

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C09K 11/62	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년06월21일 10-0496400 2005년06월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7016970	(65) 공개번호	10-2003-0011892
(22) 출원일자	2002년12월12일	(43) 공개일자	2003년02월11일
번역문 제출일자	2002년12월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/003927	(87) 국제공개번호	WO 2002/86017
국제출원일자	2002년04월19일	국제공개일자	2002년10월31일

(81) 지정국

국내특허 : 캐나다, 중국, 대한민국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

(30) 우선권주장	JP-P-2001-00121591	2001년04월19일	일본(JP)
	JP-P-2002-00030132	2002년02월06일	일본(JP)

(73) 특허권자 더 웨스타임 코퍼레이션
캐나다 티8엘 3더블류4, 앨버터, 포드 서스캐치원, 10102-114 스트리트

(72) 발명자 야노요시히코
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

오이케도모유키
일본도쿄,쥬오쿠,니혼바시,1초메,13-1티디케이가부시키가이샤내

(74) 대리인 황이남

심사관 : 최성근

(54) 형광체박막, 그 제조방법 및 E L 패널

요약

본 발명은 높은 휘도이며, 또한 색순도가 양호하기 때문에 필터를 사용할 필요가 없으며, 또한 휘도수명이 길고, 풀컬러 EL패널용 RGB의 각 소자에 특히 적합한 형광체박막을 제공한다.

본 발명의 형광체박막은 모체재료와 발광중심을 함유한다. 모체재료는, 알칼리토류원소와, Ga 및/또는 In과, 황(S)을 적어도 함유하며, 또한 Al을 함유할 수 있는 황화물이거나, 이들에 산소(O)가 함유되는 옥시황화물이다. 모체재료중에서 알칼리토류원소를 A로 나타내며, Ga, In 및 Al을 B로 나타내었을 때, 원자비 B/A는 B/A=2.1~3.5이다.

대표도

도 1

색인어

형광체박막

명세서

기술분야

본 발명은 무기EL소자 등의 발광층에 사용되는 형광체박막 및 그 제조방법과, 이를 사용한 EL패널에 관한 것이다.

배경기술

근년, 소형 또는 대형경량의 플랫폼 디스플레이로서, 박막EL소자가 활발히 연구되고 있다. 황등색발광의 망간첨가 황화아연으로 이루어지는 형광체박막을 사용한 모노크롬박막 EL디스플레이는 도 2에 도시하는 바와 같은 박막의 절연층(2, 4)을 사용한 2중절연형 구조로 이미 실용화되고 있다. 도 2에 있어서, 기관(1)위에는 소정패턴의 하부전극(5)이 형성되어 있고, 이 하부전극(5)이 형성되어 있는 기관(1)위에 제1의 절연층(2)이 형성되어 있다. 또, 이 제1의 절연층(2)위에는 발광층(3), 제2의 절연층(4)이 차례로 형성됨과 동시에, 제2의 절연층(4)위에는 상기 하부전극(5)과 매트릭스회로를 구성하도록 상부전극(6)이 소정의 패턴으로 형성되어 있다.

또한 디스플레이로서 퍼스널컴퓨터용, TV용, 그 밖의 표시용에 대응하기 위해서는 컬러화가 필요불가결하다. 황화물 형광체박막을 사용한 박막EL디스플레이는 신뢰성, 내환경성이 뛰어나지만, 현재로서는, 적색, 녹색, 청색의 3원색으로 발광하는 EL용 형광체의 특성이 불충분하기 때문에, 컬러용으로는 부적당한 것으로 되어 있다. 청색 발광형광체는 모체재료로서는 SrS, 발광중심으로서 Ce를 사용한 SrS:Ce나 ZnS:Tm, 적색 발광형광체로서는 ZnS:Sm, CaS:Eu, 녹색 발광형광체로서는 ZnS:Tb, CaS:Ce 등이 후보로서 계속 연구되고 있다.

이들 적색, 녹색, 청색의 3원색으로 발광하는 형광체 박막은 발광휘도, 효율, 색순도에 문제가 있어, 현재, 컬러 EL패널의 실용화에는 이르지 못하고 있다. 특히, 청색은 SrS:Ce를 사용하여 비교적 높은 휘도를 얻을 수는 있으나, 풀컬러 디스플레이용 청색으로서의 휘도가 부족하고, 색도도 녹색쪽으로 기울기 때문에 보다 좋은 청색발광층의 개발이 요망되고 있다.

이들 과제를 해결하기 위해, 일본국 특개평 7-122364호 공보, 일본국 특개평 8-134440호 공보, 신가쿠기보EID 98-113, p.19-24 및 Jpn.J.Appl.Phys. Vol.38, (1999년) pp.L1291-1292에 기재되어 있는 바와 같이, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 나 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 등의 티오갈레이트 또는 티오알루미늄이트계의 청색형광체가 개발되어 있다. 이들 티오갈레이트계 형광체에서는 색의 순도의 점에서는 문제가 없으나, 휘도가 낮고, 특히 다원조성이기 때문에, 조성이 균일한 박막을 얻기가 어렵다. 조성제어성이 나쁜 것으로 인하여 결정성이 나쁘고, 황이탈로 인한 결함의 발생, 불순물의 혼입 등으로 인해서 고품질의 박막을 얻을 수가 없고, 이 때문에 휘도가 오르지 않는다고 생각되고 있다. 특히, 티오알루미늄이트는 조성제어성이 극히 곤란하다.

풀컬러 EL패널을 실현하는데 있어서는 청색, 녹색, 적색용 형광체박막을 안정적이고 저비용으로 제작하는 공정이 필요한 바, 상기와 같은 형광체박막의 모체재료나 형광중심재료의 화학적 혹은 물리적인 성질이 개개의 재료에 따라서 다르기 때문에, 형광체박막의 종류에 따라서 제조방법이 다르다. 따라서, 특정조성의 형광체박막으로 고휘도가 얻어지도록 제막조건을 설정하면, 다른 색의 형광체박막에서는 고휘도를 실현할 수 없다. 이 때문에, 풀컬러 EL패널을 제조하기 위해서는 여러 종류의 제막장치가 필요하게 되며, 따라서, 제조공정은 한층 복잡해지고 패널제조비용도 상승한다.

또, 상기의 청색, 녹색, 적색의 EL형광체박막의 EL스펙트럼은 모두 광역이며, 풀컬러 EL패널에 사용하는 경우에는, 필터를 사용하여 EL형광체박막의 EL스펙트럼으로부터 패널로서 필요한 RGB를 끌어내지 않으면 안된다. 필터를 사용하면 제조공정이 복잡할 뿐만 아니라, 가장 큰 문제는 휘도가 저하된다는 것이다. 필터를 사용하여 RGB를 끌어내면 청색, 녹색, 적색의 EL형광체박막의 휘도가 10~50%이상이나 손실되기 때문에 패널의 휘도가 저하되어 실용화할 수가 없게 된다.

또, EL패널로서 살용화하기 위해서는, 장기간에 걸쳐서 휘도가 유지될 것, 즉 휘도수명이 길어야 하는 것이다

상기의 문제를 해결하기 위하여 고휘도이며, 또한 색순도가 양호하여 필터를 사용할 필요가 없고, 또한, 휘도수명이 장기간인 적색, 녹색, 청색의 형광체박막이 요구되고 있다. 또, 이와 같은 적, 녹, 청색의 형광체박막을 동일한 제막방법이나 제막장치를 사용하여 제조가 가능하도록 하는 것이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 고휘도이며, 또한 색순도가 양호하기 때문에 필터를 사용할 필요가 없고, 또한 휘도수명이 길며, 풀컬러EL패널용의 RGB의 각 소자에 특히 적합한 형광체박막을 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 형광체박막을 이용한 풀컬러EL패널을 간편한 공정에 의해 저렴한 비용으로 제조가 가능하게 하는 것이다.

