む請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の EL 用蛍光体の製法。

【請求項 10】

前記第二の工程の後、800 ~ 1100 で熱処理する第三の工程を含む請求項 9 記載の EL 用蛍光体の製法。

【請求項 11】

微小 SiC 基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成された SiC 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブ表面に ZnS 系を主成分とする蛍光体を気相法でコーティングする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の EL 用蛍光体の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロルミネッセンス (EL) 用の高輝度蛍光体とその製法、およびこの蛍光体を用いた EL シートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境問題から、有害物質や細菌・ウイルスなどを分離、分解、または殺菌する機能が強く要求されている。このような分解・殺菌を行う手段として光触媒材料が注目されている。代表的な光触媒はアナターゼ型 TiO_2 であり、これは一般には波長が 400 nm 以下の紫外線により光触媒機能を発揮する。最近では、アナターゼ型 TiO_2 よりも機能は低いものの、420 nm くらいの波長まで機能するルチル型 TiO_2 も開発されている。

10

20

30

40

50

【0003】

このような波長の光を効率よく放射させるデバイスとしては、水銀ランプや発光ダイオードもあるが、点または線光源であるため、大面積の光触媒を均一に励起するには適さない。大面積を均一に発光させるデバイスとして無機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスがある。これは、光を放射する機能を持つ蛍光体粉末を誘電体樹脂に分散させて、主として交流電界を印加して発光させるものである。

【0004】

高効率で発光する蛍光体としてはZnS蛍光体が挙げられる。一般にZnS蛍光体の中で短波長の発光を示すものはAgで付活されたものであるが、発光波長は450nmの青色であり、可視光領域の光しか放射しない。この発光機構は、ZnS中に添加された付活剤のAgがアクセプタ準位を形成し、共付活剤として添加されるClやAl等がドナー準位を形成し、このドナー準位とアクセプタ準位間で電子と正孔が再結合することにより波長450nm程度のD-Aペア型(別名Green-Cu型、以下G-Cu型)の青色の発光が生じる。このG-Cu型の発光は、蛍光体母材をZnSとZnSよりもバンドギャップの大きい化合物との混晶として蛍光体母材のバンドギャップを増大させることにより短波長化することができる。ZnSと混晶にすることによってバンドギャップを増大することができる化合物として2A族元素硫化物が挙げられるが、MgSをZnSに対して固溶する限界まで固溶させた $Zn_{0.8}Mg_{0.2}S$ においても波長400nmを越える紫色領域までしか短波長化させることしかできない。

【0005】

特許文献1にはZnSと2A族元素硫化物の混晶半導体である蛍光体母材に付活剤のCuやAgとそれ以上のモル濃度の共付活剤を同時に添加することによって、発光効率および色度を向上できることが記載されているが、その発光スペクトルにはG-Cu型の主発光以外の発光は存在しないことが記載されており、発光波長も可視光領域である。

【0006】

ZnS蛍光体におけるG-Cu型の青色発光はZnSのバンドギャップを増大して発光波長を短波長化しても紫色領域までしか達せず、紫外線領域の発光は生じない。一方CuやAgで付活したZnS蛍光体はCuやAgが結晶格子のZn位置でなく格子間に侵入すると、G-Cu型発光の短波長側にBlue-Cu型(以下B-Cu型)と呼ばれる発光が生じる。このような短波長発光は、付活剤の濃度を共付活剤の濃度よりも高くすることで生じる。

【0007】

付活剤がCuの場合は、 Cu^{1+} イオン(0.6)は Zn^{2+} イオン(0.6)とほぼ同じサイズであるため、容易に格子間の隙間に侵入して、Blue-Cu型発光が生じる。さらに、格子間に入りきれなかったCuイオンは、結晶格子外にはき出されて、ZnSのSと反応して導電性の高い Cu_2S などの銅の硫化物が針状構造となってZnS結晶に含まれる積層欠陥の隙間に形成する。このような蛍光体を用いた無機ELデバイスに対し交流電界を印加すると、銅の硫化物の周辺には、局所的に印加した電界値以上の電界が印加され、針状 Cu_2S の先端から電子が放出されてEL発光が生じる。しかし、Cuのアクセプタ準位が深いために、450nm程度までしか短波長化させることができない。

【0008】

一方、付活剤がAgの場合は、Agイオンのサイズ(4配位で1.0)がCuイオンより大きく、Cuイオンほど容易に格子間に侵入させることはできないものの、ZnSにMgを固溶させるなどして、格子サイズを増大させることで、格子間の隙間にAgイオンを侵入させて、400nm以下のBlue-Cu型発光を生じさせることができる。しかし、格子間に入りきれなかったAgイオンは、導電性の小さな Ag_2S 等のAgの硫化物を形成してしまい、このような蛍光体を用いた無機ELデバイスに対し交流電界を印加しても、上記したような電界集中が生じないため、実用的な強度でのEL発光が生じない。EL発光を生じさせるために、導電相として Cu_2S を複合させたりしているが、発光輝度は高くない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

また、A g と C u を同時にドーピングすると、イオン半径の小さな C u のみが格子間に侵入してしまい、B l u e - C u 型発光の波長は 4 5 0 n m になってしまう。また、結晶格子外にはき出される C u イオンが少ないと、E L 発光も生じにくくなってしまう。

