

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-200143  
(P2004-200143A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**H05B 33/14**  
**C09K 11/00**  
**C09K 11/08**  
**G09F 9/30**  
**H05B 33/10**

F 1

H05B 33/14  
C09K 11/00  
C09K 11/08  
C09K 11/08  
GO9F 9/30

テーマコード(参考)

Z 3K007  
F 4H001  
E 5C094  
G

審査請求 有 請求項の数 31 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-277002 (P2003-277002)  
(22) 出願日 平成15年7月18日 (2003.7.18)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-231378 (P2002-231378)  
(32) 優先日 平成14年8月8日 (2002.8.8)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-355903 (P2002-355903)  
(32) 優先日 平成14年12月6日 (2002.12.6)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(74) 代理人 110000040  
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
(72) 発明者 上野 厳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
棚橋 正和  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
(72) 発明者 井垣 恵美子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

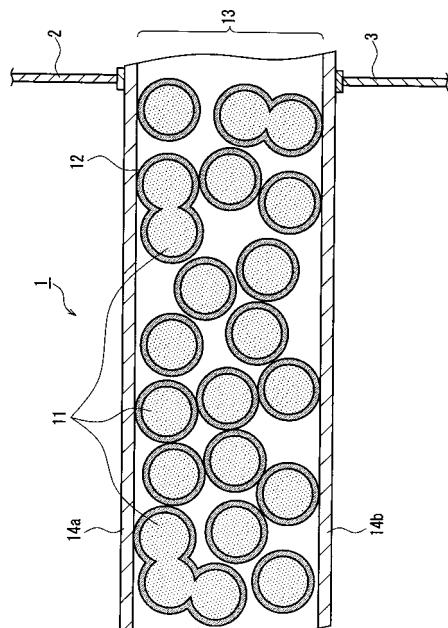
(54) 【発明の名称】発光素子とその製造方法及びディスプレイデバイス

## (57) 【要約】

【課題】蛍光体の輝度劣化や信頼性低下が少なく、グロー放電のような真空封入や高電圧印加、さらに高度な薄膜技術を必要としない発光素子を提供する。

【解決手段】本発明の発光素子(1)は、空隙を有する絶縁体と無機蛍光体粒子(11)を含む多孔質発光体(13)と、発光体(13)の表面に接触するように設けた少なくとも2つの電極(14a, 14b)を含み、少なくとも2つの電極(14a, 14b)に電圧を印加し、放電を発生させ、前記放電により発光体(13)を励起発光させる。この発光素子(1)をマトリクス状に2次元配列することにより、簡単な構成で安価な平面ディスプレイデバイスを提供できる。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

空隙を有する絶縁体と無機蛍光体粒子を含む多孔質発光体と、前記発光体の表面に接触するように設けた少なくとも 2 つの電極を含み、前記少なくとも 2 つの電極に電圧を印加し、放電を発生させ、前記放電により前記発光体を励起発光させる発光素子。

**【請求項 2】**

前記放電により紫外線が発光する請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 3】**

前記多孔質発光体の表面が、絶縁性無機物で形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

10

**【請求項 4】**

前記多孔質発光体が、絶縁性無機物により表面を被覆された無機蛍光体粒子の集合体で形成されている請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 5】**

前記絶縁性無機物は、 $Y_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 及び $PbZrTiO_3$ (PZT)から選択された少なくとも 1 種類の物質である請求項 3 又は 4 に記載の発光素子。

**【請求項 6】**

前記電極間の発光体に貫通孔を設けた請求項 1 に記載の発光素子。

20

**【請求項 7】**

前記電極間の発光体の内部に絶縁性金属酸化物よりも低抵抗な物質を分散させた請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 8】**

前記発光体の内部は大気圧雰囲気又は不活性ガスを封入した請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 9】**

前記放電が、沿面放電である請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 10】**

前記空隙を有する絶縁体が、纖維及び連続気泡を有する発泡体から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 に記載の発光素子。

30

**【請求項 11】**

前記発光体が、前記空隙を有する絶縁体の表面に無機蛍光体粒子を付着させたものである請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 12】**

前記空隙を有する絶縁体は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Ti$ 、 $Zn$  及び  $B$  から選ばれる少なくとも 1 種類を含有する無機物である請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 13】**

前記纖維は、絶縁性セラミック又はガラスを粉碎したものである請求項 10 に記載の発光素子。

40

**【請求項 14】**

前記纖維は、熱変形温度が 220 以上 の耐熱性合成纖維である請求項 10 に記載の発光素子。

**【請求項 15】**

前記発光体の内部に絶縁体よりも低抵抗な物質を分散させた請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 16】**

前記絶縁体の重量を 1 としたとき、無機蛍光体粒子の重量が 0.1 ~ 10.0 の範囲である請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 17】**

50

前記纖維は、直径 0.1 ~ 20.0  $\mu\text{m}$ 、長さ 0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、無機蛍光体粒子の平均粒径は 0.1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  である請求項 10 に記載の発光素子。

【請求項 18】

前記空隙を有する絶縁体の空隙率が、50% 以上 90% 以下の範囲である請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の発光素子をマトリクス状に配列したディスプレイデバイス。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の発光素子を製造する方法であって、空隙を有する絶縁体で構成された板状の多孔質体表面に無機蛍光体ペーストを塗布する第 1 の工程と、前記絶縁体を熱処理し、多孔質発光体を形成する第 2 の工程と、前記発光体表面に接觸する少なくとも 2 つの電極を形成する第 3 の工程を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。 10

【請求項 21】

前記無機蛍光体ペーストは、表面が絶縁性無機物で覆われた無機蛍光体粒子を含有する請求項 20 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 22】

絶縁性無機物の被覆は、無機蛍光体粒子を金属錯体溶液、金属アルコキシド溶液、及びコロイダル溶液から選ばれる少なくとも一つの溶液に浸漬後、熱処理することにより行う請求項 21 に記載の発光素子の製造方法。 20

【請求項 23】

絶縁性無機物の被覆は、蒸着、スパッタ、CVD のいずれかの方法により無機蛍光体粒子表面に絶縁性無機物を付着させることにより行う請求項 21 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 24】

第 2 の工程後、第 3 の工程前に、発光体を金属錯体溶液、金属アルコキシド溶液、及びコロイダル溶液から選ばれる少なくとも一つの溶液に浸漬後、熱処理することにより表面を絶縁性無機物で被覆する請求項 20 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 25】

第 2 の工程後、第 3 の工程前に、蒸着、スパッタ、CVD のいずれかの方法により発光体表面に絶縁性無機物を付着させる請求項 20 に記載の発光素子の製造方法。 30

【請求項 26】

第 1 の工程で赤色、青色、緑色の三種類の無機蛍光体ペーストをストライプ状に塗布する請求項 20 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 27】

異なる色の無機蛍光体間に遮光膜又は溝を設ける請求項 26 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 28】

無機蛍光体ペーストは発泡剤を含有した請求項 20 に記載の発光素子の製造方法。 40

【請求項 29】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の発光素子を製造する方法であって、絶縁性纖維と無機蛍光体粒子とを含有したペーストを導電性基板上に塗布し、熱処理することにより多孔質発光体を形成する第 1 の工程と、前記発光体表面に接するように電極を形成する第 2 の工程を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 30】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の発光素子を製造する方法であって、絶縁性纖維と無機蛍光体粒子とを含有したペーストを成形し、熱処理することにより多孔質発光体を形成する第 1 の工程と、前記発光体表面に接触する少なくとも 2 つの電極を形成する第 2 の工程を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。 50

**【請求項 3 1】**

第1の工程後、第2の工程前に発光体を金属錯体溶液、金属アルコキシド溶液、及びコロイダル溶液から選ばれる少なくとも一つの溶液に浸漬し、熱処理することにより無機蛍光体粒子表面を絶縁性無機物で被覆する請求項29又は30に記載の発光素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、発光素子とその製造方法及び発光素子を配列したディスプレイデバイスに関するものである。 10

**【背景技術】****【0002】**

近年、ディスプレイデバイスとして平面型のディスプレイが注目されており、一例としてプラズマディスプレイが実用化されている。プラズマディスプレイは大型化が容易であること、高い輝度が得られること、視野角が広いことなどから注目されている。しかし、ディスプレイの構造が複雑であり、その製造工程も複雑であるため、改良が進んではいるものの現時点ではまだ高価なものとなっている。

**【0003】**

また、エレクトロルミネッセンス(EL)現象を利用するディスプレイも提案されている。無機ELでは半導体の無機蛍光体に電極を配置し、電圧印加により無機蛍光体の電子とホールの再結合又は励起子により発光するか、又は半導体注の加速された電子が発光中心に衝突し、発光中心となる原子又はイオンが励起され、それが元の状態に戻る際に発光するものである(下記非特許文献1、2参照)。しかし、無機ELでは、薄膜プロセスを使用するため大型化が困難であること、プロセスコストが高くつくことなどの理由により、広く使用されるには至っていない。また、有機分散ELも提案されているが、フルカラー化が困難であることや、寿命特性などの課題があり、これも広く使用されるには至っていない。

**【0004】**

現在実用化されているプラズマディスプレイ以外に、放電を利用したディスプレイとしては、特許文献1に記載されているような、封止容器内で、多孔質粒子(金属酸化物もしくは高分子の球状粒子)の少なくとも表面に有機蛍光分子を吸着させ、さらにその表面に陽極及び陰極を形成し、これら電極に直流電界を印加して放電させることにより発光させるものが提案されている。また、特許文献2には、蛍光体に電極を配置し、真空中でHe、Xe等の希ガスのグロー放電による紫外線で発光させるものが提案されている。 30

【非特許文献1】塩谷繁雄他「光物性ハンドブック」朝倉書店(1984)、523~531頁

【非特許文献2】小林洋志「発光の原理」、朝倉書店(2000)、10~11頁

【特許文献1】特開平11-162640号公報

【特許文献2】特開昭59-18558号公報 前記した特許文献1に記載の発光素子は、電圧負荷による有機蛍光分子の気化(昇華)や放電による発熱で、輝度劣化や信頼性低下が問題となる。 40

**【0005】**

また、特許文献2に記載の発明では、グロー放電を発生させるために、高電圧印加や希ガスの真空封入が必要となる。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、前記のような問題を生じることなく、蛍光体の輝度劣化や信頼性低下が少なく、さらにはグロー放電のような真空封入や高電圧印加、さらに高度な薄膜技術を必要と 50

しない発光素子とその製造方法を提供する。また、構造が簡単で、安価なディスプレイを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、空隙を有する絶縁体と無機蛍光体粒子を含む多孔質発光体と、前記発光体の表面に接触するように設けた少なくとも2つの電極を含み、前記少なくとも2つの電極に電圧を印加し、放電を発生させ、前記放電により前記発光体を励起発光させる発光素子である。

【0008】

本発明のディスプレイデバイスは、前記の発光素子をマトリクス状に配列したことを特徴とする。 10

【0009】

本発明の発光素子の製造方法は、前記の発光素子を製造する方法であって、空隙を有する絶縁体で構成された板状の多孔質体表面に無機蛍光体ペーストを塗布する第1の工程と、前記絶縁体を熱処理し、多孔質発光体を形成する第2の工程と、前記発光体表面に接触する少なくとも2つの電極を形成する第3の工程を含むことを特徴とする。

【0010】

本発明の別の発光素子の製造方法は、前記の発光素子を製造する方法であって、絶縁性繊維と無機蛍光体粒子とを含有したペーストを導電性基板上に塗布し、熱処理することにより多孔質発光体を形成する第1の工程と、前記発光体表面に接するように電極を形成する第2の工程を含むことを特徴とする。 20

【0011】

本発明のさらに別の発光素子の製造方法は、前記の発光素子を製造する方法であって、絶縁性繊維と無機蛍光体粒子とを含有したペーストを成形し、熱処理することにより多孔質発光体を形成する第1の工程と、前記発光体表面に接する少なくとも2つの電極を形成する第2の工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、蛍光体の輝度劣化や信頼性低下が少なく、さらにはグロー放電のような真空封入や高電圧印加、さらに高度な薄膜技術を必要としない発光素子を提供することができる。この発光素子をマトリクス状に2次元配列することにより、簡単な構成の平面ディスプレイデバイスを提供できる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の発光素子は、表面に絶縁性無機物を形成した多孔質発光体と、前記発光体の表面に接する少なくとも2つの電極とを有する発光素子である。前記発光素子に電圧を印加し、沿面放電を発光体の表面及び内部に発生させ、前記沿面放電で発生した紫外線で前記発光体が励起発光する。

【0014】

また本発明の発光素子は、絶縁性無機物により表面を被覆された無機蛍光体粒子の集合体からなる多孔質発光体と、前記発光体の表面に接する少なくとも2つの電極を有する発光素子である。前記発光素子に電圧を印加し、沿面放電を発光体表面及び内部に発生させ、例えば沿面放電で発生した紫外線で発光体を励起発光させる。 40

【0015】

さらに、絶縁性無機物（絶縁性金属酸化物）としては、 $Y_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $A_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ 及び $PbZrTiO_3$ (PZT)から選択された少なくとも1種類を用いるものであり、酸化物の標準生成自由エネルギー  $G_f^0$  が非常に小さく（例えば、室温で  $-100 \text{ kcal/mol}$  以下）、安定な物質であったり、又は誘電率が  $100$  以上の容量を持つ物質である。従って、絶縁抵抗値が高く沿面放電が発生しやすく、沿面放電が発生しても還元されにくい絶縁性金属酸化物であり続け 50