이와 같은 목적은 하기 (1)~(11)의 본 발명에 의해 달성된다.

(1) 모체재료와 발광중심을 함유하고,

모체재료가 알칼리토류원소와, Ga 및/또는 In과, 황(S)을 적어도 함유하며, 또한 Al을 함유할 수 있는 황화물이거나, 이들에 산소(O)가 함유되는 옥시황화물이며, 모체재료중에서 알칼리토류원소를 A로 나타내고, Ga, In및 Al을 B로 표시하였을 때, 원자비 B/A가

$B/A=2.1\sim 3.5$ 인 형광체박막.

(2) $B/A=2.1\sim 3.5$ 인 상기(1)의 형광체박막.

(3) 모체재료중에 있어서, 산소와 황과의 합계에 대한 산소의 원자비 $O/(S+O)$ 가,

$O/(S+O)=0.01\sim 0.85$ 인 상기 (1) 또는 (2)의 형광체박막.

(4) 모체재료중에 있어서, 산소와 황과의 합계에 대한 산소의 원자비 $O/(S+O)$ 가,

$O/(S+O)=0.1\sim 0.85$ 인 상기 (1) 또는 (2)의 형광체박막.

(5) 하기 조성식으로 표시되는 상기 (1)~(4)중 어느 하나의 형광체박막.

조성식 $A_xB_yO_zS_w:M$

[단, M은 발광중심이 되는 금속원소를 나타내며, A는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, B는 Ga, In 및 Al로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, B에는 Ga 및/또는 In이 반드시 포함된다. $x=1\sim 5$, $y=1\sim 15$, $z=3\sim 30$, $w=3\sim 30$ 이다.]

(6) 상기 발광중심은 희토류원소인 상기 (1)~(5)중 어느 하나의 형광체박막.

(7) 상기 (1)~(6)중 어느 하나의 형광체박막을 갖는 EL패널.

(8) 상기 (1)~(6)중 어느 하나의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 황화물박막을 형성한 후, 산화분위기중에서 어닐링처리를 실시하여 옥시황화물박막으로 하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

(9) 상기 (1)~(6)중 어느 하나의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 증발원으로서, 알칼리토류원소의 황화물 또는 금속을 함유하는 것과, Ga황화물 및/또는 In황화물을 함유하는 것을 적어도 사용하고, 반응성가스로서 산소가스를 사용하는 반응성증착법에 의해, 옥시황화물박막을 형성하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

(10) 상기 (1)~(6)중 어느 하나의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 증발원으로서, 알칼리토류원소의 황화물 또는 금속을 갖는 것과, Ga황화물 및/또는 In황화물을 함유하는 것을 적어도 사용하는 증착법에 의해 황화물박막을 형성한 후, 산화분위기중에서 어닐링처리를 실시하여 옥시황화물박막으로 하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

(11) 알칼리토류황화물을 함유하는 증발원에, 발광중심이 함유되어 있는 상기 (9) 또는 (10)의 형광체박막의 제조방법.

(작용)

먼저, 본 발명자들은 알칼리토류 티오알루미늄에이트와 비교하여 조성제어가 용이한 알칼리토류 티오갈레이트, 알칼리토류 티오인데이이트를 EL용 형광체로서 박막화하였다. 얻어진 박막을 사용하여 EL소자를 제작하였으나, 원하는 발광을 얻을 수가 없었다. 얻어진 박막의 발광휘도는 고작 $2\text{cd}/\text{m}^2$ 이며, EL패널에 응용하기 위해서는 고휘도화가 필요하였다.

이 결과를 기초로 하여, 이 조성계의 형광체박막에 대한 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 이르렀다. 즉, 알칼리토류 티오갈레이트나 알칼리토류 티오인데이이트를 주체로 하는 모체재료에 있어서, 알칼리토류원소에 대한 Ga 및/또는 In의 원자비가 소정의 범위가 되도록 제어하는 것에 의하여, 임계적으로 현저하게 높은 휘도가 얻어지는 것을 발견하였다. 또, 모체재료에 소정량의 산소를 첨가하여 옥시황화물로 함으로써, 비약적으로 휘도가 상승하고, 또한 휘도수명이 현저하게 길어지는 것을 발견하였다.

본 발명에서는 이와 같은 모체재료에, 발광색에 대응하는 각종 발광중심을 첨가하는 것에 의하여, 각각 색순도가 높은 적, 녹, 청색의 광을 고휘도로 방사하는 형광체박막을 얻었다. 또한, 이들 형광체박막은 모두 반응성증착법을 사용하여 형성할 수 있기 때문에, 본 발명은 풀컬러 EL패널의 저비용화에도 유효하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제조방법에 사용하는 증착장치의 구성예를 나타내는 개략단면도.

도 2는 2중절연형 구조의 무기EL소자의 일부를 절단하여 나타내는 사시도.

도 3은 실시예 1의 EL소자의 발광스펙트럼을 나타낸 그래프.

도 4는 실시예 4의 EL소자의 발광스펙트럼을 나타낸 그래프.

도 5는 실시예 6에서 제작한 EL소자에 대하여, 형광체박막의 원자비 Ga/ Sr과 휘도와의 관계를 나타내는 그래프.

실시예

이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명의 형광체박막은 모체재료와 발광중심을 함유한다. 이 모체재료는 알칼리토류원소와, Ga 및/또는 In과, 황(S)을 함유하고, 또한 Al을 함유하여도 좋은 화합물이거나, 또는 이들의 원소에 첨가하여 산소(O)도 함유하는 옥시화합물이다.

본 발명의 형광체박막은 결정화하고 있는 것이 바람직하나, 명확한 결정구조를 갖지 않는 비정질상태이어도 좋다. 본 발명의 형광체박막에 포함되는 결정으로서 알칼리토류원소를 A로 표시하고, Ga, In 및 Al을 B로 표시하면, $A_5B_2S_8$, $A_4B_2S_7$, $A_2B_2S_5$, AB_2S_4 , AB_4S_7 , $A_4B_{14}S_{25}$, AB_8S_{13} , $AB_{12}S_{19}$ 의 1종 또는 2종이상인 것이 바람직하며, 특히 AB_2S_4 결정이 포함되는 것이 바람직하다. 형광체박막중에서는 결정중의 S의 일부를 O로 치환할 수도 있다.

본 명세서에 있어서 알칼리토류원소란, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra 중 어느 하나이다. 이들 중에서도 Mg, Ca, Sr 및 Ba가 바람직하며, 특히 Ba 및 Sr이 바람직하다.

또, 알칼리토류원소와 조합하는 원소는 Ga 및/또는 In이거나, Ga 및/또는 In에 추가한 Al이며, 이들 원소의 조합은 임의이다.

본 발명의 형광체박막은



으로 표시되는 것이 바람직하다. 상기 조성식에 있어서, M은 발광중심이 되는 금속원소를 나타내며, A는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 나타내고, B는 Ga, In 및 Al로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, B에는 Ga 및/또는 In이 반드시 포함된다. 즉 B는 Ga 및/또는 In이거나, Ga 및 Al이거나, In 및 Al이거나, Ga, In 및 Al이다.

원소B중에 있어서의 Al의 원자비는 0.3이하인 것이 바람직하다. Al의 원자비가 너무 크면, 형광체박막의 조성제어가 곤란하게 되는 것 이외에, 알칼리토류 티오갈레이트나 알칼리토류 티오인데이트의 조성을 최적화하는 것에 의하여 고휘도 및 긴 수명을 얻는다는 본 발명의 효과가 불충분해지기 때문이다.

