

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C O 9 K 11/00		C O 9 K 11/00	A 3 K 0 0 7
			F 4 H 0 0 1
11/08		11/08	B
11/62	CPD	11/62	CPD
H O 5 B 33/10		H O 5 B 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11数) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2002 - 118472(P2002 - 118472)	(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14年4月19日(2002.4.19)	(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
(31)優先権主張番号	特願2001 - 121591(P2001 - 121591)	(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
(32)優先日	平成13年4月19日(2001.4.19)	(74)代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
(33)優先権主張国	日本(JP)		
		最終頁に続く	

(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】

【課題】 高輝度であり、しかも、色純度が良好なためにフィルタを用いる必要がなく、かつ、輝度寿命が長く、フルカラー E L パネル用の R G B の各素子に特に適した蛍光体薄膜を提供する。

【解決手段】 母体材料と発光中心とを含有し、母体材料が、アルカリ土類元素と、 G a および / または I n と、硫黄 (S) と、酸素 (O) とを少なくとも含有するオキシ硫化物であり、母体材料中において、酸素と硫黄との合計に対する酸素の原子比 $O / (S + O)$ が、 $O / (S + O) = 0 . 1 \sim 0 . 8 5$ である蛍光体薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母体材料と発光中心とを含有し、母体材料が、アルカリ土類元素と、Ga および / または In と、硫黄 (S) と、酸素 (O) とを少なくとも含有するオキシ硫化物であり、母体材料中において、酸素と硫黄との合計に対する酸素の原子比 $O / (S + O)$ が、 $O / (S + O) = 0.1 \sim 0.85$ である蛍光体薄膜。

【請求項 2】 下記組成式で表される請求項 1 の蛍光体 10 薄膜。

組成式 $A_x B_y O_z S_w : M$

[但し、M は発光中心となる金属元素を表し、A は Mg、Ca、Sr および Ba から選ばれた少なくとも一つの元素であり、B は、Ga、In および Al から選択された少なくとも一つの元素であり、B には Ga および / または In が必ず含まれる。 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ である]

【請求項 3】 前記発光中心は希土類元素である請求項 1 または 2 の蛍光体薄膜。

【請求項 4】 母体材料と発光中心とを含有し、母体材料が、アルカリ土類元素と、Ga および / または In と、硫黄と、酸素とを少なくとも含有するオキシ硫化物であり、発光中心が Eu である蛍光体薄膜。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を有する EL パネル。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、硫化物薄膜を形成した後、酸化雰囲気中でアニール処理を施してオキシ硫化物薄膜とする工程を有する蛍光体薄 30 膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、蒸発源として、アルカリ土類元素の硫化物または金属を含有するものと、Ga 硫化物および / または In 硫化物を含有するものとを少なくとも用い、反応性ガスとして酸素ガスを用いる反応性蒸着法により、オキシ硫化物薄膜を形成する工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 4 のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、蒸発源として、アルカリ土類元素の硫化物または金属を含有するものと、Ga 硫化物および / または In 硫化物を含有するものとを少なくとも用いる蒸着法により硫化物薄膜を形成した後、酸化雰囲気中でアニール処理を施してオキシ硫化物薄膜とする工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 9】 前記蒸着法は、反応性ガスとして硫化水素ガスを用いる反応性蒸着法である請求項 8 の蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 10】 アルカリ土類硫化物を含有する蒸発源 50

に、発光中心が含有されている請求項 7 ~ 9 のいずれかの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、発光機能を有するオキシ硫化物薄膜、特に無機 EL 素子などの発光層に用いられる蛍光体薄膜およびその製造方法と、これを用いた EL パネルとに関する。

【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、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 : 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。

【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。これら、チオガレート系蛍光体では、色純度の点では問題ないが、輝度が低く、特に多元組成であるため、組成の均一な薄膜を得難い。組成制御性の悪さによ

る結晶性の悪さ、硫黄抜けによる欠陥の発生、不純物の混入などによって、高品質の薄膜が得られず、そのため輝度が上がらないと考えられている。特に、チオアルミネートは組成制御性に困難を極める。

【0006】フルカラー E L パネルを実現する上では、青、緑、赤用の蛍光体薄膜を、安定に、低コストで作製するプロセスが必要であるが、上記したように蛍光体薄膜の母体材料や発光中心材料の化学的あるいは物理的な性質が、個々の材料により異なっているために、蛍光体薄膜の種類によって、製造方法が異なる。したがって、特定組成の蛍光体薄膜で高輝度が得られるように製膜条件を設定すると、他の色の蛍光体薄膜では高輝度が実現できない。そのため、フルカラーの E L パネルを製造するためには複数種の製膜装置が必要になってしまい、製造工程の複雑化およびパネル製造コストの高騰を招く。

