

B6

IPC分類：

，☐有 ☐無主張優先權

☒有主張優先權

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

【發明之背景】

【技術範圍】

本發明係有關使用於無機電激發光元件之氧化物發光層，尤其有關使用發光層之螢光體薄膜和使用此之電激發光面板。

【背景技術】

近年以來，做為小型或大型輕量之平板顯示器，對於薄膜電激發光元件有許多的研究。使用黃橙色發光之錳添加硫化鋅所成螢光體薄膜之黑白薄膜 EL 顯示器係以使用如圖 2 所示之薄膜之絕緣層 2、4 的雙重絕緣型構造，已被加以實用化。如圖 2 中，於基板 1 上，形成所定圖案之下部電極 5，於此下部電極 5 上，形成第 1 之絕緣層 2。又，於此第 1 之絕緣層 2 上，順序形成發光層 3、第 2 之絕緣層 4 的同時，於第 2 之絕緣層 4 上，構成前述下部電極 5 和矩陣電路地，上部電極 6 以所定圖案加以形成。

更且，做為顯示器為對應個人電腦用、TV 用、其他顯示用，彩色化是不可或缺的。使用硫化物螢光體薄膜之薄膜 EL 顯示器在於可靠性、耐環境性上雖為優異，發光呈紅色、綠色、藍色之 3 原色之 EL 用螢光體之特性並不充分之故，不適用於彩色。藍色發光螢光體係做為母體材料 SrS，做為發光中心使用 Ce 之 SrS:Ce 或 ZnS:Tm、做為紅色發光螢光體係 ZnS:Sm、CaS:Eu、做為綠色發光螢光體係 ZnS:Tb、CaS:Ce 等為候補地加以持續研究。

五、發明說明(2)

發光呈此等之紅色、綠色、藍色之3原色的螢光體薄膜係於發光亮度、效率、色純度有所問題，現在未到達彩色EL面板之實用化。尤其，藍色係使用 SrS:Ce ，雖可得得較高之亮度，做為全彩顯示器用之藍色，亮度會不足，色度亦各綠色側偏移之故，因而有期望更佳藍色發光層之開發。

為解決此等之課題，如日本特開平7-122364號公報、日本特開平8-134440號公報、信學技報 EID98-113、19-24頁及 $\text{Jp.J.Appl.Phys.Vol.38}$ 、(1999)pp.L1291-1292 所述，有 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 或 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等之硫代梔酸鹽硫代鋁酸鹽系之藍色螢光體被加以開發。此等，於硫代梔酸鹽系螢光體中，在於色純度上雖沒有問題，亮度為低，尤其為多元組成之故，難以得組成均勻之薄膜。經由組成控制性惡劣之結晶性惡化，抽取離子之缺陷之產生，不純物之混入等，無法得高品質之薄膜，因此無法提升亮度。尤其，硫代鋁酸鹽係在於組成控制性上極為困難。

硫代鋁酸鹽系之薄膜之作成係如日本特開平8-134440號公報所述，例如作成與欲獲得之 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜同組成之標靶，經由濺射得發光層之方法。如 $\text{Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38}$ 、(1999)pp.L1291-1292所述，有製作 BaS:Eu 和 Al_2S_3 之2個錠片，經由二源脈衝電子束蒸著法，得 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 之1方法。

又，於日本特開平7-122364公報，記載有做為得 $\text{SrIn}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 發光層之方法，經由MBE法，以導入 H_2S 氣體之

五、發明說明 (3)

真空槽，將 In 金屬及 EuCl_3 做為來源蒸發，於基板上，形成 $\text{SrIn}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 發光層之方法。但是，於此方法中，控制母體材料 (SrIn_2S_4) 之金屬和發光中心物質 (Eu) 之各來源，以正確控制發光中心之量為極為困難的。例如，將 Sr 和 In 之莫耳比控制於 1:1，產生 H_2S 所成之硫化反應，且令 Eu 與母體劈料之莫耳比呈 99.5:0.1，且 Ce 之 0.1 之量之參差成為 5% 以下，就現在之蒸發步驟而言，幾近不可能。然而，做為 LSI 之電極使用之 Al 電極中，即使蒸著源較為安定，蒸著步驟之 Al 薄膜之膜厚之參差係約為 5%。由此，將 Eu 之濃度控制於精度 5% 以下為極為困難的。

另一方面，對於藍色以外之紅、綠之 EL 薄膜，紅色發光螢光體 $\text{ZnS}:\text{Sm}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、綠色發光螢光體 $\text{ZnS}:\text{Tb}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}$ 等係製作各組成之標靶或錠片，根據濺射法或 EB 蒸著法時，可得呈較高亮度之發光的螢光體薄膜。

在實現全彩 EL 面板上，雖需將藍、綠、紅用之螢光體，成為安定，低成本加以實現的螢光體材料，製作步驟螢光體，但是如上所述之螢光體薄膜之母體材料或發光中心材料之化學性或物理性質各為不同之故，由於螢光體薄膜之種類，製造方法則不同。為呈以一個材料得高亮度之製膜方法時，其他色之螢光體薄膜之高亮度無法被實現之故，當考量全彩之 EL 面板之製造工程時，會需要複數種類之製膜裝置。製造工程會變得更為複雜，面板之製造成本會變高。

又，上述藍、綠、紅之 EL 螢光體薄膜之 EL 光譜係所

五、發明說明(4)

有為寬頻之故，使用於全彩 EL 面板之時，需要將做為面板之 RGB，使用濾色片自 EL 螢光體薄膜之 EL 光譜加以切出。而使用濾色片時，製造工程不單是會變得複雜，最大的問題還是亮度的下降。使用濾色片取出 RGB 時，藍、綠、紅之 EL 螢光體薄膜之亮度會損失 10~50% 之故，亮度會下降，而無法到達實用。