상기 식에 있어서, x, y, z, w는 원소 A, B, O, S의 몰비를 나타낸다. x, y, z 및 w는 바람직하게는,

$$x=1 \sim 5$$

$$y=1 \sim 15$$

$$x=3 \sim 30$$

$$w=3 \sim 30 \text{이다.}$$

모체재료중에 있어서의 산소와 황과의 합계에 대한 산소의 원자비 $O/(S+O)$, 즉 상기 조성식에 있어서의 $z/(w+z)$ 는 바람직하게는 0.01~0.85, 보다 바람직하게는 0.01~0.5, 더욱 바람직하게는 0.05~0.5, 가장 바람직하게는 0.1~0.4이다. 산소량을 이와 같이 제어하는 것에 의하여, 임계적으로 휘도수명이 길어짐과 동시에, 고휘도를 얻을 수 있다.

또한, $A_xB_yO_zS_w$ 가 화학양론조성의 화합물일때, 이 화합물은 $x\{A(O, S)\}$ 와 $(y/2)\{B_2(O, S)_3\}$ 으로 이루어진다고 생각할 수가 있다. 따라서, $z+w=x+3y/2$ 일 때가 대략 화학양론조성이다. 고휘도의 발광을 얻기 위해서는 형광체박막의 조성이 화학양론조성부근인 것이 바람직하며, 구체적으로는,

$$0.9 \leq (x+3y/2)/(z+w) \leq 1.1 \text{인 것이 바람직하다.}$$

형광체박막의 조성은 형광X선분석(XRF), X선광전자분석(XPS), TEM-EDS(Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 등에 의해 확인할 수가 있다.

산소는 형광체박막의 형광휘도를 비약적으로 높이는 효과가 있다. 또, 발광소자는 발광시간의 경과와 함께 휘도가 열화하기 때문에, 수명이 존재하는 바, 산소를 첨가하는 것에 의하여, 수명특성을 향상시키고, 휘도열화를 방지할 수가 있다. 화합물에 산소가 첨가되면, 이 모체재료의 성막시 또는 성막후의 어닐링 등의 후처리시에 결정화가 촉진되고, 희토류원소 등의 발광중심이 화합물결정장내에서 유효한 전이를 가지며, 고휘도로 안정적인 발광이 얻어진다고 생각된다. 또, 모체재료자체도 순수한 황화물과 비교하여, 공기중에서 안정적으로 된다. 이것은 막중의 황화물성분을 안정적인 산화물성분이 대기로부터 보호하기 때문이라고 생각된다.

발광중심으로서 함유되는 원소 M은 Mn, Cu 등의 전이금속원소, 희토류금속원소, Pb 및 Bi로부터 선택되는 1종 또는 2종이상의 원소를 들 수가 있다. 희토류원소는 적어도 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, Sm, Eu, Dy 및 Yb로부터 선택되는 바, 청색형광체로서는 Eu 및 Ce, 녹색형광체로서는 Eu, Ce, Tb 및 Ho, 적색형광체로서는 Pr, Eu, Sm, Yb 및 Nd 중 어느 하나가 바람직하다. 이들 중에서도 모체재료와의 조합으로 Eu, Pr, Tb 및 Sm 중 어느 하나가 바람직하며, Eu, Sm이 보다 바람직하고, Eu가 가장 바람직하다. 발광중심은 알칼리토류원소에 대하여 0.1~10원자% 첨가하는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이, 산소가 첨가된 형광체박막은 희토류원소 등의 발광중심이 화합물결정장내에서 유효한 전이를 가지며, 고휘도로 안정적인 발광이 얻어지는 것으로 생각된다. 이 효과는 결정장(結晶場)에 민감한 발광중심에서만 현저하며, 발광중심이 Eu^{2+} 인 경우에 특히 현저하다.

또, 알칼리토류 티오갈레이트로서, $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 가 청색용 형광체로서 연구되어 왔으나, Ce는 $\text{SrS} : \text{Ce}$ 에서도 문제가 되어 있는 바와 같이, 모체재료중에 있어서 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 가 공존해 버린다. 이 때문에, 발광스펙트럼이 단일피크를 갖지 못하게 되기 때문에, 색의 제어가 어렵다. 이에 대하여, Eu첨가의 경우에는, 단일발광피크가 얻어진다. 또한, 산소첨가에 의한 휘도향상효과가 Ce첨가의 경우에 낮은 것은 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 와의 공존이 관계하고 있는 것이라고 생각된다.

이와같은 형광체박막을 얻는데는 예를 들면, 이하의 방법에 의하는 것이 바람직하다. 여기에서는 $\text{Ba}_x\text{Ga}_y\text{O}_z\text{S}_w : \text{Eu}$ 형광체박막을 예로 들어서 설명한다.

제1의 방법에서는 Eu를 첨가한 바륨갈레이트펠릿을 증착원으로 하고, 반응성가스로서 H_2S 가스를 사용한 반응성증착에 의해 형광체박막을 형성한다. 여기서 H_2S 가스는 막중에 황을 도입하기 위해서 사용하고 있다.

제2의 방법에서는 다원증착법을 사용한다. 다원증착법으로서는 예를 들면,

- (1) 증발원으로서 Eu를 첨가한 산화바륨펠릿 및 산화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스로서 H_2S 가스를 사용한 2원반응성증착;
- (2) 증발원으로서 Eu를 첨가한 황화바륨펠릿 및 산화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스를 사용하지 않는 2원진공증착;
- (3) 증발원으로서 Eu를 첨가한 산화바륨펠릿 및 황화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스를 사용하지 않는 2원진공증착;
- (4) 증발원으로서 Eu를 첨가한 황화바륨펠릿 및 황화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스로서 O_2 가스를 사용한 2원반응성증착을 사용하는 것이 바람직하다.

또, 상기 방법(1)에 있어서의 Eu를 첨가한 산화바륨펠릿 대신에, 또 상기 방법(4)에 있어서의 Eu를 첨가한 황화바륨펠릿을 대신하여, 금속Eu 및 금속Ba를 증발원으로 하여도 좋다.

제2의 방법 중 특히 바람직한 것은, 진공탱크내에 황화갈륨증발원과, 발광중심이 첨가된 황화바륨증발원을 적어도 배치하여 O_2 가스를 도입하고, 이들 증발원의 각각으로부터 황화갈륨 및 황화바륨을 증발시켜서, 증발물질이 기판위에 퇴적할 때에 산소를 결합시켜서 옥시황화물박막을 얻는 방법이다.

제3의 방법에서는 어닐링처리에 의해 형광체박막중에 산소를 도입한다. 즉, 황화물박막을 형성한 후, 산화분위기중에서 어닐링처리를 실시하여 옥시황화물 박막으로 한다.

상기 제3의 방법에 있어서 사용하는 증착법으로서는 예를 들면,

- (1) 증발원으로서, Eu를 첨가한 황화바륨펠릿 및 황화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스로서 H_2S 가스를 사용한 2원반응성증착,
- (2) 증발원으로서, Eu를 첨가한 황화바륨펠릿 및 황화갈륨펠릿을 사용하고, 반응성가스를 사용하지 않는 2원반응성증착,
- (3) 증발원으로서, Eu를 첨가한 바륨티오갈레이트펠릿을 사용하는 2원반응성증착;
- (4) 증발원으로서, Eu를 첨가한 바륨티오갈레이트펠릿을 사용하고, 반응성가스로서 H_2S 가스를 사용한 2원반응성증착이 바람직하다.

또, 상기 방법(1) 및 (2)에 있어서의 Eu를 첨가한 황화바륨펠릿을 대신하여, 금속Eu 및 금속Ba를 증발원으로 하여도 좋다.

