

(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2002－80844
(P2002－80844A)

(43)公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

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

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 数)

(21)出願番号 特願2000－267053(P2000－267053)

(22)出願日 平成12年9月4日(2000.9.4)

(71)出願人 000004352
日本放送協会
東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(72)発明者 田中 克
東京都世田谷区砧一丁目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
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内
(74)代理人 100083552
弁理士 秋田 収喜

最終頁に続く

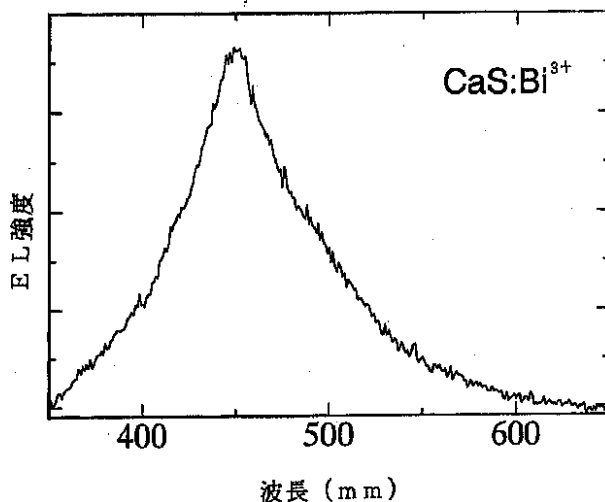
(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス材料及びそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 色純度が優れた青色発光を行う E L 材料及びその材料を発光層に用いた E L 素子を得る。

【解決手段】 組成式 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ (但し、 X は $0 \leq X \leq 1$ の範囲の実数) で表される E L 材料である。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ (但し、 X は $0 \leq X \leq 1$ の範囲の実数) で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】 前記組成式が $\text{CaS}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CaS}:\text{BiF}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{BiF}_3$ 、 $\text{CaS}:\text{BiCl}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{BiCl}_3$ から選択されることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス材料。

【請求項3】 前記組成式中に、 Bi^{3+} の電荷補償剤として Li^+ 、 Cu^+ 、 Na^+ 内の1つ又は複数のイオンをドーピングしたことを特徴とする請求項1又は2に記載のエレクトロルミネッセンス材料。

【請求項4】 前記請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネッセンス材料を発光層に用いたことを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記請求項1乃至3のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネッセンス材料の薄膜をセラミック基板上に形成し発光層として用いたエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電界の印加によって発光するエレクトロルミネッセンス (EL) 材料及びそれを用いたエレクトロルミネッセンス素子 (EL素子) に関し、特に、EL素子の発光層に用いられる薄膜EL材料、この材料を用いた薄膜EL素子及びセラミック基板上に前記材料の薄膜を形成したEL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜EL表示装置のフルカラー化実現のために、赤色、緑色、青色の発光を示すEL材料の開発が進められている。しかし、これらのEL材料のうち、青色に関しては工業的に製造が容易で、しかも十分な色純度を示すものが現在までに得られていない。

【0003】 例えば、 $\text{MgGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ (M; アルカリ土類金属) をEL材料に用いた薄膜EL素子が開発され、色純度が良いため注目を集めた (特開平5-65478号公報参照)。例えば、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ の場合の色度座標は、($x=0.15$ 、 $y=0.10$) である (参考文献1: W.A.Barrow, et.al., SID '93 Digest, p.761, 1993)。また最近、色純度の良好な青色EL材料として $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ が N. Miura らにより報告され注目を集めている (参考文献2: N.Miura et.al. Jpn. J. Appl. Phys. 38[11B] (1999) L1291)。 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の薄膜EL素子の色度座標は ($x=0.12$ 、 $y=0.10$) である。

