

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3810799号

(P3810799)

(45) 発行日 平成18年8月16日(2006.8.16)

(24) 登録日 平成18年6月2日(2006.6.2)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/62 (2006.01)  
 C09K 11/00 (2006.01)  
 C09K 11/59 (2006.01)  
 C09K 11/66 (2006.01)  
 H05B 33/10 (2006.01)

C09K 11/62  
 C09K 11/00 F  
 C09K 11/59  
 C09K 11/66  
 H05B 33/10

請求項の数 52 (全 28 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願平9-504668                  (86) (22) 出願日 平成8年7月4日(1996.7.4)                  (65) 公表番号 特表平11-508628                  (43) 公表日 平成11年7月27日(1999.7.27)                  (86) 国際出願番号 PCT/CA1996/000444                  (87) 国際公開番号 W01997/002721                  (87) 国際公開日 平成9年1月23日(1997.1.23)                  審査請求日 平成15年7月4日(2003.7.4)                  (31) 優先権主張番号 60/000,781                  (32) 優先日 平成7年7月5日(1995.7.5)                  (33) 優先権主張国 米国(US)                  (31) 優先権主張番号 9600225.8                  (32) 優先日 平成8年1月5日(1996.1.5)                  (33) 優先権主張国 英国(GB)</p>	<p>(73) 特許権者                  キタイ, エイドリアン エイチ.                  カナダ国 エル8エス 4ケイ6 オンタ                  リオ, ハミルトン ウィルソン ストリー                  ト イースト 1265                  (74) 代理人                  弁理士 平木 祐輔                  (74) 代理人                  弁理士 石井 貞次                  (74) 代理人                  弁理士 島村 直己                  (72) 発明者                  キタイ, エイドリアン エイチ.                  カナダ国 エル8エス 4ケイ6 オンタ                  リオ, ハミルトン ウィルソン ストリー                  ト イースト 1265                  最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンス材料としてのドーブされた非晶質及び結晶性の酸化ガリウム蛍りん光体、ガリウム酸のアルカリ土類塩蛍りん光体、並びにドーブされたゲルマニウム酸亜鉛蛍りん光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
 式Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:n%RE(式中、REはEu及びDyからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に存在するREのモルパーセントであって、該希土類がGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ、および

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップを含む上記方法。

【請求項2】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；  
 前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:n%RE(式中、REはEu及びDyからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%はGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に存在するREのモルパーセントであって、該希土類がGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に可溶性であるような範囲にある)を有する〕；

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及びエレクトロルミネセンス蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項3】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ga_2O_3:n\%Eu$ （式中、 $n\%$ は0.01～15%の範囲にある）からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項2に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項4】

$n\%$ が2%である、請求項2又は3に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項5】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ga_2O_3:n\%Dy$ からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項2に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項6】

$n\%$ が1%である、請求項5に記載のエレクトロルミネセンス装置。

10

【請求項7】

式 $Ga_2O_3:n_1\%Eu, n_2\%Cd$ （式中、 $n_1\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在するEuのモルパーセントであって、Euが $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にあり、 $n_2\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在するCdのモルパーセントであって、Cdが $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にある）を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項8】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該エレクトロルミネセンス蛍りん光体は、式 $Ga_2O_3:n_1\%Eu, n_2\%Cd$ （式中、 $n_1\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在するEuのモルパーセントであって、Euが $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にあり、 $n_2\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在するCdのモルパーセントであって、Cdが $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にある）を有する〕；

20

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項9】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $CdGa_2O_4:Eu$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項8に記載のエレクトロルミネセンス装置。

30

【請求項10】

Eu及びCdを合わせたモルパーセントが約0.5%である、請求項9に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項11】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、

式 $SrGa_2O_4:n\%RE$ （式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、 $n\%$ は $SrGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $SrGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある）を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ、および

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ、を含む上記方法。

40

【請求項12】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $SrGa_2O_4:n\%RE$ （式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、 $n\%$ は $SrGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $SrGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある）を有する〕；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

50

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項13】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Sr_{0.99}Eu_{0.01}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項12に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項14】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Sr_{0.92}Tb_{0.08}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項12に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項15】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Sr_{0.96}Tb_{0.04}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項12に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項16】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Sr_{0.95}Tb_{0.04}Eu_{0.01}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項12に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項17】

式 $CaGa_2O_4:n\%RE$  (式中、REはEu、Tb、Pr及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $CaGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $CaGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項18】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $CaGa_2O_4:n\%RE$  (式中、REはEu、Tb、Pr及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $CaGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $CaGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有する〕；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項19】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{0.99}Eu_{0.01}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項20】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{0.96}Tb_{0.04}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項21】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{0.96}Tb_{0.02}Pr_{0.02}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項22】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{0.98}Tb_{0.01}Eu_{0.01}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項18に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項23】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、

10

20

30

40

50

式 $BaGa_2O_4:n\%RE$  ( 式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $BaGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $BaGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある ) を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ；及び

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップを含む上記方法。

【請求項24】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $BaGa_2O_4:n\%RE$  ( 式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $BaGa_2O_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $BaGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある ) を有する ] ；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項25】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ba_{0.99}Eu_{0.01}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項24に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項26】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、 $Ba_{0.98}Tb_{0.02}Ga_2O_4$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項24に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項27】

式 $Ca_3Ga_2O_6:n\%RE$  ( 式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $Ca_3Ga_2O_6$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $Ca_3Ga_2O_6$ に可溶性であるような範囲にある。 ) を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項28】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $Ca_3Ga_2O_6:n\%RE$  ( 式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $Ca_3Ga_2O_6$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $Ca_3Ga_2O_6$ に可溶性であるような範囲にある ) を有する ] ；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項29】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{2.94}Eu_{0.06}Ga_2O_6$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項28に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項30】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Ca_{2.94}Tb_{0.06}Ga_2O_6$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項28に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項31】

式 $CaGa_4O_7:n\%RE$  ( 式中、REはEu、Dy、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $CaGa_4O_7$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記

10

20

30

40

50

希土類が $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項32】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $\text{CaGa}_4\text{O}_7:n\%RE$ (式中、REはEu、Dy、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ 中に存在するREのモルパーセントであって前記希土類が $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ に可溶性であるような範囲にある)を有する〕；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項33】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_4\text{O}_7$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項32に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項34】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $\text{Ca}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{Ga}_4\text{O}_7$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項32に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項35】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $\text{Ca}_{0.985}\text{Dy}_{0.015}\text{Ga}_4\text{O}_7$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項32に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項36】

式 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:n\%\text{Tb}$ (式中、n%はTbのモルパーセントであって、Tbが $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項37】

その背面に導電性背面電極を有する誘電支持体；

前記誘電支持体の前面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体〔該蛍りん光体は、式 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:n\%\text{Tb}$ (式中、n%はTbのモルパーセントであって、Tbが $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ に可溶性であるような範囲にある)を有する〕；

前記蛍りん光体の上面上に配置された実質的に透明な電極；及び

前記蛍りん光体に電場をかけるために前記透明な電極及び前記導電性背面電極の間に電圧を印加するための手段

を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項38】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $\text{Sr}_{2.88}\text{Tb}_{0.12}\text{Ga}_4\text{O}_9$ を有する原料からのスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項37に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項39】

%Tbが0.1%~12%である、請求項11に記載の方法。

【請求項40】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、

式 $\text{Zn}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:n\%\text{Mn}$ (式中、n%はMnのモルパーセントであって0.5%~5%の範囲にあり、xは0~1.0の範囲で変動する)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ、および

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ

を含む上記方法。

【請求項41】

10

20

30

40

50

対向する表面を有し、該表面の１つに電極が配置されている誘電支持体；  
 前記誘電支持体のもう一方の表面に配置されたエレクトロルミネセンス蛍りん光体層〔該  
 蛍りん光体は、式 $Zn_2Si_xGe_{1-x}O_4:n\%Mn$ （式中、 $n\%$ は $Zn_2Si_xGe_{1-x}O_4$ 中の $Mn$ のモル％であって  
 $0.5\% \sim 5\%$ の範囲にあり、 $x$ は $0 \sim 1.0$ の範囲で変動する）を有する〕；  
 前記蛍りん光体層の表面上に配置された実質的に透明な電極；及び  
 前記蛍りん光体層に電場をかけるために該蛍りん光体層に電圧を印加するための手段  
 を含む、エレクトロルミネセンス装置。

【請求項４２】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Zn_{1.96}Mn_{0.04}Si_{0.5}Ge_{0.5}O_4$ を有する原料から  
 のスパッター付着によって形成された蛍りん光体薄膜である、請求項４１に記載のエレク  
 トロルミネセンス装置。

10

【請求項４３】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体薄膜が、約 $240^\circ$ の温度の支持体にスパッターさ  
 れ、赤色の蛍りん光体であることを特徴とする、請求項４２に記載のエレクトロルミネセン  
 ス装置。

【請求項４４】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体薄膜が、約 $240^\circ$ の温度の支持体にスパッターさ  
 れ、減圧下で約 $700^\circ$ にて約１時間アニールされ、該スパッターされアニールされた蛍り  
 ん光体薄膜が緑色の蛍りん光体であることを特徴とする、請求項４２に記載のエレクトロル  
 ミネセンス装置。

20

【請求項４５】

前記エレクトロルミネセンス蛍りん光体が、式 $Zn_2GeO_4:n\%Mn$ （式中、 $n\%$ は約 $0.5\% \sim 5\%$ の範  
 囲にある）を有する原料からのスパッター付着によって形成された薄膜であり、該スパッ  
 ター薄膜が空気又は真空中でアニールされたものである、請求項４１に記載のエレクトロル  
 ミネセンス装置。

【請求項４６】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
 式 $Ga_2O_3:n_1\%Eu,n_2\%Cd$ （式中、 $n_1\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在する $Eu$ のモルパーセントであって、 $Eu$   
 が $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にあり、 $n_2\%$ は $Ga_2O_3$ 中に存在する $Cd$ のモルパーセント  
 であって、 $Cd$ が $Ga_2O_3$ に可溶性であるような範囲にある）を有するエレクトロルミネセン  
 ス蛍りん光体を提供するステップ、および  
 該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ  
 を含む上記方法。

30

【請求項４７】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
 式 $CaGa_2O_4:n\%RE$ （式中、 $RE$ は $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Pr$ 及びそれらの組み合わせからなる群から選択され  
 る希土類ドーパントであり、 $n\%$ は $CaGa_2O_4$ 中に存在する $RE$ のモルパーセントであって、前  
 記希土類が $CaGa_2O_4$ に可溶性であるような範囲にある）を有するエレクトロルミネセンス  
 蛍りん光体を提供するステップ、および  
 該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ  
 を含む上記方法。

40

【請求項４８】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
 式 $Ca_3Ga_2O_6:n\%RE$ （式中、 $RE$ は $Eu$ 、 $Tb$ 及びそれらの組み合わせからなる群から選択される  
 希土類ドーパントであり、 $n\%$ は $Ca_3Ga_2O_6$ 中に存在する $RE$ のモルパーセントであって、前記  
 希土類が $Ca_3Ga_2O_6$ に可溶性であるような範囲にある）を有するエレクトロルミネセンス蛍  
 りん光体を提供するステップ、および  
 該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ  
 を含む上記方法。

【請求項４９】

50

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
式 $\text{CaGa}_4\text{O}_7:n\%RE$  (式中、REはEu、Dy、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ 中に存在するREのモルパーセントであって、前記希土類が $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ、および

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ  
を含む上記方法。

【請求項50】

エレクトロルミネセンスを生じさせる方法であって、  
式 $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9:n\%Tb$  (式中、n%はTbのモルパーセントであって、Tbが $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体を提供するステップ、  
および

10

該エレクトロルミネセンス蛍りん光体に電圧を印加するステップ  
を含む上記方法。

【請求項51】

式 $\text{SrGa}_2\text{O}_4:n\%RE$  (式中、n%REはTb単独又はTb及びEuを合わせた量のモルパーセントであって、Tb又はTb及びEuを合わせた量が $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

【請求項52】

式 $\text{BaGa}_2\text{O}_4:n\%RE$  (式中、n%REはTb単独又はTb及びEuを合わせた量のモルパーセントであって、Tb又はTb及びEuを合わせた量が $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有するエレクトロルミネセンス蛍りん光体。

20

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、酸化ガリウムに基づくエレクトロルミネセンスを示す新規蛍りん光体材料及びそれらの製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、希土類をドーブした非晶質及び結晶性のガリウム酸のアルカリ土類塩蛍りん光体、及び希土類をドーブした非晶質及び結晶性の酸化ガリウム、並びにこれら材料の製造方法に関する。また、本発明は、エレクトロルミネセンスディスプレイ材料としての使用のための、新規のドーブされた酸化ゲルマニウム $\text{Zn}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:\text{Mn}$ に関する。