상기 제3의 방법에 있어서의 어닐링은 산소중 또는 공기중 등의 산화분위기중에서 실시한다. 어닐링분위기중의 산소농도는 공기중의 산소농도이상인 것이 바람직하다. 또, 어닐링온도는 바람직하게는 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 의 범위내로 설정한다. 이 어닐링에 의해 형광체박막중에 산소가 도입됨과 동시에, 형광체박막의 결정성이 현저하게 향상한다.

상기 제3의 방법 중 특히 바람직한 것은, 증착법으로서 상기 방법(1) 또는 (2)를 사용하는 방법이다.

상기 각 방법 중 가장 바람직한 것은 제3의 방법이다. 제3의 방법은 형광체박막중에 있어서의 산소량의 제어가 용이한 것 외에, 결정성이 높은 형광체박막을 얻기가 쉽다.

발광중심의 원소는 금속, 불화물, 산화물 또는 황화물의 형태로 증발원에 첨가한다. 증발원의 발광중심함유량과, 그 증발원을 사용하여 형성된 박막층의 발광중심함유량과는 다르기 때문에, 박막층에 있어서의 소망하는 함유량이 되도록 증발원층의 발광중심함유량을 조정한다.

상기 각 방법에 있어서는 발광중심을 알칼리토류황화물에 첨가해 두는 것이 바람직하고, 특히 알칼리토류황화물(예를 들면, BaS) 증발원층에 있어서 발광중심이 황화물(예를 들면, EuS)로서 존재하고 있는 것이 바람직하다. 알칼리 토류황화물에는 수 mol%이하의 발광중심을 균일하게 첨가하는 것이 가능하다. 발광중심을 첨가한 알칼리토류황화물로 이루어지는 펠릿, 분체, 압분체, 덩어리 등을 증발시키면, 발광중심은 알칼리토류황화물과 함께 증발하여 기판위에 도달하기 때문에, 형성되는 박막층에 미량의 발광중심을 제어성이 좋게 첨가할 수가 있다. 즉 알칼리토류황화물은 불순물 물질(발광중심)의 캐리어로서 기능을 하기 때문에, 박막층에 1mol%이하의 발광중심을 정밀도 좋게 균일하게 첨가할 수가 있다.

증발원으로서 사용하는 알칼리토류황화물은 화학양론조성에 대하여 10%정도 치우쳐 있어도 좋으나, 알칼리토류황화물에 발광중심을 첨가하여 증발원을 제작할 때에 발광중심의 첨가량의 정밀도를 올리기 위해서는, 가능한 한 화학양론조성에 가까운 것이 바람직하다.

상기 각 방법에 있어서, 증착층의 기판온도는 실온 $\sim$ 600 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 100 $^{\circ}$ C $\sim$ 300 $^{\circ}$ C로 하면 좋다. 기판온도가 너무 높으면, 모체재료의 박막표면의 요철이 심해지고, 박막층에 핀홀이 발생하며, EL소자에 전류누설의 문제가 발생한다. 또, 박막이 갈색으로 착색되어가기도 한다. 이 때문에, 상술한 온도의 범위가 바람직하다.

형성된 옥시황화물박막은 고결정성의 박막인 것이 바람직하다. 결정성의 평가는 예를 들면, X선 회절에 의해 실시할 수가 있다. 결정성을 향상시키기 위해서는 가능한 한 기판온도를 고온으로 한다. 또, 상술한 산화분위기중에서의 어닐링으로 제한하지 않고, 진공중, N₂중, Ar중, S증기중, H₂S중에서의 어닐링도 결정성향상에 효과적이다.

형광체박막의 막두께로서는 특별히 제한되는 것은 아니나, 너무 두꺼우면 구동전압이 상승하고, 너무 얇으면 발광효율이 저하한다. 구체적으로는, 형광체재료에도 따르지만, 바람직하게는 100 $\sim$ 200nm, 특히 150 $\sim$ 700nm정도이다.

증착시의 압력은 바람직하게는 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr)이며, 산소를 첨가하기 위한 O₂가스, 황화를 촉진하기 위한 H₂S가스의 도입량을 함께 조정하여, 압력을 $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr)로 유지하는 것이 보다 바람직하다. 압력이 이보다 높아지면, 전자총의 동작이 불안정해지고, 조성제어가 매우 곤란하게 된다. H₂S가스, 또는 O₂가스의 도입량으로서는 진공계의 능력에도 따르지만 5 $\sim$ 200SCCM, 특히 10 $\sim$ 30SCCM이 바람직하다.

또, 필요에 의해 증착시에 기판을 이동시키거나, 또는 회전시켜도 좋다. 기판을 이동, 회전시키는 것에 의하여, 막조성이 균일해지며, 막두께분포의 편차가 적어진다.

기판을 회전시키는 경우, 기판의 회전속도로서는 바람직하게는 10회/min이상, 보다 바람직하게는 10 $\sim$ 50회/min, 특히 10 $\sim$ 30회/min정도이다.

기판의 회전속도를 이 이상 빠르게 하려고 하면, 진공탱크의 기밀을 유지하기 위한 시일이 어렵게 된다. 또, 너무 느리면 탱크내의 막두께 방향으로 조성편차가 생겨서, 제작한 형광체박막의 특성이 낮아진다. 기판을 회전시키는 수단은 모터, 유압회전기구 등의 동력원과, 기어, 벨트, 플리 등을 조합한 동력전달기구·감속기구 등을 사용한 공지의 회전기구에 의해 구성할 수가 있다.

증발원이나 기판을 가열하는 가열수단은 소정의 열용량, 반응성 등을 갖춘 것이면 좋고, 예를 들면 탄탈(Ta)선히터, 시스히터, 카본히터 등을 들 수가 있다. 가열수단에 의한 가열온도는 바람직하게는 100 $\sim$ 1400 $^{\circ}$ C정도, 온도제어의 정밀도는 1000 $^{\circ}$ C에서 $\pm 1^{\circ}$ C, 바람직하게는 $\pm 0.5^{\circ}$ C정도이다.

본 발명의 발광층을 형성하기 위한 장치의 구성예의 하나를 도 1에 도시한다. 여기에서는 황화갈륨과 황화바륨을 증발원으로 하고, 산소를 도입하면서, 산소첨가 바륨티오갈레이트:Eu를 제작하는 방법을 예로 채택한다. 도면에 있어서, 진공탱크(11)내에는 발광층이 형성되는 기판(12)과, EB증발원(14, 15)이 배치되어 있다.

황화갈륨과 황화바륨의 증발수단이 되는 EB(전자빔)증발원(14, 15)은 황화갈륨(14a) 및 발광중심이 첨가된 황화바륨(15a)이 수납되는 "도가니"(40, 50)와, 전자방출용의 필러먼트(41a, 51a)를 내장한 전자총(41, 51)을 갖는다. 전자총(41, 51)내에는 빔을 콘트롤하는 기구(機構)가 내장되어 있다. 이 전자총(41, 51)에는 교류전원(42, 52) 및 바이어스전원(43, 53)이 접속되어 있다.

전자총(41, 51)으로부터는 전자빔이 콘트롤되고, 사전에 설정된 파워로, "도가니"(40, 50)에 조사되어, 황화갈륨(14a) 및 발광중심이 첨가된 황화바륨(15a)을 소정의 비율로 증발시킬 수가 있다. 또, 하나의 전자총으로 다원동시증착을 실시하는 다원펄스증착법이라고 말하는 방법을 사용하여도 좋다.

진공탱크(11)는 배기포트(11a)를 가지며, 이 배기포트로부터의 배기에 의해 진공탱크(11)내를 소정의 진공도로 할 수 있도록 되어 있다. 또, 이 진공탱크(11)는 산소가스나 황화수소가스를 도입하는 반응성가스 도입포트(11b)를 구비하고 있다.