ることが可能である。

【0016】

さらに、電極間の発光体に作為的に針等で貫通孔を設け、沿面放電が発光体の内部にまで発生し易い構造とした発光素子である。

【0017】

さらに、電極間の発光体内部に絶縁性金属酸化物よりも低抵抗な物質を分散させ、沿面放電が発光体内部表面にまで発生し易い構造とした発光素子である。

【0018】

さらに、発光体内部に不活性ガスを封入し、紫外線を発生し易い雰囲気とした発光素子である。

【0019】

また、本発明の発光素子は、空隙を有する絶縁体と無機蛍光体粒子を含む多孔質発光体と、前記発光体の表面に接触するように設けた少なくとも2つの電極を含み、前記2つの電極に電圧を印加し、放電を発生させ、前記放電で発生した紫外線により前記発光体を励起発光させる。

【0020】

前記空隙を有する絶縁体が、纖維及び連続気泡を有する発泡体から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。無機蛍光体粒子が付着し易く、放電し易いからである。また、前記絶縁体は、無色又は白色であることが好ましい。赤色、青色、緑色等の蛍光体を発光させる際に障害にならないからである。

【0021】

また、発光体が、空隙を有する絶縁体の表面に無機蛍光体粒子を付着させたものであることが好ましい。

【0022】

さらに空隙を有する絶縁性纖維は、Al, Si, Ca, Mg, Ti, Zn, Bの少なくとも一種類以上を含有することが好ましい。絶縁抵抗値が高く、さらに耐熱性・耐酸性・耐アルカリ性に強いものである。従って、放電が発生しやすく、熱や化学薬品にも強い構造とした発光素子とすることができる。

【0023】

さらに、前記纖維は絶縁性セラミック又はガラスを粉碎したものが好ましい。絶縁抵抗値が高く、さらに耐熱性・耐酸性・耐アルカリ性に強く、放電が発生しやすく、熱や化学薬品にも強い構造とすることができます。

【0024】

前記纖維は、熱変形温度が220℃以上の耐熱性合成纖維であることが好ましい。熱変形温度は、溶融したり軟化しないことをいう。発光体内部に充填しているだけなので、溶融したり軟化せずに形状を保っていれば十分である。熱変形温度が220℃以上の耐熱性合成纖維の例としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフロロビニリデン(PVDF)、ポリフロロビニル(PVF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(PETFE)等のフッ素纖維、ポリイミド纖維、アラミド纖維(メタ系及びパラ系を含む)、ポリエスチル纖維、ポリアミド纖維、ポリアミドイミド纖維、ポリエスチルイミド纖維、ポリエーテル纖維、ポリエーテルエーテル纖維、ポリスルホン纖維等公知の耐熱性纖維を使用できる。

【0025】

さらに、無機蛍光体粒子を絶縁性無機物で被覆することにより、放電を効率よく発生させることができる。

【0026】

また、絶縁性無機物としては、 $Y_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ , 及び  $PbZrTiO_3$  (PZT) から選択された少な

10

20

30

40

50

くとも 1 種類を用いることができる。これらは、酸化物の標準生成自由エネルギー  $G_f^0$  が非常に小さく（例えば、室温で  $-100 \text{ kcal/mol}$  以下）、安定な物質、又は誘電率が 100 以上の容量を持つ物質である。従って、絶縁抵抗値が高く放電が発生しやすく、放電が発生しても還元されにくい絶縁性金属酸化物で、耐久性も高い。

【0027】

さらに、電極間の発光体の内部に絶縁性纖維よりも低抵抗な物質を分散させ、放電が発光体内部表面にまで発生し易い構造としてもよい。

【0028】

発光体の内部は、大気圧雰囲気でも良いし、不活性ガスを封入し、紫外線を発生し易い雰囲気としてもよい。

【0029】

さらに、絶縁性纖維の重量を 1 としたとき、無機蛍光体の重量は 0.1 ~ 10.0 になるように配合しても良い。これにより、放電が発光体内部表面にまで発生し易い構造にできる。

【0030】

さらに絶縁性纖維は、直径  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、長さ  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、無機蛍光体粒子の平均粒径は  $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$  にすることが好ましい。これにより、放電が発光体内部表面にまで発生し易い構造となる。

【0031】

空隙を有する絶縁体の空隙率が、50% 以上 90% 以下の範囲であることが好ましい。無機蛍光体粒子が付着し易く、放電し易いからである。

【0032】

次に、本発明の第 1 番目の発光素子の製造方法は、無機蛍光体ペーストは、表面が絶縁性無機物で覆われた無機蛍光体粒子を含有することが好ましい。これにより放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

【0033】

さらに、絶縁性無機物の被覆は、無機蛍光体粒子を金属錯体溶液又は金属アルコキシド溶液又はコロイダル溶液に浸漬後、熱処理することで放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

【0034】

絶縁性無機物の被覆は、蒸着、スパッタ、CVD のいずれかの方法により付着させることで放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

【0035】

さらに、第 2 の工程後、第 3 の工程前に、発光体を金属錯体溶液又は金属アルコキシド溶液に浸漬後、熱処理することで表面を絶縁性無機物で被覆することで放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

【0036】

その上、第 2 の工程後第 3 の工程前に、蒸着、スパッタ、CVD のいずれかの方法により発光体表面に絶縁性無機物で被覆することで放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

【0037】

さらに赤色、青色、緑色の三種類の無機蛍光体ペーストをストライプ状に塗布することでディスプレイデバイスを製造することが可能となる。

【0038】

さらに異なる色の無機蛍光体間には遮光膜あるいは溝などのセパレータを設けることにより、色のにじみを抑え鮮明な色の発光素子を製造することが可能となる。

【0039】

さらに無機蛍光体ペーストは発泡剤を含有したものであり、容易に多孔質な構造の発光素子を製造することが可能となる。

【0040】

10

20

30

40

50

本発明の第2及び3番目の発光素子の製造方法においては、第1の工程後、第2の工程前に発光体を金属錯体溶液又は金属アルコキシド溶液又はコロイダル溶液に浸漬し、熱処理するが好ましい。これにより無機蛍光体粒子表面を絶縁性無機物で被覆することで放電を効率よく発生し易い構造とした発光素子を製造することが可能となる。

## 【0041】

さらに、本発明の上記発光素子をマトリクス状に配列したディスプレイデバイスとすれば、簡単な構成で安価に作製出来る。

## 【0042】

以下、具体的な実施形態を説明する。

## 【0043】

10 (実施の形態1)

以下、実施の形態1を用いて、本発明の発光素子及びそれを用いたディスプレイデバイスについて図面を参照しながら説明する。

## 【0044】

図1は、本発明の実施の形態1における発光素子1の断面図、図2Aは図1に示す発光素子1を構成する一次粒子、及び図2Bは同二次粒子の発光体粒子の断面図である。11 11は一次粒子もしくは凝集した二次粒子の無機蛍光体粒子、12は絶縁性金属酸化物であるMgOからなるコーティング層、13は図2A及び図2B示される発光体粒子10a、10bで構成される多孔質発光体、14a、14bは発光体13の表面に所定間隔を有するように設けたITO透明電極、1は発光素子である。

20 【0045】

以下、本実施の形態1における発光素子1の製造方法について説明する。まず、金属アルコキシドであるMg(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>粉末(1モル比)にCH<sub>3</sub>COOH(10モル比)、H<sub>2</sub>O(50モル比)、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(39モル比)を室温中で攪拌混合し、ほぼ透明なゾル・ゲル溶液を作製した。次に、無機蛍光体粉末(2モル比)をゾル・ゲル溶液中に攪拌混合した。その後、混合溶液を遠心分離し粉体のみをセラミックス製のバットに取り、150で一昼夜乾燥させた。次に、乾燥後の粉末を大気中で400~600、2~5時間仮焼して粒子11の表面にMgOのコーティング層12を有する発光体粒子(10a[一次粒子]、10b[二次粒子])(図2を参照)を作製した。無機蛍光体粒子11として、平均粒径が2~3μmのBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>(青)、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>(緑)、YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(赤)の3種類を用いて、それぞれ発光体粒子10a、10bを作製した。コーティング層12の厚みは、各発光体粒子10a、10bとも透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した結果、0.1~2.0μmであった。次に、これら発光体粒子10a、10bをそれぞれ5wt%ポリビニールアルコールと混合し、造粒した後、約50MPaの圧力で直径10mm、厚み1mmのディスク状に成形した。次に、窒素雰囲気中、450~1200で2~5時間熱処理を行い、多孔質発光体13を作製した。その後、発光体13の上、下面にインジウム錫酸化物合金(ITO)透明電極14a、14bをスパッタにより形成し、発光素子1を得た。

## 【0046】

40 次に、この発光素子1の発光方法について説明する。まず、リード線2、3を通じて電極14a、14b間に電圧を印加する。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、コーティング層12で沿面放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生する。次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光する。一度、沿面放電が開始すると連鎖反応的に放電が繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による粒子10a、10bへの悪影響を抑制するために、発光開始後は電圧値を下げることが好ましい。

## 【0047】

交流電源又は直流電源で約0.5~1.0kV/mmの電圧印加を行うと沿面放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を印加時の50~80%にしても発光が継続的に続いた。青、緑、

10

20

30

40

50

赤の三色とも高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光素子であることが確認できた。すなわち、本実施の形態1の発光素子1は、構造的に無機ELに近い構造であるが、発光メカニズムが全く異なるものである。本実施の形態1においては、電圧印加による沿面放電で発生した光（紫外線）で粒子11を励起させ発光させるものである（フォトルミネッセンス）。これに対し無機ELの発光原理は背景技術の項に記載したとおりである。

#### 【0048】

従って、無機ELに使用される蛍光体は $ZnS : Mn^{2+}$ 、 $GaP : N$ などに代表されるように半導体の発光体であるが、本実施の形態1での粒子11は絶縁体でも半導体でも構わない。即ち、半導体の蛍光体粒子を用いても、絶縁性金属酸化物で均一に被覆しているために短絡することなく継続的に発光させることができるからである。

#### 【0049】

また、この発光素子1はグロー放電のような真空封入や高電圧値を必要とせず、大気中で高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光素子として期待できる。従って、有機ELや無機ELと比較すると、構造がシンプルで容易に製造できる（高度な薄膜技術を使用する必要がない）。さらに、効率の良い沿面放電は粒子10a、10bの充填率に大きく依存することが分かった。即ち、本実施の形態1のように多孔質な発光体13とすることにより、沿面放電が発光体13の表面だけでなく内部にも発生し、効率よく粒子11が発光するからである。発光体13を構成する粒子10a、10b間の間隔が大きくなり過ぎると空気放電が起こってしまうので注意が必要である。理想的には、粒子10a、10bが少なくとも一個の隣り合う粒子10a、10bと三次元的に点接触している状態が望ましい。

#### 【0050】

発光体13の焼結密度（例えば理論密度の90%以上）を向上させると、沿面放電が発光体13の表面でしか発生せずに発光効率が低いものとなる。従って、理論密度の90%未満の多孔質な構造を持った発光体13が望まれる。しかし発光体13の気孔があまりにも大きく、気孔率が過大になると、発光効率の低下、さらに沿面放電が発生しにくくなることが予想される。従って、理想的には理論密度の50~90%の焼結密度を有する発光体13が適当であると思われる。なお、機械的強度が有れば熱処理により固める必要はないものである。熱処理を全くしていない成形体（圧粉体）に対しても同様の電圧印加を実施すると発光することを確認した。ポリビニールアルコールを混合していない成形体（圧粉体）についても同様に発光することを確認した。

#### 【0051】

コーティング層12はできるだけ均質、均一となるように形成する。不均質、不均一な層になると、発光は可能であるが輝度低下や寿命劣化（紫外線劣化）が起こりやすくなるからである。また、比較例として、コーティング層12を有していない絶縁体の粒子11のみからなる発光体に電圧印加し発光状況を評価した。無機蛍光体粒子の表面で沿面放電が発生し、本実施の形態と同様に発光することが確認できたが、瞬時に輝度低下が起こり、継続的な発光が困難であった。

#### 【0052】

のことから、コーティング層12は、沿面放電を発生し、放電を継続させる作用を有するだけでなく、粒子11の紫外線劣化、電界劣化を抑制する保護膜としても作用することが分かる。

#### 【0053】

上記実施の形態ではコーティング層12に $MgO$ を使用したが、これは抵抗値が $10^9 \cdot cm$ 以上あり、沿面放電を効率良く発生させることができるからである。抵抗値が $10^9 \cdot cm$ よりも低い場合、沿面放電が発生しにくく、最悪の場合には短絡する恐れがあり望ましくない。そこで、抵抗値が $10^9 \cdot cm$ 以上の絶縁性金属酸化物を用いることが望ましい。ただし、紫外線を遮断したり、潮解・風解作用があるものは避けることが望ましい。これら酸化物は紫外線を遮断するものがほとんどであるがコーティング厚みを

10

20

30

40

50

薄くすることで改善することができる。また、コーティング層12を構成する絶縁性金属酸化物は、酸化物の標準生成自由エネルギー  $G_f^0$  が非常に小さく（例えば、室温で -100 kcal/mol以下）安定な物質であったり、又は誘電率が100以上の容量を持つ物質であったりする。そこで絶縁抵抗値が高いだけでなく、沿面放電が発生しても還元されにくく絶縁性金属酸化物であり続けることが可能であることが望ましい。