為解決上述所示之問題，需要不使用濾色片，可呈色純度良好且高亮度發光的紅、綠、藍之螢光體薄膜材料及可使用同一之製膜手法或製膜裝置得高亮度之化學性或物理性之性質類似的螢光體母體材料或發光中心材料。

【發明之概要】

本發明之目的係提供無需濾色片，色純度良好，尤其適於全彩 EL 用之 RGB 的螢光體薄膜和該製造方法及 EL 面板者。

又，可提供簡化全彩 EL 面板之製造工程，亮度之參差為少，提升產率，減低製造成本的螢光體薄膜和該製造方法及 EL 面板。

此目的係經由下述(1)~(8)之任一之構成所達成。

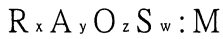
(1)母體材料在於選自稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎳酸鹽及稀土類硫代鈮酸鹽之至少一個之化合物含有氧的氧硫化物中，更含有成為發光中心之元素的螢光體薄膜。

(2)將前述氧硫化物中之氧元素和硫元素之莫耳比率，呈 $O/(S+O)$ 時，

五、發明說明 (5)

$O/(S+O)=0.01\sim0.85$ 之上述(1)之螢光體薄膜。

(3)以下述組成式所示之上述(1)或(2)之螢光體薄膜。



[惟，M係顯示發光中心之金屬元素，R係選自稀土類元素之至少一個元素，A係顯示選自Al、Ga及In之至少一個元素， $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ 。]

(4)前述發光中心係稱稀土類元素之上述(1)~(3)之任一之螢光體薄膜。

(5)具有上述(1)~(4)之任一之螢光體薄膜之EL面板。

(6)形成上述(1)~(4)之任一之螢光體薄膜之製造方法中，形成硫化物薄膜後，於氧化環境中，進行退火處理之螢光體薄膜之製造方法。

(7)將上述(1)~(4)之任一之螢光體薄膜經由蒸著法形成之製造方法中，

於真空槽內，至少配置選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個蒸發源，和添加發光中心之稀土類硫化物蒸發源，導入氧氣，

自各此等之蒸發源蒸發選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個化合物及稀土類硫化物原料，於堆積於基板上時，結合各原料物質和氧氣獲得薄膜之螢光體薄膜之製造方法。

(8)將上述(1)之螢光體薄膜經由蒸著法形成之製造方法中，於真空槽內，至少配置選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個蒸發源，和添加稀土類金屬或發光中心之稀土類硫

五、發明說明(6)

化物蒸發源，導入硫化氫氣體，

自各此等之蒸發源蒸發選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個化合物及稀土類硫化物原料或稀土類金屬原料，於堆積於基板上時，結合各原料物質和硫化氫氣體獲得薄膜之硫化物螢光體薄膜，

之後，於氧化環境中，進行退火處理之螢光體薄膜之製造方法。

作用

本發明係做為同一之製膜手法，使用反應性蒸著法，合成利用化學性或物理性安定之氧化物的化合物材料結果所得之發明，所得之螢光體薄膜係可發射自紅至藍的廣範圍之各種顏色之發光。

首先發明人等係將稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎵酸鹽及稀土類硫代銦酸鹽做為 EL 用之薄膜螢光體加以薄膜化。使用所得之薄膜，製作 EL 元件，無法得所期望之發光。所得之薄膜之發光亮度係只有 2cd/m^2 之低亮度，為做為 EL 元件之面板應用，則需要高亮度化。

在此結果之下，於此系之螢光體薄膜重覆研究的結果，終於達成本發明。即於稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎵酸鹽及稀土類硫代銦酸鹽母體材料添加氧，經由成為氧硫化物，可突破性地提升亮度。

【圖面之簡單說明】

五、發明說明(7)

圖1係顯示本發明之方法可適用之裝置、或本發明之製造裝置之構成例的概略截面圖。

圖2係顯示經由本發明之方法、裝置可製造之無機 EL 元件之構成例的一部分截面圖。

圖3係顯示實施例1之 EL 面板之發光光譜的圖表。

【符號說明】

- | | |
|-----|---------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 厚膜絕緣層 |
| 3 | 發光層 |
| 4 | 薄膜絕緣層 |
| 5 | 下部電極 |
| 6 | 上部電極 |
| 11 | 真空槽 |
| 11a | 排氣口 |
| 11b | 原料氣體導入口 |
| 12 | 基板 |
| 12a | 基板保持器 |
| 12b | 固定軸 |
| 13 | 加熱手段 |
| 14 | EB 蒸發源 |
| 14a | 硫化銻 |
| 15 | EB 蒸發源 |
| 15a | 硫化鋁 |

五、發明說明(8)

- 40 坩 堝
- 50 坩 堝
- 41 電 子 鎗
- 41a 燈 絲
- 42 交 流 電 源
- 43 偏 壓 電 源
- 50 坩 堝
- 51 電 子 鎗
- 51a 燈 絲
- 52 交 流 電 源
- 53 偏 壓 電 源

【較佳形態之說明】

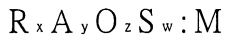
以下對於本發明之實施形態詳細加以說明

本發明之螢光體薄膜係母體材料在於選自稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎳酸鹽及稀土類硫代鈷酸鹽之至少一個之化合物含有氧的氧硫化物中，更將稀土類元素做為發光中心加以添加者。

稀土類係做為硫化物，硒化物可安定存在，較於製作以往所使用之 Ba、Sr、Ca 等之鹼土類系之稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎳酸鹽及稀土類硫代鈷酸鹽之中途工程所形成之化合物 BaS、SrS 等更為安定，因耐溫，耐氧化之故，螢光體薄膜形成工程中之污染為少，可得高品質之螢光體薄膜。

