

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 11/80



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01124931.5

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196766C

[22] 申请日 2001.7.6 [21] 申请号 01124931.5
[30] 优先权
[32] 2000. 9. 21 [33] JP [31] 287489/2000
[71] 专利权人 威斯特姆公司
地址 加拿大阿尔伯塔
[72] 发明人 矢野义彦 长野克人
审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 荧光体薄膜及其制造方法和 EL 板

[57] 摘要

本发明的目的是提供不需要滤色片、色纯度良好、特别适于全色 EL 用半色的荧光体薄膜及其制方法，和 EL 板，为达此目的，母体材料以硫状铝酸钡为主成分，在该母体材料中添加 Mg，进而添加作为发光中心形成 Eu 稀土类元素的荧光体薄膜，及其制造方法，和用它构成的 EL 板。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种荧光体薄膜，该薄膜是母体材料以硫代铝酸钡盐为主成分，在该母体材料中添加发光中心 Eu 的荧光体薄膜，进而添加 Mg 的荧光体薄膜，上述 Mg 的添加量，以原子比率 $Mg/(Ba+Mg)$ 为 0.05~0.8，上述 Eu 的添加量，相对于 $(Ba+Mg)$ 原子，添加 0.5~10 原子%。

2、根据权利要求 1 的荧光体薄膜，在所述荧光体薄膜中导入氧。

3、根据权利要求 1 的荧光体薄膜，其中得到在色座标中 $x<0.2$, $y<0.10$ 的兰色发光。

4、具有权利要求 1 荧光体薄膜的 EL 板。

5、一种荧光体薄膜的制造方法，该方法是利用蒸镀法形成权利要求 1 荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少设有硫化铝蒸发源、添加发光中心 Eu 的硫化钡蒸发源、和 Mg 金属蒸发源，

由这些蒸发源分别蒸发硫化铝、硫化钡、Mg 金属原料，向基板上堆积时各个原料物质相结合，得到硫化物荧光体薄膜。

6、一种荧光体薄膜的制造方法，该方法是利用蒸镀法形成权利要求 1 荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少具有添加发光中心 Eu 的硫代铝酸钡盐蒸发源和 Mg 金属蒸发源、

由这些蒸发源分别蒸发硫代铝酸钡盐和 Mg 金属原料，向基板堆积时，各原料物质结合得到硫化物荧光体薄膜。

荧光体薄膜及其制造方法和 EL 板

技术领域

本发明涉及无机 EL 元件中使用的发光层，特别涉及发光层所使用的荧光体薄膜和用它制作的 EL 板。

背景技术

近年来，作为小型或大型轻量的平面显示器，广泛研究薄膜 EL 元件。使用发橙黄色光的由添加锰的硫化锌形成的荧光体薄膜的单色薄膜 EL 显示器，如图 2 所示，是使用薄膜绝缘层 2、4 的双层绝缘型结构，已经实用化。图 2 中，在基板 1 上形成规定图形的下部电极 5，在该下部电极 5 上形成第 1 绝缘层 2。在该第 1 绝缘层 2 上依次形成发光层 3、第 2 绝缘层 4，同时第 2 绝缘层 4 上形成规定图形的上部电极 6，使其与上述下部电极 5 构成矩阵变换电路。

进而，作为显示器，为了与计算机用、TV 用、其他显示用相对应，彩色化是必不可少的。使用硫化物荧光体薄膜的薄膜 EL 显示器，虽然可靠性、耐环境性很优良，但是，目前，以红色、绿色、兰色三种原色发光的 EL 用荧光体的特性很不理想，对于彩色的应用也不适宜。作为兰色荧光体是母体材料使用 SrS、作为发光中心用 Ce 的 SrS:Ce 和 ZnS:Tm，作为红色发光荧光体是 ZnS:Sm、CaS:Eu、作为绿色发光荧光体是 ZnS:Tb、CaS:Ce 等，都是备选的，并继续进行研究。

这些以红色、绿色、兰色三种原色发光的荧光体薄膜，在发光辉度、效率、色纯度方面仍存在问题，到目前，彩色 EL 板还没有实用化。特别是，兰色，使用 SrS:Ce，虽然得到比较高的辉度，但作为全色显示板用的兰色，辉度仍不足，而且色度也偏重于绿色一侧，因此希望开发一种更好兰色的发光层。