【特許文献 1】特開平 2 0 0 2 - 2 3 1 1 5 1 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 1 8 3 9 5 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、導電性が低く、E L 発光しない蛍光体を用いた場合においても、E L 発光を可能とする E L 用蛍光体を提供することを目的とする。特に、A g を付活剤として用いた蛍光体の場合でも、高輝度で短波長 E L 発光を可能とする E L 用蛍光体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

導電性が低く、E L 発光しない蛍光体を E L 発光させるためには、蛍光体内部に導電性が高く、アスペクト比の高い成分が形成されていることが必要である。

一般的な E L シートは、アルミニウムなどの導電性基板（電極）上に形成された絶縁層、発光層（Z n S : C u 蛍光体を誘電体樹脂中に分散させた構造）、透明電極、樹脂層からなる。蛍光体粉末中には導電性の高い針状の C u₂S 相が分散されており、電極間に電界を印加すると、電界の方向に平行な針状 C u₂S の先端に電界集中が起こり、先端部から電子や正孔が放出されて、これらが再結合することにより E L 発光が生じる。すなわち電界に平行、すなわち E L シート面と垂直な方向に近い配列をした C u₂S の先端にしか電界集中が生じず、この蛍光体のみが発光するだけで、他の蛍光体は発光していないのが現状である。

【 0 0 1 2 】

カーボンナノチューブはアスペクト比の大きい導電性材料であり、蛍光体内部に分散させると E L 用蛍光体となる。本発明は特定の形状のカーボンナノチューブ導電相を蛍光体に含有させることにより、電界を印加した際に、必ず電界集中が起こるようにし、E L 発光しない蛍光体を E L 発光可能にしたものである。

【 0 0 1 3 】

更に、本発明は、カーボンナノチューブを蛍光体内部で実質的に特定の一方方向に配向させ、この蛍光体を該配向方向が E L シート面と垂直方向に配置することにより、ほとんど全てのカーボンナノチューブの先端で電界集中を生じさせて高輝度 E L 発光を可能にしたものである。

【 0 0 1 4 】

即ち、本発明は下記の特徴を持つ。

（ 1 ）微小 S i C 基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成された S i C 薄膜表面に形成されたカーボンナノチューブ導電相と蛍光体とを有する E L 用蛍光体。

（ 2 ）前記カーボンナノチューブ導電相が、実質的に特定の一方方向に配向されている前記（ 1 ）記載の E L 用蛍光体。

（ 3 ）前記蛍光体が硫化物である前記（ 1 ）または（ 2 ）記載の E L 用蛍光体。

（ 4 ）前記蛍光体の主成分が Z n S 系である前記（ 3 ）記載の E L 用蛍光体。

（ 5 ）前記蛍光体が、一般式 Z n_(1-x)A_xS : A g , D （式中の A は、B e 、M g 、C a 、S r 及び B a の群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 A 族元素、D は共付活剤であり、3 B 族または 7 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種、0 < x < 1 ）で表される前記（ 4 ）記載の E L 用蛍光体。

（ 6 ）前記蛍光体が B l u e - C u 型発光機能を持つ前記（ 1 ）～（ 5 ）のいずれか一項に記載の E L 用蛍光体。

（ 7 ）前記（ 1 ）～（ 6 ）のいずれか一項に記載の E L 用蛍光体を用いた E L シート。

10

20

30

40

50

(8) カーボンナノチューブが E L シート面と垂直な方向に配向していることを特徴とする前記 (7) 記載の E L シート。

【 0 0 1 5 】

(9) 微小 S i C 基板または粉末表面に、または微小基板表面に形成された S i C 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブと、 Z n S 系蛍光体母剤粉末、付活剤、および共付活剤を混合する第一の工程と、これを亜鉛合金の融点以上で加熱して Z n S 系を主成分とする硫化物に転化させる第二の工程を含む前記 (4) ~ (6) のいずれか一項に記載の E L 用蛍光体の製法。

(1 0) 前記第二の工程の後、 8 0 0 ~ 1 1 0 0 で熱処理する第三の工程を含む前記 (9) 記載の E L 用蛍光体の製法。

(1 1) 微小 S i C 基板または粉末表面、または微小基板表面に形成された S i C 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブ表面に Z n S 系を主成分とする蛍光体を気相法でコーティングする前記 (4) ~ (6) のいずれか一項に記載の E L 用蛍光体の製法。

【 0 0 1 6 】

本発明は、本来、高効率で E L 発光しない蛍光体、例えば A g イオンをドーピングした蛍光体の内部に、特定の形状のカーボンナノチューブ導電相を複合させることにより E L 発光を可能にしたものである。更にカーボンナノチューブ導電相を、実質的に特定の一方方向に配向させることにより高輝度で E L 発光を可能にしたものである。