【0004】 しかし、これら MgGa_2S_4 及び BaAl_2S_4 の母体材料の構成元素は、それぞれII族、IIIB族、V

Ib族のそれぞれ異なる族に属していて、化学的性質の異なる3種類の元素から構成される。そのため1:2:4の精密な組成比を有する化合物薄膜の作製が難しい。そのため、工業的に製造が容易であり、より単純な化学組成を持ち、青色発光を行うEL材料が求められている。

【0005】 これまで、母体材料として、II族とVIb族のみの単純な2つの元素からなる化学組成をもつII-VIb族化合物の青色EL材料が盛んに開発されてきた。かつて $\text{SrS}:\text{Ce}$ は、有望な青色EL材料として提案された (米国特許第4751427号公報参照)。しかし、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ に関する問題は、そのEL発光が青緑色の色度 ($x=0.26$ 、 $y=0.36$) の発光を有することであり、青色の色純度が悪いことである。

【0006】 また、最近、 $\text{SrS}:\text{Cu}$ も青色EL材料として提案された (参考文献3: S.-S.Sun, et.al., SID '97 Digest, p.301, 1997)。しかし、この $\text{SrS}:\text{Cu}$ に関する問題も、そのEL発光が青緑色の色度座標 ($x=0.16 \sim 0.20$ 、 $y=0.26 \sim 0.32$) の発光を有することであり、青色の色純度が悪いことである。この色純度を改善するため、Agを共添加した $\text{SrS}:\text{Cu}$ 、Agが最近提案された (参考文献4: S.-S.Sun, Displays 19(1999)145)。Agを共添加した $\text{SrS}:\text{Cu}$ 、Agの色度座標は、($x=0.17$ 、 $y=0.13$) となり青色の色純度が向上する (参考文献4)。しかし、Agを添加することで、薄膜中に不純物化合物 Ag_xS_y (x 及び y は実数) が形成されやすくなり、薄膜表面の凸凹が増加してEL素子が破壊されやすくなるという欠点を生じる (参考文献5: K.-O.Velthaus, et.al., Euro Displays '99 Proc., p.247, 1999)。

また、ごく最近、別の青色材料として $\text{CaS}:\text{Pb}$ が提案された (参考文献5: S.J.Yun, et.al., SID '99 Digest, p.1142, 1999)。 $\text{CaS}:\text{Pb}$ のEL発光の色度座標は、($x=0.14 \sim 0.15$ 、 $y=0.07 \sim 0.15$) と良好な色純度の青色のEL発光を示す。しかし、この $\text{CaS}:\text{Pb}$ は、Pbという毒性の強い材料を使用しており、一般の表示装置の使用に好ましい材料ではない。

【0007】 以上述べたように、青色EL材料に関しては、工業的に製造が容易で、しかも純粋な青色の色純度を示し、しかも一般の表示装置として安全性のある青色発光のEL材料が現在までに得られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、色純度が優れた青色発光を行うEL材料及びその材料を発光層に用いたEL素子を提供することにある。

【0009】 本発明の他の目的は、工業的に製造が容易で、一般の表示装置として安全性のある純粋な青色の色純度を示す材料を提供することにある。

【0010】 本発明の前記ならびにその他の目的と新規

な特徴は、本明細書の記述及び添付図面によって明らかにする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願において開示される発明の概要を簡単に説明すれば、下記のとおりである。

【0012】(1) 組成式 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ (但し、 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の実数) で表される EL 材料である。

【0013】(2) 前記組成式が $\text{CaS}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CaS}:\text{BiF}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{BiF}_3$ 、 $\text{CaS}:\text{BiCl}_3$ 、 $\text{SrS}:\text{BiCl}_3$ から選択される EL 材料である。

【0014】(3) 前記組成式中に、 Bi^{3+} の電荷補償剤として Li^+ 、 Cu^+ 、 Na^+ 内の 1 つ又は複数のイオンをドーピングした EL 材料である。