30

発明の背景

エレクトロルミネセンス(EL)は、蛍りん光体に向けられた十分に高い電場に応答してその蛍りん光体から光が放出されることによって生じる。蛍りん光体とは、電場を印加した場合にそれに応答して光を放出する物質をいう。薄膜エレクトロルミネセンス装置は、2つの電極の間に挟まれた蛍りん光体の膜又は層を含む基本構造を有する。EL積層体は、一般的には石英又はガラスのような支持体上に種々の層を付着させる、すなわち、まず支持体上に反射金属層を付着させ、それに絶縁誘電層を付着させることによって製造される。次いで、蛍りん光体層を前記誘電層に付着させ、続いて光学的に透明な電極、一般的にはITO等の透明導電性酸化物を前記蛍りん光体層の上面に付着させる。2つの電極間に実効電圧を印加することにより前記蛍りん光体中にエレクトロルミネセンスを誘発するのに必要な電場強度を発生させる。前記誘電層の役割は、前記蛍りん光体の絶縁破壊を防止するために蛍りん光体層にかかる電圧降下を低減させることである。

40

可視ディスプレイ用途のために、特にカラーフラットパネルディスプレイを製造するために、エレクトロルミネセンス蛍りん光体において全スペクトル域を達成するという商業的な強い関心がある。硫化物蛍りん光体は、T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakiyama, Y. Nakata, M. Yoshida, SID'74ダイジェスト(Digest), p. 84-85, 1974に論じられているように、エレクトロルミネセンスにおける有効な光エミッターとしてよく知られている。これらは $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 及び $\text{SrS}:\text{Ce}$ を含む。これらの蛍りん光体の重大な欠点は、それらが感湿性であり、特に電気的に運転された場合に酸素と反応しやすいということである。研究されている公知のエレクトロルミネセンス材料は、 $\text{SrS}:\text{RE}$  (W. A. Barrow, R. E. Coover, C. N. King, ダイジェスト19

50

84 SID国際シンポジウム(International Symposium),ロサンジェルス, p.249参照)、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:RE及びCaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:RE W.A.Barrow,R.C.Coover,E.Dickey,C.N.King,C.Laakso,S.S.Sun,R.T.Tuenge,R.Wentross,ダイジェスト1993 SID国際シンポジウム,シアトル, p.761;W.Halverson,T.Parodos,P.Colter,ディスプレイ蛍りん光体会議(Display Phosphors Conference),サンディエゴ, 1995年11月13~16日, p.115;S.S.Sun,E.Dickey,R.Tuenge,R.Wentross,ディスプレイ蛍りん光体会議,サンディエゴ, 1995年11月13~16日, p.119;T.Yang,M.Chachichiansour,W.Park,B.K.Wagner,C.J.Summers,ディスプレイ蛍りん光体会議,サンディエゴ, 1995年11月13~16日, p.123及びT.S.Moss,D.C.Smith,J.A.Samuels,R.C.Dye,ディスプレイ蛍りん光体会議,サンディエゴ, 1995年11月13~16日, p.127に開示されている等の材料を含む。これらの材料は、赤色、緑色及び青色発光を達成するが、その一方でガリウム

10

に基づく硫化物は、輝度が低く、調製が困難であり、安定性に問題がある。最近、ガリウム酸塩に基づく材料系においてZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mnが明るくて安定なエレクトロルミネセンスを達成することができるということが示された(T.Minami,S.Takata,Y.Kuroi,T.Maeno,ダイジェスト1995 SID国際シンポジウム,オランダ, p.724及びT.Minami,Y.Kuroi,S.Takata,ディスプレイ蛍りん光体会議,サンディエゴ, 1995年11月13~16日, p.91参照)。彼らは良好な緑色発光を得た(60Hzで200cd/m<sup>2</sup>(0.9lm/w以下))が、1000Hzの運転周波数では0.5cd/m<sup>2</sup>の青色及び11.0cd/m<sup>2</sup>の赤色しか得られず、これは、MnをCe及びEuでそれぞれ置換してもディスプレイについての実用的な輝度ではない。彼らはこれらの蛍りん光体材料をアルゴン中で1020℃でアニールしていた。

つい最近、Minamiらは、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>にクロムをドーピングしてより良好な赤色の蛍りん光体を生

20

じさせた(1000Hzで120cd/m<sup>2</sup>と主張している)。これは、アジアディスプレイ'95(10月16~18日、浜松)に出席したT.Minami,Y.Kuroi,S.Takata,T.Miyataによって発表されたことである。しかしながら、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>においてフルカラーを達成することは実現可能なことではない。というのは、Zn又はGaと希土類イオンとの間のサイズ不適合のため、希土類がかかるホスト格子に適合しないからである。酸化ガリウムに基づく二成分系においては、-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、2つの異なるGa座(すなわち、1つは正四面体配位にあり、他方は正八面体配位にある)を含む-アルミナ型構造を有する。W.C.Herbert,H.B.Minnier及びJ.J.Brown,Jr.,J.Electrochem.Soc.vol.116,pp.1019-1021(1969)に開示されているように、高温加熱処理した-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、254nmのUV照射下において明るい広幅バンドのホトルミネセンスを示し、340~650nmの間では陰極ルミネ

30

センスを示すことが知られている。ルビーのガリウム類似体である-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Crは、正八面体座におけるCr<sup>3+</sup>イオンの<sup>4</sup>T<sub>2</sub>-<sup>4</sup>A<sub>2</sub>遷移に関係する650~950nmの間の広幅バンドの発光のために、赤外波長可変レーザー材料に対する潜在的な赤色として研究されている(例えば、H.H.Tippins,Phys.Rev.vol.137,pp.A865-A871(1965)及びD.Vivien,B.Viana,A.Revcoleschi,J.D.Barrie,B.Dunn,P.Nelson及びO.M.Stafsudd,J.Lum.vol.39,pp.29-33(1987)参照)。

たとえ希土類イオンとGa<sup>3+</sup>とのイオン半径に有意な差が存在しても、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dyは、青色(470~500nm)及び黄色(570~600nm)領域において特徴的な狭いDy<sup>3+</sup>線を有する適度に効率的なホトルミネセンス蛍りん光体であることが報告された(W.C.Herbert,H.B.Minnier及びJ.J.Brown,J.Electrochem.Soc.vol.115,pp.104-105(1968)参照)。しかしながら、Eu<sup>3+</sup>及びTb<sup>3+</sup>のようなその他の一般的な希土類ドーパントは、-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において効率的なPL発光を示さなかった(J.L.Sommerdijk及びA.Brill,J.Electrochem.Soc.vol.122,pp.952-954(1975)参照)。また、Sommerdijkは、-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるDy<sup>3+</sup>の溶解度はわずかに約1%であることも開示している。W.C.Herbert,H.B.Minnier及びJ.J.Brown,J.Electrochem.Soc.vol.115,pp.104-105(1968)には、最大PL輝度は、Dy濃度5~10%(モル%)の範囲で生じることが開示されている。希土類活性化の機構は未だ明らかではない。

40

最近、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnがエレクトロルミネセンスを達成することができるということが証明された(T.Miyata,T.Minami,Y.Honda及びS.Takata,SID'91ダイジェスト, p.286-289,1991参照)。T.Minami,T.Miyata,S.Takata,I.Fukuda,SID'92ダイジェスト, p.162に開示された方法を用いて、磨いたBaTiO<sub>3</sub>支持体上に薄膜をRF磁電管スパッターした。60Hzにて200c

50

$d/m^2$ という良好な輝度が $0.8lm/W$ の効率で達成された。これらの薄膜の欠点は、それらを1000 で数時間アニールする必要があるということであり、これによってディスプレイ用の実用的な支持体への適用可能性がきびしく限定される。

上述のように、公知のエレクトロルミネセンス材料の主な欠点は、エレクトロルミネセンス挙動を生じさせるために、薄膜の後処理である高温(1000 付近)アニーリングする必要があるということである。この高温処理の必要性のために、かかる条件下での使用に利用可能な支持体の数はほんのわずかに限定され、支持体の選択にきびしい制約が生じる。また、高温アニーリングは、EL膜を迅速に大量製造するための費用をも増大させる。多くのエレクトロルミネセンス材料のもう一つの制約は、可視スペクトルの赤色、緑色及び青色部分における発光を必要とするカラーディスプレイにとっては理想的ではない黄色の

10

ZnS:Mn又は青緑色のSrS:Ceのように、それらが特定の波長で又は比較的狭い波長域における発光に限定されるということである。硫化物に基づくエレクトロルミネセンス材料は、本質的に、時間が経つと材料の電子的特性を変化させる酸化物の生成(酸化物は一般に硫化物よりも熱力学的に安定であるため)等の化学安定性の問題を抱えている。

典型的なEL蛍りん光体であるZnS:Mnは黄色であり、580nmのピーク波長を有する。しかしながら、ZnS:Mnは赤色及び緑色を通し得る一方、赤色及び緑色フィルターを通過するのが光のわずか10%だけなので光の大部分は失われる。同様に、SrS:Ce(緑青色である)の欠点は、光のわずか約10%のみが青色フィルターを通過するということである。

20

希土類をドーブした酸化物では、赤色、緑色又は青色の狭いピークはドーバント $Eu^{3+}$ 又は $Tb^{3+}$ に起因するものであり、所望の赤色、緑色及び青色波長から離れた可視スペクトルに位置する波長では光がほとんどあるいは全く生じないようになる。したがって、1000 より十分低い温度で付着させることができ、それによって高温アニーリングを回避することができるような新規エレクトロルミネセンス材料の製造方法を提供することは利点が大いと思われる。また、公知のEL材料よりも幅広い可視スペクトル部分にわたって発光する新規エレクトロルミネセンス材料を提供することも有利であると思われる。より特定的には、白色蛍りん光体、並びに赤色、緑色及び青色発光を有する蛍りん光体を提供することは非常に有利であると思われる。

また、化学的に安定で、水又は酸素と認め得るほどには反応しない新規EL材料の製造方法を提供すること、及び操作中に輝度が実質的に一定に保たれる安定なEL性能を提供することも有利であると思われる。SrS:Ce及びその他の硫化物のような公知のカラー蛍りん光体はこれらの点で安定ではない。

30

#### 発明の概要

本発明の目的は、カラーエレクトロルミネセンスフラットパネルディスプレイにおいて有用な電磁スペクトルの可視部分にわたってエレクトロルミネセンス挙動を示す、ガリウムの酸化物及びゲルマニウムの酸化物に基づく新規エレクトロルミネセンス材料を提供することである。また、本発明の目的は、これらの新規薄膜を製造する方法であって、エレクトロルミネセンス挙動を達成するために該薄膜の後処理である高温アニーリングを必要としない方法を提供することである。

本発明の重要な商業的利点は、いくつかの新規のゲルマニウム及びガリウム酸化物に基づくエレクトロルミネセンス材料が低温で支持体上に形成され、その他の公知の系で一般的な高温アニーリングを必要とすることなくすぐれたエレクトロルミネセンス挙動が得られるということである。付着されたままの状態の $Ga_2O_3:Eu$ の薄膜並びに600 という低温でアニールされた $Ca_3Ga_2O_6:Eu$ 及び $Zn_2GeO_4:Mn$ の薄膜は、優れたエレクトロルミネセンス特性を示す。したがって、本発明の非常に重要な利点は、本発明の新規エレクトロルミネセンス材料を、エレクトロルミネセンスを生じさせるために高温アニーリングを必要とする公知の酸化物EL材料の支持体としては通常は使用に適していなかったような広範な種類の支持体上に付着させることができるということである。

40

本発明のもう一つの商業的に重要な利点は、本発明が、黄色領域単独のような特定の波長領域を中心とする発光よりもむしろ可視スペクトル全体にエレクトロルミネセンスを示す緑色、赤色及び白色蛍りん光体であることを特徴とする新規エレクトロルミネセンス材料

50

を提供するということである。

本発明者らは、最初に、非晶質及び結晶性のEuをドーブした酸化ガリウム $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 及びその他の関連する系のエレクトロルミネセンスを報告する。本発明の1つの局面においては、明橙赤色エレクトロルミネセンスを示すドーブされた非晶質及び結晶性の酸化ガリウム $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 及び $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Cd}$ の薄膜を提供する。

また、本発明は、EL効率及び輝度を含む、すぐれたエレクトロルミネセンス特性を示すように調製された $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ 及び $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ のようなガリウム酸塩に基づく新規酸化物を提供する。さらに、本発明は、すぐれたELを示すことが発見された $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ 及び $\text{Sr}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ のようなその他のガリウム酸のカルシウム塩及びストロンチウム塩も提供する。 $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ 及び $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ の構造は充填されたリンケイ石形(stuffed tridymite)であり、 $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ の構造は斜方晶系である。その他の2つのガリウム酸カルシウム $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 及び $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ は、それぞれ、斜方晶系及び単斜晶系に結晶化する。希土類ドーパントは、一般的にSr、Ca及びBa化合物に可溶性である。