기관(12)은 기관홀더(12a)에 고정되고, 이 기관홀더(12a)의 회전축(12b)은 도시하지 않는 회전축고정수단에 의해, 진공 탱크(11)내의 진공도를 유지하면서 외부로부터 회전이 자유롭게 고정되어 있다. 그리고, 도시하지 않는 회전수단에 의해 필요에 따라서 소정의 회전속도로 회전이 가능하도록 되어 있다. 또, 기관홀더(12a)에는 히터선 등에 의해 구성되는 가열 수단(13)이 밀착·고정되어 있고, 기관을 원하는 온도로 가열, 유지할 수 있도록 되어 있다.

이와같은 장치를 사용하여, EB증발원(14, 15)으로부터 증발시킨 황화갈륨증기와 황화바륨증기를 기관(12)위에 퇴적시킴과 동시에, 도입한 산소와 결합시켜 옥시황화물박막을 형성한다. 그 때, 필요에 의해 기관(12)을 회전시키는 것에 의하여, 퇴적되는 박막의 조성과 막두께의 분포를 보다 균일한 것으로 할 수 있다. 또한, 상기에에서는 EB증발원을 2개 사용하는 경우를 들어 설명하였으나, 증발원은 EB증발원으로 한정되는 것은 아니며, 사용하는 재료나 조건에 의해 저항가열증발원 등의 다른 증발원을 사용하여도 좋다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 형광체박막재료 및 증착에 의한 제조방법에 따르면, 고휘도로 발광하고, 수명이 긴 형광체 박막을 용이하게 형성할 수가 있다.

본 발명의 형광체박막을 사용하여 무기EL소자를 얻는데는 예를 들면, 도 2에 도시하는 바와 같은 구조로 하면 좋다.

도 2는, 본 발명의 형광체박막을 발광층(3)으로 사용한 무기EL소자의 일례인 2중절연형 구조의 소자를 나타내는 사시도이다. 도 2에 있어서, 기관(1)위에는 소정패턴의 하부전극(5)이 형성되어 있고, 이 하부전극(5)위에 후막의 제1절연층(후막유전체층; 2)이 형성되어 있다. 또, 이 제1절연층(2)위에는 발광층(3), 제2절연층(박막유전체층; 4)이 차례로 형성됨과 동시에, 제2절연층(4)위에 상기 하부전극(5)과 매트릭스회로를 구성하도록 상부전극(6)이 소정패턴으로 형성되어 있다.

기관(1), 전극(5, 6), 제1절연층(2), 제2절연층(4)의 각각의 사이에는 밀착성을 향상시키기 위한 층, 응력을 완화하기 위한 층, 반응을 방지하기 위한 층, 등 중간층을 설치하여도 좋다. 또 후막표면은 연마하거나, 평탄화층을 사용하여 평탄성을 향상시켜도 좋다.

기관은 후막형성온도, 발광층의 형성온도, 발광층의 어닐링온도에 견딜 수 있는 내열온도 내지 용점이 600℃이상, 바람직하게는 700℃이상, 특히 800℃이상의 재료로 구성되며, 소정의 강도를 유지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 유리기관이나, 알루미늄(Al_2O_3), 펄스테라이트($2MgO \cdot SiO_2$), 스테어타이트($MgO \cdot SiO_2$), 멀라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 산화베릴륨(BeO), 질화알루미늄(AlN), 질화실리콘(SiN), 탄화실리콘($SiC + BeO$) 등의 세라믹기관, 결정화유리 등 내열성유리기관을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 알루미늄기관, 결정화유리기관이 바람직하고, 열전도성이 필요한 경우에는 산화베릴륨, 질화알루미늄 또는 탄화실리콘 등이 바람직하다.

또, 이 밖에, 석영기관, 열산화실리콘웨이퍼 등을 사용할 수가 있으며, 티탄, 스테인레스, 인코넬, 철계 등의 금속기관을 사용할 수도 있다. 금속 등의 도전성기관을 사용할 경우에는, 내부에 하부전극을 설치한 절연성 후막을 기관위에 형성한 구조가 바람직하다.

후막유전체층(제1절연층)에는 공지의 유전체 후막재료로부터 비교적 유전율이 큰 재료를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 재료로서는 예를 들면, 티탄산납계, 니오브산납계, 티탄산바륨계 등의 재료가 바람직하다.

후막유전체층의 저항률로서는 $10^8 \Omega \cdot cm$ 이상, 특히 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot cm$ 정도이다. 또, 그 비(比)유전율(ϵ)로서는 바람직하게는 $\epsilon=100 \sim 10000$ 정도이다. 막두께로서는 $5 \sim 50 \mu m$ 가 바람직하고, $10 \sim 30 \mu m$ 이 특히 바람직하다.

후막유전체층의 형성방법은 특별히 한정되지 않으나, $10 \sim 50 \mu m$ 두께의 막을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 방법, 예를 들면, 졸겔법, 인쇄소성법 등이 바람직하다.

인쇄소성법에 의한 경우에는 재료의 입자정도를 적당히 고르게 하고, 바인더와 혼합하여 적당한 점도의 페이스트로 한다. 이 페이스트를 사용하여 스크린인쇄법으로 기관위에 도막을 형성하고 건조시킨다. 이 도막을 적당한 온도로 소성하여 후막을 얻는다.

박막유전체층(제2절연층)의 구성재료로서는, 예를 들면 산화실리콘(SiO_2), 질화실리콘(SiN), 산화탄탈(Ta_2O_5), 티탄산스트론튬($SrTiO_3$), 산화이트륨(Y_2O_3), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 티탄산납($PbTiO_3$), 티탄산지르콘산납(PZT), 질코니아(ZrO_2), 실리콘옥시나이트라이드($SiON$), 알루미늄(Al_2O_3), 니오브산납, $Pb(Mg_{1/3}Ni_{2/3})O_3$ 와 $PbTiO_3$ 와의 혼합물(PMN-PT)이 바람직하다. 박막유전체층은 이들의 적어도 1종을 함유하는 층의 단층 또는 다층으로 이루어지는 구조로 하면 좋다. 박막유전체층을 형성하는 방법으로서의 증착법, 스퍼터법, CVD법 등 기존의 방법을 사용하면 좋다. 박막유전체층의 막두께로서는 바람직하게는 $50 \sim 1000 nm$, 특히 $100 \sim 500 nm$ 정도이다.

하부전극은 기관과 제1절연층과의 사이 또는 제1절연층내에 형성된다. 하부전극은 발광층의 어닐링시에 고온에 노출되고, 또 제1절연층을 후막으로 구성하는 경우에는, 제1절연층 형성시에도 고온에 노출된다. 이 때문에, 하부전극 구성재료는 내열성이 뛰어난 것이 바람직하며, 구체적으로는 주성분으로서 팔라듐, 로듐, 이리듐, 레늄, 루테튬, 백금, 탄탈, 니켈, 크롬, 티탄 등의 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

또, 상부전극은 통상적으로 발광을 기관의 반대측에서 끌어내기 때문에, 소정의 발광과장역에서 투광성을 갖는 투명한 전극이 바람직하다. 투명전극은 기관 및 절연층이 투광성을 갖는 것이라면, 발광광을 기관측으로부터 끌어내는 것이 가능하기 때문에, 하부전극으로 사용하여도 좋다. 이 경우 ZnO, ITO 등의 투명전극을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO는,

통상 In_2O_3 와 SnO 를 화학양론조성으로 함유하는 바, O의 양은 다소 여기로부터 치우쳐 있어도 좋다. In_2O_3 에 대한 SnO_2 의 혼합비는 1~20질량%, 특히 5~12질량%가 바람직하다. 또, IZO에서의 In_2O_3 에 대한 ZnO 의 혼합비는 통상 12~32질량%정도이다.