使用於本發明之螢光體薄膜之氧硫化物係以組成式

五、發明說明 (9)



[惟，M 係顯示成為發光中心之元素，R 係選自稀土類元素之至少一個元素，A 係顯示選自 Al、Ga 及 In 之至少一個元素]加以表示者為佳。

於上述式中，x、y、z、w 係顯示元素 R、A、O、S 之莫耳比。

x、y、z、w 較佳為

$$x=1\sim 5$$

$$y=1\sim 15$$

$$z=3\sim 30$$

$$w=3\sim 30。$$

做為元素 R 之稀土類元素，可列舉 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu。其中又以 Y、La、Ce、Eu、Gd 及 Yb 為佳，尤其以 Eu、Yb 更佳。

做為元素 A，為 Al、Ga 及 In 之任一者，此等元素和上述元素 R 之組合為任意的。

上述 R 所表示之元素，和 A 所表示之元素比係以原子比而言，以 A/R 加以顯示時，呈 2~7 之範圍為佳。

又，此等之化合物係混合單體或 2 種以上亦可，成為不具有明確結晶構造的非晶質狀態亦可。

所含之氧係於於稀土類氧硫化物母體材料，對於母體材料之硫的原子比，以 $O/(S+O)$ 加以顯示之時，為 0.01~0.85，尤其於 0.06~0.5 之範圍內含有者為佳。即於上述式中，

五、發明說明 (10)

$z/(z+w)$ 之值為 0.01~0.85，較佳為 0.01~0.5，而更佳為 0.05~0.5，尤以 0.1~0.4 最佳。

氧係有使螢光體薄膜 EL 發光亮度突破性提高之效果。發光元件係伴隨發光時間之經過，存在亮度劣化之壽命的問題。經由添加氧，可提升壽命特性，防止亮度之劣化。於稀土類硫代鋁酸鹽、硫代鎳酸鹽及硫代銻酸鹽添加氧，成為氧硫化物時，於此母體材料之成膜時，或成膜後之退火等之後處理時，促進結晶化，添加之稀土類於化合物結晶場內具有有效之遷移，可得高亮度且安定之發光。又，使用此螢光體之面板中，可實現發光壽命的延長，及高可靠性之面板。

螢光體薄膜之組成係經由螢光 X 射線分析(XRF)、X 線光電分析(XPS)等加以確認。

做為發光中心含有之元素 M 係列舉選自 Mu、Cu 等之過渡金屬元素、稀土類金屬元素、Pb、及 Bi 之一種或二種以上之元素。稀土類係至少自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、Dy 及 Yb 加以選擇，做為藍色螢光體，Eu 及 Ce 為佳，做為綠色螢光體，Eu、Ce、Tb 及 Ho 為佳，做為紅色螢光體，Pr、Sm、Yb 及 Nd 為佳。此等之中，以與母體材料之組合，以 Eu、Yb、Ce 及 Sm 為佳，Eu、Sm 為最佳。添加量係對於稀土類原子，添加 0.1~10 原子者為佳。

又，做為硒化物，雖非特別加以限定，於稀土類硒鋁酸鹽 $[R_xAl_ySe_z]$ ：R=Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、

五、發明說明 (11)

Ho、Er、Tm 及 Lu 之任一者， x 、 y 、 z =整數、各為不同亦可]、稀土類硒鎵酸鹽 [$R_xGa_ySe_z$: $R=Sc$ 、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm 及 Lu 之任一者， x 、 y 、 z =整數、各為不同亦可]、稀土類硒銦酸鹽 [$R_xIn_ySe_z$: $R=Sc$ 、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm 及 Lu 之任一者， x 、 y 、 z =整數、各為不同亦可]、含有氧之化合物為佳。

做為發光中心添加之稀土類 M，係至少選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、Dy、Yb，以 Ce、Eu、Tb 及 Tm 為佳。此等之元素係於化合物結晶場內具有有效之遷移，可得高亮度之發光。

為得如此之螢光體薄膜，例如呈以下之反應性蒸著法者為佳。在此，取 $EuAl_2O_3S_w:Ce$ 螢光體薄膜為例加以說明。

製作添加 Ce 之鎔鋁酸鹽錠，於導入 H_2S 氣體之真空槽，將錠片進行 EB 蒸著即可。在此 H_2S 氣體係，為使硫反應而使用。

其他，可使用多元反應性蒸著法之方法。

例如，添加 Ce 之氧化鎔錠片、氧化鋁錠片、使用 H_2S 氣體之二元反應性蒸著。又，添加 Ce 之硫化鎔錠片、氧化鋁錠片、不使用氣體之二元反應性蒸著。添加 Ce 之氧化鎔錠片、硫化鋁錠片、不使用氣體之二元真空蒸著。添加 Ce 之硫化鎔錠片、硫化鋁錠片、使用 O_2 氣體之二元反應性蒸

五、發明說明 (12)

著等之方法為佳。

尤其，於真空槽內，配置至少硫化鋁蒸發源，和添加發光中心之硫化銻蒸發源，導入氧氣體(O_2)，自各此等之蒸發源，蒸發硫化鋁及硫化銻原料，在堆積於基板上時，結合各原料物質和氧氣體，得薄膜之方法者為佳。

更且，與退火處理組合亦可，即，以添加硫化銻錠片、硫化鋁錠片、使用硫化氫(H_2S)氣體的2元反應性蒸著，或添加硫化銻錠片、硫化鋁錠片、不使用氣體的2元反應性蒸著等之方法，得硫代鋁酸銻薄膜之後，於氧氣中或空氣中等之氧化環境中進行退火處理之方法為佳。例如，以添加Ce之硫化銻錠片、硫化鋁錠片、使用硫化氫(H_2S)氣體的2元反應性蒸著等之方法得薄膜之後，於空氣中進行退火。做為退火之條件，於氧濃度為大氣環境以上之氧化環境中，以較佳為 $500^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ ，尤其 $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 之範圍之溫度加以進行為佳。