【0015】(4) 前記手段 (1) 乃至 (3) のうちいずれか 1 つの EL 材料を発光層に用いた薄膜 EL 素子である。

【0016】(5) 前記手段 (1) 乃至 (3) のうちいずれか 1 つの EL 材料の薄膜をセラミック基板上に形成し発光層として用いた EL 素子である。

【0017】本発明の EL 素子は、例えば、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜を発光層に用いた EL 素子の発光の色度座標が ($x=0.15$ 、 $y=0.15$) であり、良好な青色発光を示した。この色度座標は、 $\text{MgAl}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ や $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ などの青色 EL 材料の色度座標に匹敵する。しかも母体材料の組成が MgAl_2S_4 や BaAl_2S_4 などの 1:2:4 の精密な組成比の制御を必要とする材料にくらべて、II 族と VIb 族のみの単純な 2 つの元素からなる化学組成をもつ II-VIb 族化合物なので作製が容易となる。

【0018】しかも、従来の II-VIb 族化合物を使った青緑色発光を示す $\text{SrS}:\text{Ce}$ 、 $\text{SrS}:\text{Cu}$ に比べても青色の色純度がよい。また、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜は $\text{SrS}:\text{Cu}$ 、 Ag の場合の膜質劣化を生じる Ag を使っておらず、また $\text{CaS}:\text{Pb}$ で問題となる毒性の Pb を使っていない。

【0019】以下に、本発明について、本発明による実施形態 (実施例) とともに図面を参照して詳細に説明する。

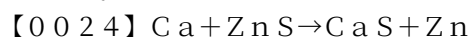
【0020】

【発明の実施の形態】 (実施例 1) 本発明によるエレクトロルミネッセンス (EL) 素子の発光層材料の実施例 1 として、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ を用いた場合について、当該材料の薄膜を真空蒸着法により作製した例について以下に説明する。

【0021】 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜を作製するためには、様々な蒸発原料の組合せが可能だが、本実施例 1 では、 Ca 、 ZnS 、 Bi_2S_3 の原料の組合せで作製する場合の例について説明する。

【0022】真空蒸着成膜装置において、当該装置内に金属原料 Ca の蒸気を供給する K (Knudsen) セル、化合物 ZnS の蒸気を供給する K セル、及び化合物 Bi_2S_3 の蒸気を供給する K セルとを配置する。

【0023】基板温度を 470°C 、 Ca の K セルの加熱温度を 500°C 、 ZnS の K セルの加熱温度を 860°C にすると基板上では、以下の化学反応式に示された反応が生じる。



この反応で生成された Zn は比較的高い蒸気圧を持つことから基板上で再蒸発し、 CaS 薄膜のみを基板上に成膜することができる。

【0025】さらに、不純物ドーパントとして Bi_2S_3 の K セルの加熱温度を 300°C に加熱すると CaS 薄膜中に Bi_2S_3 が取り込まれて、 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ (あるいは $\text{CaS}:\text{Bi}_2\text{S}_3$) 薄膜が成長する。

【0026】この $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜を発光層に用いて、図 1 に示されるような薄膜 EL 素子を作製した。

【0027】前記作製された薄膜 EL 素子は、図 1 に示すように、ガラス基板 1 の上に下部電極 (透明電極) 2 が形成され、この下部電極 2 の上に下部絶縁層 3 1、3 2 (3) が形成されている。前記下部絶縁層 3 2 の上にバッファ層 5 1 (5) が形成され、このバッファ層 5 1 の上に前述した $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜からなる発光層 4 が形成されている。前記発光層 4 の上にバッファ層 5 2 (5) が形成され、このバッファ層 5 2 の上に上部絶縁層 6 1 (6) が、前記発光層 4 及びバッファ層 5 1、5 2 (5) を覆うように形成されている。前記上部絶縁層 6 1 の上に上部絶縁層 6 2 (6) が形成され、この上部絶縁層 6 2 の上に上部電極 (背面電極) 7 が形成されている。このようにして作製された薄膜 EL 素子は、青色のエレクトロルミネッセンスを示した。