#### 【0054】

従って、これらのこと考慮すると、 $Y_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $PbZrTiO_3$ (PZT)の少なくとも1種類を用いてコーティング層12を形成することが望ましい。

#### 【0055】

さらに、コーティング層12の形成にゾル・ゲル法以外に化学吸着法や、CVD法、スパッタ法、蒸着法、レーザ法、剪断応力法などを用いての物理吸着法を用いて形成しても同様の効果が得られる。重要なことは、コーティング層12が均質、均一であって剥離しないことである。そこでコーティング層12形成前に、無機蛍光体粒子11を酢酸、シウウ酸、クエン酸などの弱酸溶液に浸漬し、表面に付着している不純物を洗浄することが望ましい。表面を洗浄した粒子11は、均一な厚みのコーティング層12を形成しやすいからである。

#### 【0056】

さらにまた、コーティング層12の形成前に粒子11を窒素雰囲気中で200～500、1～5時間程度前処理することが望ましい。この理由は、未処理の粒子11は吸着水や結晶水を多量に含んでおり、このような状態でコーティング層12を形成すると輝度低下や発光スペクトルのシフトなどの寿命特性劣化が顕著になるからである。粒子11を弱酸性溶液で洗浄する場合は、洗浄後に前処理を行う。

#### 【0057】

また、発光体13を形成する熱処理工程で気を付けなければならない事項は、熱処理温度と雰囲気である。上記実施の形態では、窒素雰囲気中かつ比較的低温(450～1200)で熱処理を実施したために、粒子11のド・プされた希土類原子の価数に変化が無かった。しかし、さらに高温で処理するときには希土類原子の価数の変化やコーティング層12と粒子11の固溶が発生する可能性があるので注意が必要となってくる。熱処理温度の上昇と共に発光体13の密度が向上するために、一層注意が必要である。従って、熱処理温度の理想としては450～1200が好ましい。また、熱処理雰囲気に関しては、粒子11にド・プされている希土類原子の価数を考慮し、窒素雰囲気中で実施することが望ましい。

#### 【0058】

コーティング層12の厚みは、本実施の形態では0.1～2.0  $\mu m$ 程度としたが、粒子11の平均粒径や沿面放電の効率性を考慮して決定する。平均粒径がサブミクロンオーダーになればさらに薄く被覆する必要があると考えられる。また、コーティング層12の厚みが大きくなると発光スペクトルのシフト、輝度低下、紫外線の遮断が発生するため好ましくない。逆にコ・ティング層12が薄くなると沿面放電しなくなることが予想される。従って、粒子11の平均粒径とコーティング層12の厚みの関係は前者1に対して後者が1/10～1/500が良い。

#### 【0059】

また、発光体13は図2Aに示すように1次粒子の無機蛍光体粒子11に絶縁性金属酸化物のコ・ティング層12を設けた粒子10aで構成することが理想であるが、一般的には、図2Bに示すように凝集した粒子11にコーティング層12を設けた発光体粒子10bで構成されることとなる。しかしながら、発光素子としては、どちらの発光体粒子で形成されたとしても性能に大差はない。

#### 【0060】

また、電極14a, 14bはITO膜が形成されたガラスを貼り付けてもよいし、一方が透明であれば、他方はアルミニウム、ステンレス等の金属板であってもよい。

## 【0061】

## (実施の形態2)

次に、多孔質の無機蛍光体を用いて作製した発光素子1について、図3を用いて説明する。図3は、本発明の実施の形態2における発光素子1の断面図であり、21は多孔質の無機蛍光体層、12は絶縁性金属酸化物であるMgOからなるコーティング層、23は蛍光体層21とコーティング層12と気孔16から構成される多孔質な発光体層、14a、14bは発光体層23の表面に所定間隔を有するように設けたITO透明電極、1は発光素子、15は発光体層23に設けた貫通孔、16は気孔である。

## 【0062】

以下、本実施の形態2における発光素子1の製造方法について説明する。まず、実施の形態1と同様の三色の無機蛍光体粉末を用い、各々に5wt%ポリビニールアルコールと混合し、造粒した後、約50MPaの圧力で直径10mm、厚み1mmのディスク状に成形した。また、この時、金属製の針を用いて直径50~500μmの貫通孔15をランダムに数カ所設けた。次に、窒素雰囲気中450~1200で2~5時間熱処理を行い、多孔質な無機蛍光体層21を作製した。次に、Mg(OH)<sub>2</sub>とアンモニア水をほぼ等モル比混合した懸濁液中に蛍光体層21を10~30分間浸漬し、さらに150で乾燥を行い、この浸漬~乾燥の工程を2、3回繰り返した。その後、大気中で400~600、2~5時間仮焼して蛍光体層21の表面にMgOのコーティング層12を有し、なおかつ無数の気孔16を有する発光体層23を作製した。なおこの時、貫通孔15の表面や気孔16の表面にもコーティング層12が形成されていることを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。コーティング層12の厚みは0.1~2.0μmであった。その後、発光体層23の上、下面に電極14a、14bをスパッタにより形成し、発光素子1を得た。

## 【0063】

次に、この発光素子1の発光方法について説明する。実施の形態1と同様に、リード線2、3を通じて電極14a、14b間に電圧を印加する。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、コーティング層12で沿面放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生する。次に、発生した紫外線が蛍光体層21を光励起し、可視光線となって発光する。一度、沿面放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体層23への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50~80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3~1.0kV/mmの電圧印加を行うと沿面放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態1と同様に高品質の発光が確認できた。発光のメカニズムなどは実施の形態1と同様である。沿面放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態1で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

## 【0064】

さらに、本実施の形態においては、発光効率を向上させるために発光体層23に直径が50~500μmの貫通孔15を設けたが、大きすぎると空気放電が起こってしまうので注意が必要である。理想的には、貫通孔15を設けたとしても発光体粒子が少なくとも一個の隣り合う発光体粒子と三次元的に点接触している状態となるようにする。そこで、空気放電や機械的強度の影響を抑制するために貫通孔15の直径は2mm未満とすることが望ましい。

## 【0065】

電極14a、14bはITO膜が形成されたガラスを貼り付けてもよいし、一方が透明であれば、他方はアルミニウム、ステンレス等の金属板であってもよい。

## 【0066】

## (実施の形態3)

前記実施の形態2では蛍光体層21をプレス機で成形したが、本実施の形態では、発光体粒子10a、10bを含むペーストをスクリーン印刷することにより、発光素子1を形

10

20

30

40

50

成する場合について、図4を用いて説明する。

【0067】

図4は本実施の形態3における発光素子1の断面図であり、30はセラミック製の基板、33は多孔質な発光体、34a、34bはITO透明電極である。発光体33は、無機蛍光体粒子11の表面に絶縁性金属酸化物であるMgOのコ・ティング層12を有する発光体粒子10a、10bの集合体である。

【0068】

次に、発光素子1の作製方法について説明する。まず、実施の形態1で示した発光体粒子10a、10bにエチルセルロースと-テルピネオールを加えペーストを作製した。次に、セラミック製の基板30上にペーストをスクリーン印刷、乾燥を繰り返し、印刷厚み約80～100μmの薄膜層を作製した。その後、窒素雰囲気中で450～1200、2～5時間で熱処理を実施し、非常に多孔質な発光体33を作製した。この時の発光体33の厚みは約50～80μmである。その後、発光体33の上面に2個のITO透明電極34a、34bをスパッタにより形成した。また、この時、金属製の針を用いて直径50～500μmの貫通孔15を発光体33にランダムに数カ所設けた。以上の構成により図4に示す発光素子1を得た。次に、この発光素子1の発光方法について説明する。実施の形態1、2と同様に、リード線2、3を通じて電極34a、34b間に電圧を印加する。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、矢印Aの間で電界が発生する。これにより、コ・ティング層12で沿面放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生する。次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光する。一度、沿面放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体33への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50～80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.1～0.8kV/mmの電圧印加を行うと沿面放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態1、2と同様に高品質の発光が確認できた。

【0069】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態1と同様である。沿面放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態1、2で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0070】

さらに、本実施の形態3では実施の形態1、2と比較して発光体33の厚みを比較的薄くするとともに、電極34a、34bを同一面上に形成しても発光することが確認できた。但し、同一面上に電極34a、34bを形成する場合、表面リクすることが予想されるので電極34a、34b間の距離を制御することが必要となる。電極間34a、34bの距離は、発光体33の厚みや印加電圧値にも依存するが、少なくとも10μm以上必要である。

【0071】

なお、実施の形態3では、発光素子1の表面をSiO<sub>2</sub>などでコーティングすることが表面リクの可能性を少なくする手段となる。この場合、電極34a、34b上のSiO<sub>2</sub>は除去し導通を確保しなければならない。

【0072】

本実施の形態3の発光素子1は、構造的に無機ELに近い構造をとるが、発光メカニズムが全く異なるものである。本実施の形態3での蛍光体粒子11は絶縁体でも半導体でも構わない。即ち、半導体の蛍光体を用いても、コ・ティング層12を設けているため、短絡することなく継続的に発光させることができる。

【0073】

実施の形態3では発光体粒子10a、10bを含むペーストをスクリーン印刷することにより、発光素子1を形成した。

10

20

30

40

50

## 【0074】

電極 34a, 34b は ITO 膜が形成されたガラスを貼り付けてもよい。また電極 34a, 34b の間から発光するために、34a, 34b は透明でなく、金属板（アルミニウム、ステンレス等）であってもよい。

## 【0075】

## （実施の形態 4）

次に、蛍光体粉末を含むペーストをスクリーン印刷することにより発光素子 1 を形成する実施形態を説明する。

## 【0076】

図 5 は、本発明の実施の形態 4 における発光素子 1 の断面図であり、21 は多孔質の無機蛍光体層、12 は絶縁性金属酸化物である MgO からなるコーティング層、23 は蛍光体層 21 とコーティング層 12 と気孔 16 から構成される多孔質な発光体層、34a, 34b は発光体層 23 の表面に所定間隔を有するように設けた ITO 透明電極、1 は発光素子である。

## 【0077】

本実施の形態 4 における発光素子 1 の製造方法について説明する。まず、三色の無機蛍光体粉末にエチルセルロースと - テルピネオールを加えペーストを作製する。次に、スクリーン印刷でセラミック基板 30 上に蛍光体層 21 を印刷した。この時の蛍光体層 21 の厚みは約 20 ~ 25 μm である。

## 【0078】

その後、窒素雰囲気中で 450 ~ 1200 、2 ~ 5 時間で熱処理を実施し、層内に多数の気孔 16 を含む多孔質な蛍光体層 21 を作製した。この時の蛍光体層 21 の厚みは約 15 ~ 20 μm である。さらに蛍光体層 21 の上層部に MgO をスパッタで形成しコーティング層 12 とし、蛍光体層 21 とコーティング層 12 と気孔 16 から構成される多孔質な発光体層 23 を形成した。その後、発光体層 23 の上面に 2 個の ITO 透明電極 34a, 34b をスパッタにより形成した。以上の構成により図 5 に示す発光素子 1 を得た。

## 【0079】

次に、この発光素子 1 の発光方法について説明する。前記実施の形態 3 と同様に、リード線 2, 3 を通じて電極 34a, 34b 間に電圧を印加する。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、矢印 A の間で電界が発生する。これにより、コーティング層 12 で沿面放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生する。次に、発生した紫外線が蛍光体層 21 を光励起し、可視光線となって発光する。沿面放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体層 23 への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の 50 ~ 80 % とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約 0.05 ~ 0.8 kV/mm の電圧印加を行うと沿面放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は 0.1 mA 以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態 1 ~ 3 と同様に高品質の発光が確認できた。

## 【0080】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態 2 と同様である。沿面放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態 1, 2 で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

## 【0081】

さらに、本実施の形態 4 では前記実施の形態 2 と比較して発光体層 23 の厚みを比較的薄くするとともに、電極 34a, 34b を同一面上に形成しても発光することが確認できた。但し、同一面上に電極 34a, 34b を形成する場合、表面リ - クすることが予想されるので電極 34a, 34b 間の距離を制御することが必要となる。電極間 34a, 34b 距離は、発光体層 23 の厚みや印加電圧値にも依存するが、少なくとも 10 μm 以上必要である。

10

20

30

40

50

## 【0082】

なお、実施の形態4では、発光素子1の表面をSiO<sub>2</sub>などでコーティングすることが表面リ-クの可能性を少なくする手段となる。この場合、電極34a、34b面上のSiO<sub>2</sub>は除去し導通を確保しなければならない。

## 【0083】

本実施の形態4の発光素子1は、構造的に無機ELに近い構造をとるが、発光メカニズムが全く異なるものである。本実施の形態4での蛍光体層21は絶縁体でも半導体でも構わない。即ち、半導体の蛍光体を用いても、コ-ティング層12を設けているため、短絡することなく継続的に発光させることができる。

## 【0084】

また、本実施の形態4では貫通孔15を設けることにより、より低電圧で、しかも蛍光体層21内部にまで発光することを確認した。そして、蛍光体層21の厚みを20μmよりも薄くした場合では、貫通孔15を設けなくても蛍光体層21内部でも充分に発光することを確認した。

## 【0085】

さらに、スパッタ法で形成した場合ではMgOコ-ティング層12がアモルファスに成りやすいため、大気中や窒素雰囲気中で450～1200、2～5時間で熱処理を実施し結晶化させることが望ましい。