【 0 0 1 7 】

本発明において、蛍光体の母体を、 Z n S を基にバンドギャップの大きい M g S や C a S 等の 2 A 族硫化物を混合した混晶母体とし、付活剤 (アクセプタ) として A g 、共付活剤 (ドナー) として C l や A l 等の 3 B 族または 7 B 族元素を添加して B l u e - C u 型発光をさせることで、波長 4 0 0 n m 以下の短波長 E L 発光を効率よく起こすことが可能となる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明の E L 用蛍光体は、 Z n S : A g , C l 蛍光体のように、本来、蛍光体内部に導電相としての C u₂S が存在しなくても、カーボンナノチューブが導電相として内在し、 E L 発光させることができる。更に、実質的に特定の一方方向に配向させることにより、高輝度 E L 発光させることができる。

特に、 Z n S に M g S 等のバンドギャップの大きな蛍光体母材を混晶化することで、発光のピーク波長が 4 0 0 n m 以下の短波長発光を高輝度発光させることができる。これらの蛍光体を用いた無機 E L デバイスは、光触媒を効率よく励起できる紫外線面光源として有望である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明の E L 用蛍光体は、特定の形状のカーボンナノチューブ導電相を含む。

S i C 基板表面に、又は基板上に形成された S i C 薄膜表面にカーボンナノチューブを形成することにより、実質的に特定の一方方向に配向されたカーボンナノチューブ導電相となる。

特定方向に配向したカーボンナノチューブは例えば以下の方法 (特開第 3 1 8 3 8 4 5 号) で作製できる。すなわち、真空下において、 S i C 基板が分解して珪素原子が失われる温度に加熱すればよい。 S i C を真空下で加熱すると、例えば、真空度が 10^{-7} t o r r では 1 4 0 0 になると S i C が分解して珪素原子が失われる。このとき、珪素原子は S i C 結晶の表面から順に失われるため、まず S i C 結晶の表面が珪素原子の欠乏した層に変化し、この S i 除去層が次第に元の S i C 結晶の内部に浸透するように厚みを増す。この層を顕微鏡で観察すると、カーボンナノチューブが S i C 表面から垂直に生成している層となる。生成するカーボンナノチューブの長さは、 1 μ m 程度が好ましい。

カーボンナノチューブのアスペクト比が大きいほど電界集中が起こりやすいので好ましい。アスペクト比は 1 0 0 以上が好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

S i C 基板は、半導体デバイス用基板として用いられる S i C ウエハを用いることができる。基板は S i C ウエハが最適であるが、高価格であるので、安価な S i C 焼結体表面に S i C を気相成長させて薄膜としてもよい。また、S i C 以外の基板表面に S i C 薄膜を成長させたものを用いてもよい。カーボンナノチューブの生成は、真空度が 10^{-7} t o r r では 1 4 0 0 以上の高温下で起こるので、S i C 以外の基板を用いる場合、カーボンナノチューブの成長温度域で昇華や溶融が起こらない、化学的に安定な A l N や B N 等のセラミックスであればよい。この時、基板または最表面の S i C 薄膜が $<0001>$ 方向に成長していることが好ましい。他の方向性を持って成長している場合は、生成するカーボンナノチューブの配向がそろわない場合がある。さらに微小基板の比抵抗が高いほうが好ましい。これは、カーボンナノチューブが成長している微小基板の導電性が高いと、カーボンナノチューブ先端での電界集中が起こりにくくなるためである。S i C は半導体であるため、硼素や窒素などが多量に混入すると比抵抗が低くなる傾向があるので、できるだけ不純物が混入しないものを用いることが好ましい。

【0021】

これらの基板表面にカーボンナノチューブを成長させた後に、レーザーなどで細かく切断加工すれば微小基板となる。基板を最初に切断して微小基板にした後で加熱処理してカーボンナノチューブを成長させてもかまわないが、手間がかかる。

尚、微小基板は最も長い辺の長さ又は直径の平均が $100\mu\text{m}$ 未満となるようにすることが好ましい。

【0022】

S i C ウエハを用いる代わりに、安価な S i C 粉末を用いても構わない。

S i C 粉末にカーボンナノチューブを形成した場合、カーボンナノチューブはすべての方向に配向されており、電界を印加すると必ず電界集中が起こるようになる。

また、蛍光体にカーボンナノチューブ粉末を分散させた場合は、カーボンナノチューブを凝集させることなくバラバラに分散させることは難しく、カーボンナノチューブの凝集体が分散している状態となる。凝集すると、見かけ上は球状の導電相となってしまう、電解集中が起こりにくくなる。しかし、S i C 粉末にカーボンナノチューブを形成することにより、カーボンナノチューブの凝集を防ぐことができ、電解集中効果が極めて高くなり、発光輝度も高くなる。

【0023】

S i C 粉末には α 型と β 型があり、一般には α 型（六方晶構造）S i C は砥粒として用いられており、粒径も数 μm ～数百 μm の範囲に及ぶ。一方、 β 型（立方晶構造）粉末は微粒で、サブミクロン～ $10\mu\text{m}$ 程度のものが多い。 α 型、 β 型のどちらにもカーボンナノチューブを生成させることができるが、特に 3 C 型結晶構造を持つ β 型には形成されやすいので好ましい。