为了解决这些课题，如在特开平 7-122364 号公报、特开平 8-134440 号公报、信学技报 EID98-113、19-24 页、和 Jpn.J. Appl. Phys. Vol 38、(1999) pp.L1291-1292 中讲述的，开发了 SrGa₂S₄:Ce、CaGa₂S₄:Ce 和 BaAl₂S₄:Eu 等硫代镓酸盐、或硫代铝酸盐系的兰色荧光体。就 BaAl₂S₄:Eu 荧光体，是以 CIE1931 色座标得到的 (0.12、0.10)。然而，当实现更高纯度的兰色，在 CIE1931 色座标中 X<0.2，特别是 y<0.10 的兰色，即 NTSC 的兰 (0.14、0.08) 时，为了能形

成更高质量的显示器，所以要求色纯度更高的兰色荧光体。

发明内容

本发明的目的是提供不需要滤色片，色纯度良好的，特别适于全彩色 EL 用的兰色的荧光体薄膜及其制造方法，和 EL 板。

这样的目的，利用下述 (1) ~ (6) 中任一构成即可达到。

(1) 是母体材料以硫代铝酸钡盐为主成分，母体材料中添加 Eu 作为发光中心的荧光体薄膜，

进而是添加 Mg 的荧光体薄膜。

(2) 上述 Mg 的添加量，以原子比率 $Mg/(Ba+Mg)$ 为 0.05 ~ 0.8 的权利要求 1 记载的荧光体薄膜。

(3) 获得在色座标中 $x < 0.2$ 、 $y < 0.10$ 的兰色发光的上述 (1) 或 (2) 的荧光体薄膜。

(4) 具有上述 (1) ~ (3) 中任一荧光体薄膜的 EL 板。

(5) 一种荧光体薄膜的制造方法，是利用蒸镀法形成上述 (1) ~ (3) 中任一荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内，至少具有硫化铝蒸发源、添加发光中心的硫化钡蒸发源、和 Mg 金属蒸发源、

从这些蒸发源中分别蒸发硫化铝、硫化钡、Mg 金属原料，在向基板上堆积时，各种原料物质结合，得到硫化物荧光体薄膜。

(6) 一种荧光体薄膜的制造方法，是利用蒸镀法形成上述 (1) ~ (3) 中任一荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内，至少具有添加发光中心的硫代铝酸钡盐蒸发源和 Mg 金属蒸发源，

从这些蒸发源分别蒸发硫代铝酸钡盐和 Mg 金属原料，在向基板上堆积时，各种原料物质相结合，得到硫化物荧光体薄膜。

附图的简单说明

图 1 是可适用于本发明方法的装置，或本发明制造装置的构成实例示意简要断面图。

图 2 是利用本发明方法、装置制造的无机 EL 元件构成实例的部分示意断面图。

具体实施方式

以下对本发明实施方案进行详细说明。

本发明提供了通过在硫代铝酸钡系的 EL 材料中添加 Mg, 进一步提高高辉度和兰色色纯度的方法。

本发明的荧光体薄膜是在硫代铝酸钡盐母体材料中, 添加 Eu 作为发光中心、进而添加 Mg 的薄膜。

本发明的荧光体薄膜中使用的硫代铝酸钡盐, 有 $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{S}_5$ 、 BaAl_2S_4 、 BaAl_4S_7 、 $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{S}_{25}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{S}_{13}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{S}_{19}$ 等, 作为母体材料, 可以是这些中的单体或 2 种以上的混合体、也可形成不具有明确结晶构造的非晶质状态。

另外, 也可是铝酸钡、硫代铝酸钡盐的中间体氧代硫化物。

本发明的荧光体薄膜最好是在上述母体材料中添加 Mg, 以组成式 $(\text{Ba}, \text{Mg})_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{S}_w:\text{Eu}$ 表示的。

上式式中, x、y、z、w 表示元素 Ba、Al、O、S 的摩尔比。X、Y、Z、W 最好是

$x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ 。

添加的 Mg, 相对于硫代铝酸钡盐母体材料中 Ba 和 Mg 以原子比 $\text{Mg}/(\text{Ba}+\text{Mg})$ 表示时, 为 0.05 ~ 0.8, 最好添加 0.3 ~ 0.6 的范围。

Mg 具有使 EL 发光光谱向短波长侧移动的作用。当向硫代铝酸钡中添加 Mg 时, 这种母体材料的带隙增大, 添加的 Eu 在化合物结晶场内具有有效的迁移, 获得短波长的发光。