## 【0086】

電極34a、34bはITO膜が形成されたガラスを貼り付けてもよい。また電極34a、34bの間から発光するために、34a、34bは透明でなく、金属板（アルミニウム、ステンレス等）であってもよい。

## 【0087】

## (実施の形態5)

図6は、本発明の実施の形態5における発光素子1の断面図であり、11は一次粒子もしくは凝集した二次粒子の無機蛍光体粒子、12は絶縁性金属酸化物であるMgOからなるコーティング層、13は発光体粒子10a、10bで構成される多孔質な発光体、14a、14bは発光体13の表面に所定間隔を有するように設けたITO透明電極、17は低抵抗な物質、1は発光素子である。

## 【0088】

本実施の形態5における発光素子1の製造方法について説明する。まず、実施の形態1で作製した発光体粒子（10a[一次粒子]、10b[二次粒子]）（10～100vol比）、微粒子のPd、Pt、Ag、Ni、Cu、Znのうち一種類以上の金属粉末（0.1～0.5μm）（1vol比）、5wt%ポリビニールアルコールと混合し、造粒した後、約50MPaの圧力で直径10mm、厚み1mmのディスク状に成形した。次に、窒素雰囲気中又は還元雰囲気中で450～1200で2～5時間熱処理を行い、多孔質な発光体13を作製した。その後、発光体13の上、下面にITO透明電極14a、14bをスパッタにより形成し、発光素子1を得た。これにリード線2、3を接続した。なお、この際に用いた金属粉末はPdである。発光方法は実施の形態1と全く同じであるが、相違点は発光開始電圧値が約0.1～0.8kV/mmに低下したことである。分散させる金属粉末の抵抗値や分散量により相違はあるが、より低電圧で沿面放電が起こり実施の形態1と同様高品質の発光を確認でき、一層実用性を向上させることができた。

## 【0089】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態1と同様である。

## 【0090】

なお、本実施の形態5での注意事項は、熱処理時に金属粉末17が発光体粒子10a、10bと固溶しないように熱処理温度、雰囲気、金属粉末の粒径を制御する必要がある。

## 【0091】

なお、金属粉末の選定理由としては、Pd、Pt、Agは酸化されにくく抵抗値の低い状態が維持できる金属材料である。またNi、Cuは酸化しやすいが、雰囲気中の熱処

10

20

30

40

50

理では抵抗値が低い状態が維持できるのと安価な金属材料である。さらにZnは酸化されても半導体の性質があり比較的抵抗値が低い状態が維持できるためである。これらの金属材料では融点が異なり1000℃以下の場合もあるので熱処理温度には注意が必要となる。また、前記金属粉末の粒径は0.1~0.5μmであったが、発光体よりも細かい。

【0092】

電極14a, 14bはITO膜が形成されたガラスを貼り付けてもよいし、一方が透明であれば、他方はアルミニウム、ステンレス等の金属板であってもよい。

【0093】

さらに、金属粉末を使用する代わりに流動性の低抵抗な物質を拡散させても同様の効果が現れる。これについては実施の形態6で説明する。

10

【0094】

(実施の形態6)

実施の形態2で作製した発光素子1を純水、シュウ酸、酢酸、ホウ酸、クエン酸などの弱酸溶液やポリアセチレンのような導電性高分子中に10~30分間含浸し、発光素子1表面の溶液を除去後、電圧印加すると、電圧値が約0.1~0.5kV/mmで発光が開始した。より低電圧で沿面放電が起こり、実施の形態1と同様に高品質の発光を確認できた。

【0095】

この時、導電性高分子がマトリックス状に拡散すると短絡現象が起こったり、沿面放電が発生し難くなる。従って、純水や弱酸溶液では50~80℃で5~10分の乾燥や、導電性高分子では含浸後にアルコールでの希釈が必要となる。

20

【0096】

しかし、実施の形態5の試料では、大気中放置や沿面放電時での発熱で乾燥しやすいため、実施の形態3に示したように、発光素子1をSiO<sub>2</sub>などでコーティングするか真空封入することが望ましい。この場合では電極14a、14b上のSiO<sub>2</sub>は除去し、導通させた。

【0097】

本実施の形態6では、導電性高分子を発光体表面及び内部に含浸させたため、電圧印加の初期段階では短絡現象が起こる可能性があるが、しばらくすると発光体が発熱し、湿分の蒸発と共に沿面放電が発生する。

30

【0098】

(実施の形態7)

以下、実施の形態7を用いて、本発明の発光素子及びそれを用いたディスプレイデバイスについて図面を参照しながら説明する。

【0099】

図7は、本発明の実施の形態7における発光素子1の断面図であり、11は無機蛍光体粒子、18はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の絶縁性纖維、113は粒子11と絶縁性纖維18で構成される多孔質発光体、14はITO透明電極、40は金属基板である。

【0100】

以下、本実施の形態7における発光素子1の製造方法について説明する。無機蛍光体粒子11として平均粒径が2~3μmのBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>(青:B)、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>(緑:G)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(赤:R)の3種類を用いて、それぞれ粉末100gに対して酢酸ブチル45g、BBP(フタル酸ブチルベンジル)10g、テレピネオール33.3g、シンナー10gと、バインダー(ブチラール樹脂)15gを混合して3種類のペーストを作製した。次に、縦60mm、横25mm、厚み約0.7mmのSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の絶縁性纖維18からなる板状焼結体ボードの表面にペーストを横方向のストライプ状にR, G, Bの順番に塗り分けてスクリーン印刷した。ストライプの幅は100~200μmとした。この時の粒子11の平均粒径は約3μmであり、ボードは纖維径約10~20μm、纖維長約50~100μm程度の纖維や、纖維長が200~500μm程度の纖維が絡まった状態のものである。またボードの気孔率(空隙率

40

50

) が 50 ~ 90 % であるので、印刷したペーストはすぐに溶剤が内部に吸収されてしまう。そして、粒子 11 も粒径が細かいのでボード内部にも浸入する。次第に目が詰まる状態になり浸入できない粒子 11 はボード表面に積み重なり、図 7 に示す状態となる。すなわち、ボードの一表面に粒子 11 が濃度高く存在するようになる。

#### 【 0 1 0 1 】

絶縁性纖維 18 の纖維径が 20  $\mu\text{m}$  以上、纖維長さが 100  $\mu\text{m}$  より大きくなるとボードの表面が粗くなり粒子 11 を均一に塗布し難くなる。従って、纖維径 20  $\mu\text{m}$  以下、纖維長 100  $\mu\text{m}$  以下が好ましい。

#### 【 0 1 0 2 】

また、絶縁性纖維は針状粒子やウィスカーサラには長纖維を粉碎した粒子も含む。

10

#### 【 0 1 0 3 】

次に、空気中で 100 ~ 150 乾燥後、空気中又は窒素雰囲気中 450 ~ 1200 で 0.25 ~ 1.0 時間熱処理を行い、発光体 113 を作製した。

#### 【 0 1 0 4 】

その後、放電を確認するための試験体として、発光体 113 の上面にインジウム錫酸化物合金 (ITO) 透明電極 14 を形成し、発光体 113 の下面に金属基板 40 を接続し、発光素子 1 を得た。この時、コロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を接着剤として用い、100 ~ 200 で乾燥することで発光体 113 と電極 14、40 の接触性が向上した。金属基板 40 は電極ペーストを焼き付けても同様の効果があることを確認した。コロイダルシリカ水溶液を用いた場合の方が、寿命特性が伸びた。この理由は、蛍光体粒子がコロイダル粒子でコーティングされた状態となり、コロイダル粒子がコーティング層として作用したと考えられる。

20

#### 【 0 1 0 5 】

次に、この発光素子 1 の発光方法について説明する。まず、リード線 2, 3 を通じて電極 14、40 間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、絶縁性纖維 18 の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。次に、発生した紫外線が粒子 11 を光励起し、可視光線となって発光した。

#### 【 0 1 0 6 】

一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電が繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体 113 への悪影響を抑制するために、発光開始後は電圧値を下げることが好ましい。

30

#### 【 0 1 0 7 】

交流電源又は直流電源で約 0.3 ~ 1.0 kV/mm の電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は 0.1 mA 以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を印加時の 50 ~ 80 % にしても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光素子 1 であることが確認できた。

#### 【 0 1 0 8 】

本実施の形態 7 の発光素子 1 は、構造的に無機 EL に近い構造であるが、発光メカニズムが全く異なる。つまり、電圧印加による放電で発生した光 (紫外線) で無機蛍光体粒子 11 を励起させ発光させるのである (フォトルミネッセンス)。これに対し、無機 EL の発光原理は背景技術の項に記載したとおりである。

40

#### 【 0 1 0 9 】

また、この発光素子 1 はグロー放電のような真空封入や高電圧値を必要とせず、大気中で高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性の発光素子として期待できる。従って、有機 EL や無機 EL と比較すると、構造がシンプルで容易に製造できる。すなわち、高度な薄膜技術を使用する必要がない。

#### 【 0 1 1 0 】

さらに、効率の良い放電は絶縁性纖維 18 のボードの気孔率に大きく依存することが分

50

かった。気孔率が小さく緻密なボードでは、放電が発生しにくく、また放電が発生しても発光が表面でしか起こらず、発光効率が低いものとなる。即ち、効率よく発光するためには、粒子11がボードの内部まで侵入する発光体113の構造を必要とする。本実施の形態7のように多孔質な発光体113とすることにより、放電が発光体113の表面だけでなく内部にも発生し、効率よく無機蛍光体粒子11が発光する。

#### 【0111】

また、発光体113を構成する複数の絶縁性繊維18が重なり、網目状の構造になることが放電の発生に重要なファクターになることが分かった。

#### 【0112】

逆に、ボードの気孔率が大きくなると、ボード表面の平滑性が損なわれたり、機械強度が弱く脆くなるために、ボードの気孔率は50~90%が望ましい。

#### 【0113】

さらに、絶縁性繊維18として $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の繊維を選定した理由は、熱的、化学的に安定で、抵抗値が $10^9\text{ }\cdot\text{cm}$ 以上、さらに構造的に50~90%の大きな気孔率を持たせることができ、繊維一本一本の表面に放電で発生し、結果としてボード全体で放電を発生させることができ可能だからである。ボードが緻密過ぎると放電が表面か端部でしか発生しない。なお、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系の繊維を含有する焼結体ボードを用いても同様な効果が得られる。

#### 【0114】

また、重要な点として、熱処理条件がある。熱処理時に繊維と無機蛍光体粒子11が反応したり固溶しないように繊維の組成により熱処理温度や雰囲気をコントロールする必要がある。本実施の形態では熱処理を空气中又は窒素雰囲気中で0.25~1.0時間熱処理を行い、その温度は、粒子11に含有する有機物を除去できる最低の温度つまり450~1200とした。発光体113内部に有機物が大量に含有されると発光特性や寿命特性の劣化が顕著に現れるので注意が必要である。しかし、有機バインダーを使用しない場合は、前記熱処理は不要である。例えば、蛍光体粒子11にコロイダルシリカ水溶液を混合したスラリーを絶縁性繊維18ボードに浸漬し、空气中で100~200で乾燥すると、多孔質発光体113が形成される。

#### 【0115】

前記実施形態において、R、G、B各色の無機蛍光体領域間に遮光膜又は溝を設けることもできる。例えば図16Aに示すように、表面側から内部までの遮光膜20を形成する。遮光膜は、黒色のペーストを用いてコーティングにより発光体113の表面からペースト塗料を吸収させることにより形成できる。遮光膜20の好ましい幅は25~50μmであり、好ましい深さは10μm以上である。

#### 【0116】

また図16Bに示すように、溝21を形成しても良い。遮光膜又は溝を設けることにより、各蛍光体からの発光色が混合することを防止でき、鮮明なフルカラー表示ができる。溝22の好ましい幅は25~50μmであり、好ましい深さは10μm以上である。

#### 【0117】

(実施の形態8)

次に、無機蛍光体粒子表面を絶縁性無機物で被覆する場合について図8を用いて説明する。

#### 【0118】

図8は、本発明の実施の形態8における発光素子1の断面図、11は無機蛍光体粒子、12はコーティング層、18は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の絶縁性繊維、123は粒子11と繊維18で構成される多孔質発光体、14はITO透明電極、40は金属基板、1は発光素子である。

#### 【0119】

以下、本実施の形態8における発光素子1の製造方法について説明する。まず、実施の形態7と同様の三色の無機蛍光体粉末を用い、ペーストを作製した。次に、厚み約0.7

10

20

30

40

50

mmのSiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO系絶縁性纖維18の板状焼結体ボード表面にペーストをスクリーン印刷した。

【0120】

次に、空気中で100～150℃乾燥後、空気中又は窒素雰囲気中450～1200℃で0.25～1.0時間熱処理を行った。次に、これを室温中でオルト珪酸テトラエチル(TEOS)溶液(エタノールを溶媒とし、濃度が50～100%)に浸漬し、乾燥後、空気中又は窒素雰囲気中450～1200℃で0.25～1時間熱処理を行い、無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18の表面にコーティング層12が形成された多孔質発光体123を作製した。その後、発光体123の上、下面にITO透明電極14、金属基板40を接続し、発光素子1を得た。この時、コロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミニウム水溶液を接着剤として用い、100～200℃で乾燥することで発光体123と電極14、40の接触性が向上した。金属基板40は電極ペーストを焼き付けても同様の効果があることを確認した。