또, 전극은 실리콘을 주성분으로하여 함유하는 것이라도 좋다. 이 실리콘 전극은 다결정 실리콘(p-Si)이거나, 비정질(a-Si)이라도 좋으며, 필요에 따라서 단결정 실리콘이라도 좋다.

실리콘전극은 주성분인 실리콘에 더하여 도전성을 확보하기 위해 불순물을 도핑한다. 불순물로 사용되는 도판트는 소정의 도전성을 확보할 수 있는 것이라면 좋고, 실리콘반도체에 사용되고 있는 통상의 도판트를 사용할 수 있다. 구체적으로는 B, P, As, Sb 및 Al 등이 바람직하다. 도판트의 농도로는 0.001~5at% 정도가 바람직하다.

이들 재료로 전극을 형성하는 방법으로는 증착법, 스퍼터법, CVD법, 졸겔법, 인쇄소성법 등 기존의 방법을 사용할 수 있는 바, 특히 기판상에, 내부에 전극을 갖는 후막을 형성한 구조로 하는 경우, 유전체후막과 동일한 방법이 바람직하다.

전극의 바람직한 저항율로서는 발광층에 효율 좋은 전계를 부여하기 위해 $1\Omega\text{cm}$ 이하, 특히 $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 가 바람직하다. 전극층의 막두께는 형성하는 재료에 의하지만, 바람직하게는 50~2000nm, 특히 100~1000nm정도이다.

본 발명의 형광체박막은 각종 EL패널에 적용이 가능하며, 예를 들면, 디스플레이용 풀컬러패널, 멀티컬러패널, 부분적으로 3색을 표시하는 파샬리컬러패널에 적합하다.

이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 의하여, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예 1

본 발명의 형광체박막을 사용한 EL소자를 제작하였다. 기판, 후막절연층을 동일한 재료인 BaTiO_3 계의 유전체재료(유전율 5000)를 사용하고, 하부전극으로서 Pd전극을 사용하였다. 먼저, 기판의 그린시트를 제작하고, 그 위에 하부전극, 후막 유전체층을 스크린인쇄한 후, 전체를 소성하였다. 이어서, 표면을 연마하여 $30\mu\text{m}$ 두께의 후막유전체층 부착의 기판을 얻었다. 다시, 그 위에 BaTiO_3 막을 스퍼터링에 의해 400nm 두께로 형성하고, 700°C 의 공기중에서 어닐링하여, 복합기판으로 하였다.

이 복합기판위에 Al_2O_3 막(50nm 두께)/ ZnS 막(200nm 두께)/형광체박막(300nm 두께)/ ZnS 막(200nm 두께)/ Al_2O_3 막(50nm 두께)으로 이루어지는 적층구조체를 형성하였다. 형광체박막의 양측에 형성한 각 박막은 EL소자로서 안정적으로 발광시키기 위한 것이다.

형광체박막은 도 1에 도시하는 구성의 증착장치를 사용하여 이하의 순서로 형성하였다. 다만, EB증발원(14)을 대신하여 저항가열증발원을 사용하였다.

EuS를 5mol% 첨가한 SrS분말을 넣은 EB증발원(15), Ga_2S_3 분말을 넣은 저항가열증발원(14)을 H_2S 가스를 도입한 진공탱크(11)내에 설치하고, 각각의 증발원으로부터 동시에 증발시키고, 400°C 로 가열하고, 회전시킨 기판위에 형광체박막을 성막하였다. 각각의 증발원의 증발속도는 형광체박막의 성막속도가 $1\text{nm}/\text{sec}$ 가 되도록 조절하였다. H_2S 가스의 도입속도는 20SCCM으로 하였다. 이와같이 하여 형성한 형광체박막을 포함하는 상기 적층구조체를 750°C 의 공기중에서 10분간 어닐링하였다.

또, 조성측정을 위하여, Si기판위에도 상기 적층구조체를 형성한 후, 어닐링을 실시하였다. 이 적층구조체의 형성조건 및 어닐링조건은 EL소자중의 상기 적층구조체와 동일하게 하였다. 이 적층구조체중의 형광체박막을 형광X선 분석에 의해 조성을 분석한 결과, 원자비(임의단위)로,

Sr : 5.91,

Ga : 18.93,

O : 11.52,

S : 48.81,

Eu : 0.33이었다. 즉 $\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{O}_z\text{S}_w$: Eu에 있어서의 원자비는,

$\text{Ga}/\text{Sr}=y/x=3.20$,

$\text{O}/(\text{S} + \text{O})=z/(w + z)=0.191$,

$(x + 3y/2)/(z + w)=1.04$ 이었다.

또한, 상기 적층구조체위에 ITO산화물타겟을 사용한 RF마그네트론스퍼터링법에 의해, 기판온도 250℃에서 막두께 200nm의 ITO투명전극을 형성하여, EL소자를 완성하였다.

얻어진 EL소자의 2개의 전극사이에 1kHz의 펄스폭 50 μ s의 전계를 인가함으로써, 2300cd/m²의 녹색 발광휘도가 재현성이 양호하게 얻어졌다. 도 3에 발광스펙트럼을 도시한다.

실시예 2

실시예 1에 있어서, Eu를 대신하여 Tb를 사용한 결과, 휘도 53cd/m²의 녹색의 발광을 얻었다.

실시예 3

실시예 1에 있어서, Sr을 대신하여, 혹은 Sr과 함께 Mg, Ca, Ba의 1종 또는 2종이상을 각각 사용한 결과, 거의 동일한 결과를 얻었다. 이 경우, 청녹색의 발광을 얻었다.

또한, 상기 실시예 2~3으로 각각 형성한 형광체박막에서는 상기 조성식에 있어서의 y/x는 2.2~3.0의 범위에 있으며, z/(w+z)는 0.13~0.33의 범위에 있으며, (x+3y/2)/(z+w)는 0.9~1.1의 범위에 있었다.

실시예 4

Ga를 대신하여 In을 사용하여 이하의 순서로 형광체박막을 형성한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 EL소자를 제작하였다.

도 1의 증착장치에 있어서, EB증발원(14)을 대신하여 저항가열증발원을 사용하였다. Eu를 5mol% 첨가한 SrS분말을 넣은 EB증발원(15), In₂S₃분말을 넣은 저항가열증발원(14)을 O₂가스를 도입한 진공탱크(11)내에 설치하고, 각각의 증발원으로부터 동시에 증발시키고, 400℃로 가열하여, 회전시킨 기판위에 형광체박막을 성막하였다. 각각의 증발원의 증발속도는 박막의 성막속도가 1nm/sec가 되도록 조절하였다. O₂가스의 도입속도는 10SCCM으로 하였다. 어닐링은 750℃의 N₂ 가스중에서 10분간 실시하였다.

또, 조성측정을 위하여, Si기판위에도 형광체박막을 포함하는 적층구조체를 형성한 후, 어닐링을 실시하였다. 이 적층구조체의 형성조건 및 어닐링조건은 EL소자중의 적층구조체와 동일하게 하였다. 이 적층구조체중의 형광체박막을 형광X선 분석에 의해 조성을 분석한 결과, 원자비(임의단위)로,

Sr : 5.48,

In : 16.81,

O : 6.65,

S : 52.84,

Eu : 0.28이었다. 즉 Sr_xIn_yO_zS_w : Eu에 있어서의 원자비는,

In/Sr=y/x=3.07,

O/(S+O)=z/(w+z)=0.111,

(x+3y/2)/(z+w)=0.94이었다.