【0007】また、上記した青、緑、赤の E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルは、すべてブロードであり、フルカラー E L パネルに用いる場合には、パネルとして必要な R G B を、フィルタを用いて E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルから切り出さなければならない。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 R G B を取り出すと、青、緑、赤の E L 蛍光体薄膜の輝度が 10 % から 50 % 以上もロスするため、パネルの輝度が低下し、実用にならない。

【0008】また、E L パネルとして実用化するためには、長期間にわたって輝度が維持されること、すなわち輝度寿命が長いことが必要とされる。

【0009】上記した問題を解決するために、高輝度であり、しかも、色純度が良好なためにフィルタを用いる必要がなく、かつ、輝度寿命が長い赤、緑、青の蛍光体薄膜が求められている。また、このような赤、緑、青の蛍光体薄膜を、同一の製膜手法や製膜装置を用いて製造可能とすることが求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高輝度であり、しかも、色純度が良好なためにフィルタを用いる必要がなく、かつ、輝度寿命が長く、フルカラー E L パネル用の R G B の各素子に特に適した蛍光体薄膜を提供することである。また、本発明の他の目的は、このような蛍光体薄膜を利用したフルカラー E L パネルを、簡易な工程により低コストで製造可能とすることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(10)の本発明により達成される。

(1) 母体材料と発光中心とを含有し、母体材料が、アルカリ土類元素と、Ga および / または In と、硫黄(S)と、酸素(O)とを少なくとも含有するオキシ硫化物であり、母体材料中において、酸素と硫黄との合計

に対する酸素の原子比 $O / (S + O)$ が、 $O / (S + O) = 0.1 \sim 0.85$ である蛍光体薄膜。

(2) 下記組成式で表される上記(1)の蛍光体薄膜。

組成式 $A_x B_y O_z S_w : M$

[但し、Mは発光中心となる金属元素を表し、AはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれた少なくとも一つの元素であり、Bは、Ga、InおよびAlから選択された少なくとも一つの元素であり、BにはGaおよび / またはInが必ず含まれる。 $x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ である]

(3) 前記発光中心は希土類元素である上記(1)または(2)の蛍光体薄膜。

(4) 母体材料と発光中心とを含有し、母体材料が、アルカリ土類元素と、Ga および / またはInと、硫黄と、酸素とを少なくとも含有するオキシ硫化物であり、発光中心がEuである蛍光体薄膜。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜を有するE L パネル。

(6) 上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、硫化物薄膜を形成した後、酸化雰囲気中でアニール処理を施してオキシ硫化物薄膜とする工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

(7) 上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、蒸発源として、アルカリ土類元素の硫化物または金属を含有するものと、Ga硫化物および / またはIn硫化物を含有するものとを少なくとも用い、反応性ガスとして酸素ガスを用いる反応性蒸着法により、オキシ硫化物薄膜を形成する工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

(8) 上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜を製造する方法であって、蒸発源として、アルカリ土類元素の硫化物または金属を含有するものと、Ga硫化物および / またはIn硫化物を含有するものとを少なくとも用いる蒸着法により硫化物薄膜を形成した後、酸化雰囲気中でアニール処理を施してオキシ硫化物薄膜とする工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

(9) 前記蒸着法は、反応性ガスとして硫化水素ガスを用いる反応性蒸着法である上記(8)の蛍光体薄膜の製造方法。

(10) アルカリ土類硫化物を含有する蒸発源に、発光中心が含有されている上記(7)～(9)のいずれかの蛍光体薄膜の製造方法。

【0012】

【作用】先ず発明者らは、アルカリ土類チオアルミネートに比べ組成制御が容易なアルカリ土類チオガレート、アルカリ土類チオインデートを、E L 用の蛍光体として薄膜化した。得られた薄膜を用いてE L 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、高々 2 cd/m^2 であり、EL パネルに応用するためには、高輝度化が必要であった。

【0013】この結果を踏まえて、この組成系の蛍光体薄膜について研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、アルカリ土類チオガレートやアルカリ土類チオインデートを主体とする母体材料に所定量の酸素を添加してオキシ硫化物とすることにより、飛躍的に輝度が上がり、しかも、輝度寿命が著しく長くなることを見いだした。

【0014】アルカリ土類チオガレートおよび/またはアルカリ土類チオインデートを主成分とし、酸素を含有する母体材料に、発光色に対応する各種発光中心を添加することにより、それぞれ色純度の高い赤、緑、青の光を高輝度で放射する蛍光体薄膜が得られる。しかも、これらの蛍光体薄膜は、いずれも反応性蒸着法を用いて形成できるので、本発明はフルカラー EL パネルの低コスト化に有効である。

【0015】

【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。

【0016】本発明の蛍光体薄膜は、母体材料と発光中心とを含有する。この母体材料は、アルカリ土類元素と、Ga および/または In と、硫黄 (S) と、酸素 (O) とを少なくとも含有するオキシ硫化物である。