【0024】

粒径がサブミクロン～数 μm 程度の S i C 粉末が最もカーボンナノチューブが成長しやすい。E L 用蛍光体内部にカーボンナノチューブを複合する場合、粒径がサブミクロン～数 μm 程度が最も好ましいということもある。これより小さいと、S i C 粉末同士の凝集が起こりやすくなり、E L 発光時に電界集中効果が低下して発光強度が小さくなる。これより大きいと、カーボンナノチューブが E L 用蛍光体内部にうまく取り込まれなくなり、結果として E L 用蛍光体の表面にもカーボンナノチューブが存在する確率が高くなるので、電界集中効果が低下する。

【0025】

また、S i C 粉末表面にカーボンナノチューブを成長させる場合、単位面積あたりに高密度でカーボンナノチューブを成長させると、E L 発光時に電界集中が起こりにくくなり、発光強度が低下するという問題が生じる。これを防止するためには、S i C 粉末表面にカーボンナノチューブのみを成長させるのではなく、カーボンナノチューブとアモルファス炭素相の複合相を成長させて、その後、大気中で熱処理して酸化されやすいアモルファス

炭素相のみを焼き飛ばしてしまうという手法が好ましい。

カーボンナノチューブとアモルファス炭素相の体積総和に対するカーボンナノチューブの割合は、30%以下になるほうが好ましい。より好ましくは、カーボンナノチューブが、隣り合うカーボンナノチューブと接触していないことである。この時、電界集中効果は最大になる。

【0026】

本発明は、あらゆる蛍光体を用いることができるが、特に発光効率の高い硫化物を主成分とする蛍光体を用いることが好ましい。さらには、短波長発光しやすいZnS系蛍光体が好ましい。

【0027】

蛍光体が、一般式 $Zn_{(1-x)}A_xS$: Ag, D (式中のAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種の2A族元素、Dは、3B族または7B族元素から選ばれる少なくとも1種、 $0 < x < 1$) で表される場合、短波長発光させることができる。この蛍光体は、ZnSを基に、バンドギャップの大きいMgSやCaS等の2A族硫化物を混合した混晶母体とし、アクセプタとしてAgを、ドナーとしてClやAl等の3B族または7B族元素を添加して作製され、Blue-Cu型発光機能を持つ蛍光体であり、ELスペクトルのピーク波長を400nm以下の領域にすることができる。このようなBlue-Cu型発光機能を持つ蛍光体は、付活剤(アクセプタ)であるAgを共付活剤(ドナー)のモル濃度以上のモル濃度で含有させることによりBlue-Cu型発光とすることができる。

【0028】

G-Cu型発光する蛍光体、例えばZnS : Ag, Clでは、AgはZnS結晶格子のZn位置を置換し、ClはS位置を置換する。これに対して、ZnS系蛍光体に共付活剤のモル濃度よりも高いモル濃度のAgを添加することで、Zn位置を置換するAgに加えて、新たに電荷補償されないAgをZnSの結晶格子間に導入することでBlue-Cu型発光が得られる。更に、蛍光体母材をZnSとBeS、MgS、CaS、SrSおよびBaSの中から少なくとも1種選ばれる2A族硫化物との混晶にすることにより結晶格子を拡大させ、より多くのAgが格子間に侵入しやすくなる。このような混晶蛍光体を用いると、EL発光スペクトルのピーク波長を388nm以下にすることができる。

【0029】

本発明のEL用蛍光体の第一の製法は、蛍光体母剤粉末、付活剤、および共付活剤の蛍光体原料混合粉末を準備し、該混合粉末をカーボンナノチューブを形成した基板またはSiC粉末の表面に堆積させた後、これを蛍光体母剤金属の融点以上で加熱して反応焼成させる方法である。蛍光体母剤粉末としては、金属と硫黄粉末を用いても良いし、金属の硫化物の粉末を用いることもできる。例えば、亜鉛合金粉末と硫黄粉末を用いた場合、加熱して反応焼成させると、熔融した亜鉛合金はカーボンナノチューブ同士の隙間に浸透すると同時に硫黄と反応してZnSを主成分とする硫化物に転化し、同時に付活剤と共付活剤がZnS内部にドーピングされ、カーボンナノチューブを内在させた蛍光体となる。反応後にカーボンナノチューブの先端が十分隠れるほどの厚さで複合させればよい。目安は数μm程度である。

また、カーボンナノチューブを形成した基板を用いる場合は、蛍光体原料と反応焼成させた後に、レーザーなどで細かく切断加工し、微小基板表面に形成されたカーボンナノチューブ導電相を有するEL用蛍光体としてもよい。

【0030】

亜鉛合金の融点は低い(純亜鉛の融点は420)ので、亜鉛合金と硫黄を反応させるためだけなら融点より50 程度高い温度でかまわないが、その場合は、生成したZnS系蛍光体の結晶性が悪く発光強度も低いので、高輝度化のためには最後に高温で熱処理することが好ましい。熱処理温度は800~1100 が好ましい。これより低いとあまり効果がないし、高いとZnSから硫黄が揮発して化学量論組成のZnS系蛍光体ができにくい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

反応焼成温度を焼成温度と同程度に高温にした場合は、後工程の熱処理をする必要はないが、高温では溶融した亜鉛合金から亜鉛蒸気が揮発したり、硫黄自体も昇華しやすくなり、化学量論組成の ZnS ができにくくなる場合がある。