【0121】

次に、この発光素子1の発光方法について説明する。実施の形態7と同様に、リード線2、3を通じて電極14、40間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、コーティング層12表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光した。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体123への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50～80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3～1.0kV/mmの電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態7と同様に高品質の発光が確認できた。

【0122】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態7と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態7で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0123】

コーティング層12はできるだけ均質、均一となるように形成した。不均質や不均一な層になると、発光は可能であるが輝度低下や寿命劣化(紫外線劣化)が起こりやすくなるからである。コーティング層12の目的は、放電を効率よく発生すること以外に、粒子11の紫外線劣化及び水分劣化対策である。放電が発生することもあり、発光効率が良くなる。また、コーティング層12の厚みは、本実施の形態では0.05～2.0μm程度としたが、粒子11の平均粒径や絶縁性纖維18の纖維径を考慮して決定する。

【0124】

コーティング層12の厚みが大きくなると発光スペクトルのシフト、輝度低下、紫外線の遮断が発生するため好ましくない。従って、粒子11の平均粒径とコーティング層12の厚みの関係は前者1に対して後者は1/10～1/500が良い。

【0125】

本実施の形態ではコーティング層12にSiO<sub>2</sub>を使用したが、これは、成膜性が良く、主目的である粒子11の紫外線劣化及び水分劣化対策に効果があるためである。

【0126】

また、上述した効果以外に抵抗値が10<sup>9</sup>～cm以上あり、放電を効率良く発生させることができるという効果もある。抵抗値が10<sup>9</sup>～cmよりも低い場合、放電が発生しにくく、最悪の場合には短絡する恐れがあり望ましくない。そこで、コーティング層12は抵抗値が10<sup>9</sup>～cm以上の絶縁性金属酸化物を用いて形成することが望ましい。ただし、紫外線を遮断したり、吸水・潮解・風解作用が有るものは避けることが望ましい。絶縁性金属酸化物では紫外線を遮断するものがほとんどであるが厚みを薄くすることで

10

20

30

40

50

改善することができる。

【0127】

また、コーティング層12を構成する絶縁性金属酸化物は、酸化物の標準生成自由エネルギー  $G_f^0$  が非常に小さく（例えば、室温で -100 kcal/mol以下）安定な物質であったり、又は誘電率が100以上の容量を持つ物質であったりする。そこで絶縁抵抗値が高いだけでなく、放電が発生しても還元されにくく絶縁性金属酸化物であり続けることが可能であることが望ましい。

【0128】

従って、これらのこと考慮すると  $Y_2O_3$ ,  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgTiO_3$ ,  $aTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbZrTiO_3$ , 及び  $PbZrTiO_3$  (PZT) から選ばれる少 10 なくとも1種類を用いてコーティング層12を形成することが望ましい。

【0129】

さらに、コーティング層12の形成にゾル・ゲル法以外に化学吸着法や、CVD法、スパッタ法、蒸着法、レーザ法、剪断応力法などを用いての物理吸着法を用いて形成しても同様の効果が得られる。重要なことは、コーティング層12ができるだけ均質、均一な膜となり、剥離しないことである。そこでコーティング層12形成前に、発光体123を酢酸、シュウ酸、クエン酸などの弱酸溶液に浸漬し、表面に付着している不純物を洗浄することが望ましい。表面を洗浄した発光体123は、均一な厚みのコーティング層12を形成しやすいからである。

【0130】

また、発光体123を形成する二つの熱処理工程で気を付けなければならない事項は、熱処理温度と雰囲気である。本実施の形態では、空气中又は窒素雰囲気中において比較的低温で熱処理を実施したために、無機蛍光体粒子11のドープされた希土類原子の価数に変化が無かった。しかし、さらに高温で処理するときには希土類原子の価数の変化やコーティング層12と粒子11の固溶が発生する可能性が有るので注意が必要となってくる。

【0131】

従って、熱処理により希土類原子の価数が変化しないようにする。

【0132】

また、本実施の形態8で使用される蛍光体は、半導体でも絶縁体でも良い。無機ELに使用される蛍光体は  $ZnS : Mn^{2+}$ ,  $GaP : N$  などに代表されるように半導体の発光体であるが、本実施の形態8での粒子11は絶縁体でも半導体でも構わない。即ち、半導体の蛍光体粒子を用いても、絶縁性金属酸化物のコーティング層12で均一に被覆されているために短絡することなく継続的に発光させることができる。実施の形態7のように、コロイダルシリカ水溶液に浸漬し、空气中で100~200で乾燥することで、無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18の表面にコーティング層12が形成される。このコーティング層12を用いても同様の効果があることを確認した。

【0133】

（実施の形態9）

実施の形態7, 8では、絶縁性纖維の板状焼結体ボードに無機蛍光体ペーストを塗布し熱処理を行うことにより、多孔質発光体を作製できた。次に絶縁性纖維と無機蛍光体の混合粉末から発光体を作製する方法について説明する。

【0134】

無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18を混合したペーストを用いて作製した発光素子1について、図9を用いて説明する。図9は、本発明の実施の形態9における発光素子1の断面図、11は無機蛍光体粒子、12はコーティング層、18は  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  系の絶縁性纖維、133は粒子11と絶縁性纖維18で構成される多孔質発光体、14はITO透明電極、40は金属基板、1は発光素子である。

【0135】

以下、本実施の形態9における発光素子1の製造方法について説明する。まず、実施の形態7, 8と同様の三色の無機蛍光体粉末を用い、無機蛍光体粉末1に対し纖維粉末を1

10

20

30

40

50

/ 10 ~ 10 重量比に配合し混合粉末を作製した。次に、エチルセルロースと - テレビネオールや酢酸ブチルなどの有機溶液を添加し三本ロールなどの混練機を用いてペーストを作製した。この時用いた纖維 18 の形状は纖維径約 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ 、纖維長約 25 ~ 50  $\mu\text{m}$  であった。次に、Pt 金属基板 40 上に前記ペーストをスクリーン印刷し、空気中で 100 ~ 150 乾燥後、空気中又は窒素雰囲気中 450 ~ 1200 度 0.25 ~ 10 時間熱処理を行い粒子 11 と絶縁性纖維 18 で構成される多孔質発光体 133 を得た。この時、熱処理後での塗布厚みは 10 ~ 500  $\mu\text{m}$  であった。なお、絶縁性纖維 18 を混合すると印刷面の平滑性が悪くなる。そこで予め無機蛍光体粉末と絶縁性纖維 18 をボールミル等で混合粉碎してから、ペーストを作製すると平滑性が向上するので好ましい。次に、これをオルト珪酸テトラエチル (TEOS) 溶液に浸漬させ、乾燥後、空気中 450 ~ 1200 度 0.25 ~ 10 時間熱処理を行い、無機蛍光体粒子 11 と絶縁性纖維 18 の表面上に  $\text{SiO}_2$  コーティング層 12 が形成された発光体 133 を作製した。その後、発光体 133 の上面に ITO 透明電極 14 を接続し、発光素子 1 を得る。この時、コロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を接着剤として用い 100 ~ 200 度で乾燥することで発光体 133 と電極 14 の接触性が向上した。  
10

#### 【0136】

次に、この発光素子 1 の発光方法について説明する。実施の形態 7、8 と同様に、リード線 2、3 を通じて電極 14、40 間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、コーティング層 12 の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。  
20

#### 【0137】

次に、発生した紫外線が無機蛍光体粒子 11 を光励起し、可視光線となって発光する。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体 133 への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の 50 ~ 80 % とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約 0.3 ~ 1.0 kV/mm の電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は 0.1 mA 以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態 7、8 と同様に高品質の発光が確認できた。  
30

#### 【0138】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態 7、8 と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態 7、8 で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。  
30

#### 【0139】

また、本実施の形態では、粒子 11 と絶縁性纖維 18 の混合物からなるペーストを用いて発光体 133 を形成しているために、実施の形態 7、8 に比較して、粒子 11 の深さ方向への濃度勾配が抑制され発光体 133 全体が均一に発光した。  
40

#### 【0140】

また、粒子 11 と絶縁性纖維 18 の混合比について記載すると、前者粉末量が増加すると緻密な構造となり放電が発生しにくくなる。逆に、後者粉末量が増加すると多孔質な構造となるが輝度が低下する傾向がある。従って、混合比は粒子 11 に対し、重量比で絶縁性纖維 18 が 1 / 10 ~ 10、望ましくは 1 / 5 ~ 5 となるようにする。  
40

#### 【0141】

さらに、絶縁性纖維 18 は放電をネットワーク状に発生させることができる。そのため発光体 133 の構造や発光強度を考慮すると極力細かい方が良い。現状市販品として使用した  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  系纖維の形状は纖維径約 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ 、纖維長約 25 ~ 50  $\mu\text{m}$  であったが、機械粉碎で纖維長を短くし (約 5  $\mu\text{m}$ ) 使用することも可能である。しかし、短くし過ぎるとネットワークの形成が困難で、放電が発生しにくくなる。従って、纖維径 0.5  $\mu\text{m}$ 、纖維長 3  $\mu\text{m}$  程度までとすることが好ましい。  
50

#### 【0142】

また、発光体133の熱処理後での塗布厚みは10~500μmであるが、スクリーン印刷では、薄くなると電圧印加時にショートする危険性があるので最低でも5μm以上の塗布厚みが必要と考えられる。最適塗布厚みは10~100μmであった。しかし、蒸着、スパッタ、CVD法などで成膜する場合にはさらに薄くできる。

【0143】

またコーティング層12はできるだけ均質、均一となるように形成する。不均質、不均一な層になると、発光は可能であるが輝度低下や寿命劣化（紫外線劣化）が起こりやすくなるからである。このコーティング層12の目的は放電を効率よく発生すること以外に、粒子11の紫外線劣化及び水分劣化対策である。放電が発生することもあり発光効率が非常に良くなる。また、コーティング層12の厚みは、本実施の形態では0.05~2.0μm程度としたが、粒子11の平均粒径や纖維18の纖維径を考慮して決定する。コーティング層12の厚みが大きくなると発光スペクトルのシフト、輝度低下、紫外線の遮断が発生するため好ましくない。従って、無機蛍光体粒子11の平均粒径とコーティング層12の厚みの関係は前者1に対して後者が1/10~1/500が良い。

【0144】

前記実施例のようにTEOS溶液でなく、コロイダルシリカ水溶液に浸漬し、空气中で100~200で乾燥することで、無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18の表面にコーティング層12が形成される。このコーティング層12を用いても同様の効果があることを確認した。

【0145】

また、本実施の形態9ではコーティング層12を形成したが、コーティング層12を形成しなくても網目状に絡みあった纖維が放電を容易に発生するために発光体133が発光する。しかし、コーティング層12が形成されている方が、放電劣化、紫外線劣化が抑えられた。

【0146】

さらに、本実施の形態9では発光体133をPt金属基板40の上層部に塗布し熱処理を実施したが、例えばPETフィルム上に塗布し、フィルムを剥離後熱処理し、熱処理後、金属基板40を貼り付けてもよい。なお、この時の接着剤として、コロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を用い100~200で乾燥することで接着強度が増加した。この時の金属基板40はPt以外の貴金属や卑金属でも構わない。

【0147】

（実施の形態10）

次に、同一面に電極を形成した場合について図10を用いて説明する。

【0148】

図10は、本発明の実施の形態10における発光素子1の断面図、11は無機蛍光体粒子、12はコーティング層、18はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の絶縁性纖維18、133はコーティングされた粒子11とコーティングされた絶縁性纖維18で構成される多孔質発光体、34aと34bは発光体133の表面に設けたITO透明電極、30はセラミック、ガラス、金属などの基板、1は発光素子である。

【0149】

以下、本実施の形態10における発光素子1の製造方法について説明する。まず、実施の形態9と同様のペーストを用いた。次に、基板30上に前記ペーストをスクリーン印刷し、空气中で100~150乾燥後、空气中又は窒素雰囲気中450~1200で0.25~1時間熱処理を行い無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18で構成される多孔質発光体133を得た。この時、熱処理後での塗布厚みは10~500μmであった。次に、これをマグネシウム錯体溶液に浸漬させ、乾燥後、空气中450~600で0.25~1時間熱処理を行い、粒子11と纖維18の表面にMgOのコーティング層12が形成された発光体133を作製した。ここで錯体溶液を用いた理由は、ゾル・ゲル溶液などと比較すると均一で薄いコーティング層12を形成しやすいからである。その後、発光体133の上面にITO透明電極34a、34bをスパッタにより形成し、発光素子1を得た

10

20

30

40

50

。

## 【0150】

電極34a, 34bはITOが形成されたガラスを貼り付けてもよいし、また電極34a, 34bの間から発光するために、電極34a, 34bは透明でなく、アルミニウムやステンレス鋼であってもよい。

## 【0151】

次に、この発光素子1の発光方法について説明する。リード線2, 3を通じて電極34a, 34b間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。このとき、電極34a、34bの間(矢印A)で電界が発生する。電圧印加により、コーティング層12の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。次に、発生した紫外線が無機蛍光体粒子11を光励起し、可視光線となって発光した。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体133への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50~80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3~1.0kV/mmの電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態7~9と同様に高品質の発光が確認できた。なお、発光のメカニズムなどは実施の形態7~9と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態7~9で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