また、本発明は、低いアニーリング温度で新規エレクトロルミネセンスケイ酸亜鉛-ゲルマニウム酸塩薄膜を製造する方法も提供する。この方法により、より実用的な支持体の使用が可能になる。本発明のかかる局面において、700 付近の温度でエレクトロルミネセンス薄膜を製造する方法が提供される。このプロセスは、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 薄膜中のSiをGeによって置換してエレクトロルミネセンスを示す $\text{Zn}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:\text{Mn}$ の薄膜を製造することを含む。

本発明の1つの局面においては、式 $\text{Ga}_2\text{O}_3:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu及びDyからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 中に存在するREのモルパーセントであって、希土類が $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に可溶性であるような範囲にある。)を有する新規蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供される。

本発明は、式 $\text{Ga}_2\text{O}_3:n\%\text{Eu},\text{Cd}$  (式中、n%は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 中に存在するEuとCdを合わせた量のモルパーセントであって、EuとCdを合わせた量が $\text{Ga}_2\text{O}_3$ に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供する。

また、本発明は、式 $\text{SrGa}_2\text{O}_4:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって、希土類が $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供する。

本発明の別の局面においては、式 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu、Tb、Pr及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって、希土類が $\text{CaGa}_2\text{O}_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供される。

また、本発明は、式 $\text{BaGa}_2\text{O}_4:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ 中に存在するREのモルパーセントであって、希土類が $\text{BaGa}_2\text{O}_4$ に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供する。

また、本発明は、式 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ 中に存在するREのモルパーセントであって、希土類が $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体に実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体を提供する。

本発明の別の局面においては、式 $\text{CaGa}_4\text{O}_7:n\%\text{RE}$  (式中、REはEu、Dy、Tb及びそれらの組み合わせからなる群から選択される希土類ドーパントであり、n%は $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ 中に存在するR

10

20

30

40

50

Eのモルパーセントであって、希土類がCaGa<sub>4</sub>O<sub>7</sub>に可溶性であるような範囲にある)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体を実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体が提供される。

本発明の別の局面においては、式Zn<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>:n%Mn(式中、n%は約0.5%~約5%の範囲にあるMnのモルパーセントであり、xは約0~約1.0の範囲で変動する)を有する蛍りん光体であって、該蛍りん光体を実効電圧を印加した場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする前記蛍りん光体が提供される。

また、本発明は、対向する表面(opposing surfaces)を有する誘電支持体、前記表面の1つに配置された電極、前記誘電支持体のもう一方のの表面に配置された蛍りん光体層を含むエレクトロルミネセンス装置も提供する。前記蛍りん光体は、式Zn<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>:n%Mn(式中、n%はZn<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>中のMnのモル%であって約0.5%~約5%の範囲にあり、xは0~約1.0の範囲で変動する)を有する。前記蛍りん光体は、実効電圧が印加された場合にエレクトロルミネセンスを示すことを特徴とする。この装置は、前記蛍りん光体層の上面に実質的に透明な電極とを含み、前記蛍りん光体層に電圧を印加して該蛍りん光体層全体に電場をかけるための手段を含む。

#### 【図面の簡単な説明】

本発明を構成するエレクトロルミネセンス挙動を示す新規蛍りん光体材料について、単なる例として、添付の図面を参照しながらここで記載する：

図1は、AVX社によって製造された市販のチタン酸バリウム支持体を用いたEL装置の構造の側面図であり；

図2は、それぞれ図に示した温度で1時間アニールしたいくつかのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Euの薄膜(800)の輝度対印加電圧をプロットしたものであり；

図3は、図2の薄膜試料についてのエレクトロルミネセンス効率の電圧依存性をプロットしたものであり；

図4は、Si上に付着させて図に示した種々の温度でアニールしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Eu薄膜のX線回折パターンを示すものであり；

図5は、図に示した温度でアニールしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Eu薄膜のエレクトロルミネセンススペクトルを比較するものであり；

図6は、5%O<sub>2</sub>及び5%N<sub>2</sub>を含むアルゴン(Ar)のガス混合物中でスパッターさせて、Ar中で950にて1時間アニールしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Euから作られた装置の効率及び輝度の両方の電圧依存性をプロットしたものであり；

図7は、図に示した温度で1時間アニールした2つのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Dy薄膜についてのELスペクトルをプロットしたものであって、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ホスト格子の発光に帰属する、図5の試料と同様の深赤色の発光の存在を説明するものであり；

図8は、CdGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0.5%Euターゲットからスパッターされて、図に示した温度で1時間焼きなました薄膜のX線回折パターンを示すものであり；

図9は、800で1時間アニールしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd薄膜についてのエレクトロルミネセンス輝度及び効率を示すものであり；

図10は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd及びGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Euについてのエレクトロルミネセンススペクトル(強度対波長)を比較するものであり；

図11は、Ca<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からAVX支持体上に薄膜をスパッターして、空气中で950にて1時間アニールすることによって形成されたEL装置についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図12は、それぞれCa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からスパッターして、図に示した条件にしたがってアニールした2つの蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図13は、Ca<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図14は、図13の薄膜のEL発光スペクトルを示すものであり；

図15は、Ca<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.02</sub>Pr<sub>0.02</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からAVX支持体上にスパッターされ、図に示したように

10

20

30

40

50

してアニールされた蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図16は、 $\text{Ca}_{0.98}\text{Tb}_{0.01}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図17は、図16の薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図18は、 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図19は、 $\text{Sr}_{0.92}\text{Tb}_{0.08}\text{Ga}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Sr}_{0.96}\text{Tb}_{0.04}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

10

図20は、 $\text{Sr}_{0.96}\text{Tb}_{0.04}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からスパッターされ、所与の条件下でアニールされた蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図21は、 $\text{Sr}_{0.95}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図22は、図21の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図23は、 $\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図24は、図23の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

20

図25は、 $\text{Ba}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図26は、図25の薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図27は、 $\text{Ca}_{2.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Ga}_2\text{O}_6$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図28は、図27の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図29は、 $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_4\text{O}_7$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

30

図30は、図29の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図31は、 $\text{Ca}_{0.99}\text{Tb}_{0.01}\text{Ga}_4\text{O}_7$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図32は、図31の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

図33は、 $\text{Ca}_{0.985}\text{Dy}_{0.015}\text{Ga}_4\text{O}_7$ からAVX支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図34は、図33の蛍りん光体薄膜についてのEL発光スペクトルを示すものであり；

40

図35は、 $\text{Sr}_{2.88}\text{Tb}_{0.12}\text{Ga}_4\text{O}_9$ からスパッターされ、所与の条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対電圧をプロットしたものであり；

図36は、図35の蛍りん光体薄膜のEL発光スペクトルを示すものであり；

図37は、 $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ からAVX支持体上にスパッターされ、700、850及び950で1時間アニールされたEL蛍りん光体薄膜についてのX線回折パターンを比較するものであり；

図38は、 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_2\text{O}_4$ から $\text{BaTiO}_3$ 上にスパッターされ、700、800及び950で1時間アニールされた薄膜についてのX線回折パターンを比較するものであり；

図39は、 $\text{Ca}_{2.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Ga}_2\text{O}_6$ からAVX支持体上にスパッターされ、700、750、800及び950で1時間アニールされた薄膜についてのX線回折パターンを比較するものであり

50

;

図40は、 $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Ga}_4\text{O}_7$  からAVX支持体上にスパッターされ、種々の温度で1時間アニールされた薄膜についてのX線回折パターンを比較するものであって、その化合物についての結晶化温度が800と850の間であることを示すものであり；

図41は、 $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$  からシェリット(Sherritt)支持体上にスパッターされ、所与の条件下でアニールされた緑色発光EL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及び効率対印加電圧をプロットしたものであり；

図42は、 $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$  からスパッターされ、アニールをしなかった赤色発光EL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度対印加電圧をプロットしたものであり；

図43は、 $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$  からスパッターされた2つのEL薄膜であって、それらの薄膜の一方はアニールされており、他方はアニールされていないものの発光スペクトルを比較するものであり；

図44は、 $\text{Zn}_{1.96}\text{Mn}_{0.04}\text{GeO}_4$  からシェリット支持体上にスパッターされ、図に示した条件下でアニールされたEL蛍りん光体薄膜についての60Hzにおける輝度及びEL効率対印加電圧をプロットしたものであり；

図45は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:2\%\text{Eu}$  において輝度を12fLに保つのに必要な動作電圧を時間の関数として、そして $\text{Sr}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{Ga}_2\text{O}_4$  からAVX支持体上にスパッターされたEL蛍りん光体薄膜を60Hz及び400Hzにて図に示したような固定電圧で運転したときの輝度を運転時間の関数としてプロットしたものである。

#### 発明の詳細な説明

本明細書で使用する場合、蛍りん光体という用語は、それらを横切って適当な電場又は実効電場が発生した場合にエレクトロルミネセンスを示す物質をいう。本明細書で開示された新規EL酸化物を基材とする材料の製造に使用される種々の元素は、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、ユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、セリウム(Ce)、ジスプロシウム(Dy)、カドミウム(Cd)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)及びプラセオジミウム(Pr)を含む。

A) エレクトロルミネセンス挙動を示す新規のドーピングされたガリウム酸化物薄膜作製ターゲット材料は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Alfa Aeser、99.999%)と適当な量の希土類(RE)酸化物ドーパントとの均質混合物であった。REがEu、Dy又はそれらの混合物である $\text{Ga}_2\text{O}_3:(0.01\sim 15\%\text{RE})$ については、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と適当なドーパント酸化物の所望の割合の粉末混合物を乳鉢中で粉碎した。その混合した粉末ターゲットを用いるRF磁電管スパッタリングによって、磨いたAVX  $\text{BaTiO}_3$  支持体上に薄膜を付着させた。支持体は全て未処理シート加工(green sheet processing)によって作製された $\text{BaTiO}_3$ を基材とする強誘電セラミック(AVX社)である。

図1に言及すると、 $\text{BaTiO}_3$ 下層12、スクリーン印刷された金属電極14、そして最後にその電極14の表面に厚さ $40\mu\text{m}$ の $\text{BaTiO}_3$ 層16を組み込むために多層の厚い膜の積重ね(stack)を製造した。一般的に $\text{BaTiO}_3$ 中に工業的に取り込まれる不純物は、その支持体が所望の誘電率( $\epsilon_r = 9000$ )、温度依存性及びその他の特性を有することを可能にする。蛍りん光体層18を、別段の記載がない限り、200~250の間の温度の支持体に10% $\text{O}_2$ を含むアルゴン雰囲気下で10mTorrの圧力にて2"USガンによってもたらされるスパッタリングによって付着させた。支持体ホルダーを惑星運動のように回転させた。膜厚の偏差は10%未満であった。典型的な蛍りん光体膜の厚さは4000~8000であった。スパッター付着した薄膜を空気中で600~950にて1時間アニールするか、又はアニールしなかった。また、2000の透明な酸化スズインジウム(ITO)上部電極層20もスパッタリングによって付着させた。EL輝度をミノルタLS-100輝度メーターを用いて測定した。EL効率はソイヤータワー(Sawyer-Tower)法によって測定した。発光スペクトルはコンピューター制御のSPEX 340E分光計を用いて測定した。

#### 結果

1.  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

$\text{Eu}^{3+}$ 発光に特徴的な明橙赤色エレクトロルミネセンス(EL)が得られた。呼称組成 $\text{Ga}_2\text{O}$

10

20

30

40

50

$\text{Ga}_2\text{O}_3:2\%\text{Eu}$ を有する厚さ8000 Åの薄膜から作られた装置の輝度 - 電圧 (B - V) 曲線を図2に示す。これらの薄膜に対応する効率を図3に示す。それらの結果は、限界電圧  $V_{th}$  がアニーリング温度の上昇にともなって増大するということを明白に示すものである。その上、附着させたままの状態の (as-deposited) 薄膜を除き、輝度及び効率はアニーリング温度の減少にともなって増大している。最適アニーリング温度は700 Åよりも低いということは明白である。

Siに附着させ、種々の温度でアニールした  $\text{Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Eu}$  薄膜の X線回折パターンを図4に示す。800 Åでアニールした場合でさえ、薄膜は依然として結晶化が不完全であった。700 Å未満では、薄膜は本質的に非晶質であった。薄膜は約1000 Åでアニールするまでは十分に結晶化しなかった。これらの結果は薄膜の EL特性と結晶化度との間には明白な相関関係がないということを示唆するものである。