【0017】本発明の蛍光体薄膜は、結晶化していることが好ましいが、明確な結晶構造を有しない非晶質状態であってもよい。本発明の蛍光体薄膜に含まれる結晶としては、アルカリ土類元素を A で表し、Ga、In および Al を B で表すと、 $A_5B_2S_8$ 、 $A_4B_2S_7$ 、 $A_2B_2S_5$ 、 AB_2S_4 、 AB_4S_7 、 $A_4B_{14}S_{25}$ 、 AB_8S_{13} 、 $AB_{12}S_{19}$ の 1 種または 2 種以上であることが好ましく、特に AB_2S_4 結晶が含まれることが好ましい。蛍光体薄膜中では、結晶中の S の一部を O が置換しているてもよい。

【0018】本明細書においてアルカリ土類元素とは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba および Ra のいずれかである。これらのなかでも Mg、Ca、Sr および Ba が好ましく、特に Ba および Sr が好ましい。

【0019】また、アルカリ土類元素と組み合わせる元素は Ga および/または In であるか、Ga および/または In に加え Al であり、これらの元素の組み合わせは任意である。

【0020】本発明の蛍光体薄膜は、

組成式 $A_xB_yO_zS_w$: M

で表されるものであることが好ましい。上記組成式において、M は発光中心となる金属元素を表し、A は、Mg、Ca、Sr および Ba から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、B は、Ga、In および Al から選択された少なくとも一つの元素であり、B には Ga および/または In が必ず含まれる。すなわち B は、Ga および

/または In であるか、Ga および Al であるか、In および Al であるか、Ga、In および Al である。

【0021】元素 B 中における Al の原子比は、0.3 以下であることが好ましい。Al の原子比が大きすぎると、蛍光体薄膜の組成制御が困難となるほか、アルカリ土類チオガレートやアルカリ土類チオインデートの組成を最適化することにより高輝度および長寿命を得るといふ本発明の効果が、不十分となる。

【0022】上記式において、x、y、z、w は、元素 A、B、O、S のモル比を表す。x、y、z および 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。

【0023】母体材料中における、酸素と硫黄との合計に対する酸素の原子比 $O/(S+O)$ 、すなわち上記組成式における $z/(w+z)$ は、好ましくは 0.1 ~ 0.85、より好ましくは 0.1 ~ 0.5、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.4 である。酸素量をこのように制御することにより、臨界的に輝度寿命が長くなるとともに、高輝度が得られる。

【0024】なお、 $A_xB_yO_zS_w$ が化学量論組成の化合物であるとき、この化合物は $x\{A(O,S)\}$ と $(y/2)\{B_2(O,S)_3\}$ とからなると考えることができる。したがって、 $z+w = x + 3y/2$ のときがほぼ化学量論組成である。高輝度の発光を得るためには蛍光体薄膜の組成が化学量論組成付近であることが好ましく、具体的には

$0.9 \leq (x + 3y/2) / (z + w) \leq 1.1$

であることが好ましい。

【0025】蛍光体薄膜の組成は、蛍光 X 線分析 (XRF)、X 線光電子分析 (XPS)、TEM-EDS (Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 等により確認することができる。

【0026】酸素は、蛍光体薄膜の発光輝度を飛躍的に高める効果がある。また、発光素子は発光時間の経過と共に輝度が劣化するため、寿命が存在するが、酸素を添加することにより、寿命特性を向上させ、輝度劣化を防止することができる。硫化物に酸素が添加されると、この母体材料の成膜時または、成膜後のアニール等の後処理時に結晶化が促進され、希土類元素等の発光中心が化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度で安定な発光が得られるものと考えられる。また、母体材料自体も純粋な硫化物に比べ、空気中で安定になる。これは、膜中の硫化物成分を安定な酸化物成分が大気から保護するためと考えられる。

【0027】発光中心として含有される元素 M は、M

n、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。これらのなかでも母体材料との組み合わせでEu、Pr、TbおよびSmのいずれかが好ましく、Eu、Smがより好ましく、Euが最も好ましい。発光中心は、アルカリ土類元素に対して0.1~10原子%添加することが好ましい。

【0028】前述したように、酸素が添加された蛍光体薄膜は、希土類元素等の発光中心が化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度で安定な発光が得られるものと考えられる。この効果は、結晶場に敏感な発光中心でのみ顕著であり、発光中心がEu²⁺である場合に特に著しい。

【0029】また、アルカリ土類チオガレートとして、SrGa₂S₄:Ceが青色用の蛍光体として研究されてきたが、Ceは、SrS:Ceでも問題となっているように、母体材料中においてCe³⁺とCe⁴⁺とが共存してしまう。そのため、発光スペクトルが単一のピークをもたなくなるので、色制御が難しい。これに対し、Eu添加の場合には、単一の発光ピークが得られる。なお、酸素添加による輝度向上効果がCe添加の場合に低いのは、Ce³⁺とCe⁴⁺との共存が関係しているとも考えられる。