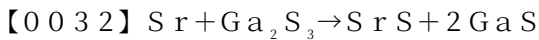
【0028】この薄膜 EL 素子の発光スペクトルを図 2 に示す。図 2 から主として青色領域に発光ピークがあることが分かる。この時の色度座標は ($x=0.15$ 、 $y=0.15$) であり、輝度は 1kHz 駆動時に約 $1\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0029】 (実施例 2) 本発明による EL 素子の発光層材料の実施例 2 として、 $\text{SrS}:\text{Bi}^{3+}$ を用いた場合について、当該材料の薄膜を真空蒸着法により作製した例について述べる。 $\text{SrS}:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜を作製するためには、様々な蒸発原料の組合せが可能だが、本実施例では、 Sr 、 Ga_2S_3 、 BiF_3 の原料の組合せで作製する場合の例について示す。

【0030】本実施例 2 の場合も、前記実施例 1 と同様、真空蒸着成膜装置において、当該装置内に金属原料 Sr の蒸気を供給する K セル、化合物 Ga_2S_3 の蒸気を供給する K セル、及びドーパント材料 BiF_3 の蒸気を供給する K セルとを配置する。

【0031】基板温度を 470°C 、 Sr の K セルの加熱

温度を480℃、Ga₂S₃のKセルの加熱温度を940℃にすると、基板上では以下の化学反応式に示された反応が生じる。



この反応で生成されたGaSは比較的高い蒸気圧を持つことから基板上で再蒸発し、SrS薄膜のみを基板上に成膜することができる。

【0033】さらに、不純物ドーパントとしてBiF₃のKセルの加熱温度を360℃に加熱するとSrS薄膜中にBiF₃が取り込まれて、SrS:Bi³⁺（あるいはSrS:BiF₃）薄膜が成長する。

【0034】このSrS:Bi³⁺薄膜を発光層に用いて、図1に示されるような薄膜EL素子を作製した。

【0035】この薄膜EL素子は、青色のエレクトロルミネッセンスを示した。発光スペクトルを図3に示す。*

発光層材料	金属用Kセルの原料名	化合物用Kセルの原料名	ドーパント用Kセルの原料名	電荷補償剤用Kセルの原料名
Ca _x Sr _{1-x} S:Bi ³⁺ [0≤X≤1]	Ca, Sr	ZnS, Ga ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃ , BiF ₃ , BiCl ₃	Cu ₂ S, CuCl, LiF, NaCl

表1の発光層の例として、Ca_{0.5}Sr_{0.5}S:Bi³⁺, Cu⁺薄膜を真空蒸着法により作製した例について説明する。

【0038】真空蒸着成膜装置において、当該装置内に金属原料Caの蒸気を供給するKセルともう一つの金属原料Srの上記を供給するKセル、化合物ZnSの蒸気を供給するKセル、ドーパント原料Bi₂S₃の蒸気を供給するKセル、及び電荷補償剤原料Cu₂Sの蒸気を供給するKセルを配置する。

【0039】基板温度を470℃、CaのKセルの加熱温度を500℃、SrのKセルの加熱温度480℃、ZnSのKセルの加熱温度を860℃にすると基板上では、

$\text{Sr} + \text{Ca} + 2\text{ZnS} \rightarrow 2\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S} + 2\text{Zn}$
この反応で生成されたZnは比較的高い蒸気圧を持つことから基板上で再蒸発し、Sr_{0.5}Ca_{0.5}S薄膜のみを基板上に成膜することができる。

【0040】さらに、不純物ドーパントとしてBi₂S₃のKセルの加熱温度を300℃に加熱し、電荷補償剤としてCu₂SのKセルの加熱温度を875℃に加熱するとSr_{0.5}Ca_{0.5}S薄膜中にBi³⁺とCu⁺が取り込まれて、Ca_{0.5}Sr_{0.5}S:Bi³⁺, Cu⁺（あるいはSr_{0.5}Ca_{0.5}S:Bi₂S₃, Cu₂S）薄膜が成長する。