種々の温度でアニールした  $\text{Ga}_2\text{O}_3:2\%\text{Eu}$  薄膜の ELスペクトルを図5で比較する。線の形並びに線の幅にはほとんど相違はなく、このことは、 $\text{Eu}^{3+}$ の発光がホスト格子から非常に独立したものであるということを示すものである。発明者の知る限りでは、この驚くべき挙動はこれまで一度も報告されていない。ZnS:Tbは、サイズが適合しないドーパントを有する有効な EL (緑色) 蛍りん光体のよく知られた例であるが、ZnS関連蛍りん光体における ELの生成においては、良好な結晶化度が重要であることが知られている。700 Åよりも高い温度でのアニーリングでの700nmを超える発光強度における顕著な増大は、ホスト材料  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の薄膜の結晶化度と相関関係にあるようである。後で示すように、この発光は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ホストのみによるものである。

図2の B - V曲線は、附着させたままの状態の蛍りん光体薄膜及び低温でアニールした蛍りん光体薄膜を有する装置が、大きな制限 (clamp) 電圧を有するか、又は限界に近い輝度にゆっくりと上昇することを示すものである。図6に示すように、5%  $\text{O}_2$ 及び5%  $\text{N}_2$ を含むアルゴンのガス混合物中でスパッターされ、アルゴン中で950 Åにて1時間アニールされた  $\text{Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Eu}$  薄膜を有する装置は、より鋭い変化 (turn-on) を有するようである。BaTiO<sub>3</sub>支持体と蛍りん光体層の間に  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  緩衝層 (~1000 Å) を使用することによって、データは示してはいないが、さらに B - V曲線の鋭さが増大するようである。

## 2. $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{M}$ (M=Cr, Ce, Dy)

$\text{Cr}^{3+}$ は電荷及びサイズに関して  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ホストに対する理想的なドーパントであるが、 $\text{Cr}^{3+}$ によって観察される EL発光は本質的に存在しない。 $\text{Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Cr}$ の ELスペクトルは、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Ce}$  (これは、5%  $\text{N}_2$ 及び5%  $\text{O}_2$ を含むアルゴン雰囲気下でスパッターされ、アルゴン中で950 Åにてアニールされた。) のスペクトルと同じである。また、両方の場合における深赤色発光及び近赤外発光は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ についても観察されており、そして  $\text{Ga}_2\text{O}_3:1\%\text{Dy}$ においても観察され (図7参照)、したがって、明らかに  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ホスト格子の発光によるものである。 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ の室温ホトルミネセンススペクトルにおける同様の赤色発光が  $\text{Cr}^{3+}$ の  ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{A}_2$  遷移に帰属するものであるということは全く価値がない。しかしながら、特徴的な  $\text{Cr}^{3+}$ 発光、特に  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ の蛍光スペクトルにおいて報告された鋭い R1 (690nm) 及び R2 (697nm) 線 (L.P.Sosman, T.Abritta, O.Nakamura 及び M.M.F.D'Aguiar Neto, J.Mater.Sci.Lett., Vol.14, pp.19-20(1995)) は、ELスペクトルには存在しなかった。 $\text{Ce}^{3+}$ 発光の欠如は、ほとんど、所望の  $\text{Ce}^{3+}$ の代わりに安定な  $\text{Ce}^{4+}$ が存在することによるものであるようであった。 $\text{Dy}^{3+}$ 発光は、室温でさえ複雑な微細構造が観察されるその粉末試料のホトルミネセンス発光スペクトルとは対照的に、~490及び580nmにおける2つの広幅のバンドとして現れた。

$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ の ELは、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ よりもかなり弱い。ユウロピウムによる共ドーピングの濃度が低い (0.5モル%) 場合でさえ、ユウロピウムなしの装置全てにおいて存在しない鋭い限界挙動を観察することができるということに注目することは興味深い。実際、有効な ELはEuをドーピングした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ においてのみ観察されている。これらの結果は、ユウロピウムがおそらく  $\text{Eu}^{2+}$  (これは  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 中に部分的に存在することができる) のイオン化によって、これらの EL装置の電荷投入において非常に重要な役割を果たしているということを示唆するものである。

10

20

30

40

50

### 3. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu,Cd

CdGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Euターゲットからスパッターされ、種々の温度でアニールされた薄膜のX線回折パターンを図8に示す。また、この薄膜も、700 未満で空气中でアニールされた場合に非晶質であった。スピネル型のCdGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相は高温でアニールされた薄膜において観察されなかった。検出することができた唯一の相は -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。したがって、カドミウムはドーパントとしてのみ薄膜中に存在し、CdOの分解によるものであるようである。図8のXRDパターンは、CdをドーブしたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd薄膜は、図4のパターンと比較した場合、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Euよりも容易に結晶化するということを強く示唆するものである。

また、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd薄膜には明るいELも得られた。空气中で800 にて1時間アニールされたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd薄膜についての輝度及び効率のデータを図9に示す。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd及びGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%EuのELスペクトルにおいては、図10に示したように、明らかな相違がある。約580、655及び700nmにおけるピークの相対強度は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cdのほうが実質的に弱かった。これらの結果は、その量はわからないが薄膜中にカドミウムが存在するということを示唆するものである。

Cd<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>のイオン半径は、いずれもGa<sup>3+</sup>イオンを単純に置換するには大きすぎる。Cd<sup>2+</sup>共ドーピングを有する発光スペクトルにおける有意な変化は、Eu<sup>3+</sup>イオンとカドミウムのようなその他の不純物の存在に敏感なホスト格子との非常に複雑な会合を示唆するものである。図9に言及すると、最も良好なGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu,Cd薄膜のルミネセンスレベルは、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2%Euのルミネセンスレベルに、たとえEu<sup>3+</sup>の濃度が前者においてかなり低い場合であっても匹敵するということは全く価値がない。EL特性におけるカドミウムドーピング及び活性剤(Eu<sup>3+</sup>)濃度の影響はさらに研究する価値がある。

B) エレクトロルミネセンス挙動を示す新規のドーピングされたガリウム酸のアルカリ土類金属塩蛍りん光体

薄膜作製:

市販の高純度SrCO<sub>3</sub>(99%)、BaCO<sub>3</sub>(99.95%)、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%)(Alfa-Aesar)、CaO(99.9%)(Aldrich)、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(99.99%)、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(99.99%)及びDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)(Rhone-Poulenc)粉末を適当な割合で混合し、空气中で1000 ~ 1300 にて2 ~ 26時間焼成して所望の蛍りん光体粉末を形成させた。典型的な蛍りん光体化合物の組成及びそれらの焼成条件を表1に記載する。次いで、蛍りん光体粉末を加圧して2インチRF磁電管ガン(USガン)に入れた。

図1に示すようなAVXセラミック支持体をガンの4cm上方に置いた。20mTorrのガス圧でスパッタリングを行って厚さ4000 ~ 9000 の薄膜を成長させた。別段の指示がない限り、スパッタリング雰囲気は通常5%O<sub>2</sub>及び95%Arからなる。いくつかのTbをドーピングした蛍りん光体をスパッターする場合に、5 ~ 10%N<sub>2</sub>ガスをも用いて、窒素を有効電荷補償剤として作用させ、そして得られる薄膜のEL輝度を有意に向上させるということは全く価値がない。薄膜を600 ~ 950 にて1時間、その蛍りん光体によって空気又はAr中でアニールして、~2000 のITO(酸化スズインジウム)の層をRF磁電管スパッタリングによって成長させ、透明な上部電極を形成させた。完成した装置の構造を図1に示す。

#### 1) CaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:RE蛍りん光体

Euをドーピングした材料を約1%Euで調製し、Arに5%O<sub>2</sub>を含ませた混合ガス中でスパッターした。空气中で950 にて1時間、後アニールしたCa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>蛍りん光体についての60HzにおけるEL輝度及び効率対電圧曲線を図11に示し、950 及び700 で後アニールした2つの薄膜についてのEL発光スペクトルを図12に示す。

Tbをドーピングした材料を約0.1% ~ 約4%Tbで調製した。5%O<sub>2</sub>、10%N<sub>2</sub>及び85%Ar雰囲気中でスパッターし、950 にて1時間空気又はAr中で後アニールしたCa<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についての60HzにおけるEL性能を図13に示し、対応するEL発光スペクトルを図14に示す。Ar中での後アニールはEL輝度及び490nmに位置する青色のピーク(<sup>5</sup>D<sub>3</sub> - <sup>7</sup>F<sub>1,0</sub>及び<sup>5</sup>D<sub>4</sub> - <sup>7</sup>F<sub>6</sub>遷移)の相対強度を有意に向上させて全体的な発光を青色にみせるということは全く価値がない。

Tb及びPrをドーピングした材料を約4%(Tb+Pr)で調製し、Ar:N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>を17:2:1の割合で

10

20

30

40

50

含む混合ガス又はAr:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。850 にて1時間空気中で後アニールしたCa<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.02</sub>Pr<sub>0.02</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのEL発光スペクトルを図15に示す。

Tb及びEuをドーピングした材料を約2%(Tb+Eu)で調製し、Ar:N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>を17:2:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。5%O<sub>2</sub>、10%N<sub>2</sub>及び85%Ar雰囲気中でスパッターし、950 にて1時間Ar中で後アニールしたCa<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのEL性能及び発光スペクトルそれぞれ図16及び17に示す。この新規の材料が白色蛍りん光体と考えられるような赤色、緑色及び青色ピークがスペクトル中に現れているということは注目すべきことである。

#### 2) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:RE蛍りん光体:

Euをドーピングした材料を約1%Euで調製し、Ar:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。空気中で950 にて1時間アニールしたSr<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのEL発光スペクトルを図18に示す。

Tbをドーピングした材料を約2%~12%Tbで調製し、純粋なアルゴン(Ar)中でスパッターした。Sr<sub>0.92</sub>Tb<sub>0.08</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びSr<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についての輝度及び効率のデータを図19に示す。Ar中で後アニールしたSr<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのELスペクトルを図20に示す。より高温でのアニールが490nm(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1,0</sub>及び<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>遷移)、438nm(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>遷移)、441nm(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>遷移)及び418nm(<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>)における発光ピークを有意に強めて、図20に示したように全体的な発光色をより青色に見せるということは全く価値がない。

Tb及びEuをドーピングした材料を約5%(Tb+Eu)で調製し、Ar:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。950 にて1時間空気中で後アニールしたSr<sub>0.95</sub>Tb<sub>0.04</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのEL性能及び発光スペクトルをそれぞれ図21及び22に示す。これが赤色、緑色及び青色ピークを含む白色蛍りん光体をもたらすということは注目すべきことである。

#### 3) BaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:RE蛍りん光体:

Ar:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターして空気中で700~950 の範囲で焼きなましすることによって薄膜を作製した。850 で1時間、後アニールしたBa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についての60HzにおけるEL性能を図23に示す。対応するEL発光スペクトルを図24に示す。

5%O<sub>2</sub>、5%N<sub>2</sub>及び90%Ar雰囲気中でスパッターし、950 にて1時間Ar中で後焼きなまししたBa<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.02</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてのEL性能及び発光スペクトルをそれぞれ図25及び26に示す。

#### 4) Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:RE蛍りん光体:

Euをドーピングした材料を約2%Euで調製し、Ar:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。600、750及び850 にて1時間空気中で後アニールしたCa<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>についての60HzにおけるEL性能を図27に示す。対応するEL発光スペクトルを図28に示す。非晶質Ca<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>薄膜(空気中で600 にて1時間アニールしたもの)についてのEL性能が最も良好であるということは、全く価値がない。

Tbをドーピングした材料を約2%Tbで調製し、Ar:O<sub>2</sub>を19:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。Ca<sub>2.94</sub>Tb<sub>0.06</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>のELは弱く、60Hzにおける最大輝度は3fLであった。

#### 5) CaGa<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:RE蛍りん光体:

Euをドーピングした材料を約1%Euで調製し、Ar:O<sub>2</sub>を9:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。10%O<sub>2</sub>-90%Ar中でスパッターし、950 にて1時間空気中で後アニールしたCa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>7</sub>薄膜についての60HzにおけるEL性能を図29に示し、EL発光スペクトルを図30に示す。

Tbをドーピングした材料を約1%Tbで調製した。5%N<sub>2</sub>-10%O<sub>2</sub>-85%Ar中でスパッターし、950 にて1時間空気中で後アニールしたCa<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>7</sub>薄膜についてのEL性能及び発光スペクトルをそれぞれ図31及び32に示す。

