

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号
特許第3501742号
(P3501742)

(45) 発行日 平成16年 3 月 2 日 (2004. 3. 2)

(24) 登録日 平成15年12月12日 (2003. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12 C
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00 F
11/08		11/08 J
11/56	C P C	11/56 C P C
11/64	C P M	11/64 C P M
請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-303718(P2000-303718)	(73) 特許権者	000003067 TDK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12年10月 3 日 (2000. 10. 3)	(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
(65) 公開番号	特開2002-110351(P2002-110351A)	(72) 発明者	長野 克人 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
(43) 公開日	平成14年 4 月12日 (2002. 4. 12)	(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
審査請求日	平成13年 6 月 7 日 (2001. 6. 7)	審査官	里村 利光
		(56) 参考文献	特開2001-262140 (J P, A) 特開 昭60-139784 (J P, A) 特開 平 8 -134440 (J P, A)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 積層蛍光体およびELパネル

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも第一の薄膜と第二の薄膜とを有する積層蛍光体であって、前記第一の薄膜の母体材料がバリウムアルミネートを主成分とし、この母体材料にイオウ元素を含有し、さらに発光中心としてEuを含有するものであり、前記第二の薄膜の母体材料が硫化亜鉛を主成分とする積層蛍光体。

【請求項 2】 前記イオウ元素の混合量と母体材料の酸素元素のモル比率、 $S/(S+O)$ が $0.02 \sim 0.5$ である請求項 1 の積層蛍光体。

【請求項 3】 前記第一の薄膜と第二の薄膜との発光の合成色がCIE色度座標で $x = 0.27 \sim 0.39$ 、 $y = 0.27 \sim 0.38$ の白色である請求項 1 または 2 の積層蛍光体。

2

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の積層蛍光体を有する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素子に用いられる発光層に関し、特に発光層に用いられる白色の蛍光体薄膜の積層体とこれを用いた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を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: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。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、イオウ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】一方、モノクロディスプレイにおいては、すでに、オレンジ色の蛍光体ZnS:Mnを用いて製品化されている。表示の見易さを考えると白色のモノカラーの要求が出てきている。この要求に対し、ディスプレイアンドイメージング、(1994) Vol. 3、159-171ページに示されるように、各種の白色蛍光体が検討されている。

【0007】従来、白色用蛍光体としては、Prを発光中心として添加したZnS:Pr薄膜が知られてるが、これは、発光スペクトルが輝線で構成されているため、薄膜干涉効果が現れて視角依存性があり、また輝度も低かった。これに対しSrS:Ceの青緑蛍光体をベースに、Eu、Mnなど

の赤色成分を付加する方法で種々白色蛍光体を実現されている。

【0008】たとえば、(1) SrS母体材料にCeとEuの両方を発光中心として添加するSrS:Ce, Euによる方法、(2) SrS:CeとSrS:Euを多層構造で用いるSrS:Ce/SrS:Euによる方法、(3) SrS:CeとCaS:Euを多層構造で用いるSrS:Ce/CaS:Euによる方法、(4) SrS:CeとZnS:Mnを多層構造で用いるSrS:Ce/ZnS:Mnによる方法などがある。

【0009】これらSrS:Ceベースの白色蛍光体薄膜は、発光スペクトルがブロードであり、白色発光としては理想的な材料といえるが、輝度が低く、また、得られる白色も黄色に近いいわゆるegg-shell ホワイトであり、人間工学的立場からは、ペーパーホワイトすなわちCIE色度座標でx=0.3、y=0.3に近いものはフィルターを用いた場合以外は得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フィルターを必要としない、色純度の良好な白色、特にペーパーホワイトモノカラーELパネル用に適した積層蛍光体およびELパネルを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(4)のいずれかの構成により達成される。

(1) 少なくとも第一の薄膜と第二の薄膜とを有する積層蛍光体であって、前記第一の薄膜の母体材料がバリウムアルミネートを主成分とし、この母体材料にイオウ元素を含有し、さらに発光中心としてEuを含有するものであり、前記第二の薄膜の母体材料が硫化亜鉛を主成分とする積層蛍光体。

(2) 前記イオウ元素の混合量と母体材料の酸素元素のモル比率、S/(S+O)が0.02～0.5である上記(1)の積層蛍光体。

(3) 前記第一の薄膜と第二の薄膜との発光の合成色がCIE色度座標でx=0.27～0.39、y=0.27～0.38の白色である上記(1)または(2)の積層蛍光体。

(4) 上記(1)～(3)の積層蛍光体を有するELパネル。

【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。本発明は、第一の薄膜と第二の薄膜を積層した蛍光体薄膜の積層体であり、得られる積層蛍光体はそれぞれの層の発光が合成され、白色の発光を放射するようになる。