作为发光中心添加的 Eu 量, 相对于 $(\text{Ba}+\text{Mg})$ 原子, 最好添加 0.5 ~ 10 原子%。

本发明的荧光体薄膜, 获得了高纯度的兰色, 即 CIE1931 色座标中 $x<0.2$ 左右、特别是 $x=0.1\sim0.2$, $y<0.10$ 左右、特别是 $y=0.02\sim0.1$ 的发光。即, 能够实现 NTSC 的兰 (0.14、0.08) 左右的兰色发光。通过这种高纯度的兰色发光, 可以不需要滤色片, 并有利于应用装置的高质量比, 降低成本。

为获得这样的荧光体薄膜, 例如, 最好利用以下蒸镀法。

即, 制作添加 Eu 的硫代铝酸钡颗粒, 在真空槽内使该颗粒进行 EB 蒸镀, 同时利用电阻加热使 Mg 金属蒸镀, 添加 Mg。添加量是预先测定由 EB 源和电阻加热源蒸发材料的成膜速度, 依据它, 调整各个源的电功率。这时, 在蒸镀中也可通入 H_2S 气体。

除此之外, 也可使多元反应性蒸镀法中使用的方法。具体讲, 有使用添加

Eu 的硫化钡颗粒、硫化铝、Mg 的三元蒸镀等。即，在真空槽内，至少设置硫化铝蒸发源、添加发光中心的硫化钡蒸发源、和 Mg 金属蒸发源，由这些蒸发源分别蒸发硫化铝、硫化钡、Mg 金属原料，在向基板上堆积时，各种原料物质进行结合，得到硫化物荧光体薄膜。

添加 Eu 是以金属、氟化物、氧化物或硫化物的形式添加到原料中。添加量随与原料形成的薄膜而异，调整原料的组成，形成适宜的添加量。

蒸镀中的基板温度为室温~600℃，优选 300~500℃。当基板温度过高时，母体材料的薄膜表面会形成激烈凹凸状，在薄膜中产生孔隙，EL 元件也会产生电流泄漏的问题。薄膜的颜色也会偏向于褐色。因此，最好是上述的温度范围。成膜后，最好进行退火处理。退火温度优选 600~1000℃，更优选 600~800℃。

形成的氧化物荧光薄膜优选是高结晶性的薄膜。结晶性的评价，例如可利用 X 射线折射进行。为了提高结晶性，尽可能地提高基板温度，在薄膜形成后，在真空中、N₂ 中、Ar 中、大气中、S 蒸气中、H₂S 中进行退火也是有效的。

优选的方法是与退火处理组合，得到添加 Mg 的硫代铝酸钡盐薄膜后，在氧中、或空气中等氧化环境中进行退火的方法。例如，由用添加 Eu 和 Mg 的硫化钡颗粒、硫化铝颗粒、硫化氢 (H₂S) 气体的二元反应性蒸镀等方法获得薄膜后，在空气中进行退火即可。

进而，本发明获得荧光体薄膜的方法，优选是在使硫化镁膜和硫代铝酸钡盐膜形成多层后，进行退火，得到添加 Mg 的硫代铝酸钡盐薄膜。

另外，本发明获得荧光体薄膜的方法，优选是在使硫代铝酸镁盐膜和硫代铝酸钡盐膜形成多层后，进行退火。

利用 400~800℃ 的退火，Mg 在多层膜内进行扩散，促进结晶化，同时实现了发光光谱的兰色迁移。

上述的退火处理具有极大提高荧光体薄膜 EL 发光辉度的作用。不仅促进了 EL 薄膜的结晶化，而且也向碱土类硫代铝酸盐中通入了氧。进而，添加的发光中心稀土类在化合物结晶内具有有效的迁移，得到高辉度发光。例如，发光中心为 Eu 时，在 EL 薄膜内有效的 Eu²⁺ 可使兰色发光更加稳定。

对于发光元件，存在随发光时间辉度劣化的寿命。硫和镁，进而混合有氧的组成，可提高寿命特性，并防止辉度劣化。母体材料与纯粹的硫化物比较，通过 Mg 或和氧的化合物混合，在空气中稳定。认为这是稳定的氧化物成分使膜中