10

20

30

40

50

Dyをドーピングした材料を約1.5%Dyで調製し、Ar:O<sub>2</sub>を9:1の割合で含む混合ガス中でスパッターした。10%O<sub>2</sub>-90%Ar中でスパッターし、850℃にて1時間空气中で後アニールしたCa<sub>0.985</sub>Dy<sub>0.015</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>7</sub>薄膜についてのEL性能及び発光スペクトルをそれぞれ図33及び34に示す。

#### 6) Sr<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub>:Tb蛍りん光体:

Tbをドーピングした材料を約4%Tbで調製し、Ar中でスパッターした。純粋なAr中でスパッターし、850℃にて1時間Ar中で後アニールしたSr<sub>2.88</sub>Tb<sub>0.12</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub>薄膜についてのEL性能を図35に示す。このようにSr<sub>2.88</sub>Tb<sub>0.12</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub>はEL材料として非常に有効である。また、かかる材料が後加工のアニーリングをすることなしに付着させたままの状態でも有意なEL挙動を示す(60Hzで19fL、データは示していない)ことも非常に注目すべきことである。この薄膜についてのEL発光スペクトルを図36に示す。

#### X線回折による相の確認:

AVX支持体上で成長させ、700℃、850℃及び950℃で1時間アニールしたCa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜についてのX線回折パターンを図37に示す。このパターンは、CaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu薄膜が850℃

より高い温度でアニールされた場合、斜方晶系形に十分に結晶化するというを示唆するものである。BaTiO<sub>3</sub>上で成長させ、700℃、800℃及び950℃で1時間アニールしたSr<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜についてのX線回折パターンを図38に示すが、これはSrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu薄膜が950℃でアニールされた場合は結晶化するが、強い方位配向(preferred orientation)を示すということを裏付けるものである。種々の温度でアニールされたCa<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>薄膜についてのX線回折パターンを図39に示すが、これは、この化合物についての結晶化温度が700℃と750℃の間であるということを示すものである。図40は、様々な温度でアニールされたCa<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>7</sub>薄膜についてのX線回折パターンを示すものであるが、これは、この化合物の結晶化温度が800℃と850℃の間であるということを示すものである。

#### C) エレクトロルミネセンス挙動を示す新規Zn<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>:Mn蛍りん光体

##### 薄膜作製:

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnの粉末であるシルバニア(Sylvania)蛍りん光体2282を、純度99.998%のGeO<sub>2</sub>粉末、純度99.9%のZnO粉末及び純度99.9%のMnO粉末とZn<sub>1.96</sub>Mn<sub>0.04</sub>Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>に適した割合で混合した。混合した粉末を乳鉢及び乳棒を用いて粉碎し、2インチRF磁電管ガン(USガン)に入れた。粉末混合物からスパッターすることによって薄膜を付着させた。セラミック誘電支持体(本明細書においてはシェリット(Sherritt)支持体という。これはP.Bailey, D.Carkner及びX.Wu, SID'95ダイジェスト, p.484;及び米国特許第5,432,015号に記載されている。)をガンの4cm上方に置いて、5~20%O<sub>2</sub>を含むAr 5~10mtorr雰囲気下で約1時間スパッタリングを行った。支持体の温度は約240℃であり、スパッタリング電力は100ワットであった。次いで、試料を減圧下又は空气中で650~700℃にて1時間アニールするか、或いはアニールしなかった。続いて、EL測定のために、酸化スズインジウム層を薄膜の表面にスパッター付着させた。

##### 結果:

完成した装置は、図1に示したものと、セラミック層12及び16(図1)の組成がシェリット支持体の場合におけるBaTiO<sub>3</sub>ではないということ以外は同様である。エレクトロルミネセンスが観察され、図41は緑色発光Zn<sub>1.96</sub>Mn<sub>0.04</sub>Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>EL装置の特徴的な輝度及び効率のデータを示すものであり、図42は赤色発光EL装置のデータを示すものである。赤色発光蛍りん光体は、X線回折によれば非晶質であり、空气中で600℃まで安定である。発光スペクトルを図43に示す。マンガンはマンガンをドーピングしたケイ酸亜鉛におけるホスト格子中の亜鉛を置換するということが知られている。

フラットパネルディスプレイには50cd/m<sup>2</sup>(又は15fL)以上の輝度が実用的であるので、これらの結果は商業的に非常に有用である。これらの輝度は、H.Ohnishi, SID'94ダイジェスト, p.129, 1994に記載されたデータに報告されている最も良好なZnS緑色エレクトロルミネセンス装置において得られた輝度に比べてまさるとも劣らない。

また、装置はシェリット支持体上にZn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn(x=0)を用いて同一の手順によって作られた。Mnをドーピングした材料を約1%~6%Mnで調製し、5~20%の範囲のO<sub>2</sub>を含む

10

20

30

40

50

Arからなるガス混合物中で200 ~ 600 に加熱された支持体上にスパッターした。薄膜を減圧下又は空气中でアニールした。2 % Mnドーピングについての典型的な輝度及び効率のデータを図44に示す。輝度及び効率は、混合Si-Ge化合物のものよりも小さい。また、アニール温度も700 であったが、より長いアニール時間が用いられる場合には、 $Zn_2GeO_4:Mn$ については650 まで下げることができた。x = 0であるこれらのゲルマニウム酸塩については、E L 応答はマンガン2.5モル%付近において最大となっており、これは % Mnの好ましい範囲が約0.5% ~ 約4 %であることを示すものである。

新規蛍りん光体材料を同定するために本明細書で用いた命名法又は表記法は、あらゆる点で限定するものではないと解釈されるべきであることが理解されるべきである。例えば、ドーピングのパーセンテージの表記法は、希土類ドーパントがホスト格子中のガリウムを置換する場合には必要ないので、ドーピングされた酸化ガリウム化合物に関連して用いられている。その一方で本発明者らが置換が生じていると考えるその他の化合物においては、その化学量論的な式が用いられている。

また、本明細書中に開示された種々の新規の蛍りん光体材料におけるドーパントの濃度の許容範囲は、その酸化物におけるドーパントの溶解度の限界に依存するというのも当業者には理解されるであろう。例えば、 $SrGa_2O_4:n\%Tb$ を含む5つのターゲット群はn %が2 %、4 %、8 %、12%及び16%となるように調製された。薄膜は、これらのターゲットからスパッターされ、上記したようにしてアニールされることによって作製された。ドーパントを12%まで含むスパッターされた薄膜はE L 挙動を示す均質で単一の相の薄膜であると観察されたが、その一方で16% Tbを含むターゲットからスパッターされた薄膜は、低いE L 挙動を示す、明らかに目に見える沈殿物を有する不均質なものであった。したがって、かかる場合、 $SrGa_2O_4$  ホスト格子における溶解度の限界は約15% Tbであると見積もられる。本発明者らは、本明細書中で開示された、ホスト中のドーパントの溶解度の範囲と一致するドーパント濃度範囲にある全ての新規の蛍りん光体中でE L 挙動が示されるものと合理的に予想している。

当業者には、蛍りん光体のE L 特性はホスト格子中のドーパントの溶解度範囲内で変動し得るということが理解されるであろう。ドーパントイオン間の電子的相互作用は、最大の輝度及び効率に対するドーパントイオンの好ましい濃度を決定し得る。濃度消失(quenching)として知られるこの現象は、最適E L 特性をもたらす好ましいドーパント濃度になるような溶解度の限界内にある一定の点を越えたドーピング濃度のために、輝度及び効率の減少を生じさせる。

ホスト格子中のドーパントが1よりも多くの元素を含む場合において、ドーピング範囲の判定基準には上記のような考察並びに種々の元素のドーパント間のエネルギー移動の可能性が含まれる。しかしながら、それにもかかわらず、1よりも多くの化学的に別個のドーパント元素がホスト格子に同時に導入され得るということ、そしてホスト格子に別々に導入した場合にそれぞれのドーパント化学種から得られるスペクトルの重ね合わせである強度対波長のスペクトルを生じさせるようにそれぞれ別個のドーパントから同時にE L が得られ得るということは当業者には理解されるであろう。

蛍りん光体薄膜を製造するのに適した手段としてスパッタリングが本明細書で開示されているということは理解されるであろう。スパッタリング中、スパッターされた薄膜の組成はスパッタリングターゲットを形成する原料の組成からずれているであろう。このことは、スパッターされている種々の元素間の粘着効率(sticking coefficient)における相違；ターゲットの元素間のスパッタリング収率の相違；及び最初にスパッタリングターゲットに存在しないスパッタリングガス中の化学元素の薄膜への混入によって生じる。しかしながら、これらのずれは、成長した薄膜が適当にアニールされた場合に、ターゲット組成から予想されるその結晶構造に結晶化するような大きさに限定されるということは理解されるであろう。

本明細書で開示された新規エレクトロルミネセンス蛍りん光体の成形加工は薄膜作製方法としてのスパッタリングを用いて記載されている一方で、当業者に公知の他の方法が用いられ得るということは当業者には理解されるであろう。成形加工のその他の方法としてい

10

20

30

40

50

くつかの方法を挙げるとすると、電子ビーム付着、レーザーアブレーション、化学蒸着、真空蒸着、分子ビームエピタクシー、ゾルゲル付着及びプラズマ増強真空蒸着が挙げられる。

エレクトロルミネセンス用途に用いられる種々の薄膜誘電体は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiAlON}$ を含む。これらは、いくつかの例を挙げるとすると、ガラス、シリコン又は石英支持体上に付着することによって本発明における支持体として用いられ得る。

また、セラミック支持体上に厚膜も用いられ得る。本明細書に開示した多くの結果は $\text{BaTiO}_3$ 厚膜誘電体を用いて得られたものである一方、セラミック支持体上にはその他の厚膜も用いられ得る。セラミック支持体はアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )又はその厚膜自体と同じセラミックであり得る。いくつかの例を挙げるとすると、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ の厚膜誘電体も用いられ得る。

EL積層装置配置の変型は、当業者にはすぐに明白になるであろう。低導電性電極を付着させた後に、高誘電率材料、蛍りん光体、そして次に及び外部透明電極を付着させたアルミナ支持体を用いられ得る。その代わりに、厚い硬質の誘電支持体の背面に導電性電極接点を付着させ、その前面に蛍りん光体層を付着させ、その後外部導電性電極を付着させることができる。

表 1

ドーピングしたガリウム酸塩の調製のための典型的な蛍りん光体組成及び焼成条件

CaO (g)	BaCO <sub>3</sub> (g)	SrCO <sub>3</sub> (g)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (g)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	焼成条件	生成した化合物
---	---	4.163	5.563	0.222	0.052	1100°C/24 時間	Sr <sub>0.95</sub> Tb <sub>0.04</sub> Eu <sub>0.01</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
---	---	4.016	5.542	0.442	---	1100°C/26 時間	Sr <sub>0.92</sub> Tb <sub>0.08</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2.234	---	---	7.619	0.076	0.071	1000°C/12 時間	Ca <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.01</sub> Tb <sub>0.01</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2.164	---	---	7.535	0.301	---	1100°C/2 時間	Ca <sub>0.98</sub> Tb <sub>0.04</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2.269	---	---	7.659	---	0.072	1100°C/2 時間	Ca <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.01</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
---	5.080	---	4.874	---	0.046	1200°C/12 時間	Ba <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.01</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
---	---	5.169	4.558	0.273	---	1100°C/26 時間	Sr <sub>2.88</sub> Tb <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
4.544	---	---	5.165	---	0.291	1000°C/12 時間	Ca <sub>2.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