尤其，於真空槽內，配置至少硫化鋁蒸發源，和添加發光中心之硫化銻蒸發源，導入硫化氫氣體，自各此等之蒸發源，蒸發硫化鋁及硫化銻原料，在堆積於基板上時，結合各原料物質和硫化氫氣體，得硫化物螢光體薄膜，於之後氧化性環境中，進行退火，得薄膜之方法為佳。

添加Ce係以金屬、氟化物、氧化物或硫化物之形式，添加於原料。添加量係會由於與原料形成之薄膜有所不同，因此呈適當之添加量地，調整原料之組成。

蒸著中之基板溫度係呈室溫 $\sim 600^{\circ}C$ ，較佳為 $100^{\circ}C \sim 300$

五、發明說明 (13)

℃即可。基板溫度過高之時，母體材料之薄膜表面之凹凸會變更激烈，於薄膜中會產生針孔，於EL元件會產生電流泄放的問題。又，薄膜會沾上褐色。因此，以上述之溫度範圍為佳。

形成之氧硫化物螢光薄膜係以高結晶性薄膜為佳，結晶性之評估係例如可經由X線繞射加以進行。為提升結晶性，儘可能使基板溫度呈高溫。又，薄膜形成後之真空中， N_2 中、Ar中、S蒸氣中、 H_2S 中、空氣中、氧氣中之退火亦具效果。

做為發光層之膜厚，當過薄之時，發光效率則會下降。具體而言，雖會因螢光材料有所不同，但較佳為100~2000nm，尤其150~700nm程度為佳。

蒸著時之壓力係較佳為 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Torr}$)。尤其是為添加氧之 O_2 氣體、促進硫化之 H_2S 氣體之導入量，共同調整為 $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Torr}$)為佳。當壓力較此為高時，電子槍之動作會不安定，組成控制則變得極為困難。做為 H_2S 氣體，或氧氣之導入量，雖有關於真空能力，但以5~200SCCM為佳，尤以10~30SCCM為更佳。

又，依需要於蒸著時移動或旋轉基板亦可。經由旋轉、移動基板，膜組成會呈均勻，膜厚分布上的參差會變少。

旋轉基板之時，做為基板之旋轉數，較佳為10次/分以上，更佳為10~50次/分，尤其以10~30次/分為優。當基板之

五、發明說明 (14)

旋轉數過快之時，於導入至真空室時，易於產生密封性等之問題。而，過慢之時，於槽內之厚膜方向，會產生組成之不均，會使製作之發光層之特性下降。做為旋轉基板之旋轉手段，可經由使用馬達、油壓旋轉機構等之動力源，和組合齒輪、皮帶、滑輪等之動作傳達機構、減速機構等之公知之旋轉機構加以構成。

加熱蒸發源或基板之加熱手段係具備所定之熱容量、反應性等者即可，例如可列舉鉬線加熱器、屏極加熱器、碳加熱器等。加熱手段所成之加熱溫度係較佳為100~1400℃，溫度控制之精度係1000℃±1℃，較佳為±0.5℃。

將為形成本發明之發光層之裝置之構成例之一個，示於圖1。在此，取令硫化鋁和硫化鎘為蒸發源，導入氧地，製作添加氧之硫代鋁酸鎘:Ce的方法為例。於圖中，於真空層11內，配置形成發光層之基板12，和EB蒸發源14、15。

成為硫化鋁和硫化鎘之蒸發手段的EB(電子束)蒸發源13、15係具有收容發光中心所添加之硫化鎘14a及硫化鋁15a的”坩堝”40、50，和內藏電子放出用之燈絲41a、51a的電子鎗41、51。於電子鎗41、51，內藏控制電子束之機構。於此電子鎗41、51中，連接交流電源42、52及偏壓電源43、53。

自電子鎗41、51，控制電子束，交互地以事先設定之功率，可將發光中心添加之硫化鎘14a及硫化鋁15a以所定之比率加以蒸發。一個電子鎗進行多元同時蒸著之蒸著方

五、發明說明 (15)

法則稱之為多元脈衝蒸著法。

真空槽 11 係具有排氣口 11a，經由自此排氣口加以排氣，可將真空槽 11 內成為所定之真空度。又，此真空槽 11 係具有導入氧氣或硫化氫氣體之原料氣體導入口 11b。

基板 12 係固定於基板保持器 12a，此基板保持器 12a 之固定軸 12b 係經由未圖示之旋轉軸固定手段，維持真空槽 11 內之真空度地，自外部旋轉自如地加以固定。然後，經由未圖示之旋轉手段，依需要，以所定之旋轉數，呈可加以旋轉者。又，於基板保持器 12a 中，密合・固定經由加熱線等構成之加熱手段 13，將基板於所期望之溫度加熱保持。

使用如此之裝置，將自 EB 蒸發源 14、15 蒸發之硫化鎢蒸氣和硫化鋁蒸氣，堆積於基板 12 上，與導入之氧氣結合，形成氧硫化物螢光層。此時，依需要，經由旋轉基板 12，可將堆積之發光層組成和膜厚分布成為更均勻者。然而，於上述例中，揭示使用 2 個 EB 蒸發源之情形做說明，但蒸發源非限定於 EB 蒸發源，由於使用之材料或條件，使用阻抗加熱蒸發源等之其他蒸發源亦可。