【0030】このような蛍光体薄膜を得るには、たとえば、以下の方法によることが好ましい。ここでは、Ba_xGa_yO_zS_w:Eu蛍光体薄膜を例にとり説明する。

【0031】第1の方法では、Euを添加したバリウムガレートペレットを蒸着源とし、反応性ガスとしてH₂Sガスを用いた反応性蒸着により蛍光体薄膜を形成する。ここでH₂Sガスは、膜中に硫黄を導入するために用いている。

【0032】第2の方法では、多元蒸着法を用いる。多元蒸着法としては、たとえば、

(1) 蒸着源として、Euを添加した酸化バリウムペレットおよび酸化ガリウムペレットを用い、反応性ガスとしてH₂Sガスを用いた2元反応性蒸着；

(2) 蒸着源として、Euを添加した硫化バリウムペレットおよび酸化ガリウムペレットを用い、反応性ガスをを用いない2元真空蒸着；

(3) 蒸着源として、Euを添加した酸化バリウムペレットおよび硫化ガリウムペレットを用い、反応性ガスをを用いない2元真空蒸着；

(4) 蒸着源として、Euを添加した硫化バリウムペレットおよび硫化ガリウムペレットを用い、反応性ガスと

してO₂ ガスを用いた2元反応性蒸着を用いることが好ましい。

【0033】また、上記方法(1)におけるEuを添加した酸化バリウムペレットに替えて、また、上記方法(4)におけるEuを添加した硫化バリウムペレットに替えて、金属Euおよび金属Baを蒸着源としてもよい。

【0034】第2の方法のうち特に好ましいのは、真空槽内に、硫化ガリウム蒸着源と、発光中心が添加された硫化バリウム蒸着源とを少なくとも配置してO₂ ガスを導入し、これらの蒸着源の各々から硫化ガリウムおよび硫化バリウムを蒸着させ、蒸着物質が基板上に堆積する際に酸素を結合させてオキシ硫化物薄膜を得る方法である。

【0035】第3の方法では、アニール処理により蛍光体薄膜中に酸素を導入する。すなわち、硫化物薄膜を形成後、酸化雰囲気中でアニール処理を施してオキシ硫化物薄膜とする。

【0036】第3の方法において用いる蒸着法としては、たとえば

(1) 蒸着源として、Euを添加した硫化バリウムペレットおよび硫化ガリウムペレットを用い、反応性ガスとしてH₂Sガスを用いた2元反応性蒸着、

(2) 蒸着源として、Euを添加した硫化バリウムペレットおよび硫化ガリウムペレットを用い、反応性ガスをを用いない2元反応性蒸着、

(3) 蒸着源として、Euを添加したバリウムチオガレートペレットを用いる2元真空蒸着、

(4) 蒸着源として、Euを添加したバリウムチオガレートペレットを用い、反応性ガスとしてH₂Sガスを用いた2元反応性蒸着が好ましい。

【0037】また、上記方法(1)および(2)におけるEuを添加した硫化バリウムペレットに替えて、金属Euおよび金属Baを蒸着源としてもよい。

【0038】第3の方法におけるアニールは、酸素中または空気中などの酸化雰囲気中で行う。アニール雰囲気中の酸素濃度は、空気中の酸素濃度以上であることが好ましい。また、アニール温度は、好ましくは500~1000、より好ましくは600~800の範囲内に設定する。このアニールにより、蛍光体薄膜中に酸素が導入されるとともに、蛍光体薄膜の結晶性が著しく向上する。

【0039】第3の方法のうち特に好ましいのは、蒸着法として上記方法(1)または(2)を用いる方法である。

【0040】上記各方法のうち最も好ましいのは、第3の方法である。第3の方法は、蛍光体薄膜中における酸素量の制御が容易であるほか、結晶性の高い蛍光体薄膜を得やすい。

【0041】発光中心の元素は、金属、フッ化物、酸化物または硫化物の形で蒸発源に添加する。蒸発源の発光中心含有量と、その蒸発源を用いて形成された薄膜中の発光中心含有量とは異なるので、薄膜中において所望の含有量となるように蒸発源中の発光中心含有量を調整する。

【0042】上記各方法では、発光中心をアルカリ土類硫化物に添加しておくことが好ましく、特に、アルカリ土類硫化物（たとえば BaS）蒸発源中において発光中心が硫化物（たとえば EuS）として存在していることが好ましい。アルカリ土類硫化物には、数 mol% 以下の発光中心を均一に添加することが可能である。発光中心を添加したアルカリ土類硫化物からなるペレット、粉体、圧粉体、固まりなどを蒸発させると、発光中心は、アルカリ土類硫化物とともに蒸発して基板上に達するので、形成される薄膜中に微量の発光中心を制御性よく添加できる。すなわちアルカリ土類硫化物は不純物物質（発光中心）のキャリアとして働くため、薄膜中へ 1 mol% 以下の発光中心を精度よく、均一に添加することができる。