10

20

30

40

## 【0152】

コーティング層12の効果や目的に関しては実施の形態8、9に記した内容と同等である。

## 【0153】

本実施の形態10では、無機蛍光体粒子11とSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系物質を主成分とする絶縁性纖維18の混合物からなるペーストを用いて発光体133を形成しているために、実施の形態7及び8に比較して、粒子11の深さ方向への濃度勾配が抑制され発光体133全体が均一に発光した。

## 【0154】

また、粒子11と纖維18の混合するに際しては、前者粉末量が増加すると緻密な構造となり放電が発生しにくくなる。逆に、後者粉末量が増加すると多孔質な構造となるが輝度が低下する傾向がある。従って、混合比は粒子11に対し、重量比で纖維18を1/10~10、望ましくは1/5~5の範囲とする。

30

## 【0155】

さらに、本実施の形態10では実施の形態9と比較して発光体133の厚みをさらに薄くするとともに、電極34a、34bを同一面上に形成しても発光することができた。

## 【0156】

但し、同一面上に電極34a、34bを形成する場合、表面リ-クすることが予想されるので電極34a、34b間の距離を制御することが必要となる。電極間34a、34bの距離は、発光体133の厚みや印加電圧値にも依存するが、少なくとも10~1000μm以上必要である。好ましくは50~500μmである。

40

## 【0157】

なお、実施の形態10では、発光素子1の表面にコーティング層12を設けることで表面リ-クの可能性を少なくする手段となる。この場合、電極34a、34b面上のコーティング層12は除去し、導通を確保しなければならない。

## 【0158】

前記実施例のようにマグネシウム錯体水溶液でなく、コロイダルシリカ水溶液に浸漬し、空気中で100~200で乾燥することで、無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18の表面にコーティング層12が形成される。このコーティング層12を用いても同様の効果

50

があることを確認した。

【0159】

また、本実施の形態10ではコーティング層12を形成したが、コーティング層12を形成しなくても、網目状に絡みあった絶縁性纖維18が放電により、発光体133は発光した。しかし、コーティング層12が形成されている方が放電劣化、紫外線劣化が抑えられた。

【0160】

さらに、本実施の形態10では発光体133を基板30の上層部に塗布し熱処理を実施したが、例えばP E Tフィルム上に塗布し、フィルムを剥離後熱処理し、熱処理後基板30を貼り付けてもよい。なお、この時の接着剤としてコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を用い100～200で乾燥することで接着強度が増加した。 10

【0161】

(実施の形態11)

実施の形態8～10ではコーティング層12が無機蛍光体11と絶縁性纖維18の両方に付着した状態であった。次に、コーティング層12が粒子11のみに付着した場合について図11を用いて説明する。

【0162】

図11は、本発明の実施の形態11における発光素子1の断面図、11は無機蛍光体粒子、18は $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$ 系を主成分とする絶縁性纖維、143は粒子11と纖維18で構成される多孔質発光体、34aと34bは発光体143の表面に設けたITO透明電極、30はセラミック、ガラス、金属などで構成された基板、1は発光素子である。 20

【0163】

以下、本実施の形態11における発光素子1の製造方法について説明する。まず、三色の無機蛍光体粒子11のそれぞれをマグネシウム錯体溶液に浸漬させ、乾燥後、空气中450～600で0.25～1時間熱処理を行い、その後粉碎し、無機蛍光体粒子11の表面にMgOコーティング層12を形成した。次にコーティング層12が施された粒子11に対し、絶縁性纖維18を重量比で1/10～10配合し混合粉末を作製した。さらに、-テレビネオールや酢酸ブチルなどの有機溶液添加し三本ロールなどの混練機を用いてペーストを作製する。この時用いた纖維18の形状は纖維径約1～2μm、纖維長約25～50μmであった。次に、基板30上にペーストをスクリーン印刷し、空气中で100～150乾燥後、空气中又は窒素雰囲気中450～1200で0.25～10時間熱処理を行いコーティング層12を有する粒子11と纖維18で構成される多孔質発光体143を得た。この時、熱処理後の塗布厚みは10～500μmであった。その後、発光体143の上面にITO透明電極34a、34bを接続し、発光素子1を得た。また、発光は電極34a、34bの間で発生するため、透明ではなく金属板(アルミニウムやステンレス鋼等)でもよい。 30

【0164】

次に、この発光素子1の発光方法について説明する。実施の形態10と同様に、リード線2、3を通じて電極34a、34b間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。このとき、電極34a、34bの間(矢印A)で電界が発生する。電圧印加により、コーティング層12の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。 40

【0165】

次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光する。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体143への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50～80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3～1.0kV/mmの電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に 50

続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態 7 ~ 10 と同様に高品質の発光が確認できた。

【0166】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態 7 ~ 10 と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態 7 ~ 10 で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0167】

コーティング層 12 の効果や目的に関しては実施の形態 8 ~ 10 に記した内容と同等である。

【0168】

本実施の形態では、粒子 11 と纖維 18 の混合物からなるペーストを用いて発光体 14 10 3 を形成しているために、実施の形態 7 及び 8 に比較して、粒子 11 の深さ方向への濃度勾配が抑制され発光体 14 3 全体が均一に発光した。

【0169】

また、粒子 11 と纖維 18 の混合比について記載すると、前者粉末量が増加すると緻密な構造となり放電が発生しにくくなる。逆に、後者粉末量が増加すると多孔質な構造となるが輝度が低下する傾向がある。従って、混合比は粒子 11 に対し、重量比で纖維 18 を 1 / 10 ~ 10 、望ましくは 1 / 5 ~ 5 の範囲とする。

【0170】

さらに、本実施の形態 11 では実施の形態 9 と比較して発光体 14 3 の厚みをさらに薄くするとともに、電極 34 a 、 34 b を同一面上に形成しても発光することが確認できた 20 。但し、同一面上に電極 34 a 、 34 b を形成する場合、表面リ - クすることが予想されるので電極 34 a 、 34 b 間の距離を制御することが必要となる。電極間 34 a 、 34 b の距離は、発光体 14 3 の厚みや印加電圧値にも依存するが、空気放電を抑制するため少なくとも 10 ~ 1000  $\mu\text{m}$  必要である。好ましくは 50 ~ 500  $\mu\text{m}$  である。

【0171】

なお、実施の形態 11 では、実施の形態 10 に比較して若干低電圧値で発光が開始した。この理由は絶縁性纖維 18 に抵抗値の高いコーティング層 12 を設けていないことに起因すると考えられる。

【0172】

さらに、本実施の形態 10 では発光体 14 3 を基板 30 の上層部に塗布し熱処理を実施したが、例えば P E T フィルム上に塗布し、フィルムを剥離後熱処理し、熱処理後基板を貼り付けてもよい。なお、この時の接着剤としてコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を用い 100 ~ 200 で乾燥することで接着強度が増加した。 30

【0173】

また、無機蛍光体粒子 11 をマグネシウム錯体溶液でなく、コロイダルシリカ水溶液に浸漬し、空気中で 100 ~ 200 で乾燥し、粉碎することで、同様の効果をもつコーティング層 12 が形成されることを確認した。

【0174】

(実施の形態 12 )

実施の形態 11 では無機蛍光体粉末もしくは無機蛍光体粉末に(纖維)粉末を混合した粉末をベースとして作製した。本実施の形態 12 ではさらに発泡剤を添加したペーストを用いて作製した発光素子 1 について図 12 を用いて説明する。 40

【0175】

図 12 は、本発明の実施の形態 12 における発光素子 1 の断面図、11 は無機蛍光体粒子、18 は  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  系を主成分とする絶縁性纖維、153 は粒子 11 と纖維 18 で構成される多孔質発光体、34 a と 34 b は発光体 153 の表面に設けた I T O 透明電極、30 はセラミック、ガラス、金属などの基板、1 は発光素子である。

【0176】

以下、本実施の形態 12 における発光素子 1 の製造方法について説明する。まず、実施の形態 11 で使用したペーストに熱分解型の化学発泡剤を 1 ~ 25 w t % 追加混合した。

この時使用した化学発泡剤はアゾ化合物系、ニトロソ化合物系、ヒドラジン化合物系などの有機熱分解型発泡剤、重炭酸塩系、炭酸塩系の無機熱分解型発泡剤を使用した。また、この時の発泡剤の平均粒径は5～10μmであった。次に、基板30上にペーストをスクリーン印刷し、空気中50～250で乾燥し、発泡させる。その後、空気中又は窒素雰囲気中450～1200で0.25～1.0時間熱処理を行いコーティング層12を有する粒子11と纖維18で構成される多孔質発光体153を得た。熱処理後での塗布厚みは20～1000μmであった。発泡剤の急激な熱膨張による、発光体153の変形を抑制するため、乾燥は室温から行いゆっくりと時間をかけて行った。化学発泡剤では、温度が150～250に上昇すると熱分解を起こし窒素ガスや炭酸ガスなどの気体を発生し、結果として発光体153を熱膨張させる。従って発泡剤は有機熱分解型のものを用いることが好みしい。

10

## 【0177】

以下、実施の形態11と同様の方法を用い発光素子1を作製した。また、発光方法及び発光メカニズムに関しても実施の形態11と同様である。すなわち、リード線2,3を通じて電極34a、34b間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。このとき、電極34a、34bの間(矢印A)で電界が発生する。電圧印加により、コーティング層12の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。

## 【0178】

次に、発生した紫外線が無機蛍光体粒子11を光励起し、可視光線となって発光する。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生した。

20

## 【0179】

発泡剤を混ぜることで体積膨張し放電の効率がさらに良くなつたために本実施の形態12で作製した発光素子1は実施の形態11で作製した発光素子に比べ1割程低電圧値で発光が開始した。実施の形態11で作製した発光素子に比べ弾力性が増加し、例えば発光素子1を加圧することで発光開始電圧値を低下させることも可能となる。また、発泡剤の混合比率は粒子11に対して1～10wt%が良く、これより多くすると機械強度が弱くなったり、極端な場合では発光強度が低下することがあった。

## 【0180】

30

## (実施の形態13)

実施の形態7～12では、絶縁性纖維18で構成された多孔質体表面に無機蛍光体ペーストを塗布したり、又は、絶縁性纖維18と無機蛍光体粒子18の混合されたペーストを塗布することにより発光素子1を作製した。本実施の形態13ではシート成形により作製した発光素子1について図13を用いて説明する。

## 【0181】

図13は、本発明の実施の形態13における発光素子1の断面図、11は無機蛍光体粒子、18は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系を主成分とする絶縁性纖維、163は粒子11と纖維18で構成される多孔質発光体、14は発光体163の表面に設けたITO透明電極、40は金属基板、1は発光素子である。

40

## 【0182】

以下、本実施の形態13における発光素子1の製造方法について説明する。

## 【0183】

まず、無機蛍光体粒子11と絶縁性纖維18を2対1の重量比で混合した。混合粉末を100gに対して、酢酸ブチル35g、B B P O.5g、ブチルセロソルブ16g、エタノール8g、ブチラール樹脂12gを混合してスラリーを作製した。

## 【0184】

次に、シート成形機を用いてシート厚みを約25μmになるように成形した。その後、積層機でシートを2～10層積層し積層後の厚みが約50～250μmになるように調整した。

## 【0185】

50

次に、空気中又は窒素雰囲気中 450 ~ 1200 で 0.25 ~ 1.0 時間熱処理を行い、発光体 163 を作製した。この時の発光体 163 の厚みは 45 ~ 250  $\mu\text{m}$  であった。

【0186】

その後、発光体 163 の上、下面に ITO 透明電極 14、金属基板 40 を接続し、発光素子 1 を得た。

【0187】

実施の形態 7 ~ 9 と同様に、電極 14、40 間に電圧を印加する。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、電気的絶縁性纖維 18 の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。

【0188】

次に、発生した紫外線が粒子 11 を光励起し、可視光線となって発光する。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体 163 への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の 50 ~ 80 % とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約 0.3 ~ 1.0 kV/mm の電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は 0.1 mA 以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態 7 と同様に高品質の発光が確認できた。

【0189】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態 7 ~ 12 と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態 7 ~ 12 で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0190】

本実施の形態 13 において発光体 163 と電極 14、金属基板 40 との接合に当たり、接着剤としてコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を用い 100 ~ 200 で乾燥することで接着強度が増加した。また、コロイダルシリカ水溶液に浸漬し、空気中で 100 ~ 200 で乾燥することで、コーティング層 12 が形成されていることを確認した。

【0191】

また、本実施の形態 13 ではコーティング層 12 を設けなかったが、設けても同様の効果が起こる。しかし、コーティング層 12 が形成されている方が、放電劣化、紫外線劣化が抑えられた。

【0192】

(実施の形態 14)

上記実施の形態 7 ~ 13 では有機バインダーを用いたために、製造工程時に脱脂工程が必要となり空気中又は窒素雰囲気中 450 ~ 1200 で 0.25 ~ 1.0 時間熱処理を行う必要があった。そこで、次に水系バインダーを用いることで空気中 100 ~ 200 での乾燥で多孔質な発光体 173 を作製する方法を説明する。

【0193】

図 14 を用いて説明する。まず無機蛍光体粉末 11 と  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  系を主成分とする絶縁性纖維 18 を 2 対 1 の重量比で混合した。混合粉末を 100 g に対して、5 wt % のコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液 50 g を混合してスラリーを作製した。