なお、亜鉛合金に Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属の粉末を添加する場合も亜鉛合金と同じように、反応焼成させる際に合金の融点温度以上の温度で加熱する必要がある。なお、これらの金属の融点は、それぞれ Ca : 830、 Sr : 729、 Ba : 770 である。

【 0 0 3 2 】

第二の製法は、 SiC 基板または SiC 粉末表面に成長した、または基板表面に形成された SiC 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブ表面に、直接、蛍光体を気相法でコーティングしてしまう方法である。コーティングにより、カーボンナノチューブの隙間がまず ZnS で埋められ、最終的にカーボンナノチューブの先端を覆ってしまうまでコーティングしなければならない、このような気相法は、 Ag などの付活剤、 Cl などの共付活剤のドーピング濃度の制御が難しいこと、および、カーボンナノチューブを覆うためには数 μm の厚さでコーティングしなければならない、長時間がかかるのが欠点ではある。

【 0 0 3 3 】

第三の製法は、通常の蛍光体の製法に準じた方法であり、薄く微小な SiC 基板または SiC 粉末表面に、または基板表面に形成された SiC 薄膜表面に成長したカーボンナノチューブと蛍光体母剤粉末、付活剤、共付活剤を混合して焼成することによっても EL 用 20 蛍光体を得られる。この方法が最も簡易な方法であり好ましい。

例えば、蛍光体母剤原料として ZnS 、 MgS 、付活剤として Ag_2SO_4 、共付活剤として KCl 、およびカーボンナノチューブが成長した SiC 粉末を所定の組成でアルコール中で混合し、900 ~ 1200 程度で不活性ガス中で焼成すると、 $ZnMgS : Ag, Cl$ 蛍光体となり EL 発光させることができる。

【 0 0 3 4 】

蛍光体と、微小 SiC 基板表面にカーボンナノチューブが成長したカーボンナノチューブ導電相からなる EL 用蛍光体の例を図 1 に、微小基板表面に形成された SiC 薄膜表面にカーボンナノチューブが成長したカーボンナノチューブ導電相からなる EL 用蛍光体の例を図 2 に示す。また、図 3 に、蛍光体と、微小 SiC 粉末の表面にカーボンナノチューブが形成されたカーボンナノチューブ導電相からなる EL 用蛍光体の例を示す。 30

【 0 0 3 5 】

カーボンナノチューブ導電相が、微小 SiC 基板表面に、または微小基板表面に形成された SiC 薄膜表面にカーボンナノチューブを成長させたものである場合、本発明の EL 用蛍光体の形状は薄片状であることが好ましい。すなわち、カーボンナノチューブを形成した微小基板の表面に蛍光体を配置した時、得られた EL 用蛍光体の基板面に平行な方向の長さ全体厚さ（微小基板厚さと蛍光体層の厚さの和）の比（アスペクト比）が 3 以上になることが好ましい。この理由は、本発明の EL 用蛍光体を用いて印刷法で EL シートを作製する時、アスペクト比が大きいほど、基板面は EL シートの面内方向と平行に配置されやすくなり、結果として、カーボンナノチューブは EL シート面と垂直に配列するの 40 で、より高い EL 強度が得られるためである。アスペクト比が 3 以上の薄片状の場合は、一般的なスクリーン印刷法で蛍光体とバインダーの混合物を塗布することにより、蛍光体を面に沿って配向させることができる。

【 0 0 3 6 】

本発明のカーボンナノチューブを導電相を有する EL 用蛍光体は、 Cu をドーピングした蛍光体にも適用できる。 Cu 系蛍光体は蛍光体内部に導電相を含んでいるため、カーボンナノチューブを複合しなくても EL 発光するが、カーボンナノチューブを複合したほうが高い EL 強度が得られる。

【 0 0 3 7 】

本発明の EL シートは、蛍光体として本発明の EL 用蛍光体を用いる以外は公知の材料 50

を用い、公知の方法により作製することができる。紫外線発光する場合は、保護層の樹脂は、耐紫外線特性に優れたフッ素樹脂等の樹脂材料を使うことが好ましい。

本発明では、上述の薄片状のＥＬ用蛍光体を用いることにより、蛍光体内部の導電相としてのカーボンナノチューブが実質的に特定の一方向に配向するようにできるため、ＥＬシートにした場合に、高輝度発光する蛍光体とすることができる。

【実施例】

【００３８】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

(１) 原料

10

(微小基板)

直径１００mm、各種厚さの４Ｈ型ＳｉＣウエハ（＜０００１＞成長）を１０％フッ酸（HF）中で室温で１０分超音波洗浄し、表面を清純化した。次に、このＳｉＣ粒子を真空炉に設置し、 1×10^{-7} torr で１６００℃で６０分加熱して、ＳｉＣ表面にカーボンナノチューブを含む炭素相を０．５μm生成させた。その後、大気中、４００℃で１hr加熱し、カーボンナノチューブ以外の生成相を除去した。カーボンナノチューブを生成させないものも用いた。

【００３９】

(蛍光体原料粉末)

金属：純度９９．９９９％、平均粒径３０μmのＺｎ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｃａ粉末を用意した。 20