【0041】このCa_{0.5}Sr_{0.5}S:Bi³⁺, Cu⁺薄膜を発光層に用いて、図1に示されるような薄膜EL素子を作製した。

【0042】このEL素子は、青色のエレクトロルミネッセンスを示した。発光スペクトルを図4に示す。この*

*この時の色度座標は(x=0.18, y=0.33)であり、輝度は1kHz駆動時に約1cd/m²であった。

【0036】（実施例3）前記実施例1でCaS:Bi³⁺、実施例2でSrS:Bi³⁺をEL素子の発光層材料として用いた場合の例を述べたが、それらを組み合わせた例として、Ca_xSr_{1-x}S:Bi³⁺（但し、Xは0≤X≤1の範囲の実数）がある。この材料を真空蒸着法で作製する場合、蒸発原料として、いくつかの組合せが考えられるが、それらの組合せの例を表1に示す。同表1には、3価のBi³⁺の電荷補償剤として、1価のアルカリ金属イオンのCu⁺、Li⁺、Na⁺の電荷補償剤の蒸発原料の例も記入してある。

【0037】

【表1】

*時の色度座標は(x=0.15, y=0.10)であり、輝度は1kHz駆動時に約10cd/m²であった。

【0043】以上の実施例は、発光層薄膜の作製に真空蒸着法を用いた例を示したが、他の作製法として、電子線蒸着法、スパッタ法、CVD法、MOCVD法、MBE法、MOMBE法などを用いても良い。

【0044】また、EL素子の基板としてセラミックス基板を用いた場合にも適用できる。

【0045】以上、本発明者によってなされた発明を、前記実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは勿論である。

【0046】

【発明の効果】本願において開示される発明によって得られる効果を簡単に説明すれば、下記のとおりである。

【0047】本発明によれば、色純度が優れた青色発光を行うEL材料及びその材料を発光層に用いたEL素子を得ることができる。

【0048】また、工業的に製造が容易で、一般の表示装置として安全性のある純粋な青色の色純度を示す材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例1の薄膜EL素子の概略構造を示す断面図である。

【図2】本実施例1のCaS:Bi³⁺薄膜を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図3】本実施例2のSrS:Bi³⁺薄膜を発光層とし

た薄膜EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図4】本実施例3の $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$, Cu^{+} 薄膜を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

1…ガラス基板

2…下部電極 *

* (透明電極)

3 (31、32) …下部絶縁層

4…発光層

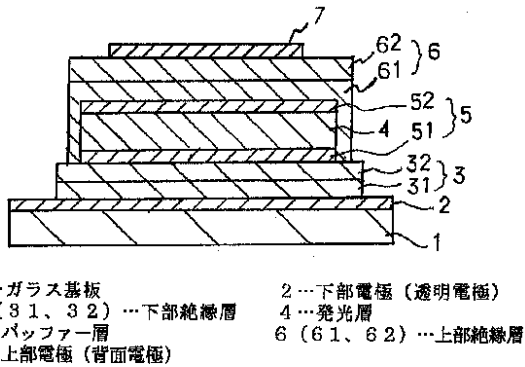
5…バッファ層

6 (61、62) …上部絶縁層

7…上部電極 (背面電極)