又、例如經由以下之多元反應性蒸著法，可得硫代鋁酸鹽薄膜、於之後之氧化環境中，進行退火處理之方法為佳。

即，蒸發稀土類金屬和硫化鋁，於基板上反應得硫代鋁酸鹽薄膜。在此，以稀土類硫代鋁酸鹽為中心加以說明，得硫代鎂酸鹽、硫代銻酸鹽時，使用硫化鎂、硫化銻等之 III 族硫化物即可。為促進硫化，做為硫供給源，使用硫

五、發明說明 (16)

化氫氣體(H_2S)為佳。

硫化鋁係對於化學量論組成，偏移10%程度亦可，於硫化物加上發光中心，為提升製作蒸發源之發光中心之添加量之精度，儘可能接近化學量論組成為佳。

硫化鋁中，加入發光中心。於硫化鋁中，可將數 mol% 以下之發光中心均一地添加，蒸發使用此之錠片、粉體、壓粉體、固狀物等。發光中心物質係伴隨硫化鋁加以蒸發到達基板上，於硫代鋁酸鹽系發光層中，可令微量之發光中心控制性佳地加以添加。即硫化鋁係具有做為不純物物質(發光中心)之載體工作，對硫代鋁酸鹽中可將1mol%以下之發光中心精度佳、均勻地加以添加。

發光中心係添加上述稀土類元素等。添加之稀土類係以金屬、氟化物或硫化物之形式添加原料。添加量係與原料形成之薄膜不同之故，成為適當之添加量地，調整原料之組成。

本發明中，不但可進行硫代鋁酸鹽之組成控制，亦可提升硫代鋁酸鹽之結晶性。硫代鋁酸鹽薄膜例如 $EuAl_2S_4$ 之 Eu、Al 和 S 可容易控制於1:2:1之故，結晶性提高的同時，經由基板表面之 S、Al、Eu、 Al_2S_3 、EuS 及此等之線束之表面擴散，各元素位於安定之結晶側之故，可得高結晶性之薄膜。尤其是 EL 元件係高電場下之發光現象之故，為得高亮度之螢光體薄膜，需提高母體材料之結晶。根據本發明時，可容易得結晶化。又依需要，導入 S 等之氣體亦可。

形成之硫化物螢光體薄膜係高結晶性之薄膜者為佳。

五、發明說明 (17)

結晶性之評估係例如可經由 X 線繞射加以進行。為提升結晶性時，儘可能將基板溫度呈高溫。又，對於薄膜形成後之真空中， N_2 中，Ar 中、S 蒸氣中、 H_2S 中等之退火亦有效果。尤其，經由上述方法，得到硫代鋁酸鹽，於之後之氧化環境中，經由進行退火處理，得氧硫化物螢光體薄膜。

如以上所述，根據本發明之螢光薄膜材料及蒸著所成製造方法時，可容易形成高亮度發光之螢光體薄膜。

使用本發明之發光層 3 為得無機 EL 元件時，例如呈如圖 2 所示之構成即可，

圖 2 係顯示使用本發明之發光層之無機 EL 元件之構造的一部分截面斜視圖。於圖 2 中，於基板 1 上，形成所定圖案之下部電極 5，形成此下部電極 5，於基板 1 上形成厚膜之第 1 之絕緣膜(厚膜介電質層)2。又，於此第 1 之絕緣層 2 上，順序形成發光層 3、第 2 之絕緣層(薄膜介電質層)4 的同時，於第 2 之絕緣層 4 上，構成前述下部電極 5 和矩陣電路地，上部電極 6 以所定圖案加以形成。

於各基板 1、電極 5、6、厚膜絕緣層 2、薄膜絕緣層 4 間，設置為提升密合之層、為緩和應力之層、防止反應之層等之中間層亦可。又，厚膜表面經由研磨、使用平坦化層，提升平坦性亦可。

做為基板使用之材料係使用可承受厚膜形成溫度、及 EL 螢光層之形成溫度、EL 元件之退火溫度之耐熱溫度至融點為 $600^{\circ}C$ 以上，較佳為 $700^{\circ}C$ 以上，尤其使用 $800^{\circ}C$ 以上之基板，經由形成於其上之發光層等之機能性薄膜，可形成

五、發明說明 (18)

EL 元件，並可維持所定強度時，則不特別加以限定。具體而言，可列舉玻璃基板或氧化鋁 (Al_2O_3)、鎂橄欖石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、堁滑石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、密蠟石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、氧化鈹耐火材 (BeO)、氮化鋁 (AlN)、氮化矽 (SiN)、碳化矽 ($\text{SiC} + \text{BeO}$) 等之陶瓷基板，結晶化玻璃等耐熱性玻璃基板。於此等之中，尤其以氧化鋁基板、結晶化玻璃為佳，需要熱傳導性時，以氧化鈹耐火材、氮化鋁、碳化矽等為佳。

又。除此之外，可使用石英、熱氧化矽晶圓等、鈦、不鏽鋼、鎳鉻鐵耐熱合金、鐵系等之金屬基板。使用金屬等之導電性基板時，於基板上，在內部形成於具有電極之厚膜的構造者為佳。

做為介電質厚膜材料（第1之絕緣層），可使用公知之介電質厚膜材料。更且，以介電率較大之材料為佳。

例如，可使用鈦酸鉛系、鉍酸鉛系、鈦酸鋇系等之材料。

做為介電質厚膜之阻抗率，為 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，尤其是 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 之程度。又，具有更高之介電率之物質則更佳。做為該介電率 ϵ ，較佳為 $\epsilon = 100 \sim 1000$ 程度。做為膜厚較佳為 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更佳為 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

絕緣層厚膜之形成方法係不特別加以限制，可較為容易得 $10 \sim 5 \mu\text{m}$ 之厚度之膜的方法為佳，以溶膠凝膠法、印刷燒成法等為佳。

以印刷燒成法所成之時，將材料之粒度適切地集合，與黏合劑混合，而成適當粘度之糊狀物，將此糊狀物以適

五、發明說明 (19)