的硫化物成分远离了氧。起到保护作用。因此, 根据发明者们研究, 在硫化物和 Mg, 进而和氧化物的组成之间, 存在着最适宜的值。

母体材料中的硫和氧的含量, 可以用原料组成进行调整, 也可在薄膜形成后进行退火处理, 通过调节其条件进行调整。

作为发光层的膜厚, 没有特殊限制, 过厚时, 驱动电压上升, 过薄时, 发光效率降低。具体讲, 根据荧光材料, 优选 100~2000nm, 更优选 150~700nm。

蒸镀时的压力优选是 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Torr}$)。在通入 H_2S 等气体时, 调整压力优选是 $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ($5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Torr}$)。压力高于此范围时, E 枪的工作不稳定, 组成控制也极为困难。作为气体导入量, 根据真空系统的能力, 优选为 5~200SCCM, 更优选为 10~30SCCM。

根据需要, 蒸镀时可以移动或旋转基板。通过移动、转动基板, 使膜组成更为均匀, 并减少膜厚分布的偏差。

旋转基板时, 作为基板的转速优选 10 次/min 以上, 更优选 10~50 次/min, 尤其优选 10~30 次/min。当基板转速过快时, 向真空室内导入时会容易产生密封性等问题。过慢时, 在槽内的膜厚方向上产生组成不均, 制作的发光层特性也会降低。作为旋转基板的旋转装置, 可使用公知的旋转机构, 例如由电机、油压旋转机构等动力源、和齿轮、皮带、皮带辊等组合的动力传动机构, 减速机构等构成。

加热蒸发源和基板的加热手段具备规定的热容量、反应性等即可, 例如有钨丝加热器、间断(シース)加热器、碳精电极加热器等。利用加热装置形成的加热温度优选 100~1400℃, 温度控制的精度为 $1000^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 优选 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

图 1 中示出了形成本发明发光层的一例装置构成图。其中, 以硫化铝、硫化钡、和 Mg 作蒸发源, 通入 H_2S , 制作添加 Mg 的铝酸钡: Eu 的方法作为实例。图中, 在真空槽 11 内配置了形成发光层的基板 12, 和 EB 蒸发源 14、15, 电阻加热蒸发源 16。

在配置了图中未示出的加热器的电阻加热蒸发源 16 中, 装有 Mg 蒸发源的金属(Mg) 16a。

作为硫化铝和硫化钡蒸发装置的 EB(电子束)蒸发源 14、15 具有盛装添加了发光中心的硫化钡 14a 和硫化铝 15a 的“坩埚”40、50, 和内装释放电子用热丝 41a、51a 的电子枪 41、51。在电子枪 41、51 内装有控制电子束的机构。

这种电子枪 41、51 与交流电源 42、52 和偏置电源 43、53 连接。由电子枪 41、51 控制电子束，交替地，以预先设定的电功率，以规定的比率蒸发添加了发光中心的硫化钡 14a 和硫化铝 15a。图中，虽然以 2 个 E 枪控制蒸发源，但也可以用一个 E 枪进行多元同时蒸镀，这种蒸镀方法称作多元脉冲蒸镀法。

图示例中，为了容易说明，各蒸发源 14、15、16 相对于基板偏置配置，但实际上配置的位置要保证组成和膜厚均匀。

真空槽 11 具有排气孔 11a，通过从该排气孔排气使真空槽 11 内形成规定的真空度。该真空槽 11 还具有通入 H_2S 等气体原料的导入孔 11b。

基板 12 固定在基板固定架 12a 上，该基板固定架 12a 的固定轴 12b 通过未图示的旋转固定装置从外部自由旋转地固定，并保持真空槽 11 内的真空度。这样，通过未图示的旋转装置，根据需要可以规定转速进行旋转，在基板固定架 12a 上紧密固定由加热丝等构成的加热装置 13，将基板加热到所要求的温度，并保持此温度。

使用这样的装置，将由 EB 蒸发源 14、15 和电阻加热源 16 蒸发的硫化钡蒸气、硫化铝蒸气和 Mg 蒸发结合堆积在基板 12 上，形成添加 Mg 的硫代铝酸钡盐荧光层。这时，根据需要通过旋转基板 12 可以使堆积的发光层组成和膜厚分布更加均匀。

如以上所述，利用本发明荧光材料和蒸镀的制造方法，很容易形成高辉度，而且进一步提高兰色色纯度的荧光体薄膜。

为了将本发明荧光体薄膜用作发光层 3 而得到的无机 EL 元件，例如可形成图 2 所示的结构。在基板 1、电极 5、6、厚膜绝缘层 2、薄膜绝缘层 4 各层之间，也可设置提高紧密接合的层、缓和应力的层、防止反应的层等中间层。研磨厚膜表面，使用平坦层等，也可提高平坦性。