【0013】本発明の第一の薄膜は、母体材料として、酸化物のバリウムアルミネートを用いたものである。

【0014】従来、アルカリ土類アルミネート薄膜をEL用の薄膜蛍光体として、検討した例はない。推測するに、アルカリ土類アルミネートは、結晶化薄膜を得難

く、EL発光する蛍光体薄膜として利用できなかったためと考えられる。アルカリ土類アルミネートは、PDP用あるいは、蛍光ランプ用に検討されている。炭酸バリウムなどのBa原料とアルミナなどのAl原料およびEuを添加して1100℃から1400℃で焼成し、粉体を合成する。合成ことにより、の青色蛍光体として用いられている。

【0015】発明者らは、バリウムアルミネートをEL用の薄膜蛍光体として薄膜化した。そして、この薄膜を用いてEL素子としたが、発光を得ることができなかった。1100℃でアニールすると、ようやくEL発光が観察された。しかしながら、2 cd/m²と低輝度で、EL素子のパネルに応用するためには、高輝度化とプロセス温度の低減が必要であった。

【0016】この結果から、この系の蛍光体薄膜において、研究を重ね、バリウムアルミネート母体材料にイオウを添加することにより、飛躍的に輝度が向上することを発見した。

【0017】本発明の第一の薄膜は、酸化物であるバリウムアルミネート母体材料にイオウを含有し、さらに発

光中心としてEu元素を含有するものである。

【0018】蛍光体薄膜は、

組成式 $Ba_xAl_yO_zS_w : Eu$
で表されるものであることが好ましく。上記式において、x, y, z, wは、それぞれ元素Ba, Al, O, Sのモル比を表す。x, y, z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。

【0019】バリウムアルミネート母体材料に対してイオウを原子比でS/(S+O)が0.01~0.95、特に0.02~0.7の範囲内で含有することが好ましい。すなわち、上式では、w/(z+w)の値が0.02~0.7、好ましくは0.02~0.50、特に、0.03~0.35であることが好ましい。

【0020】イオウは、蛍光体薄膜EL発光輝度を飛躍的に高める効果がある。アルカリ土類アルミネートにイオウを含有すると、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、添加されたEuが母体材料内で2価となり、化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度な発光が得られるものと考えられる。

【0021】また、 $Ba_xAl_yO_zS_w : Eu$ において、Baの一部が、Mg, Ca, Srで置換されたものであっても良いし、Alの一部が、B, Ga, In, Tlで置換されたものであっても良い。この置換により、白色の色度が調整可能である。

【0022】さらに、発光中心として、Euを添加する

ことが好ましい。Euの添加量としては、バリウム原子に対して1~10mol%添加することが好ましい。また、他の希土類元素をEuと共に添加しても良いし、単独で添加しても良い。例えば、希土類元素は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、Euの他に、Ce, Tb, Ho, Sm, Yb, Ndを添加することが好ましい。これらの他の希土類元素を添加することにより白色の色度が調整可能である。

【0023】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EL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、50~1000nm、特に、100~400nm程度であるが、白色蛍光体とするために、後述する第二の薄膜との膜厚比が重要である。

【0024】本発明の第二の薄膜は、母体材料が硫化亜鉛を主成分とした薄膜である。母体材料は、ZnSを主成分とし、MgS, SrS, BaSなどとZnSとの固溶体であっても積層体であってもよい。発光中心としては、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。特に、従来オレンジ色の蛍光体薄膜として用いられているZnS:Mn系蛍光体が好ましい。第二の母体材料には、Mnを発光中心として、第二の母体材料に対し、0.1~1.0mol%、好ましくは0.2~0.6mol%、特に0.3~0.4mol%添加したものが好ましい。また、前述のZnSとの固溶体によると、ZnS:Mnのオレンジ色の色度調整が可能で、本発明の白色の色度調整が可能である。

【0025】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EL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、300~2000nm、特に、400~800nm程度である。

【0026】第一の薄膜と第二の薄膜の積層順序および積層回数は特に制限されるものではない。第一の薄膜と第二の薄膜を、それぞれ同一もしくは異なる組成で複数用いてもよい。例えば、第二の薄膜について、ZnS:Mn蛍光膜と、固溶体であるZnMgS:Mn蛍光膜を複数用いてもよい。本発明の白色を用いて、カラーフィルターにより赤、緑、青を取り出し、フルカラー用のディスプレイに応用する場合、上述の複数の膜により、赤、緑、青を調整することができる。これらの膜は、成膜温度の高い条件で作製する方を先に成膜するとよい。すなわち成膜温度の高い薄膜を基板側になるようにすることが好ましい。通常は、第一の薄膜上に第二の薄膜を形成することが好ましい。

【0027】第一の薄膜の合計膜厚T1と第二の薄膜の合計膜厚T2の比T2/T1を調整することにより、白色(色度)を調整することができる。T2/T1の値が大きすぎると黄色に近い白色となり、小さすぎると青白い白色となる。