【0043】蒸発源として用いるアルカリ土類硫化物は、化学量論組成に対し 10% 程度偏倚していてもよいが、アルカリ土類硫化物に発光中心を加えて蒸発源を作製する際に発光中心の添加量の精度を上げるためには、できるだけ化学量論組成に近いことが好ましい。

【0044】上記各方法において、蒸着中の基板温度は、室温～600、好ましくは、100～300 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。

【0045】形成されたオキシ硫化物薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、たとえば 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、上記した酸化雰囲気中でのアニールに限らず、真空中、N₂ 中、Ar 中、S 蒸気中、H₂S 中でのアニールも結晶性向上に効果的である。

【0046】蛍光体薄膜の膜厚としては、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、蛍光体材料にもよるが、好ましくは 100～2000 nm、特に 150～700 nm 程度である。

【0047】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) であり、酸素を添加するための O₂ ガス、硫化を促進するための H₂S ガスの導入量を共に調整して、圧力を $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr) に保つことがより好ましい。

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。H₂S ガス、または O₂ ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが 5～200 SCCM、特に 10～30 SCCM が好ましい。

【0048】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、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

【0049】基板を回転させる場合、基板の回転速度としては、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。基板の回転速度をこれ以上速くしようとすると、真空槽の気密を保つためのシールが難しくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した蛍光体薄膜の特性が低くなる。基板を回転させる回転手段は、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等と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。

【0050】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、たとえば タンタル線ヒータ、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。

【0051】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、硫化ガリウムと硫化バリウムとを蒸発源とし、酸素を導入しつつ、酸素添加バリウムチオガレート：Eu 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 14、15 が配置されている。

【0052】硫化ガリ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、硫化ガリウム 14a および発光中心の添加された硫化バリウム 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。

【0053】電子銃 41、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、るつぼ 40、50 に照射され、発光中心の添加された硫化ガリウム 14a および硫化バリウム 15a を所定の比率で蒸発させることができる。また、一つの E ガンで多元同時蒸着を行う多元パルス蒸着法といわれる方法を用いてもよい。

【0054】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、酸素ガスや硫化水素ガスを導入する反応性ガス導入ポート 11b を有している。

【0055】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 の回転軸 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速度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。

【0056】このような装置を用い、EB 蒸発源 14、15 から蒸発させた硫化ガリウム蒸気と硫化バリウム蒸気とを基板 12 上に堆積するとともに、導入した酸素と結合させ、オキシ硫化物薄膜を形成する。そのとき、必要により基板 12 を回転させることにより、堆積される薄膜の組成と膜厚分布をより均一なものとするができる。なお、上記例では EB 蒸発源を 2 つ用いる場合を示して説明したが、蒸発源は EB 蒸発源に限定されるものではなく、用いる材料や条件により抵抗加熱蒸発源等の他の蒸発源を用いてもよい。

【0057】以上述べたように、本発明の蛍光体薄膜材料および蒸着による製造方法によると、高輝度に発光し、寿命が長い蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0058】本発明の蛍光体薄膜を用いて無機 EL 素子を得るには、たとえば、図 2 に示すような構造とすればよい。

【0059】図 2 は、本発明の蛍光体薄膜を発光層 3 に用いた無機 EL 素子の一例である 2 重絶縁型構造の素子を示す斜視図である。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。

【0060】基板 1、電極 5、6、第 1 の絶縁層 2、第 2 の絶縁層 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。

【0061】基板は、厚膜形成温度、発光層の形成温度、発光層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 以上の材料から構成され、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)、フォルスセライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト (Mg

$O \cdot SiO_2$)、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 (Si_3N_4)、炭化シリコン ($SiC + BeO$) 等のセラミック基板、結晶化ガラスなどの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、結晶化ガラス基板が好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウムまたは炭化シリコンからなる基板が好ましい。

【0062】また、このほかに、石英基板、熱酸化シリコンウエハーを用いることができ、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、内部に下部電極を設けた絶縁性厚膜を基板上に形成した構造が好ましい。

【0063】厚膜誘電体層（第 1 の絶縁層）には、公知の誘電体厚膜材料から比較的誘電率の大きな材料を選択して用いることが好ましい。このような材料としては、たとえばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料が好ましい。

【0064】厚膜誘電体層の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot cm$ 程度である。また、その比誘電率 ϵ 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。

【0065】厚膜誘電体層の形成方法は特に限定されないが、 $10 \sim 50 \mu m$ 厚の膜が比較的容易に得られる方法、たとえばゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

【0066】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。このペーストを用いてスクリーン印刷法により基板上に塗膜を形成し、乾燥させる。この塗膜を適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