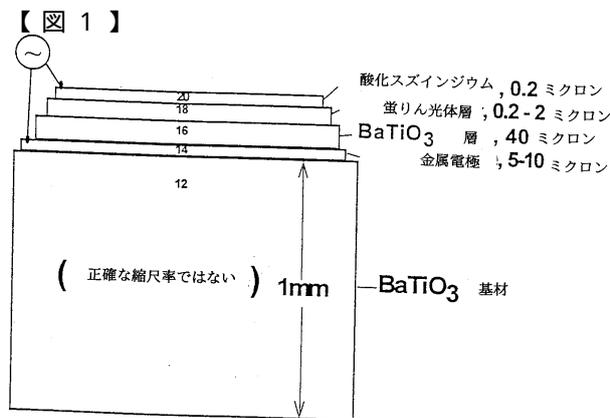


Figure 1

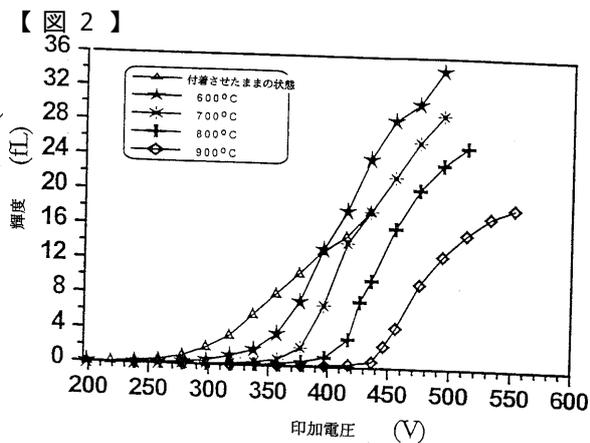


Figure 2

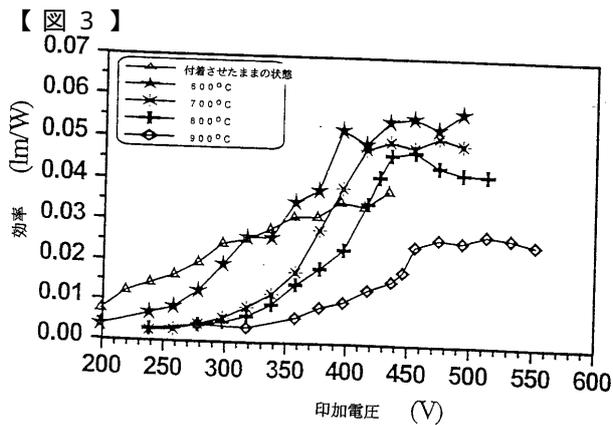


Figure 3

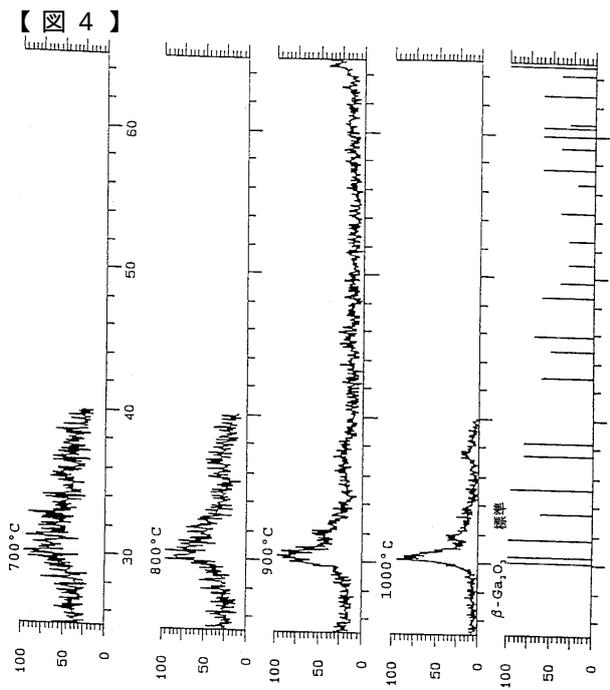


Figure 4

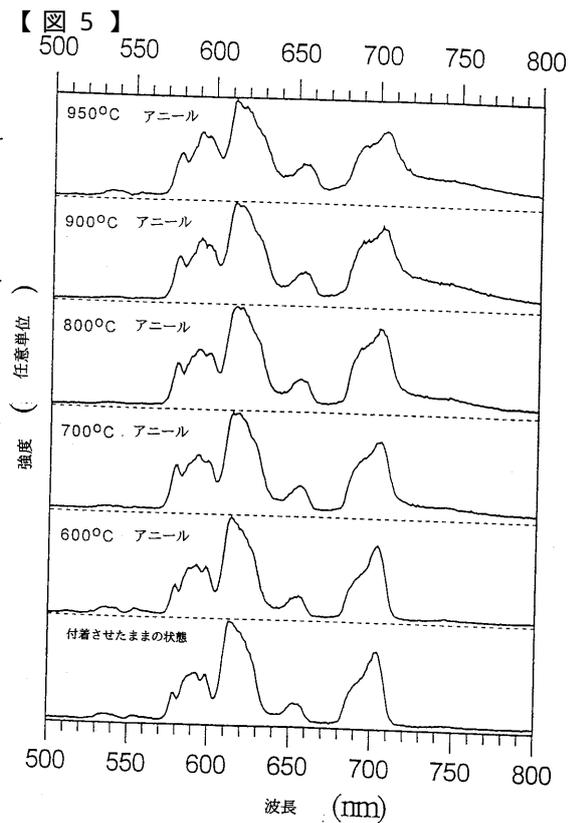


Figure 5

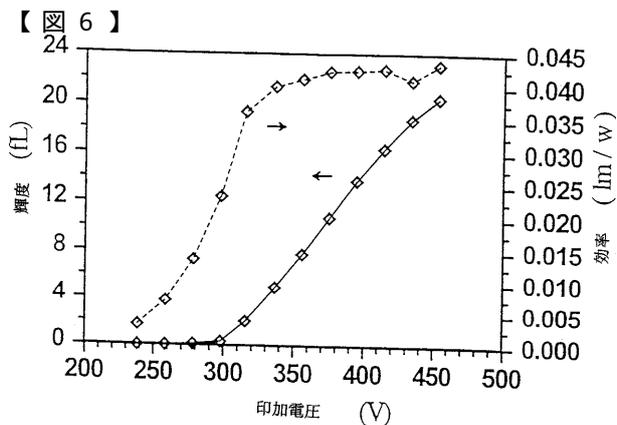


Figure 6

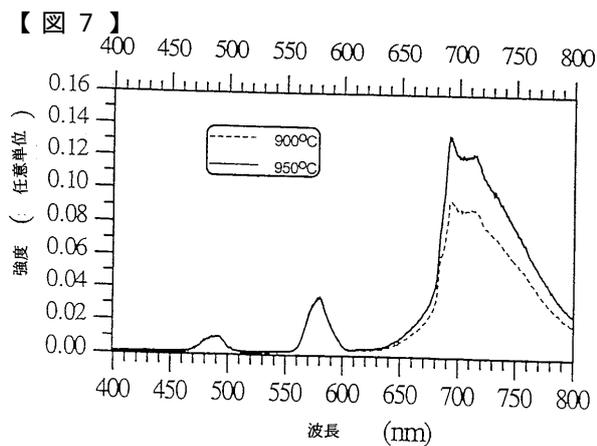


Figure 7

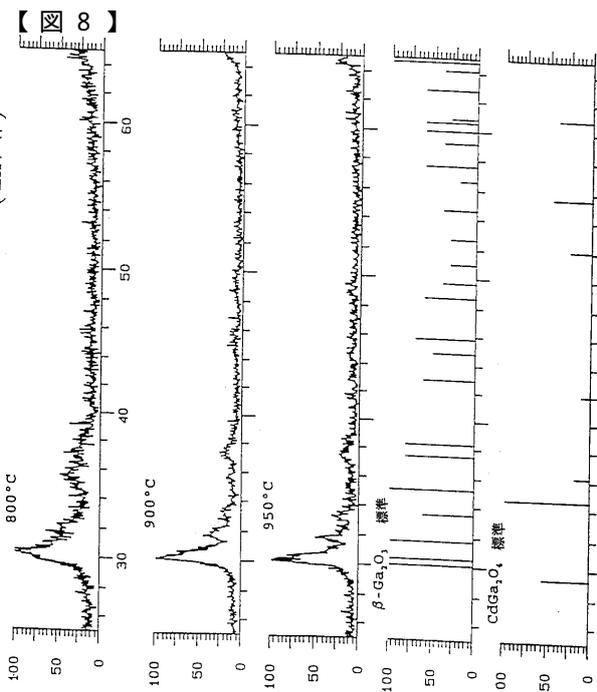


Figure 8

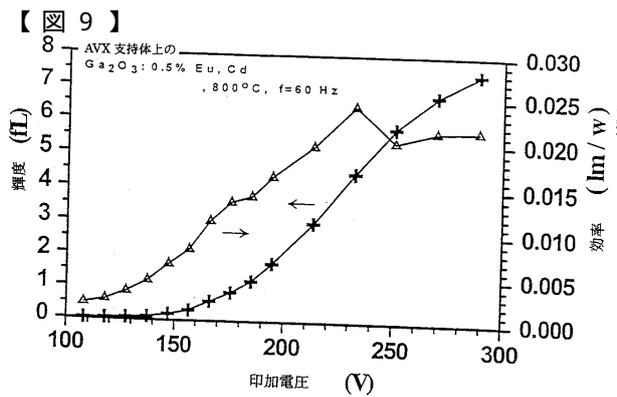


Figure 9

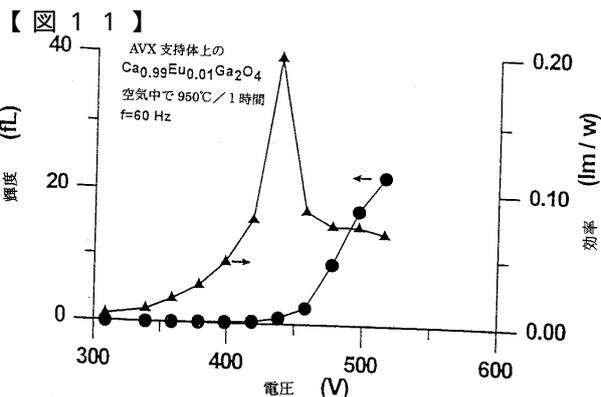


Figure 11

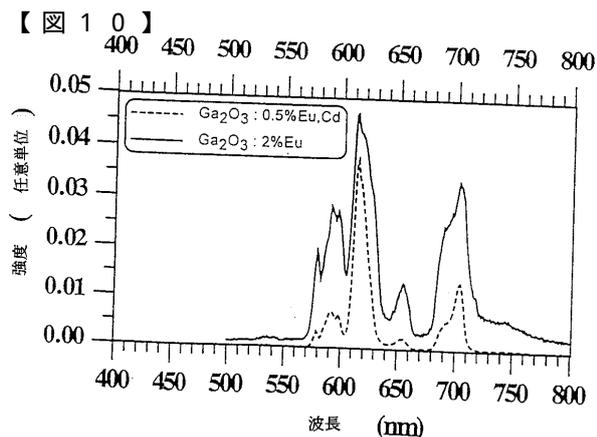


Figure 10

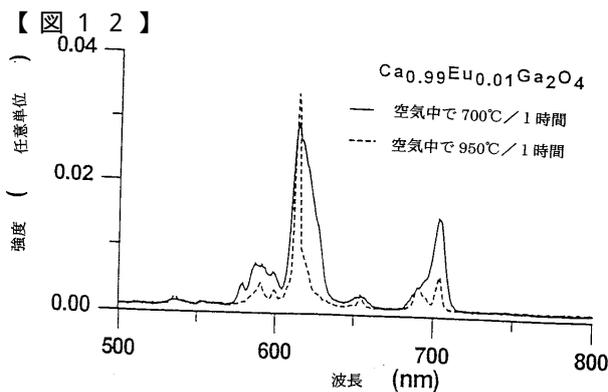


Figure 12

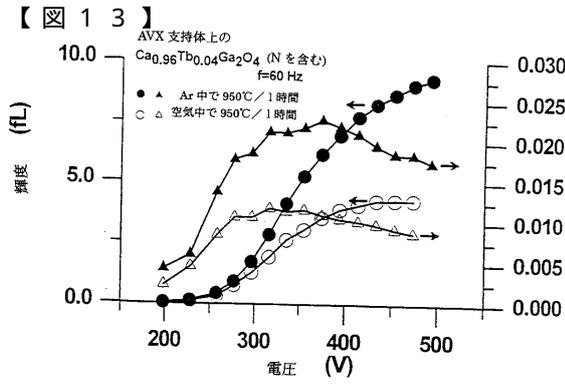


Figure 13

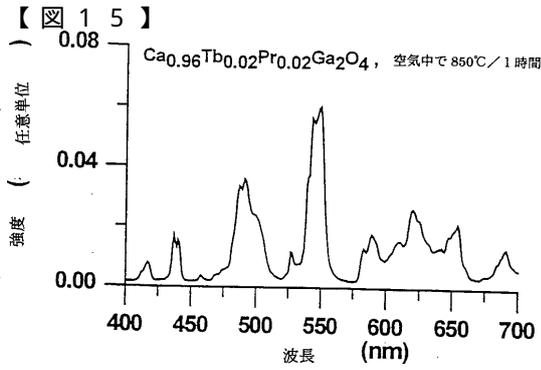


Figure 15

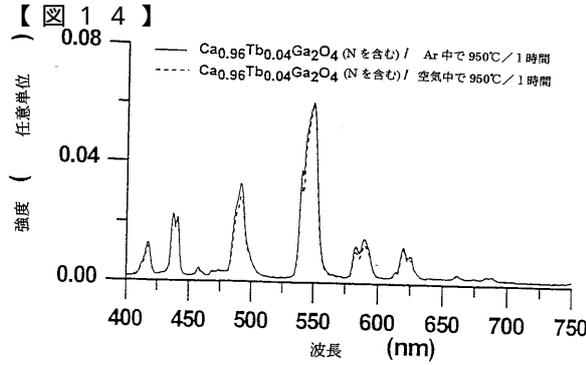


Figure 14

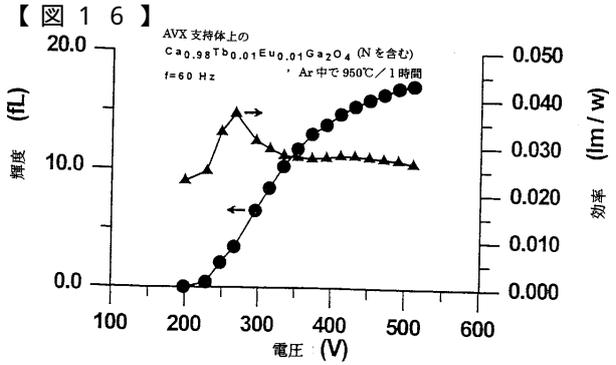


Figure 16

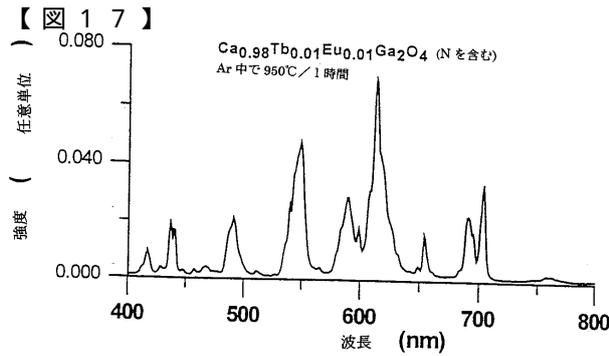


Figure 17

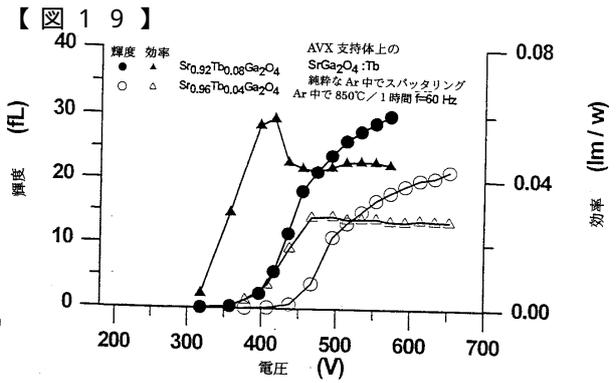


Figure 19