當之溫度燒成，得厚膜。

做為薄膜絕緣層(第2之絕緣層)之構成材料，可列舉氧化矽(SiO_2)、氮化矽(SiN)、氧化鉭(Ta_2O_5)、鈦酸鋇(SrTiO_3)、氧化釷(Y_2O_3)、鈦酸鋇(BaTiO_3)、鈦酸鉛(PbTiO_3)、PZT、氧化鋯(ZrO_2)、氮氧化矽(SiON)、氧化鋁(Al_2O_3)、銻酸鉛、PMN-PT 系材料等及此等之多層或混合薄膜，做為以此等材料形成絕緣層之方法，使用蒸著法、濺射法、CVD 法、溶膠凝膠法、印刷燒成法等之已知方法即可。做為此時之絕緣層之膜厚，較佳為50~1000nm、尤其為100~500nm之程度。

電極(下部電極)係至少形成於基板側或第1之介電質內。厚膜形成時，更與發光層同時，於熱處理之高溫下處理的電極層係使用做為主成分之鈮、銻、銻、銻、鈦、白金、鉭、鎳、鉻、鈦等之一種或二種以上之通常使用的金屬電極即可。

又，成為上部電極之其他之電極層係通常將發光自與基板相反側取出之故，於所定發光波波長範圍，具有透光性之透明之電極為佳。透明電極係基板為透明時，可將發光自基板側取出之故，使用於下部電極亦可。此時，使用ZnO、ITO等之透明電極為特別優異。ITO係通常將 In_2O_3 和SnO以化學量論組成加以含有，但O量可多少由此偏移亦可。對於 In_2O_3 之ZnO之混合比，通常為12~32質量%程度。

又，電極係具有矽者為佳。此矽電極層可為多結晶矽(p-Si)，亦可為非晶質(a-Si)，依需要為單結晶矽亦可。

五、發明說明 (20)

電極係加上主要成分之矽之外，為確保導電性滲雜不純物。做為不純物使用之滲雜物，可確保所定之導電性即可，可使用用於矽半導體之通常之滲雜物。具體而言，可列舉 B、P、As、Sb 及 Al。做為滲雜物之濃度以 0.001~5at% 程度為佳。

做為以此等材料形成電極層之方法，可使用蒸著法、濺射法、CVD 法、溶膠凝膠法、印刷燒成法等已存在之方法即可，尤其，於基板上，製作於內部形成具有電極之厚膜之構造時，與介電質厚膜同樣之方法為佳。

做為電極層之較佳阻抗率，於發光層有效率供予電場之故，為 $10\ \Omega \cdot \text{CM}$ 以下，尤其為 50~2000nm，特別是 100~1000nm 程度。

以上，雖對於本發明之發光層對應於無機 EL 元件加以說明，只要是可使用本發明之螢光體薄膜的元件，使用其他形態之元件呈紅、藍、綠時，可應用於顯示器用之全彩面板。

< 實施例 >

以下，顯示本發明之具體實施例，將本發明更達詳細地加以說明。

< 實施例 1 >

於圖 1 顯示可使用本發明之製造方法之蒸著裝置之一例。在此代替 2 二台電子鎗，使用電子鎗一台和阻抗加熱蒸發

五、發明說明 (21)

源 (胞源) 。

將 Ce_2S_3 添加 5mol% Eus 粉放入的 EB 源 15，放入 Al_2S_3 之胞源 14，設於真空槽 11 內，經由各來源，同時蒸發，加熱至 400°C ，於旋轉之基板上，成膜 $\text{EuAl}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 層。各蒸發源之蒸發速度係以 $\text{EuAl}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 之成膜速度成為 1nm/sec 地加以調節，且 $\text{Eu}:\text{Al}_2\text{S}_4$ 之莫耳比成為 1:1 地加以調整。此時，導 H_2S 氣體導入 20SCCM。於此上形成絕緣薄膜後， 750°C 之空氣中，退火 10 分鐘，得硫氧化物螢光體薄膜、 $\text{EuAl}_2\text{S}_4\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}$ 。

將所得之 $\text{EuAl}_2\text{S}_4\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}$ 薄膜經由螢光 X 線分析，分析組成之結果，原子比為 $\text{Eu}:\text{Al}:\text{O}:\text{S}:\text{Ce}:13.14:29.29:17.44:3-.14:0.21$ 。

更且，製作使用此發明層之 EL 元件。於介由絕緣層挾有發光層之電極間，經由施加 1kHz 之脈衝寬度 $50\mu\text{s}$ 之電場，可使 100cd/m^2 之綠色發光亮度再顯性優異地獲得。於圖 3 顯示發光光譜。

< 實施例 2 >

於實施例 1，做為稀土類金屬，代替 Eu 使用 Yb、Ce，代替 Nd 及 Al_2S_3 使用 Ga_2S_3 時，幾近可得同樣之結果。此時可得紅色之發光。

< 實施例 3 >

於實施例 1，做為稀土類金屬，代替 Eu 使用 Y、Ce，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

代替 Eu 及 Al_2S_3 使用 In_2S_3 時，幾近可得同樣之結果。此時可得紅色之發光。

< 實施例 4 >

於實施例 1，做為稀土類金屬，代替 Eu 使用 Yb 及代替 Ce 使用 Eu 時，幾近可得同樣之結果。此時可得藍色之發光。

如以上所述，本發明之螢光體薄膜係可得不使用濾色片，色純度良好且發光呈高亮度之紅、綠、藍之螢光體薄膜材料及使用同一之製膜手法或製膜裝置，可得到高亮度者。

又，經由使用化學上或物理上性質類似的螢光體母體材料或發光中心材料，簡化全彩 EL 面板之製造工程，亮度之參差為少、提升產率，可減低製造成本。

本發明之製造方法係可再現性佳地進行組成控制，解決螢光體薄膜之母體材料之硫化物之硫不足和不純物之混入，而可得亮度為高之發光層。

又，使用如此薄膜之 EL 元件，係於發光特性為優，尤其形成多色 EL 元件或全彩 EL 元件時，可製造再顯性佳之發光層，實用價值為大。

【發明之效果】

根據如以上之本發明，可提供無需濾色片，色純度良好、尤其適於全彩 EL 用之 RGB 的螢光體薄膜、該製造方

五、發明說明 (23)