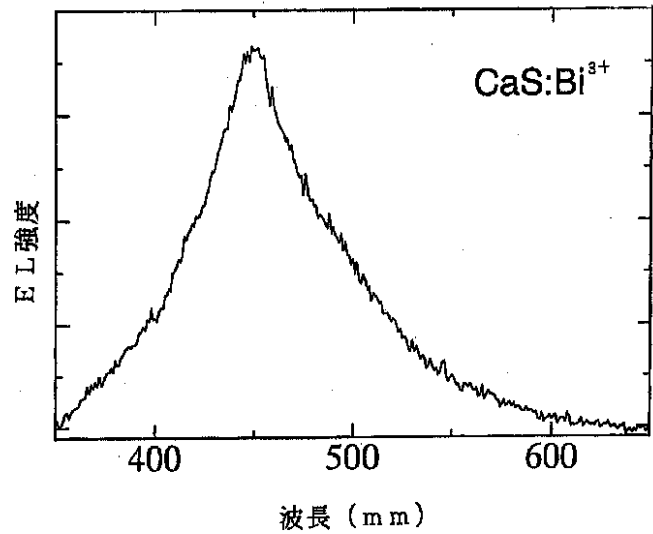
【図1】

図 1



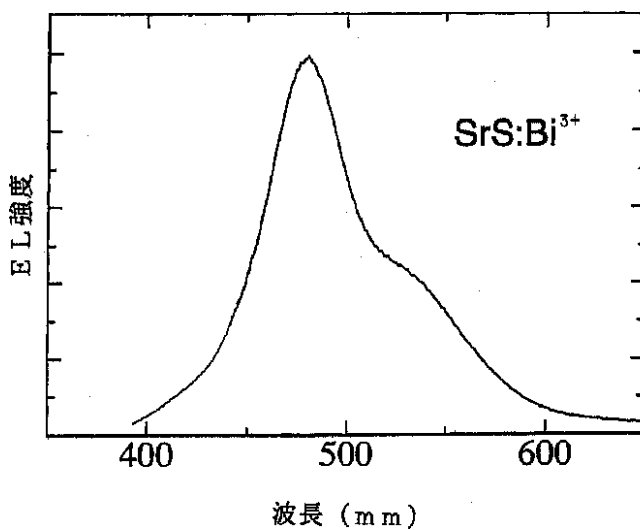
【図2】

図 2



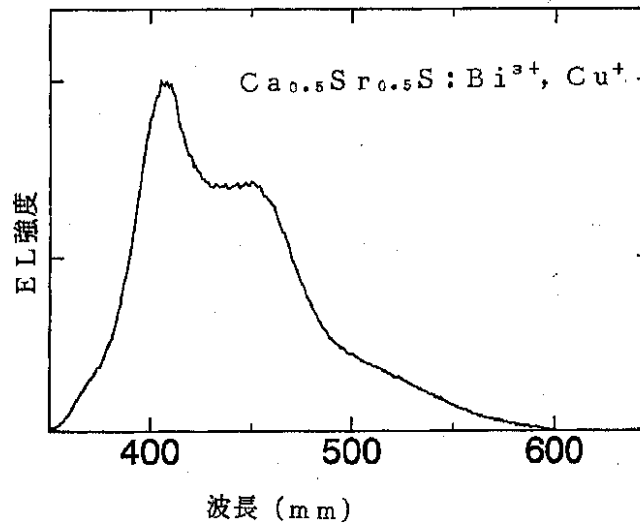
【図3】

図 3



【図4】

図 4



フロントページの続き

(72)発明者 井上 陽司
東京都世田谷区砧一丁目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
東京都世田谷区砧一丁目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
東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放
送協会 放送技術研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB04 CA01 CB01 DA05 DB01
DC00 EA02
4H001 XA16 XA20 XA38 YA83

专利名称(译)	电致发光材料和使用该电致发光材料的电致发光器件		
公开(公告)号	JP2002080844A	公开(公告)日	2002-03-22
申请号	JP2000267053	申请日	2000-09-04
[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		
[标]发明人	田中克 岡本信治 井上陽司 田中功 和泉佳孝		
发明人	田中 克 岡本 信治 井上 陽司 田中 功 和泉 佳孝		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/56		
FI分类号	C09K11/56.CPC H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA05 3K007/DB01 3K007/DC00 3K007/EA02 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA38 4H001/YA83 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC45 3K107/DD13 3K107/DD54 3K107/DD56		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：获得一种发光材料，该材料能够发出具有优异色纯度的蓝光，并使用该材料作为发光层。由组成式 $\text{CaXSr}_{1-X}\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ 表示的EL材料（其中，X是 $0 \leq X \leq 1$ 范围内的实数）。