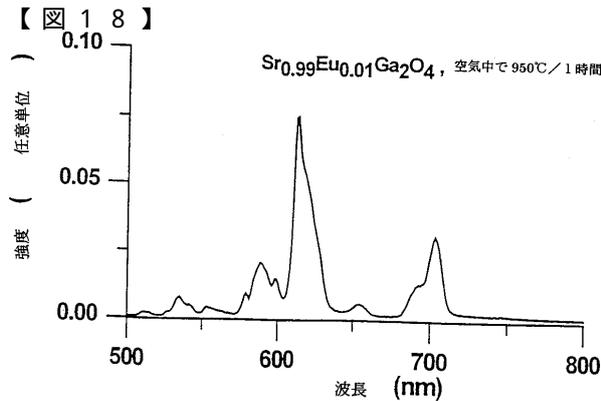


Figure 18

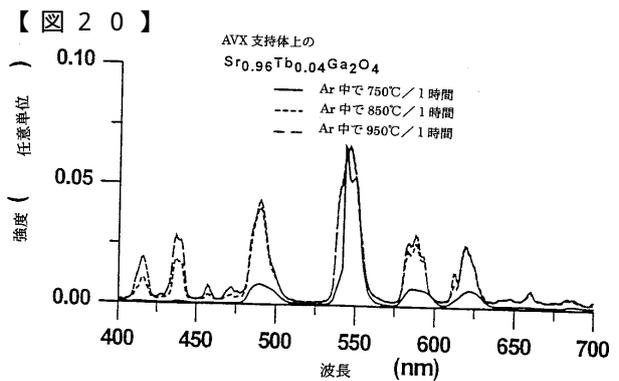


Figure 20

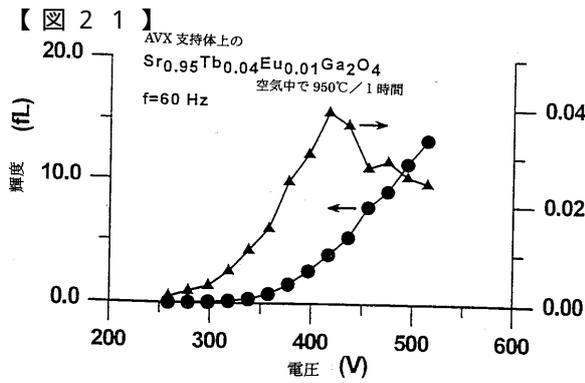


Figure 21

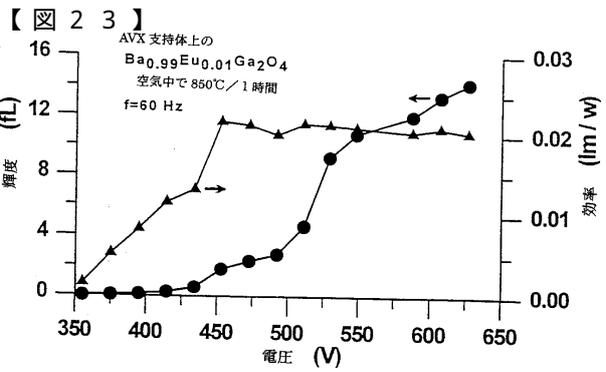


Figure 23

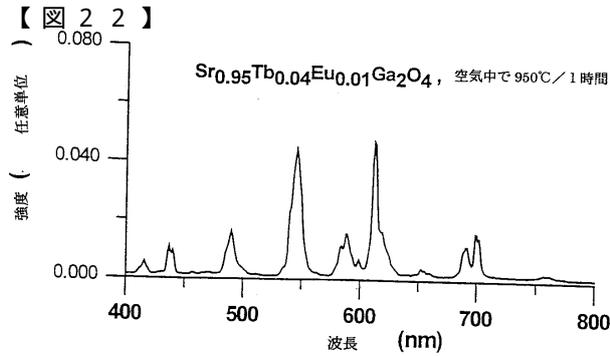


Figure 22

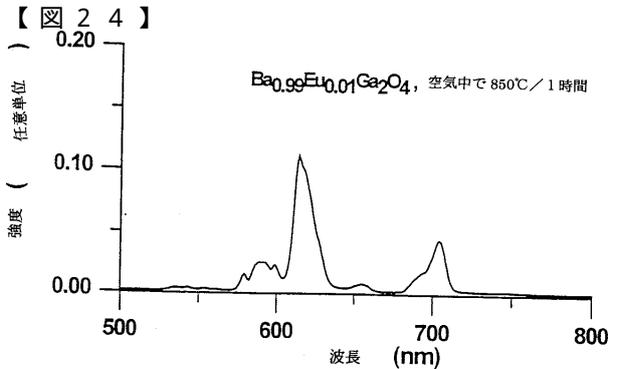


Figure 24

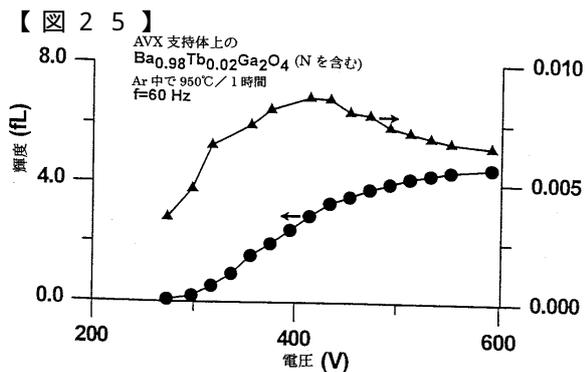


Figure 25

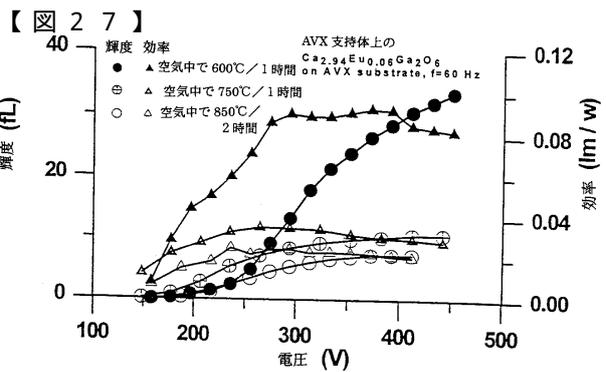


Figure 27

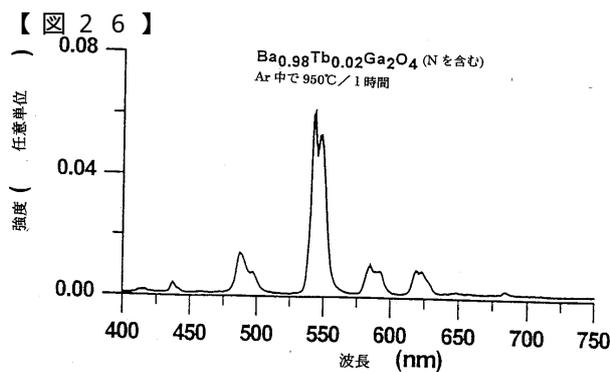


Figure 26

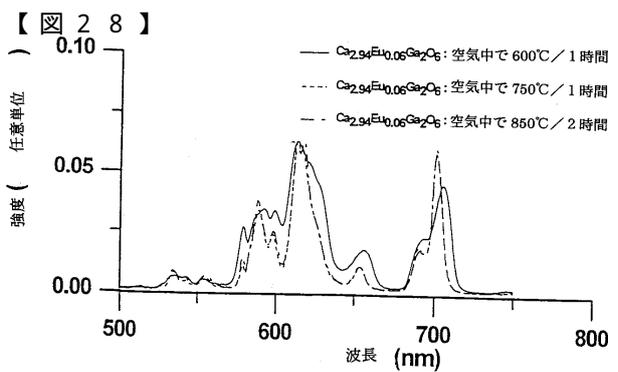


Figure 28

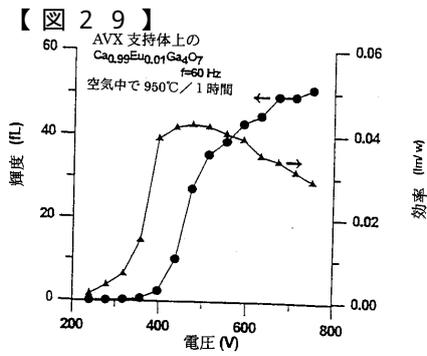


Figure 29

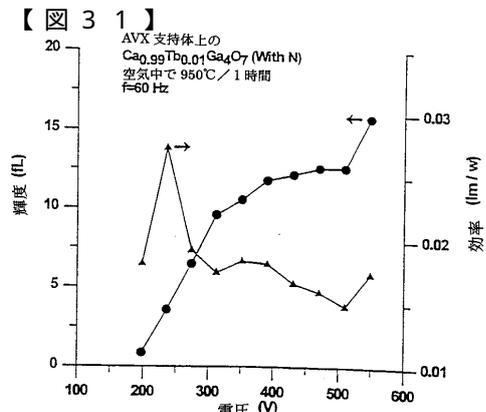


Figure 31

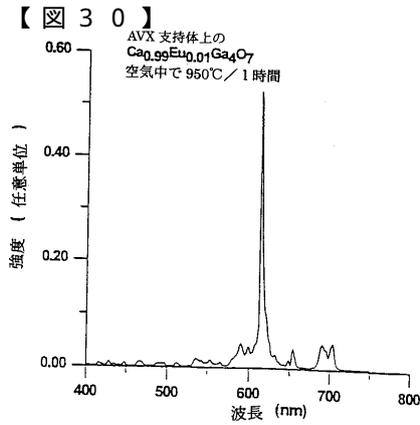


Figure 30

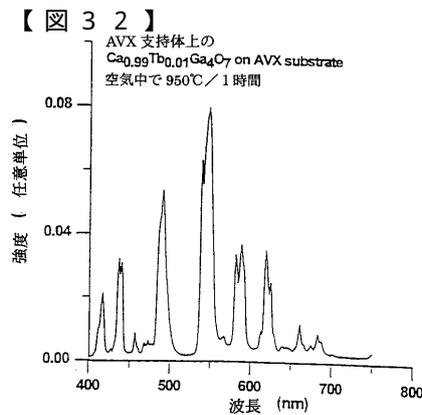


Figure 32

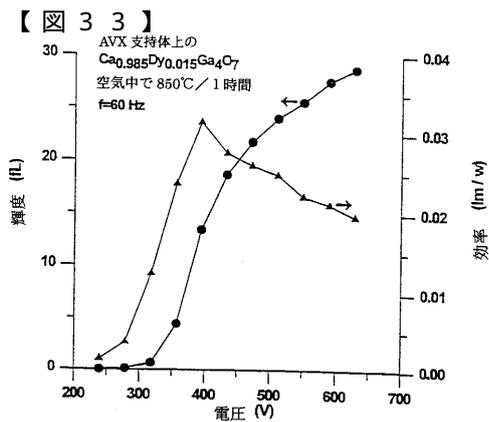


Figure 33

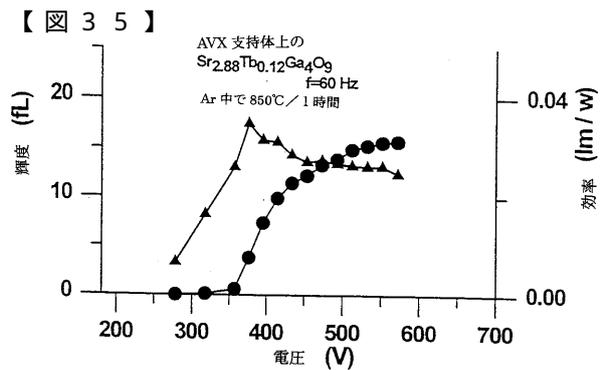


Figure 35

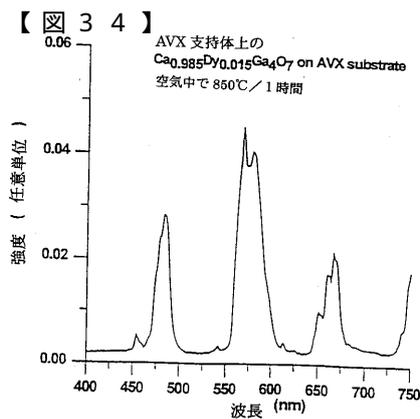


Figure 34

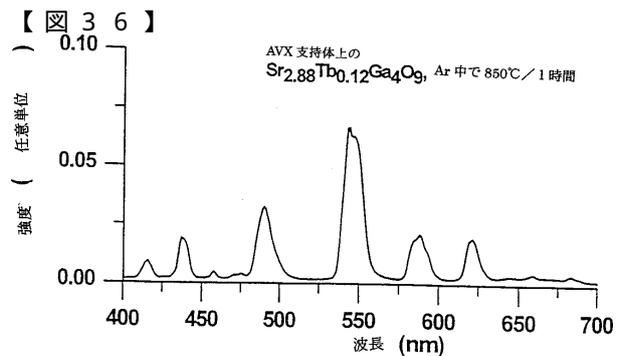


Figure 36