얻어진 EL소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 발광특성을 측정한 결과, 30cd/m²의 적색발광휘도가 재현성이 양호하게 얻어졌다. 도 4에 발광스펙트럼을 도시한다.

실시예 5

형광체박막을 어닐링할 때에, 온도, 분위기 및 습도 중 적어도 1종을 변경하는 것에 의하여 O/(S+O)가 표1에 나타내는 값이 되도록 제어한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 EL소자를 제작하였다.

이들 EL소자를 실시예 1과 동일한 조건으로 연속구동하고, 초기의 휘도와, 휘도가 반감할 때까지의 시간(휘도반감수명)을 조사하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1.

소자 No.	O/(O+S)	초기휘도 (cd/m ² at 1kHz)	휘도반감수명(시간)
1(비교)	0.05	2080	800
2	0.13	4430	10000
3	0.20	5660	8000
4	0.27	5720	1500

표 1로부터 O/(S+O)가 0.1이상이면, 초기휘도가 높아지며, 또한 발광수명이 충분히 길어진다는 것을 알 수 있다. 또한, 각 EL소자의 형광체박막은 조성식 $Sr_xGa_yO_zS_w:Eu$ 에 있어서, y/x 가 2.2~2.7이고, $(x+3y/2)/(z+w)$ 가 0.9~1.1이었다. 형광체박막의 조성은 휘도평가후에 소자단면을 TEM-EDS로 분석하는 것에 의하여 측정하였다.

실시예 6

원자비 Ga/Sr이 도 5에 도시하는 값이 되도록 형광체박막을 형성한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여, EL소자를 제작하였다. 원자비 Ga/Sr은 EB증발원으로부터의 증발속도를 제어하는 것에 의하여 변경하였다. 이들의 EL소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 휘도를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타낸다.

도 5로부터, Ga/Sr을 화학양론조성인 2보다 크게 하는 것에 의하여, 임계적으로 높은 휘도가 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 각 EL소자의 형광체박막은 조성식 $Sr_xGa_yO_zS_w:Eu$ 에 있어서, $z/(w+z)$ 가 0.14~0.27이며, $(x+3y/2)/(z+w)$ 가 0.9~1.1이었다. 형광체박막의 조성은 휘도평가후에 소자단면을 TEM-EDS로 분석하는 것에 의하여 측정하였다.

또, TEM-EDS에 의한 분석결과, 본 실시예 및 상기 각 실시예로 형성한 형광체박막은 결정화되고 있으며, 주된 결정상(結晶相)은 AB_2S_4 이었다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 형광체박막은 적, 녹, 청색의 발광이 가능하고, 또한, 양호한 색순도가 얻어지기 때문에, 풀컬러EL패널이나 다색EL패널에 적용시키는 경우, 필터를 사용하지 않아도 좋다. 또, 본 발명에서는 형광체박막중에 있어서의 알칼리토류원소에 대한 Ga 또는 In의 원자비를 제어하는 것에 의하여, 현저하게 높은 휘도를 실현할 수가 있다. 또한, 본 발명에서는 형광체박막중의 산소함유량을 제어하는 것에 의하여, 휘도를 높게, 휘도수명을 길게 할 수가 있다. 따라서, 본 발명에 의해 고 휘도이면서도 긴 수명이며, 또한 저렴한 가격의 EL패널을 실현할 수 있기 때문에 본 발명은 산업상 이용가치가 크다.

본 발명의 형광체박막은 알칼리토류 티오알루미네이트와 비교하여 조성제어가 용이한 알칼리토류 티오갈레이트 및/또는 알칼리토류 티오인데이트를 주성분으로 하기 때문에, 고휘도가 재현성이 양호하게 얻어지며, 휘도의 편차가 적고, 수율이 높다.

또, 본 발명에서는 화학적 혹은 물리적 성질이 유사한 재료를 사용하여 적, 녹, 청색의 각색을 발광하는 형광체박막이 얻어진다. 따라서, 동일한 제막방법이나 제막장치를 사용하여 각 색의 형광체박막을 형성할 수 있기 때문에, 풀컬러EL패널의 제조공정을 간략화할 수가 있으며, 제조비용도 절감할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

모체재료와 발광중심을 함유하고,

모체재료가 알칼리토류원소와, Ga 및/또는 In과, 황(S)을 적어도 함유하며, Al을 함유할 수 있는 황화물이거나, 이들에 산소(O)가 함유되는 옥시황화물이고, 모체재료중에서 알칼리토류원소를 A로 나타내고, Ga, In 및 Al을 B로 표시하였을 때, 원자비 B/A가

$B/A=2.1\sim 3.5$ 인 형광체박막.

청구항 2.

제1항에 있어서, $B/A=2.1\sim 3.0$ 인 형광체박막.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 모체재료중에서 산소와 황과의 합계에 대한 산소의 원자비 O/(S+O)가,

$O/(S+O)=0.01\sim0.85$ 인 형광체박막.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 모체재료중에서 산소와 황과의 합계에 대한 산소의 원자비 $O/(S+O)$ 가,

$O/(S+O)=0.1\sim0.85$ 인 형광체박막.

청구항 5.

하기 조성식으로 표시되는 상기 제1항 또는 제2항의 형광체박막.

조성식 $A_xB_yO_zS_w:M$

[단, M은 발광중심이 되는 금속원소를 나타내며, A는 Mg, Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, B는 Ga, In 및 Al로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, B에는 Ga 및/또는 In이 반드시 포함된다. $x=1\sim5$, $y=1\sim15$, $z=3\sim30$, $w=3\sim30$ 이다.]

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 발광중심은 희토류원소인 형광체박막.

청구항 7.

제1항 또는 제2항의 형광체박막을 갖는 EL패널.

청구항 8.

제1항 또는 제2항의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 황화물박막을 형성한 후, 산화분위기중에서 어닐링처리를 실시하여 옥시황화물 박막으로 하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

청구항 9.

제1항의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 증발원으로서 알칼리토류원소의 황화물 또는 금속을 함유하는 것과, Ga 황화물 및/또는 In 황화물을 함유하는 것을 적어도 사용하고, 반응성가스로서 산소가스를 사용하는 반응성증착법에 의해 옥시황화물박막을 형성하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

청구항 10.

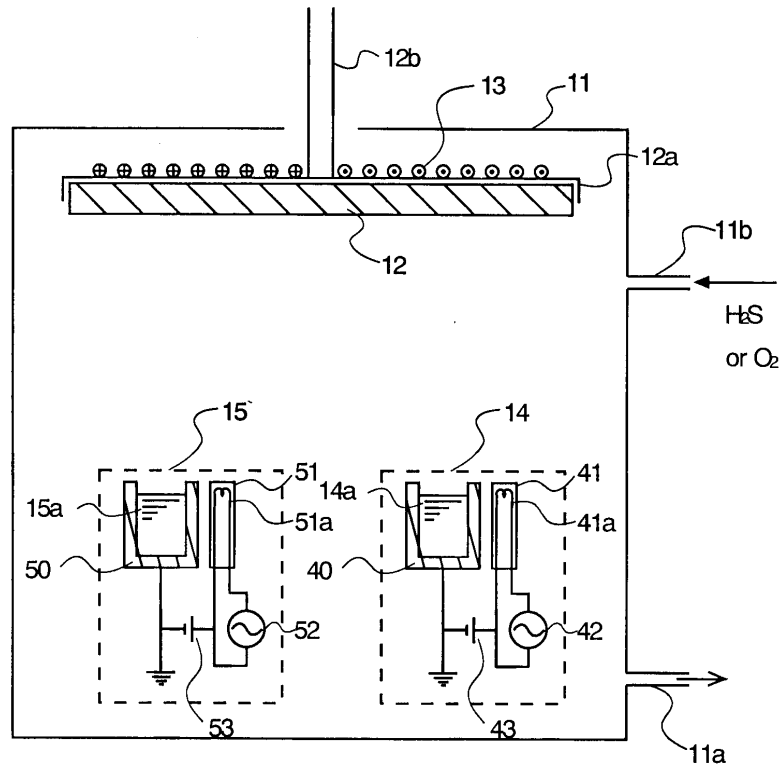
제1항의 형광체박막을 제조하는 방법에 있어서, 증발원으로서 알칼리토류원소의 황화물 또는 금속을 갖는 것과, Ga 황화물 및/또는 In 황화물을 함유하는 것을 적어도 사용하는 증착법에 의해 황화물박막을 형성한 후, 산화분위기중에서 어닐링처리를 실시하여 옥시황화물박막으로 하는 공정을 갖는 형광체박막의 제조방법.