【0067】薄膜誘電体層（第 2 の絶縁層）の構成材料としては、たとえば酸化シリコン (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 ($PbTiO_3$)、チタン酸ジルコン酸鉛 (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、 $Pb(Mg_{1/3}Ni_{2/3})O_3$ と $PbTiO_3$ との混合物 ($PMN-PT$) が好ましい。薄膜誘電体層は、これらの少なくとも 1 種を含有する層の単層または多層からなる構造とすればよい。薄膜誘電体層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD 法など既存の方法を用いればよい。薄膜誘電体層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 nm$ 、特に $100 \sim 500 nm$ 程度である。

【0068】下部電極は、基板と第 1 の絶縁層との間または第 1 の絶縁層内に形成される。下部電極は、発光層

のアニール時に高温にさらされ、また、第1の絶縁層を厚膜から構成する場合には、第1の絶縁層形成時にも高温にさらされる。そのため、下部電極構成材料は耐熱性に優れることが好ましく、具体的には、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種以上を含有することが好ましい。

【0069】また、上部電極は、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。

【0070】また、電極は、シリコンを主成分として含有するものでも良い。このシリコン電極は、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。

【0071】シリコン電極は、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。

【0072】これらの材料で電極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設けた構造とする場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

【0073】電極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 $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ である。電極の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50\sim2000\text{nm}$ 、特に $100\sim1000\text{nm}$ 程度である。

【0074】本発明の蛍光体薄膜は各種ELパネルに適用可能であり、例えば、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色を表示するパーソナリカラーパネルに好適である。

【0075】

【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。

【0076】実施例1

本発明の蛍光体薄膜を用いたEL素子を作製した。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)を用い、下部電極としてPd電極を用いた。まず、基板のグリーンシートを作製し、この上に下部電極、厚膜誘電体層をスクリーン印刷した後、全体を焼成した。次いで、表面を研磨し、 $30\mu\text{m}$ 厚の厚膜誘電体層付き基板を得た。さらに、この上に BaTiO_3 膜をスパッタリングにより 400nm 厚に形成し、 700°C の空气中でアニールし、複合基板とした。

【0077】この複合基板上に、 Al_2O_3 膜(50nm 厚)/ZnS膜(200nm 厚)/蛍光体薄膜(300nm 厚)/ZnS膜(200nm 厚)/ Al_2O_3 膜(50nm 厚)からなる積層構造体を形成した。蛍光体薄膜の両側に設けた各薄膜は、EL素子として安定に発光させるためのものである。

【0078】蛍光体薄膜は、図1に示す構成の蒸着装置を用い、以下の手順で形成した。ただし、EB蒸発源14に替えて抵抗加熱蒸発源を用いた。

【0079】EuSを5mol%添加したSrS粉を入れたEB蒸発源15、 Ga_2S_3 粉を入れた抵抗加熱蒸発源(14)を H_2S ガスを導入した真空槽11内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、 400°C に加熱し、回転させた基板上に蛍光体薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、蛍光体薄膜の成膜速度が $1\text{nm}/\text{s}$ となるように調節した。 H_2S ガスの導入速度は 20SCCM とした。このようにして形成した蛍光体薄膜を含む前記積層構造体を、 750°C の空气中で10分間アニールした。

【0080】また、組成測定のために、Si基板上にも前記積層構造体を形成した後、アニールを行った。この積層構造体の形成条件およびアニール条件は、EL素子中の上記積層構造体と同じとした。この積層構造体中の蛍光体薄膜を蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比(任意単位)で

Sr: 5.91、
Ga: 18.93、
O: 11.52、
S: 48.81、
Eu: 0.33

であった。すなわち、 $\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{O}_z\text{S}_w$:Euにおける原子比は、

$\text{Ga}/\text{Sr} = y/x = 3.20$ 、
 $\text{O}/(\text{S}+\text{O}) = z/(w+z) = 0.191$ 、
 $(x+3y/2)/(z+w) = 1.04$
であった。

【0081】さらに、前記積層構造体上にITO酸化物ターゲットを用いた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。

【0082】得られた E L 素子の 2 つの電極間に 1 kHz のパルス幅 50 μ s の電界を印加することにより、2300 cd/m^2 の緑色発光輝度が再現良く得られた。図 3 に発光スペクトルを示す。

【0083】実施例 2

実施例 1 において、E u に替えて T b を用いたところ、輝度 53 cd/m^2 の緑の発光が得られた。

【0084】実施例 3

実施例 1 において、S r に替えて、あるいは S r と共に M g、C a、B a 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。この場合、青緑色の発光が得られた。

【0085】なお、上記実施例 2 ~ 3 でそれぞれ形成した蛍光体薄膜では、前記組成式における y/x は 2.2 ~ 3.0 の範囲にあり、 $z/(w+z)$ は 0.13 ~ 0.33 の範囲にあり、 $(x+3y/2)/(z+w)$ は 0.9 ~ 1.1 の範囲にあった。