硫黄：純度９９．９９９％、平均粒径１０μm

付活剤：平均粒径１μmのＡｇ₂S粉末

共付活剤：平均粒径１μmのＡｌ粉末

【００４０】

(２) 複合

蛍光体原料粉末の各種組成の混合粉末を、直径１００mm、厚さ１mmの成形体とした後、研磨機で厚さ１０μmまで研磨した。この成形体でＳｉＣウエハを挟んだものを石英容器に入れ、蓋をした。

【００４１】

30

(３) 焼成

石英容器を焼成炉に入れ、表１記載の各種温度で１hr、窒素中で加熱した。焼成後の部材を、レーザー加工により格子状に切断し、一辺が各種サイズの薄片状物とした。この断面をSEMで観察した結果、ＳｉＣウエハの上下面に蛍光体が、厚さ５μmで密着していた。カーボンナノチューブの隙間にも蛍光体が存在していた。

また、Ｚｎ－Ｍｇ－Ａｇ－Ａｌ合金のスパッタリング用ターゲットを作製し、Ｈ₂Sガス中、２００℃でスパッタリングして、カーボンナノチューブの表面のみに硫化物を３μmの厚さで堆積させた後、熱処理したＥＬ用蛍光体も作製した（Ｎｏ．１１）。

【００４２】

(ＥＬシートの作製)

40

(１) 樹脂シート

９５×５００mm、厚さ１００μmの紫外線透過樹脂シート（三菱レイヨン製＃０００）を用意した。

【００４３】

(２) 絶縁層

ＢaTiO₃：平均粒径０．２μm

樹脂：信越化学製（商品名：シアノレジン）

【００４４】

(３) 蛍光体

上記蛍光体を用いた。

50

比較例として、市販の E L 用蛍光体 $ZnS : Cu, Cl, Al$ (P L 発光ピーク波長は 455 nm)、市販の C R T 用蛍光体 $ZnS : Ag, Cl$ (P L 発光ピーク波長は 450 nm) を用いた。

【 0 0 4 5 】

(4) 裏面電極形成

樹脂シートにスパッタリング法で Al 電極膜を $0.4\text{ }\mu\text{m}$ コーティングした後、 Al 膜に電極リード線を接着した。

【 0 0 4 6 】

(5) 絶縁層の形成

樹脂をシクロヘキサノンに $25\text{ vol}\%$ になるように分散して溶解させた後、 $BaTiO_3$ 粉末を分散させて ($25\text{ vol}\%$) スラリーを作製した。ITO 電極上にスクリーン印刷により厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の塗布層を形成した。 10

【 0 0 4 7 】

(6) 発光層の形成

樹脂をシクロヘキサノンに $25\text{ vol}\%$ になるように分散して溶解させたものを準備した。この溶液に作製した E L 用蛍光体を Ar ガス中で分散処理した ($25\text{ vol}\%$) スラリーを作製した。スクリーン印刷により、絶縁層表面に厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の塗布層を形成した。

【 0 0 4 8 】

(7) 表面電極形成と封止 20

樹脂シートにスパッタリング法で透明導電膜 (I T O 膜) を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ コーティングした後、ITO 電極膜に電極リード線を接着した。

このシートの I T O 電極側と発光層を重ねて、 120°C で熱圧着させて封止して、E L シートを得た。

【 0 0 4 9 】

(発光波長の評価方法)

両電極に、電圧 500 V 、周波数 3000 Hz の交流電圧を印加した。発光スペクトルはフォトニックアナライザを用い、同じ感度で測定した。得られた発光スペクトルのピーク波長の発光強度を比較した。発光ピーク波長が同じ E L シートで発光強度が一番大きいものを 100 として相対比較した。 30

結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

[illegible]

*は比較例

市販の $ZnS : Ag$ 系蛍光体は EL 発光しなかった (No. 1)。カーボンナノチューブの生成していない微小基板を用いても EL 発光しなかった (No. 3)。カーボンナノチューブの生成した微小基板を用いると $ZnS : Ag$ 系でも EL 発光した。その時の発光強度は、市販の $ZnS : Cu$ 系蛍光体を用いた時よりも高く、微小基板を含む蛍光体のアスペクト比 (直径 / 厚さ) が大きいほど、高輝度を示した。 EL シート作製における印刷時に、カーボンナノチューブの配向方向がシート面と垂直になったためと考えられる (No. 2、4、5 の比較)。

【0052】

$ZnMgS : Ag$ 系でも EL 発光した。この時、熱処理温度が $800 \sim 1100$ で高輝度が得られた (No. 6 ~ 10)。

10

$ZnMgS$ 系で、共付活種よりも付活種の濃度を大きくしたものは短波長発光した。この時、微小基板を含む蛍光体のアスペクト比 (直径 / 厚さ) が大きいほど、高輝度を示した。 EL シート作製における印刷時に、カーボンナノチューブの配向方向がシート面と垂直になったためと考えられる (No. 12 ~ 15 の比較)。

【0053】

試料 12 と同じ組成の蛍光体を気相法でコーティングしたのも EL 発光した (No. 11)。

Mg の代わりに、 Ca 、 Sr 、 Ba を用いても同様に、 EL 発光した (No. 16 ~ 18)。

【0054】

20

実施例 2

(1) 原料

(微小 SiC 粉末)