【0194】

次に、Al 金属箔 41 上にスラリーを載せ乾燥機で 100 ~ 200 、 0.25 ~ 1.0 時間乾燥することで厚みが約 25 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の発光体 173 を作製した。その後、発光体 173 の上面に ITO 透明電極 14 を接続し、発光素子 1 を得た。

【0195】

実施の形態 13 と同様に、リード線 2, 3 を通じて電極 14、40 間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、絶縁性針状粒子(纖維) 18 の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が

10

20

30

40

50

発生した。

【0196】

次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光した。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体173への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50~80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3~1.0kV/mmの電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態7と同様に高品質の発光が確認できた。

【0197】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態13と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態13で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0198】

この時、空気中又は窒素雰囲気中450~1200で0.25~1.0時間熱処理を行い、発光体173を作製することも可能であり、同様の発光現象が起こることを確認した。

【0199】

また、本実施の形態14ではコロイド粒子が無機蛍光体粒子11、絶縁性繊維18の表面に形成されることでコーティング層12が形成された。すなわち、バインダーとして使用したコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液がコーティング層12を形成していることも確認した。なお、コロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液の代わりに、有機バインダーとして、ポリイミド、BCB(ベンゾシクロブテン)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素樹脂、アラミド、PBO(ポリパラフェニレンベンゾピスオキサゾール)、全芳香族ポリエステル、エポキシ樹脂、シアネットエステル樹脂、フェノールレゾール樹脂、PPE(ポリフェニレンエーテル)樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、PPE(ポリフェニレンエーテル)樹脂、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)樹脂、PEK(ポリエーテルケトン)樹脂などの熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を使用することもできる。

【0200】

(実施の形態15)

次に、絶縁性針状粒子にZnO系ウィスカ-を用いた多孔質発光体183を作製する方法を図15を用いて説明する。まず粒子11とZnOウィスカ-19を2対1の重量比で混合した。混合粉末を100gに対して、5wt%のコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液を50gを混合してスラリーを作製した。次に、Cu金属箔41上にスラリーを載せ、乾燥機で100~200、0.25~1.0時間乾燥することで厚みが約25~1000μmの多孔質発光体183を作製した。その後、発光体183の上面にITO透明電極14を接続し、発光素子1を得た。

【0201】

次に、実施の形態14と同様に、リード線2,3を通じて電極14、40間に電圧を印加した。電圧は交流でも直流でもどちらでも構わない。電圧印加により、ウィスカ-19の表面で放電が発生し、連鎖反応的に放電は継続して起こり、紫外線や可視光線が発生した。

【0202】

次に、発生した紫外線が粒子11を光励起し、可視光線となって発光した。一度、放電が開始すると連鎖反応的に放電を繰り返し、紫外線や可視光線を発生するので、これらの光線による発光体183への悪影響を抑制するために、発光開始後は、電圧値を開始時の50~80%とすることが好ましい。それぞれ交流電源又は直流電源で約0.3~1.0kV/mmの電圧印加を行うと放電が発生し、続いて、発光が開始した。この時の電流値は0.1mA以下であった。また、一度発光が開始すると電圧値を下げても発光が継続的に

10

20

30

40

50

続いた。青、緑、赤の三色とも実施の形態 7 と同様に高品質の発光が確認できた。

【0203】

なお、発光のメカニズムなどは実施の形態 14 と同様である。放電を効率よく発生させ、高品質の発光を得るために、実施の形態 14 で記載したことを実行することにより、よい効果が得られた。

【0204】

この時、空気中又は窒素雰囲気中 450 ~ 1200 で 0.25 ~ 1.0 時間熱処理を行い、発光体 183 を作製することも可能であり、同様の発光現象が起こることを確認した。

【0205】

また、本実施の形態 15 ではコロイド粒子が無機蛍光体粒子 11、絶縁性纖維 18 の表面に形成されることでコーティング層 12 が形成された。すなわち、バインダーとして使用したコロイダルシリカ水溶液又はコロイダルアルミナ水溶液がコーティング層 12 を形成していることも確認した。

【0206】

また、前記実施の形態ではたとえば  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  系絶縁性纖維を用いて多孔質の構造を持たせたが、 $\text{ZnO}$  ウィスカ用いることで 3 次元的に多孔質な構造を容易に作製することが可能となり、より一層放電が発生しやすくなり、その結果、発光強度が向上した。

【0207】

また、電極基板に  $\text{Cu}$  を用いたが抵抗値が低く A1 と遜色がなかった。

【0208】

(実施の形態 16)

実施の形態 1 ~ 15 で作製した発光素子 1 を石英管中に挿入し不活性ガスの  $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$  などのガスを封入した。その後、発光素子 1 に電圧印加すると、電圧値が約 0.03 ~ 0.8 kV/mm で発光が開始した。不活性ガスを封入している場合に比べ電圧値で 60 ~ 80 % 程度低下し、高輝度、高コントラスト、高認識性、高信頼性がより向上した発光素子となった。この理由は、不活性ガスを封入することで放電がより発生しやすく、かつ紫外線が発生しやすい雰囲気となるためである。しかし、この場合、グロー放電は確認できなかった。

【0209】

以上の実施の形態 1 ~ 16 にて得られた発光素子を縦横 2 次元にマトリクス状に配列させ、各々の発光素子に対して駆動回路によって印加電圧をオン、オフさせることにより、平面ディスプレイを作製することができる。この平面ディスプレイによれば、簡単な構成で安価に実現することができる。

【0210】

なお、実施の形態 7 ~ 14 では絶縁性纖維 18 に  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  系の組成を用いたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  系の纖維を用いても同様な効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0211】

本発明の発光素子は、マトリクス状に 2 次元配列することにより、簡単な構成で安価な平面ディスプレイデバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0212】

【図 1】本発明の実施の形態 1 における発光素子の断面図である。

【図 2】A は本発明の実施の形態 1 及び 3 における発光体粒子の断面図、B は本発明の実施の形態 1 及び 3 における発光体粒子の断面図である。

【図 3】本発明の実施の形態 2 における発光素子の断面図である。

【図 4】本発明の実施の形態 3 における発光素子の断面図である。

10

20

30

40

50

【図5】本発明の実施の形態4における発光素子の断面図である。

【図6】本発明の実施の形態5における発光素子の断面図である。

【図7】本発明の実施の形態7における発光素子の断面図である。

【図8】本発明の実施の形態8における発光素子の断面図である。

【図9】本発明の実施の形態9における発光素子の断面図である。

【図10】本発明の実施の形態10における発光素子の断面図である。

【図11】本発明の実施の形態11における発光素子の断面図である。

【図12】本発明の実施の形態12における発光素子の断面図である。

【図13】本発明の実施の形態13における発光素子の断面図である。

【図14】本発明の実施の形態14における発光素子の断面図である。

【図15】本発明の実施の形態15における発光素子の断面図である。

【図16】Aは本発明の実施の形態7における発光体表面側から内部まで形成した遮光膜を有する発光素子の断面図、Bは同溝を有する発光素子の断面図である。

10

20

30

【符号の説明】

【0213】

1 発光素子

2, 3 リード線

10a, 10b 発光体粒子

11 無機蛍光体粒子

12 コーティング層

13, 113, 123, 133, 143, 153, 163, 173, 183 : 発光体

14, 14a, 14b, 34a, 34b : 電極

15 貫通孔

16 気孔

17 低抵抗な物質

18 絶縁性纖維

19 ウィスカ-

20 遮光膜

21 無機蛍光体層

22 溝

23 発光体層

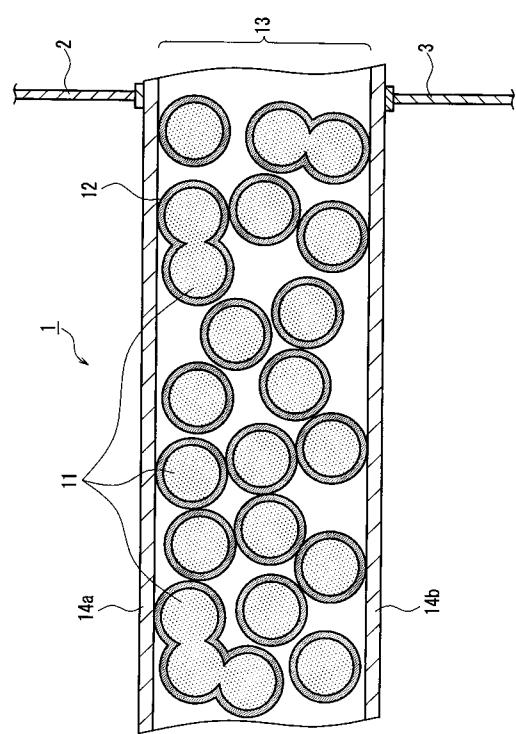
30 基板

33 発光体

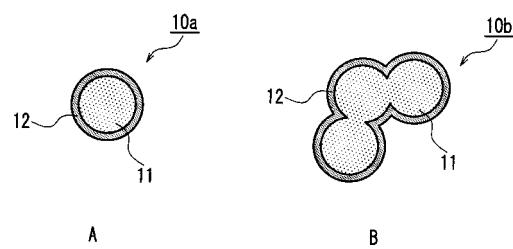
40 金属基板(電極)