图 2 是使用本发明发光层的无机 EL 元件结构的部分示意断面斜视图。图 2 中，在基板 1 上形成规定图形的下部电极 5，在该下部电极 5 上形成厚膜的第 1 绝缘层（厚膜电介质层）2。在该第 1 绝缘层 2 上依次形成发光层 3、第 2 绝缘层（薄膜电介质层）4，同时，在第 2 绝缘层 4 上形成规定图形的上部电极 6，使其与上述下部电极 5 构成矩阵变换电路。

用作基板材料的是使用能耐受厚膜形成温度，EL 荧光层的形成温度和 EL 元件退火温度的耐热温度，乃至熔点 600°C 以上，优选 700°C 以上，更优选 800°C

℃以上的基板，只要通过在其上形成的发光层等功能性薄膜制成 EL 元件，并能保持规定的强度即可，对此没有特殊限定。具体讲，有玻璃，或氧化铝 (Al_2O_3)、镁橄榄石 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、块滑石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、贝里利耐火材料 (BeO)、氮化铝 (AlN)、氮化硅 (SiN)、碳化硅 ($\text{SiC} + \text{BeO}$) 等陶瓷基板、结晶化玻璃等耐热性玻璃基板。这些中，氧化铝基板、结晶化玻璃的耐热温度都在 1000℃ 以上，最为理想，需要热传导性时，最好是贝里利耐火材料、氮化铝、碳化硅等。

除这些外,也可以使用石英,热氧化硅晶片等,钛、不锈钢、铬镍铁合金、铁系等金属基板。在使用金属等导电性基板时,最好的结构是在基板上形成内部具有电极的厚膜。

作为电介质厚膜材料(第1绝缘层)可使用公知的电介质厚膜材料。优选是电介率比较大的材料。例如,可使用钛酸铅系、铌酸铅系、钛酸钡系等材料。

作为电介质厚膜的电阻率在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 优选 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, 优选是具有电介率比较高的物质, 作为其电介率 ϵ , 优选 $\epsilon = 100 \sim 10000$ 。作为膜厚优选 $5 \sim 50 \mu\text{m}$, 更优选 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

对形成绝缘层厚膜的方法没有特殊限定, 优选容易获得 10~50 μm 厚膜的方法, 如溶胶凝胶法、印刷烧成法等。

利用印刷烧成法时，要使材料粒度适当一致，与粘合剂混合，形成适当粘度的糊。利用布帘印刷法将该糊涂布在基板上，并进行干燥。将这种生板在适当的温度下烧成，得到厚膜。

作为薄膜绝缘层(第2绝缘层)的构成材料,例如有氧化硅(SiO_2)、氮化硅(SiN)、氧化钽(Ta_2O_5)、钛酸锶(SrTiO_3)、氧化铌(Y_2O_3)、钛酸钡(BaTiO_3)、钛酸铅(PbTiO_3)、PZT、氧化锆(ZrO_2)、硅氧氮化物(SiON)、氧化铝(Al_2O_3)、铌酸铅、PMN-PT系材料等,以及它们的多层或混合薄膜。作为用这些材料形成绝缘层的方法有蒸镀法、溅射法、CVD法、溶胶凝胶法、印刷烧成法等已知的方法。作为这时绝缘层的膜厚,优选为50~1000nm,更优选100~500nm。

电极(下部电极)至少形成在基板侧或第1电介质内。厚膜形成时,与发光层同时,在高温下热处理形成电极层,可以使用作为主成分通常用以下1种或2种以上的金属电极,即,钼、铯、铷、铉、钽、钨、钼、镍、铬、钛等。

除了形成上部电极外, 其他的电极层, 通常为了从基板相反侧取出发光,

优选是在规定的发光波长域内具有透光性的透明电极。若基板是透明的,为了能从基板侧取出发光,下部电极也可使用透明电极。这时最好使用 ZnO、ITO 等透明电极。ITO 以化学理论当量组成通常含有 In_2O_3 、和 SnO_2 , 0 量可以多少偏离这种组成。 SnO_2 对 In_2O_3 的混合比为 1~20 质量%, 优选 5~12 质量%, ZnO 对 IZO 中 In_2O_3 的混合比, 通常为 12~32 质量%。