各種粒径の各種 SiC 粉末を真空炉に設置し、 $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ で 1700 で 120 分加熱して、 SiC 表面にカーボンナノチューブを含む炭素相を $0.8 \mu m$ 生成させたもの、および、 $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ で 1600 で 60 分加熱して、 SiC 表面にカーボンナノチューブを含む炭素相 $0.5 \mu m$ 生成させたものを作製した。その後、大気中、 400 で 1 hr 加熱し、カーボンナノチューブ以外の生成相を除去した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、大気中、 400 での加熱後、単位面積当たりのカーボンナノチューブの生成密度は約 30% まで低下していた。また、カーボンナノチューブを生成させ

30

【0055】

(蛍光体原料粉末)

金属：純度 99.999% 、平均粒径 $30 \mu m$ の ZnS 、 MgS 、 SrS 、 CaS 粉末を用意した。

付活剤：平均粒径 $1 \mu m$ の Ag_2SO_4 または $CuSO_4$ 粉末

共付活剤：平均粒径 $1 \mu m$ の KCl 粉末

【0056】

(2) 混合

原料粉末を各種組成で、エタノール中で超音波混合した。

40

(3) 焼成

混合粉末を石英容器に入れ、これ焼成炉に入れ、表 2 記載の各種温度で 8 hr 、窒素中で加熱した後、室温まで自然放冷させた。平均粒径が $10 \sim 20 \mu m$ の EL 用蛍光体を得られた。

【0057】

(EL シートの作製)

実施例 1 と同様に作製した。

(発光波長の評価方法)

実施例 1 と同様に測定した。

結果を表 2 に示す。

50

【 0 0 5 8 】

【 表 2 】

No	SiC粉末直径 (μm)	CNT直径 (μm)	CNT長さ (μm)	CNTアスペクト比	金属1	金属2	付活種	共付活種	付活剤原料	共付活剤原料	付活濃度 (mol%)	共付活種濃度 (mol%)	共付活度 (mol%)	共付活種濃度 (mol%)	焼成温度 (°C)	焼成時間 (hr)	焼成後の相		ELシート特性		
																	第一成分	第二成分 (mol%)		EL発光ピーク波長 (nm)	ピーク波長 相対強度
19	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	Zn	なし	Cu	Cl	CuSO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	524	67
20	1.5	0.005	0.8	160	Zn	なし	Cu	Cl	CuSO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	524	100
21	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	なし	該当ナシ
22	1.5	0.005	0.8	160	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	450	100
23	1.5	0.005	0.5	100	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	450	85
24	0.7	0.005	0.5	100	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	450	83
25	4	0.005	0.5	100	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	450	82
26	10	0.005	0.5	100	Zn	なし	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.11	0.11	100	1000	8	ZnS	なし	0	450	40
27	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	該当ナシ	Zn	Mg	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.06	0.06	55	1050	8	ZnS	MgS	20	なし	
28	1.5	0.005	0.8	160	Zn	Mg	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.06	0.06	55	1050	8	ZnS	MgS	32	369	
29	1.5	0.005	0.8	160	Zn	Ca	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.06	0.06	55	1050	8	ZnS	CaS	32	382	
30	1.5	0.005	0.8	160	Zn	Sr	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.06	0.06	55	1050	8	ZnS	SrS	32	379	
31	1.5	0.005	0.8	160	Zn	Ba	Ag	Cl	Ag2SO4	KCl	0.11	0.06	0.06	55	1050	8	ZnS	BaS	32	398	

*は比較例

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

Cuをドーピングした試料についても、カーボンナノチューブを複合したほうが高い発光強度を示した(No. 19 ~ 20)。

カーボンナノチューブのアスペクト比が大きいほどEL強度は高かった(No. 22 ~ 23)。

SiC粉末の粒径が0.7 ~ 4 μm で高いEL強度を示した(No. 24 ~ 26)。

MgSの代わりにCaS、SrS、BaSを用いてもEL発光した(No. 29 ~ 31)。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 0 】