청구항 11.

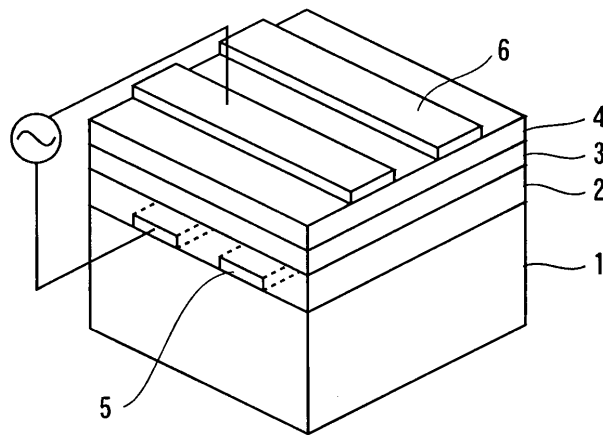
제9항 또는 제10항에 있어서, 알칼리토류황화물을 함유하는 증발원에 발광중심이 함유되어 있는 형광체박막의 제조방법.

도면

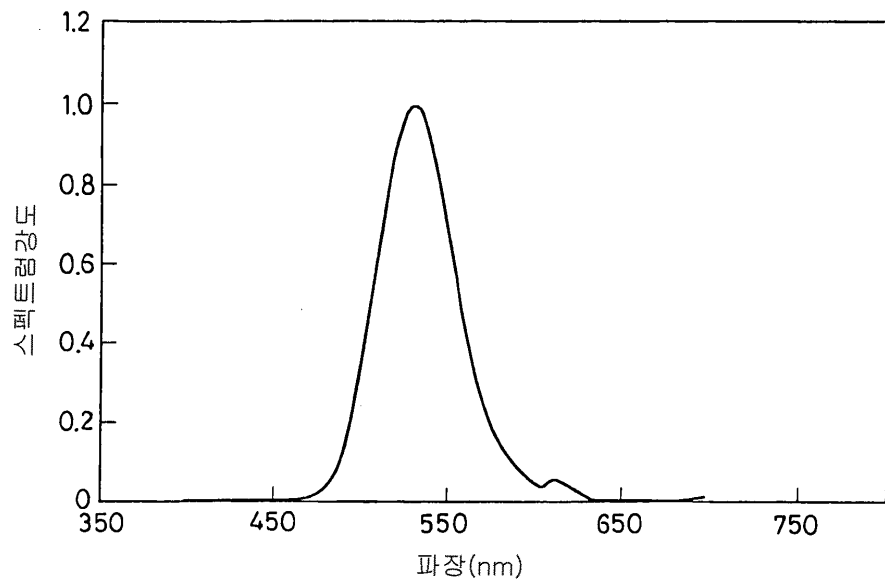
도면1



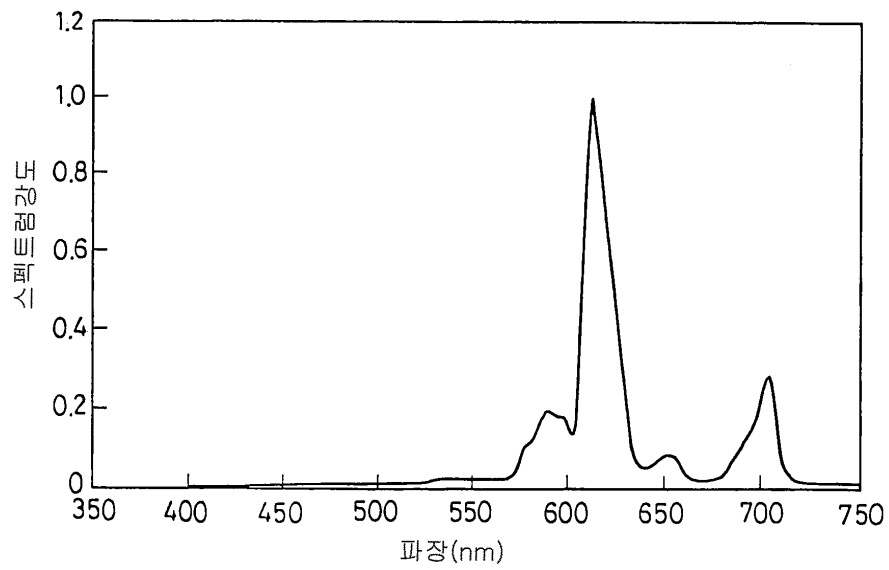
도면2



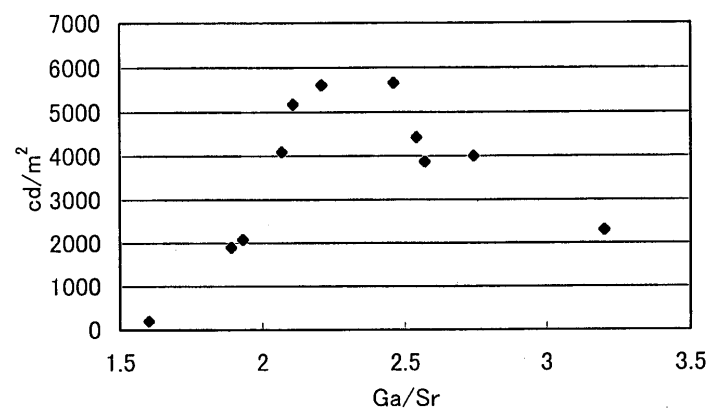
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	荧光体薄膜，其制造方法和EL面板		
公开(公告)号	KR100496400B1	公开(公告)日	2005-06-21
申请号	KR1020027016970	申请日	2002-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	威士坦公司		
申请(专利权)人(译)	服明星社团.		
当前申请(专利权)人(译)	服明星社团.		
[标]发明人	YANO YOSHIHIKO 야노요시히코 OIKE TOMOYUKI 오이케도모유키		
发明人	야노요시히코 오이케도모유키		
IPC分类号	C09K11/77 H01J1/63 H05B33/14 C09K11/62		
CPC分类号	C09K11/7718 H01J1/63 C09K11/7734 C09K11/7731		
代理人(译)	HWANG , E NAM		
优先权	2001121591 2001-04-19 JP 2002030132 2002-02-06 JP		
其他公开文献	KR1020030011892A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种亮度高且色纯度高的荧光体薄膜，因此不需要使用滤光器，并且具有长的亮度寿命，特别适用于全色EL面板的RGB的每个元件。 本发明的荧光体薄膜含有基质材料和发光中心。基质材料是至少含有碱土金属元素Ga和/或In的硫氧化物，以及可含有Al或氧（O）的硫（S）当母体材料中的Ga，In和Al由B表示时，原子比B/A为B/A=2.1至3.5。 1 指数方面 磷光薄膜