41 金属箔

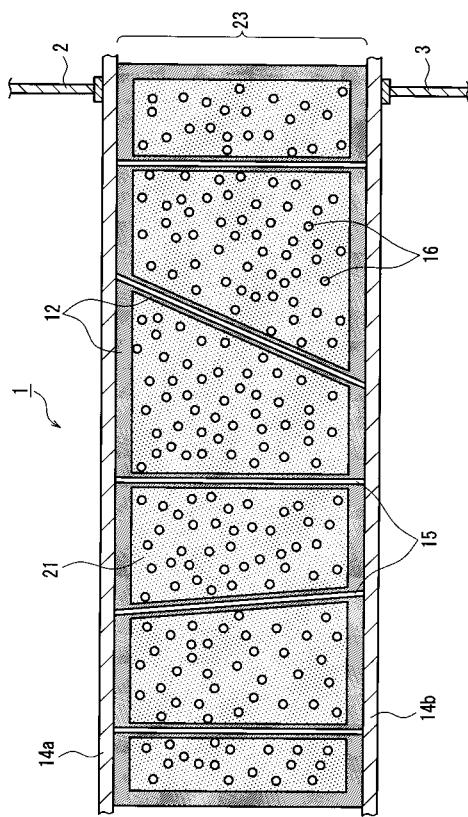
【図1】



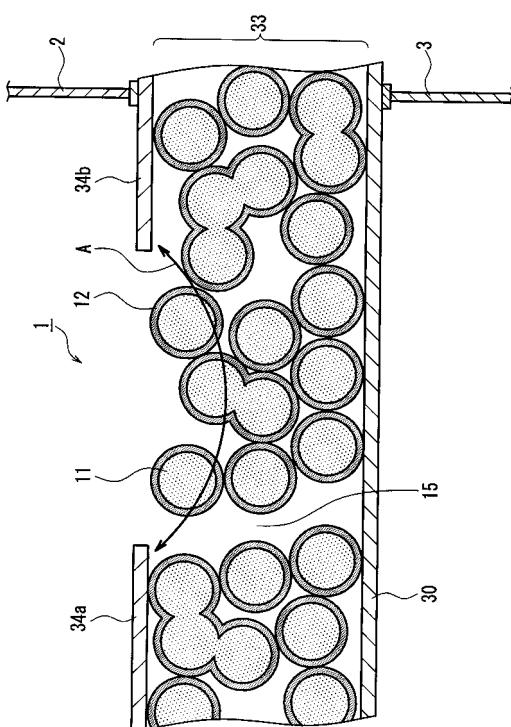
【図2】



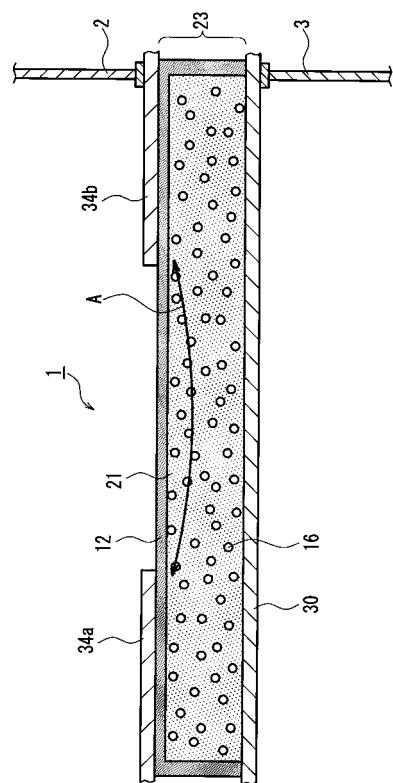
【図3】



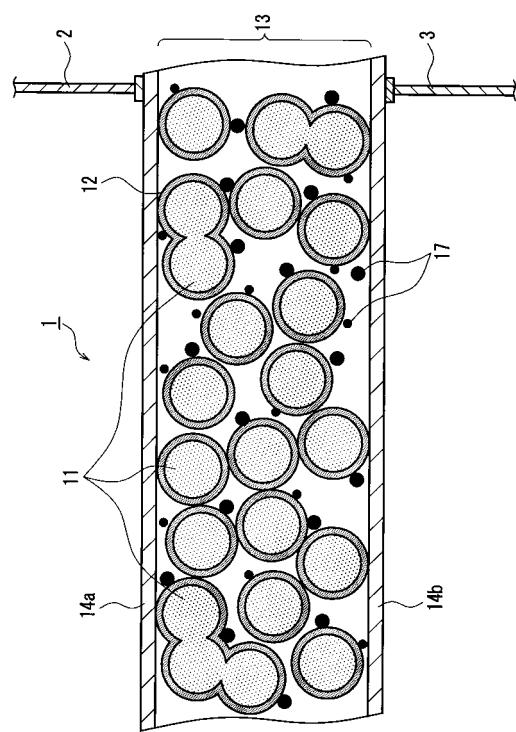
【図4】



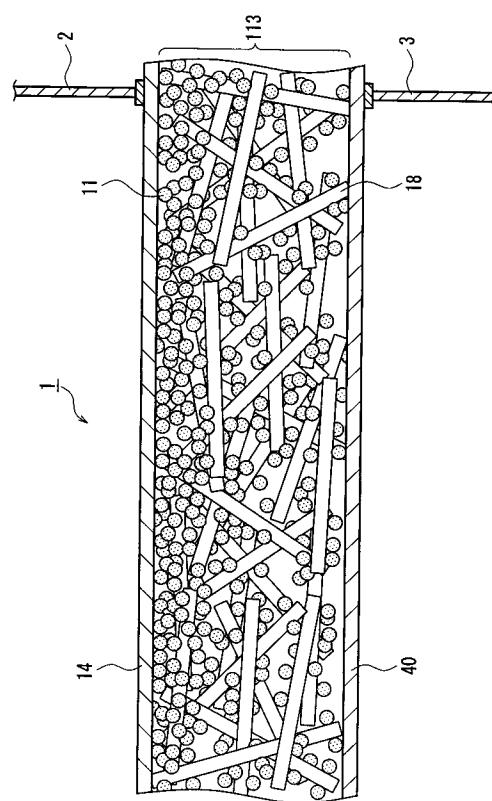
【図5】



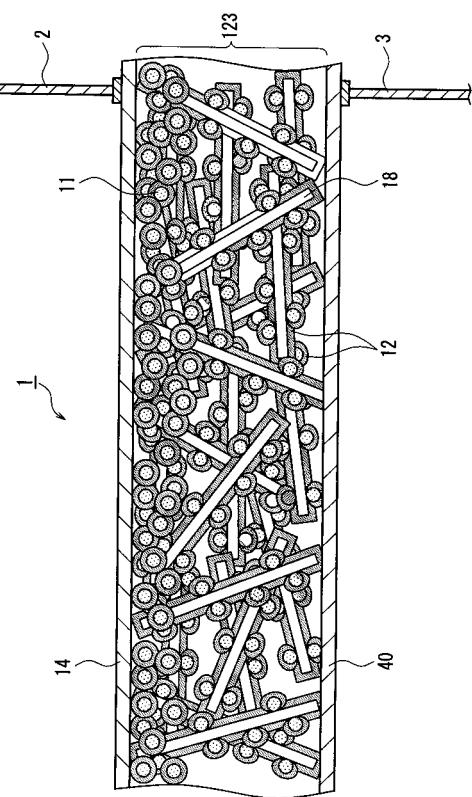
【図6】



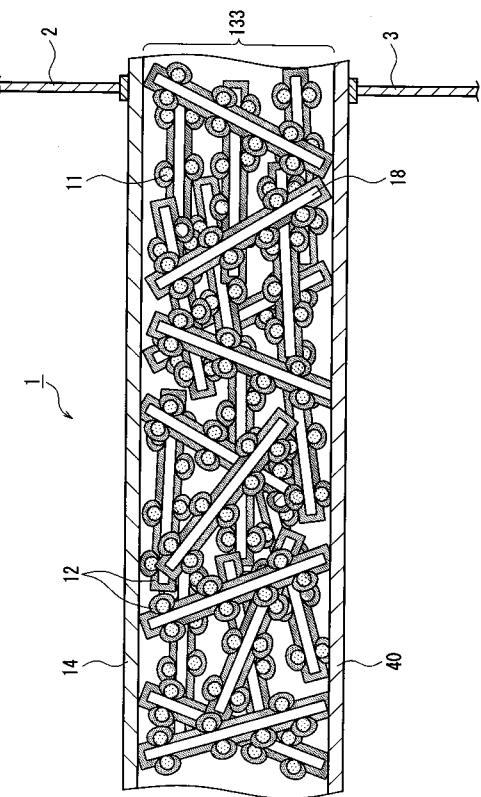
【図7】



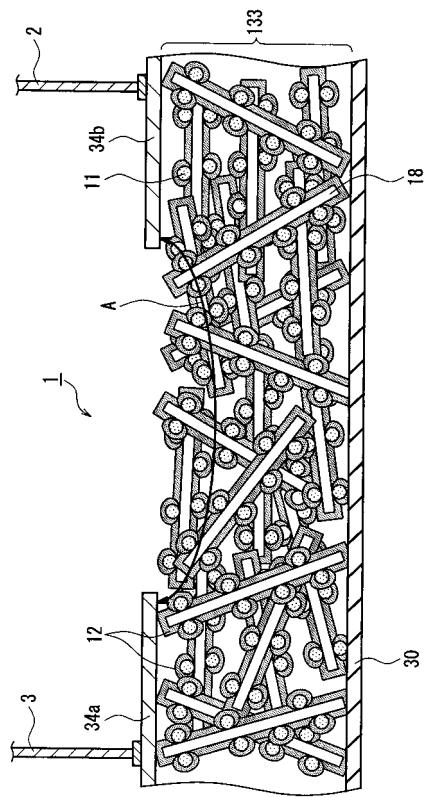
【図8】



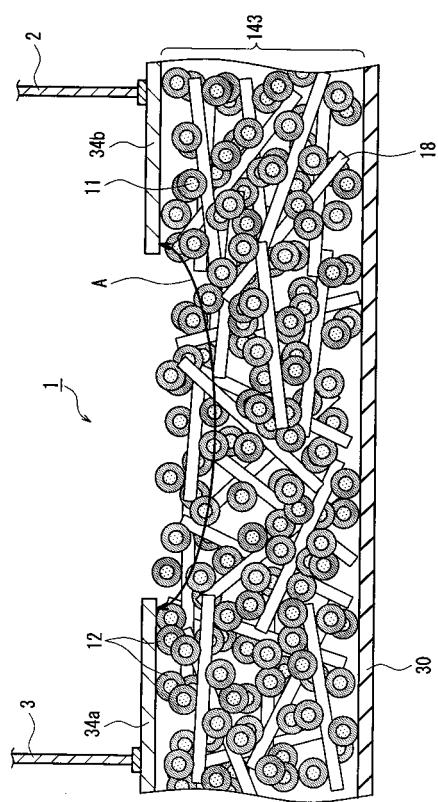
【 図 9 】



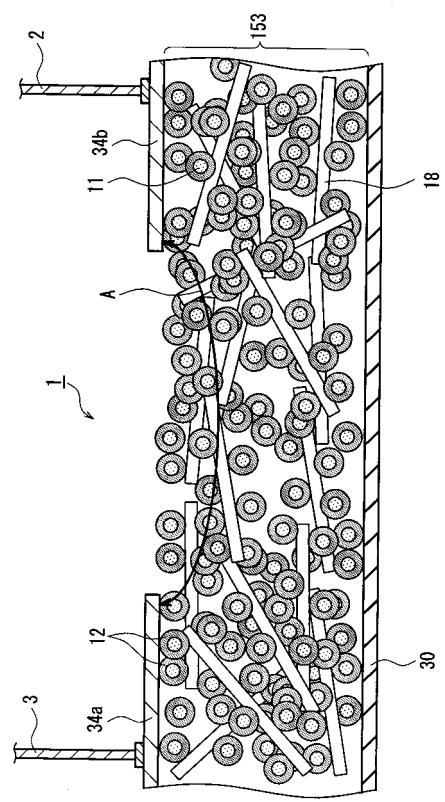
【 図 1 0 】



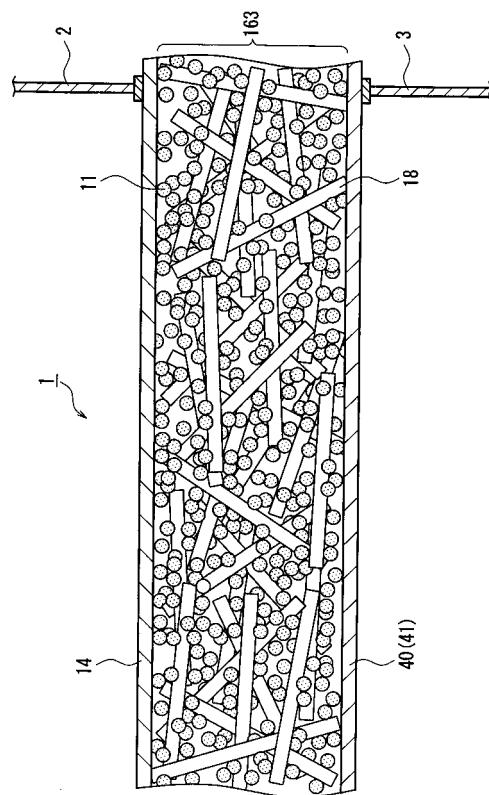
【 図 1 1 】



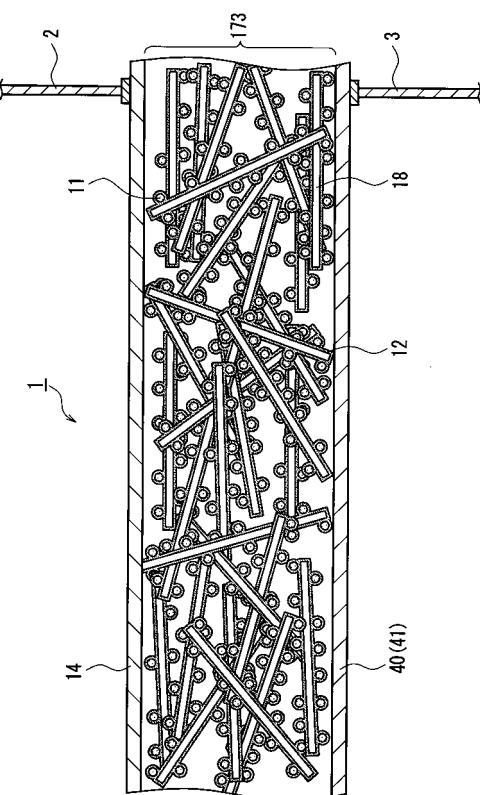
【 図 1 2 】



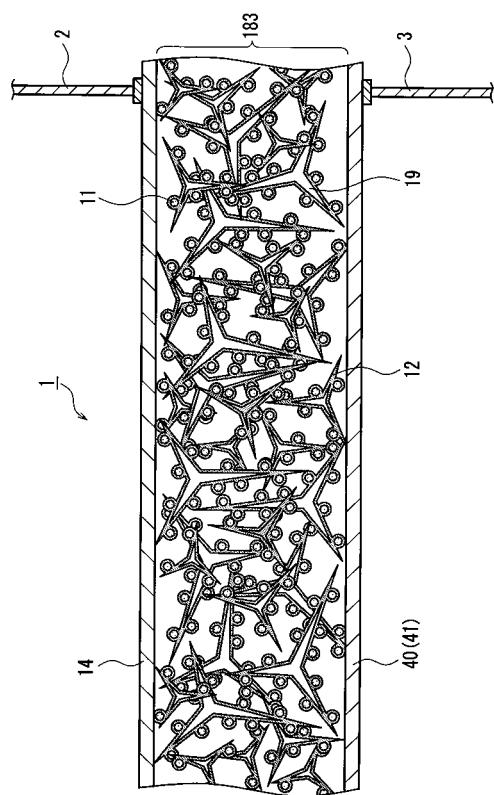
【図13】



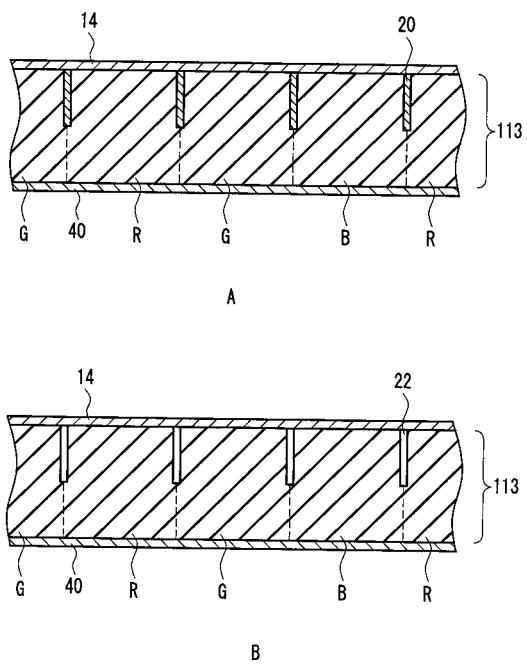
【図14】



【図15】



【図16】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 05B 33/22	H 05B 33/10	
	H 05B 33/22	Z
F ターム(参考) 3K007 AB18 BA06 DA00 DB00 FA01		
4H001 CA01 CC03 CC04 CC05 CC06 CC11		
5C094 AA08 AA24 AA31 AA43 AA44 AA45 BA12 BA21 BA31 BA32		
CA19 CA24 DA11 EA05 FA01 FA02 FB02 FB03 FB05 FB15		
FB16 GB10 JA01 JA08		