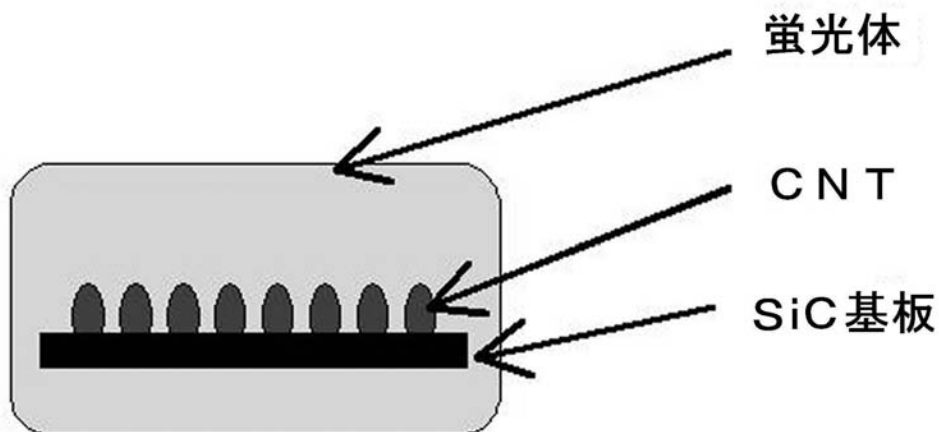
【図1】カーボンナノチューブが微小SiC基板表面に成長したEL用蛍光体である。

【図2】カーボンナノチューブが微小基板上的のSiC薄膜表面に成長したEL用蛍光体である。

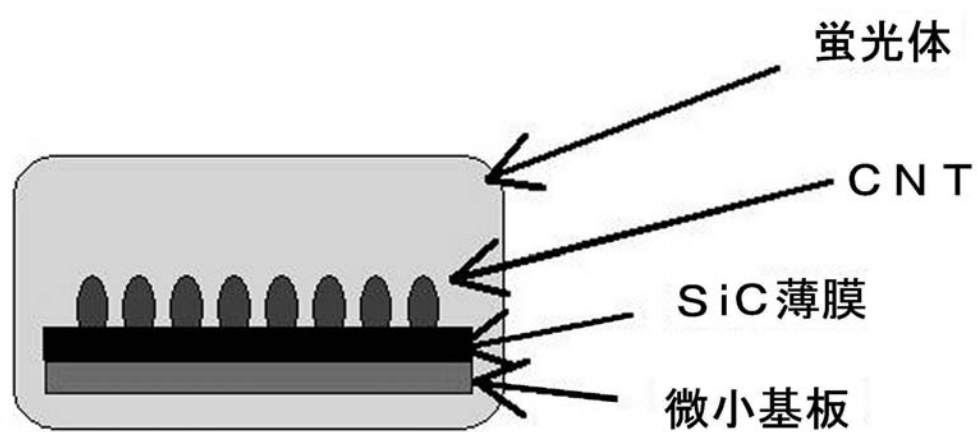
【図3】カーボンナノチューブがSiC粉末表面に成長したEL用蛍光体である。

10

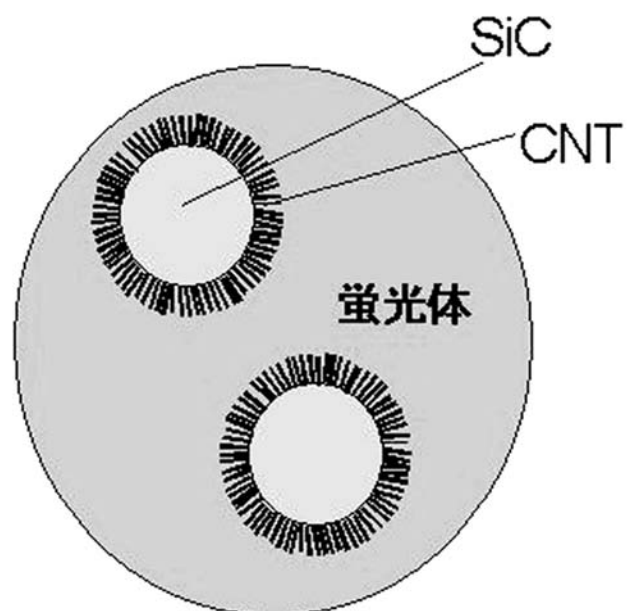
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	H 0 5 B 33/10	
	H 0 5 B 33/14	Z

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB18 CA02 DA04 DB01 DB02 DC01 EA03 EC00
FA03
4H001 CC09 CC11 CF02 XA04 XA12 XA16 XA20 XA30 XA38 XA56
YA47 YB32 YB62

专利名称(译)	EL用磷光体，EL片材生产和EL荧光材料		
公开(公告)号	JP2007106824A	公开(公告)日	2007-04-26
申请号	JP2005297597	申请日	2005-10-12
申请(专利权)人(译)	住友电气工业株式会社		
[标]发明人	河合千尋		
发明人	河合 千尋		
IPC分类号	C09K11/08 C09K11/00 C09K11/56 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/08.G C09K11/00.F C09K11/00.A C09K11/56.CPC C09K11/08.B H05B33/10 H05B33/14.Z B82Y20/00		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/CA02 3K007/DA04 3K007/DB01 3K007/DB02 3K007/DC01 3K007/EA03 3K007/EC00 3K007/FA03 4H001/CC09 4H001/CC11 4H001/CF02 4H001/XA04 4H001/XA12 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/YA47 4H001/YB32 4H001/YB62 3K107/AA05 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/DD14 3K107/DD31 3K107/DD55 3K107/DD56		
代理人(译)	酒井 正己 小松 纯		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：即使在不使用不产生EL发光的荧光粉的情况下，为EL提供具有低导电率并且可以允许EL发光的磷光体，特别是提供用于EL的磷光体，其可以导致EL发射高即使当Ag用作增强剂时，亮度和短波长也是如此。解决方案：EL用磷光体包括碳纳米管导电相和磷，其形成在微观SiC基板或粉末颗粒表面上或形成在微细薄膜上的SiC薄膜表面上。在优选的实施方案中，碳纳米管的导电相基本上沿特定方向取向。Ž