电极也可以是含有硅的电极。这种硅电极层可以是多晶硅(p-Si), 也可以是非晶硅(a-Si), 根据需要还可以是单晶硅。

电极, 除主成分硅外, 为确保导电性, 还可掺入杂质。用作杂质的掺杂剂, 能确保规定的导电性即可, 可使用硅半导体中通常使用的掺杂剂。具体有 B、P、As、Sb、Al 等, 这些中优选是 B、P、As、Sb 和 Al。作为掺杂剂的浓度最好为 0.001~5at%。

作为用这些材料形成电极层的方法, 可使用蒸镀法、溅射法、CVD 法、溶胶凝胶法、印刷烧成法等已知的方法, 在制作在基板上形成内部具有电极厚膜的结构时, 最好是和电介质厚膜相同的方法。

为了有效地向发光层付与电场, 作为电极层的最佳电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下, 最好 $0.003 \sim 0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 。作为电极层的膜厚, 根据形成的材料, 优选为 50~2000nm, 更优选 100~1000nm。

虽然以上对将本发明的发光层应用于无机 EL 元件的情况进行了说明, 若是可以使用本发明荧光体薄膜的元件, 其他形态的元件, 若使用发兰色光的元件, 可应用于显示器用的全色板。

以下示出了本发明的具体实施例, 对本发明进行更详细地说明。

实施例 1

图 1 中示出可使用本发明制造方法的一例蒸镀装置。其中, 使用了 1 台 2 点控制枪和 1 台电阻加热源。

在真空槽 11 内, 设置装有添加了 5mol% Eu 的 BaS 粉的 EB 源 15、装有 Al_2S_3 粉的 EB 源 14, 和装有 Mg 的电阻加热源 16, 由各个源同时蒸发, 加热到 150°C , 在旋转的基板上形成 (Ba、Mg) Al_2S_3 :Eu 层膜。各蒸发源的蒸发速度, 以 (Ba、Mg) Al_2S_3 :Eu 的成膜速度为准, 调整为 1nm/sec。此时, 通入 10SCCM H_2S 气体。薄膜形成后, 在 Ar 气环境中, 750°C 下进行 10 分钟退火。

作为监测, 利用荧光 X 射线分析, 对 Si 基板上形成的 (Ba、Mg) Al_2S_3 :Eu

薄膜进行组成分析，结果原子比是 Ba:Mg:Al:S:O:Eu=5.32:4.16:22.15:12.02:56.17:0.17，是含有相当多氧的硫代铝酸钡盐的膜。

进而，制作使用这种发光层的图2结构的EL元件。

使用与基板、厚膜绝缘层相同材料的电介率5000的BaTiO₃系电介质材料，作为下部电极使用Pd电极。制作是制作基板片，在其上利用布帘印刷制成下部电极、厚膜绝缘层，形成生板，同时进行烧成。研磨表面，得到30μm厚的带有厚膜第一绝缘层的基板。

和上述一样，在其上形成300nm的荧光体薄膜（发光层）。

进而，在荧光体薄膜上形成第二绝缘层薄膜。使用Ta₂O₅，在第二绝缘层薄膜上形成200nm厚的Ta₂O₅膜。通过使用ITO氧化物靶子的RF磁控管喷溅法，在基板温度为250℃下，在第二绝缘层薄膜上形成200nm厚的ITO透明电极膜，从而制成EL元件。

对得到的EL元件的电极，施加1kHz脉冲宽度50μs的电场，得到辉度200cd/m²，CIE1931色座标（0.1347、0.0789）的兰色发光。发光光谱的峰波长为464nm。

同样制作的未添加Mg的EL元件兰色发光为CIE1931色座标（0.1197、0.1366），发光光谱的峰波长为474nm。可知通过添加Mg，得到了更高纯度的兰色。

实施例2

按照实施例1，不使用2点控制枪，使用1台EB枪，使用装有添加Eu的硫代铝酸钡颗粒和Mg的电阻加热源，形成（Ba、Mg）Al₂S₃:Eu。改变发光层中Mg/（Mg+Ba）原子比为0，0.1，0.3，0.5，制作成4种发光层，形成EL元件，评价兰色发光。

Mg/（Mg+Ba）原子比为0，0.1，0.3，0.5的EL元件的光谱波长，分别为472nm、471nm、470nm、460nm。通过添加Mg，光谱偏移到短波长侧，Mg/（Mg+Ba）原子比为0.5的EL元件获得NTSC兰的高纯度兰色。