【0028】本発明の積層体は、第一の薄膜と第二の薄膜との発光の合成色がCIE色度座標で $x=0.27\sim0.39$ 、 $y=0.27\sim0.38$ 、特に $x=0.30\sim0.36$ 、 $y=0.30\sim0.35$ の純度の高い白色が得られる。

【0029】このような第一の薄膜を得るのは、たとえば、以下の反応性蒸着法によることが好ましい。

【0030】たとえば、Euを添加した酸化バリウムベレット、アルミナベレット、 H_2S ガスを用いた2元反応性蒸着。または、Euを添加した硫化バリウムベレット、アルミナベレット、ガスを用いない2元真空蒸着。Euを添加した酸化バリウムベレット、アルミナベレット、 H_2S ガスを用いた2元反応性蒸着。Euを添加した硫化バリウムベレット、アルミナベレット、ガスを用いない2元真空蒸着。Euを添加した酸化バリウムベレット、硫化アルミニウムベレット、ガスを用いない2元真空蒸着。Euを添加した硫化バリウムベレット、硫化アルミニウムベレット、 H_2S ガスを用いた2元反応性蒸着。Euを添加した硫化バリウムベレット、硫化アルミニウムベレット、 O_2 ガスを用いた2元反応性蒸着。などの方法が好ましい。硫化物薄膜を形成後、酸化雰囲気アニールすることによって、イオウ添加バリウムアルミネート薄膜を得ても良い。

【0031】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。

【0032】蒸着中の基板温度は、 $100^\circ\text{C}\sim600^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $150^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ 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する。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、成膜後の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 $600^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$ 、特に $800^\circ\text{C}\sim900^\circ\text{C}$ である。

【0033】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、大気中、 O_2 中、 N_2 中、Ar中、S蒸気中、 H_2S 中などでのアニールも効果的である。

【0034】蒸着時の圧力は好ましくは $1.33\times10^{-4}\sim1.33\times10^{-1}\text{ Pa}$ ($1\times10^{-6}\sim1\times10^{-3}\text{ Torr}$)である。また H_2S などのガスを導入する際、圧力を調整して $6.65\times10^{-3}\sim6.65\times10^{-2}\text{ Pa}$ ($5\times10^{-5}\sim5\times10^{-4}\text{ Torr}$)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 $5\sim200\text{ SCCM}$ 、特に $10\sim30\text{ SCCM}$ が好ましい。

【0035】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。

【0036】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 $10\text{ 回}/\text{min}$ 以上、より好ましくは $10\sim50\text{ 回}/\text{min}$ 、特に $10\sim30\text{ 回}/\text{min}$ 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。

【0037】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 $100\sim1400^\circ\text{C}$ 程度、温度制御の精度は、 1000°C で $\pm1^\circ\text{C}$ 、好ましくは $\pm0.5^\circ\text{C}$ 程度である。

【0038】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、硫化アルミニウムと硫化バリウムを蒸発源とし、酸素を導入しつつ、S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が配置されている。

【0039】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および硫化アルミニウムを所定の比率で蒸発させることができる。一つのEガンで多元同時蒸着を行う蒸着方法は、多元パルス蒸着法といわれるものである。なお、この例では硫化アルミニウムと硫化バリウムの蒸発源としてEB蒸発源を用いたが、いずれか一方、あるいは双方を抵抗加熱蒸発源などの他の蒸発源に代えてもよい。

【0040】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、硫化水素ガス等を導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0041】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。

【0042】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バリウム蒸気と硫化アルミニウム蒸気とを基板12上に堆積、導入した酸素と結合させ、S添加酸化物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、堆積される蛍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。

【0043】第二の薄膜は、ZnS:Mnペレットを用いた蒸着法やZnSターゲットを用いたスパッタ法など公知の方法により形成することが可能である。

【0044】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、高輝度に白色で発光する積層構造の蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

【0045】本発明の発光層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。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。

【0046】図2は本発明の積層蛍光体を用いた無機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。そして、発光層に上記積層蛍光体を用いている。

【0047】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、ガラスまたは、アルミナ(Al_2O_3)、フォスフェライト($2MgO \cdot SiO_2$)、ステアタイト($MgO \cdot SiO_2$)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、ベリリア(Be

O)、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。これらのうち耐熱温度が1000℃程度以上のものが好ましい。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。

【0048】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。

【0049】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。

【0050】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。

【0051】誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot cm$ 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 $\epsilon = 100 \sim 10000$ 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。

【0052】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。

【0053】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。

【0054】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る。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。

【0055】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。

【0056】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In₂O₃とSnO₂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。In₂O₃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In₂O₃に対するZnOの混合比は、通常、12～32質量%程度である。