【0086】実施例 4

G a に替えて I n を用いて以下の手順で蛍光体薄膜を形成したほかは実施例 1 と同様にして、E L 素子を作製した。

【0087】図 1 の蒸着装置において、E B 蒸発源 14 に替えて抵抗加熱蒸発源を用いた。E u を 5 mol% 添加した S r S 粉を入れた E B 蒸発源 15、I n₂S₃ 粉を入れた抵抗加熱蒸発源 (14) を、O₂ ガスを導入した真空槽 11 内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、400 に加熱し、回転させた基板上に蛍光体薄膜を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、薄膜の成膜速度が 1 nm/sec になるように調節した。O₂ ガスの導入速度は 10 SCCM とした。アニールは、750 の N₂ ガス中で 10 分間行った。

【0088】また、組成測定のために、S i 基板上にも蛍光体薄膜を含む積層構造体を形成した後、アニールを行った。この積層構造体の形成条件およびアニール条件は、E L 素子中の積層構造体と同じとした。この積層構造体中の蛍光体薄膜を蛍光 X 線分析により組成分析した結果、原子比 (任意単位) で

S r : 5.48、
I n : 16.81、
O : 6.65、
S : 52.84、
E u : 0.28

であった。すなわち、S r_xI n_yO_zS_w : E u における原子比は、

G a / S r = $y/x = 3.07$ 、
O / (S + O) = $z/(w+z) = 0.111$ 、
(x + 3y/2) / (z + w) = 0.94

であった。

【0089】得られた E L 素子に対し実施例 1 と同様にして発光特性を測定したところ、30 cd/m^2 の赤色発

* 光輝度が再現良く得られた。図 4 に発光スペクトルを示す。

【0090】実施例 5

蛍光体薄膜をアニールする際に、温度、雰囲気および湿度の少なくとも 1 種を変更することにより O / (S + O) が表 1 に示す値となるように制御したほかは実施例 1 と同様にして、E L 素子を作製した。

【0091】これらの E L 素子を実施例 1 と同条件で連続駆動し、初期の輝度と、輝度が半減するまでの時間 (輝度半減寿命) とを調べた。結果を表 1 に示す。

【0092】

【表 1】

表 1

素子 No.	O/(S+O)	初期輝度 (cd/m^2 at 1kHz)	輝度半減 寿命(時間)
1 (比較)	0.05*	2080	800
2	0.13	4430	10000
3	0.20	5660	8000
4	0.27	5720	1500

* : 限定範囲外

【0093】表 1 から、O / (S + O) が 0.1 以上であると、初期輝度が高くなり、かつ、発光寿命が十分に長くなることがわかる。なお、各 E L 素子の蛍光体薄膜は、組成式 S r_xG a_yO_zS_w : E u において、 y/x が 2.2 ~ 2.7 であり、 $(x+3y/2)/(z+w)$ が 0.9 ~ 1.1 であった。蛍光体薄膜の組成は、輝度評価後に素子断面を T E M - E D S で分析することにより測定した。

【0094】また、T E M - E D S による分析の結果、本実施例および上記各実施例で形成した蛍光体薄膜は結晶化しており、主な結晶相は A B₂S₄ であった。

【0095】

【発明の効果】本発明の蛍光体薄膜は、赤、緑、青の発光が可能であり、しかも、良好な色純度が得られるため、フルカラー E L パネルや多色 E L パネルに適用する場合、フィルタを用いなくてすむ。また、本発明では、蛍光体薄膜中の酸素含有量を制御することにより、輝度を高く、かつ輝度寿命を長くできる。したがって、本発明により高輝度かつ長寿命でかつ安価な E L パネルが実現するので、本発明は産業上の利用価値が大きい。

【0096】本発明の蛍光体薄膜は、アルカリ土類チオアルミネートに比べ組成制御が容易なアルカリ土類チオガレートおよび/またはアルカリ土類チオインデートを主成分とするため、高輝度が再現性よく得られ、輝度のばらつきが少なく、歩留まりが高い。

【0097】また、本発明では、化学的あるいは物理的性質が類似した材料を用いて赤、緑、青の各色を発光する蛍光体薄膜が得られる。したがって、同一の製膜手法や製膜装置を用いて各色の蛍光体薄膜を形成できるの

で、フルカラーELパネルの製造工程を簡略化することができ、製造コストを低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に用いる蒸着装置の構成例を示す概略断面図である。