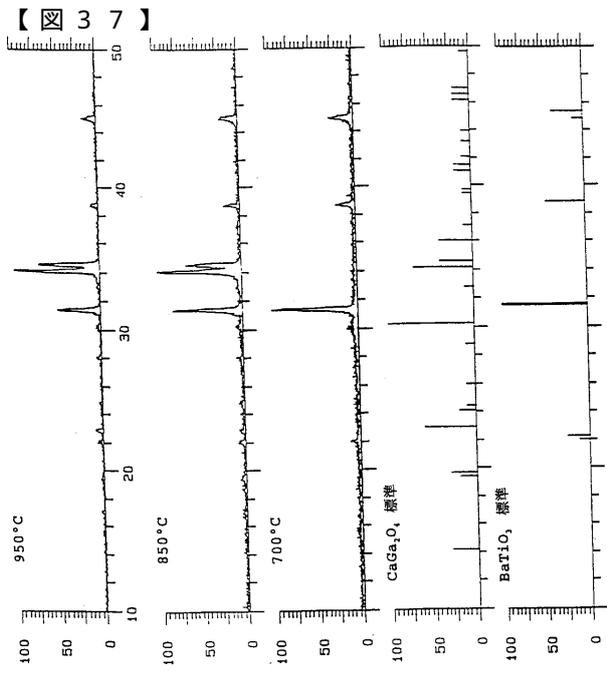


Figure 37

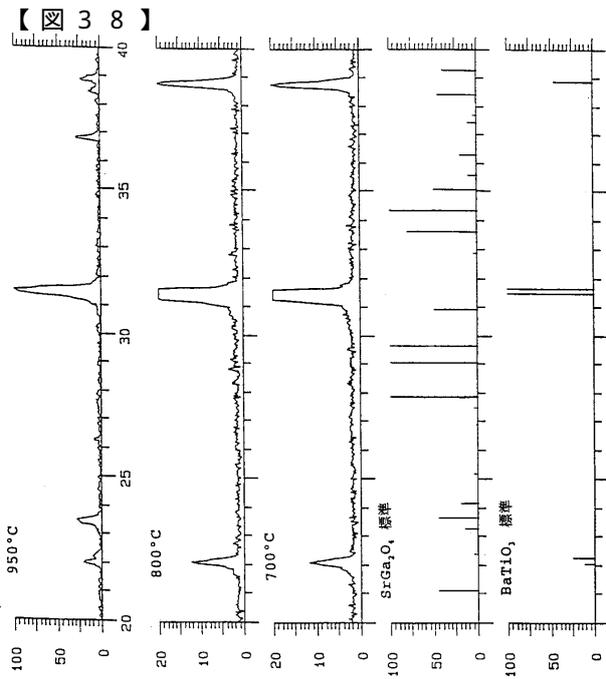


Figure 38

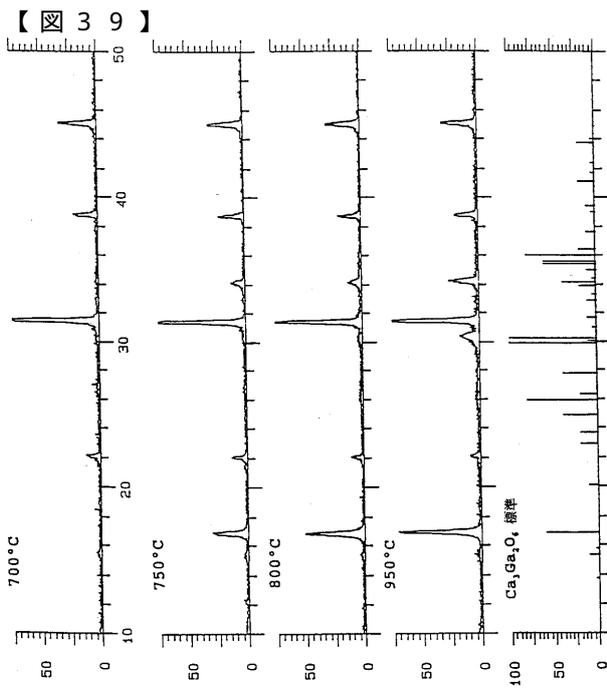


Figure 39

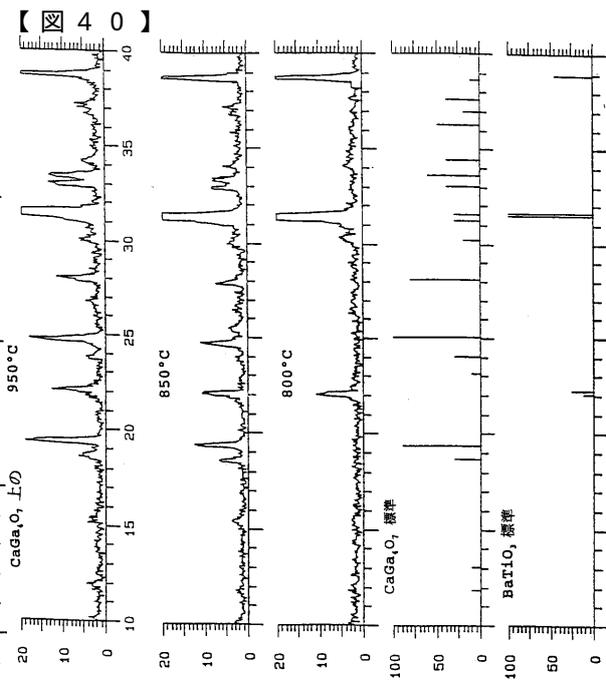


Figure 40

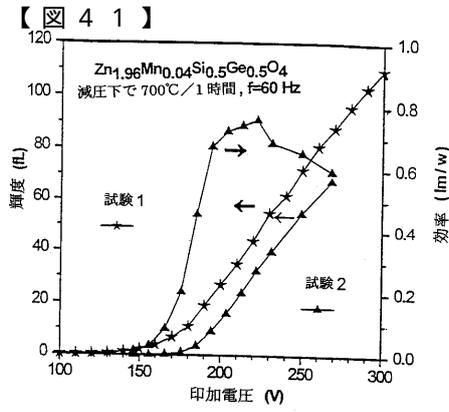


Figure 41

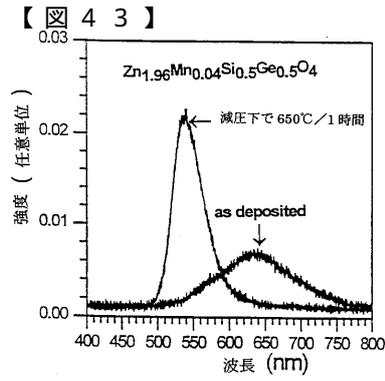


Figure 43

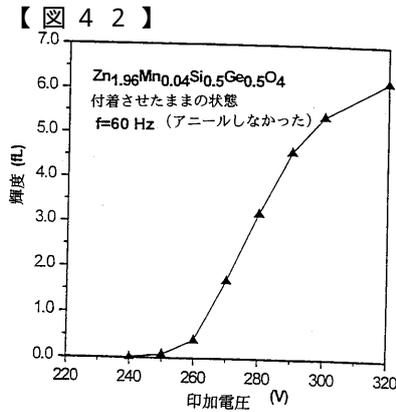


Figure 42

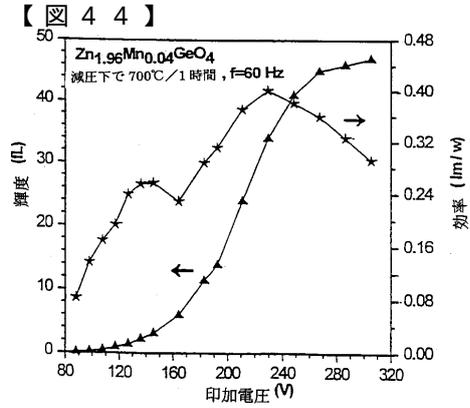


Figure 44

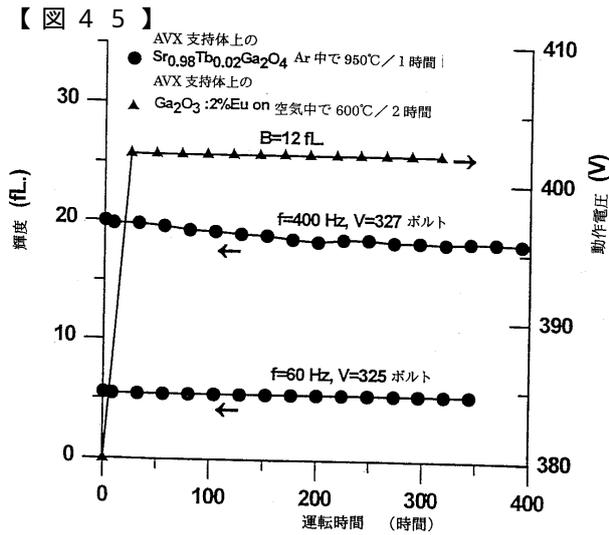


Figure 45

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
H 0 5 B 33/14 (2006.01) H 0 5 B 33/14 Z

(72)発明者 ジャオ, ティアン  
カナダ国 エル8エス 1エイ8 オンタリオ, ハミルトン メイン ストリート ウエスト 9  
81, アパートメント 1203

(72)発明者 リウ, グオ  
カナダ国 ティー5シー 0アール8 アルバータ, エドモントン, ストリート 14925-7  
2 スイート 530

審査官 滝口 尚良

(56)参考文献 特開平04-293990(JP, A)  
特開昭56-167782(JP, A)  
特公昭48-043034(JP, B1)  
特公昭47-019762(JP, B1)  
特表2001-512406(JP, A)  
特開昭59-215384(JP, A)  
特開昭49-077893(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/00 - 11/89  
H05B 33/00 - 33/28