法，及 EL 面板。

又，可提供簡化全彩 EL 面板之製造工程，亮度之參差為少、提升產率，可減低製造成本之螢光體薄膜、該製造方法以及 EL 面板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

圖 1

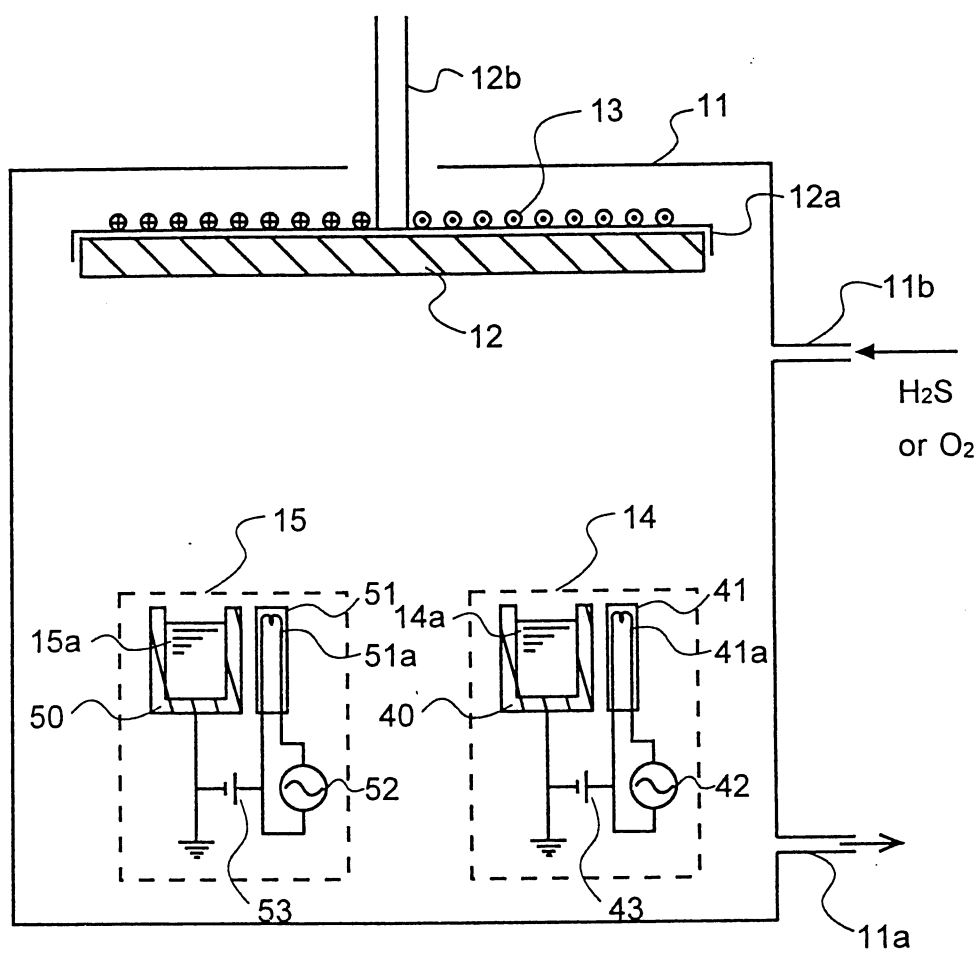


圖 2

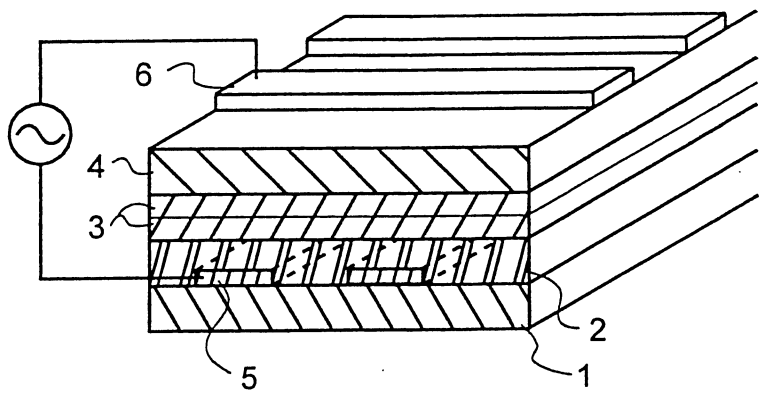
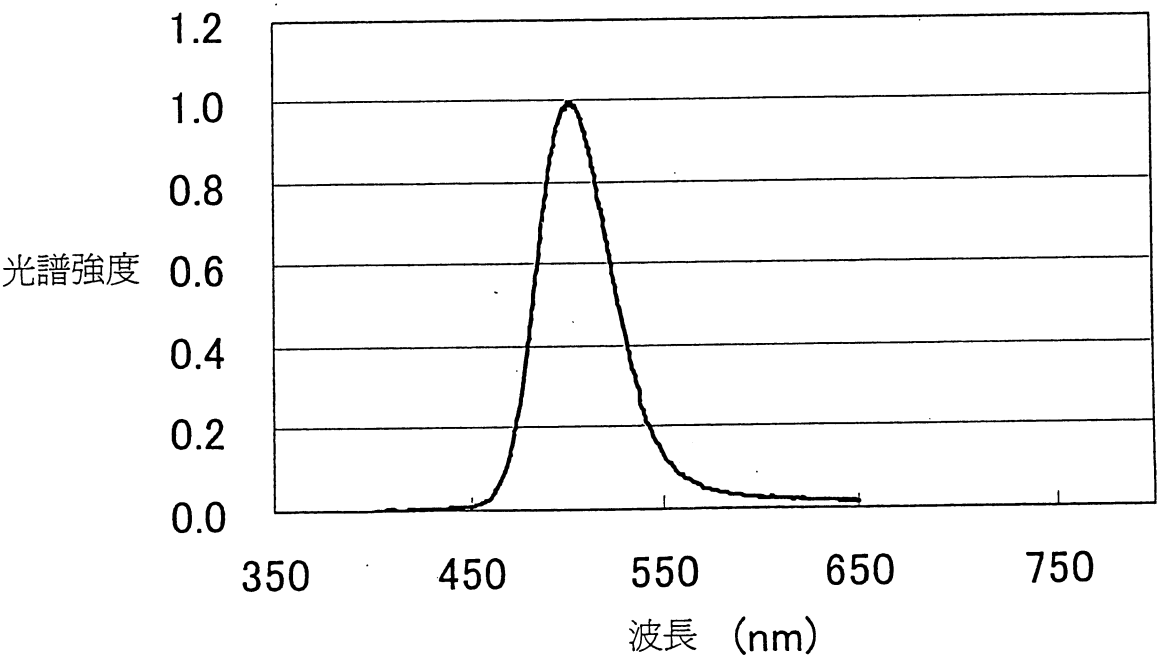