【図2】2重絶縁型構造の無機EL素子の一部を切り出して示す斜視図である。

【図3】実施例1のEL素子の発光スペクトルを示したグラフである。

【図4】実施例4のEL素子の発光スペクトルを示した

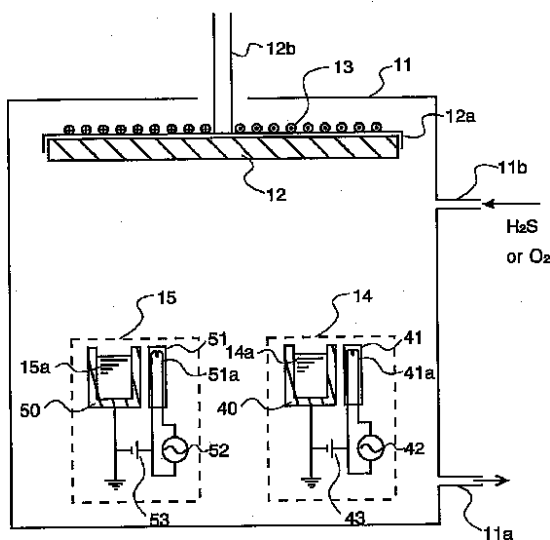
グラフである。

【符号の説明】

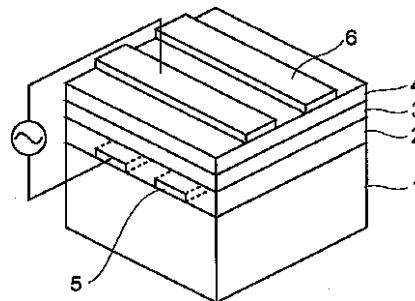
- * 1 基板
- 2 第1の絶縁層（厚膜誘電体層）
- 3 発光層
- 4 第2の絶縁層（薄膜誘電体層）
- 5 下部電極
- 6 上部電極（透明電極）
- 11 真空槽
- 12 基板
- 13 加熱手段
- 14 EB蒸発源
- 15 EB蒸発源

*

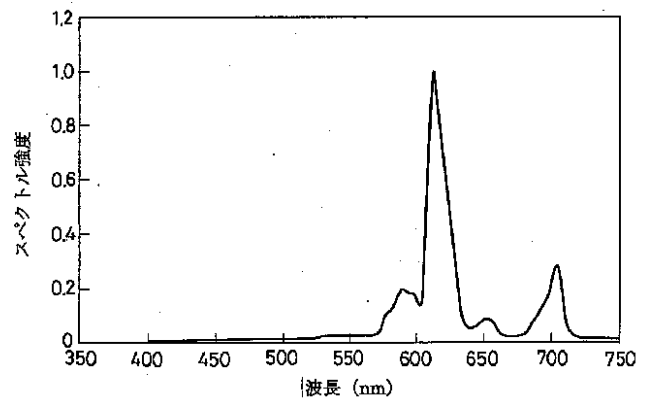
【図1】



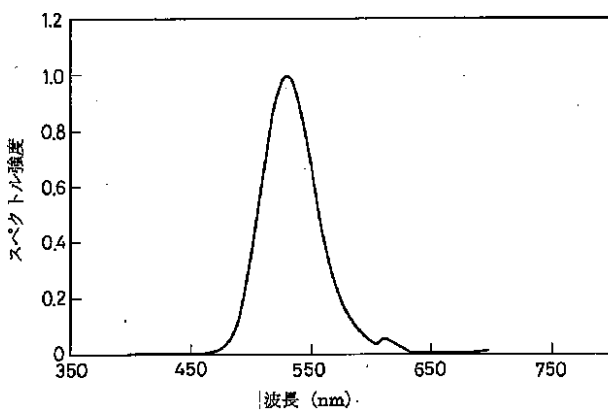
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	Z
F タ-ム (参考)	3K007 AB02 AB04 AB11 BA06 DA02 DA05 DB01 DC04 EA02 EC02 4H001 CA04 CF02 XA08 XA12 XA13 XA16 XA20 XA31 XA38 XA49 XA56 YA00 YA63		

专利名称(译)	磷光体薄膜，其制造方法和EL面板		
公开(公告)号	JP2003003162A	公开(公告)日	2003-01-08
申请号	JP2002118472	申请日	2002-04-19
[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	H05B33/10 C09K11/00 C09K11/08 C09K11/62 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/00.A C09K11/00.F C09K11/08.B C09K11/62.CPD H05B33/10 H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/DA02 3K007/DA05 3K007/DB01 3K007/DC04 3K007/EA02 3K007/EC02 4H001/CA04 4H001/CF02 4H001/XA08 4H001/XA12 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA31 4H001/XA38 4H001/XA49 4H001/XA56 4H001/YA00 4H001/YA63 3K107/AA07 3K107/AA09 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/GG04 3K107/GG26 3K107/GG28 4H001/YA90		
代理人(译)	石井洋一		
优先权	2001121591 2001-04-19 JP		
其他公开文献	JP4230164B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种荧光体薄膜，该荧光体薄膜具有高亮度并且由于良好的色纯度而无需使用滤光器，并且具有长的发光寿命，这特别适合于全彩色EL面板的每个RGB元件。 .. 包含主体材料和发光中心的氧硫化物，其中所述主体材料是至少包含碱土金属元素，Ga和/或In，硫（S）和氧（O）的氧硫化物。并且，荧光体薄膜中，主体材料中的氧与氧和硫的总和的原子比 $O/(S+O)$ 为 $O/(S+O) = 0.1 \sim 0.85$ 。

【图2】