如以上所述，本发明的荧光体形薄膜，不使用滤色片，也可获得色纯度良好，且以高辉度发兰色光的荧光体薄膜材料。

正如以上所述，根据本发明可提供不需要滤色片，色纯度良好的、特别适于全色EL用兰色的荧光体薄膜，及其制造方法，和EL板。

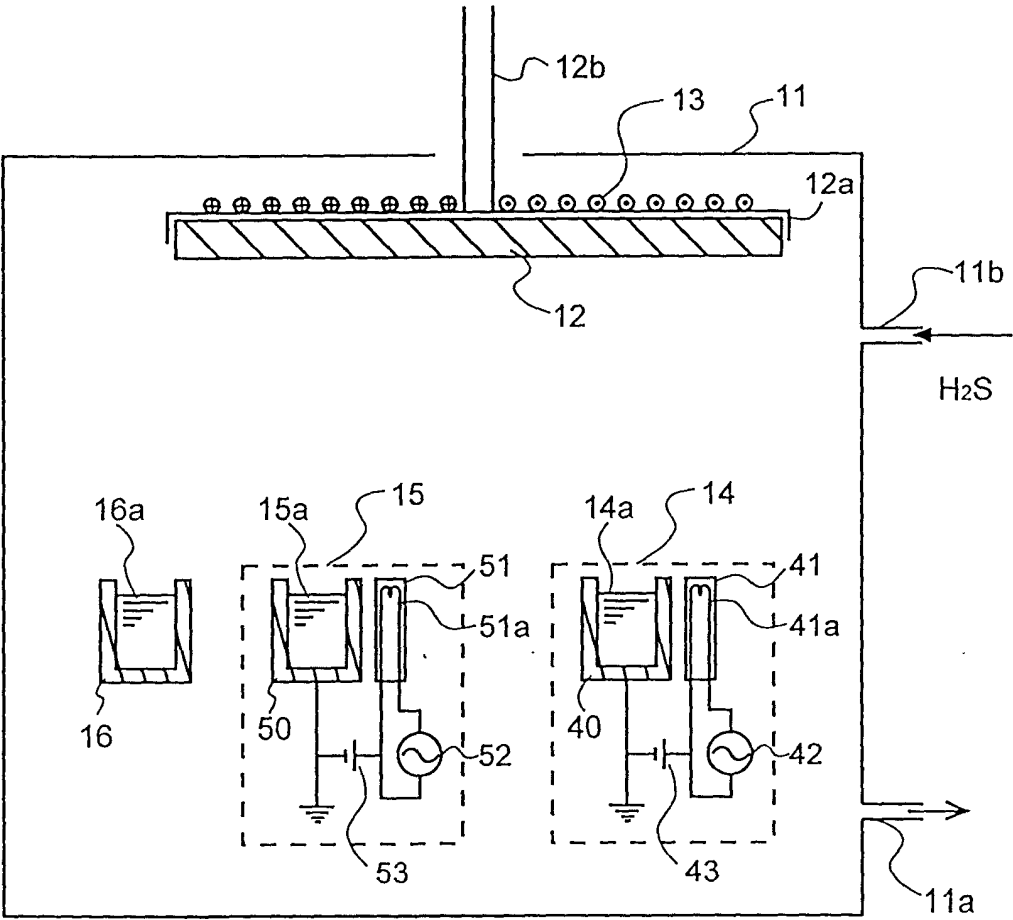


图 1

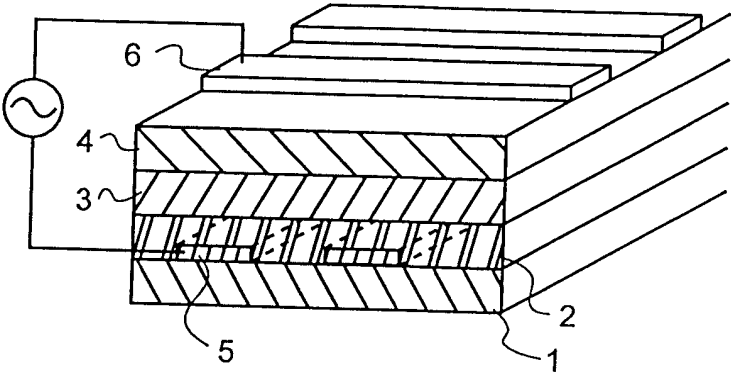


图 2