圖 3



97年7月18日修(更)証替換頁

申請日期	90 年 7 月 2 日
案 號	90116159
類 別	Co9K11/08(2006.01) Co9K11/07(2006.01) G02F1/37(2006.01)

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	螢光體薄膜和該製造方法及電激發光面板
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 矢野義彥 (2) 大池智之
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號TDK股份有限公司內
三、申請人	住、居所	(2) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號TDK股份有限公司內
	姓 名 (名稱)	(1) 艾法爾智慧財產公司 Ifire Ip Corporation
	國 籍	(1) 加拿大
	住、居所 (事務所)	(1) 加拿大亞伯達省薩克其萬堡一一四街一〇一〇二號 10102-114 Street, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada, T8L 3W4
	代 表 人 姓 名	(1) 布萊恩 海克 Heck, Brian D.

裝

訂

線

97年6月30日修(夏)正本

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

螢光體薄膜和該製造方法

及電激發光面板

本發明係有關螢光體薄膜和該製造方法及電激發光面板，可提供無需濾色片，色純度良好、尤其適於全彩 EL 用之 RGB、簡化全彩 EL 面板之製造工程，亮度之參差為少、提升產率，減低製造成本之螢光體薄膜、該製造方法以及 EL 面板為目的，為達成此等，令母體材料為在於選自稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎵酸鹽及稀土類硫代銦酸鹽之至少一個之化合物含有氧的氧硫化物中，更含有成為發光中心之元素構成之螢光體薄膜、該製造方法以及電激發光面板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

)

訂

線

六、申請專利範圍¹

1. 一種螢光體薄膜，係以選自稀土類硫代鋁酸鹽、稀土類硫代鎵酸鹽及稀土類硫代銦酸鹽之至少一個之化合物含有氧的氧硫化物為母體材料，使其更含有成為發光中心之稀土類元素的螢光體薄膜，以下述組成式表之

$R_xA_yO_zS_w:M$ ，組成式中，

M 係顯示發光中心之稀土類元素，R 係選自稀土類元素之至少一個元素，A 係顯示選自 Al、Ga 及 In 之至少一個元素， $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z/(z+w)=0.01\sim0.85$ 、 $w=3\sim30$ ，

M 為對於 R 而言含 0.1~10 原子%，前述氧硫化物中之氧元素和硫元素之莫耳比率以 $O/(S+O)$ 表示， $O/(S+O)=0.01\sim0.85$ 。

2. 一種電激發光面板，其具有如申請專利範圍第 1 項之螢光體薄膜。

3. 一種螢光體薄膜之製造方法，用以製造如申請專利範圍第 1 項之螢光體薄膜，其步驟包含：

以反應性蒸著法形成硫化物薄膜之後；

將其在氧濃度呈大氣環境以上之氧濃度的氧化環境中，以 500℃ 至 1000℃ 之間之條件，進行退火處理。

4. 一種螢光體薄膜之製造方法，屬於將如申請專利範圍第 1 項之螢光體薄膜經由蒸著法形成之製造方法中，其特徵係於真空槽內，至少配置選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個蒸發源，和已添加發光中心之稀土類硫化物的蒸發源，並導入氧氣，

自各此等之蒸發源蒸發選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個化合物及稀土類硫化物原料，於該等蒸發物堆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍2

積於基板上時，各原料物質和氧氣結合而獲得薄膜。

5. 一種螢光體薄膜之製造方法，屬於將如申請專利範圍第1項之螢光體薄膜經由蒸著法形成之製造方法中，其特徵係於真空槽內，至少配置選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個蒸發源，和稀土類金屬或已添加發光中心之稀土類硫化物的蒸發源，並導入硫化氫氣體，

自各此等之蒸發源蒸發選自硫化鋁、硫化鎵、硫化銦之至少一個化合物及稀土類硫化物原料或稀土類金屬原料，於該等蒸發物堆積於基板上時，各原料物質和硫化氫氣體結合而獲得硫化物螢光體薄膜，

之後，將該硫化物螢光體薄膜於氧化環境中，進行退火處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線