【0057】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。

【0058】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0.001～5at%程度が好ましい。

【0059】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。

【0060】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、1Ω・cm以下、特に0.003～0.1Ω・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50～2000nm、特に100～1000nm程度である。

【0061】以上、本発明の発光層を無機EL素子に应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、白色に発光する素子を用いればディスプレイ用のモノカラーパネルに应用することができる。

【0062】

【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。

【0063】【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に代わりEガン1台、抵抗加熱セル1台を用いた。

【0064】Euを5mol%添加したBaS粉を入れたEB源15、Al₂S₃粉を入れた抵抗加熱セル源(14)を真空槽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Ba_xAl_yO_zS_w:Eu層を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、得られる薄膜が1nm/secになるように調節した。このときH₂Sガスを20sccm導入した。薄膜形成後750℃の大気雰囲気中で10分間アニールし第一の薄膜を膜厚300nm形成した。

【0065】この上にMnを0.5mol%添加したZnSペレットを用い、EB蒸着により第二の薄膜を膜厚400nm形成した。

【0066】第一の薄膜Ba_xAl_yO_zS_w:Eu薄膜を別途作製し、蛍光X線分析により組成分析した結果、原子比でBa:Al:O:S:Eu=7.40:19.18:70.15:2.90:0.36であった。

【0067】さらにこの発光層を用いたEL素子を作製した。電極に1kHzのパルス幅50μsの電界を印加することにより、500cd/m²の白色発光輝度が再現良く得られた。発光色は、CIE色度座標でx=0.352、y=0.303でペーパーホワイトが得られた。

【0068】以上のように本発明の積層蛍光体は、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白の蛍光体薄膜材料を得ることが可能となる。

【0069】また、このような積層蛍光体を用いたEL素子は、発光特性に優れ、特に、白色EL素子やモノクロELパネルを形成することができ、実用的価値が大きい。

【0070】

【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、特に白色モノクロEL用に適した積層蛍光体およびELパネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

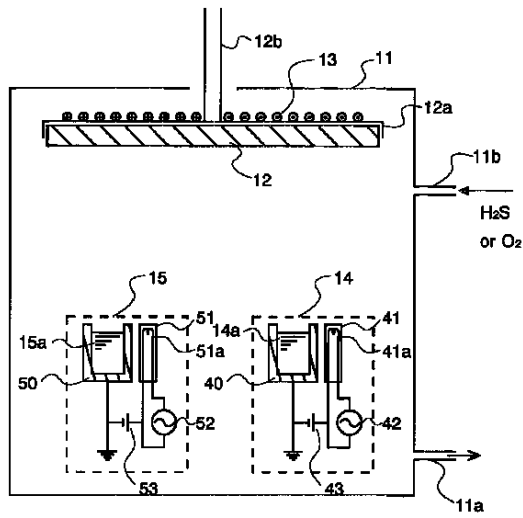
【図1】本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【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。

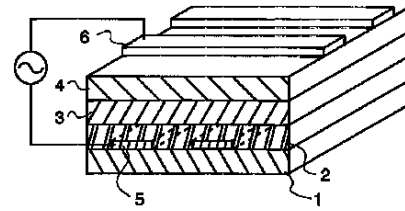
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------|
| 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 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

Z

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

H05B 33/00 - 33/28

G09K 11/00 - 11/89

J I C S T ファイル (J O I S)

专利名称(译)	堆叠磷光体和EL面板		
公开(公告)号	JP3501742B2	公开(公告)日	2004-03-02
申请号	JP2000303718	申请日	2000-10-03
[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		
当前申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	矢野義彦 長野克人		
发明人	矢野 義彦 長野 克人		
IPC分类号	H05B33/12 C09K11/00 C09K11/08 C09K11/56 C09K11/64 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/12.C C09K11/00.F C09K11/08.J C09K11/56.CPC C09K11/64.CPM H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA05 3K007/FA01 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC09 3K107/DD51 3K107/DD53 3K107/DD54 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF13 3K107/FF14 4H001/CA02 4H001/CA05 4H001/CA06 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA30 4H001/XA56 4H001/YA63		
代理人(译)	石井洋一		
其他公开文献	JP2002110351A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：提供不需要过滤器且色纯度极佳的层压荧光粉和EL面板，特别适用于白色单色EL。 解决方案：该层压荧光体至少具有第一薄膜2和第二薄膜4，其中第一薄膜的基材含有铝酸钡作为主要成分，并且在该基材中添加硫元素，基材中的S / S + O摩尔比为0.02~0.5，Eu为发光中心，第二薄膜的基材以硫化锌为主要成分荧光粉。并且第一薄膜和第二薄膜的发光复合颜色为白色，CIE色度坐标为x = 0.27至0.39，y = 0.27至0.38。

【図2】

