



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01124890.4

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1184277C

[22] 申请日 2001.7.6 [21] 申请号 01124890.4  
[30] 优先权  
[32] 2000. 7. 7 [33] JP [31] 206652/2000  
[32] 2000.10. 3 [33] JP [31] 303719/2000  
[32] 2001. 5.11 [33] JP [31] 142024/2001  
[71] 专利权人 TDK 株式会社  
地址 日本东京都  
[72] 发明人 矢野义彦 大池智之  
审查员 芮定坤

[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 2 页 说明书 12 页 附图 6 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、色纯度良好的、适用于全色 EL 用 RGB、简化了全色 EL 板的制造工序、辉度偏差小、提高了合格率、降低了制造费用的荧光体薄膜及其制造方法和 EL 板,为达此目的,母体材料是将氧化物的碱土类铝酸盐为主成分,在该母体材料中添加硫、进而添加发光中心的稀土类元素,以此构成的荧光体薄膜及其制造方法,和用其制造的 EL 板。

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

1、一种荧光体薄膜，其中母体材料以是氧化物的碱土类铝酸盐为主成分，在该母体材料中含有硫，进而含有形成发光中心的元素，所述荧光体薄膜用下式  $A_xAl_yO_zS_w:Re$  表示，

其中 Re 表示稀土类元素、A 表示从 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中至少选出的一种元素， $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ 。

2、根据权利要求1的荧光体薄膜，其特征是上述含有的硫元素和母体材料中氧元素的摩尔比率，以  $S/(S+O)$  表示时为  $0.01\sim0.5$ 。

3、根据权利要求1的荧光体薄膜，其特征是  $1.5\leq y/x\leq 3.0$ 。

4、根据权利要求3的荧光体薄膜，其特征是进而， $S/(S+O)=0.7\sim0.9$ 。

5、根据权利要求1的荧光体薄膜，其特征是上述发光中心 Re 是 Eu、Tb 和 Sm 中任一种。

6、一种以下式表示的荧光体薄膜，



其中 Re 是稀土类元素、A 表示从 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中至少选择的一种元素， $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ ，而且  $5\leq y/x\leq 7$ 。

7、具有权利要求1荧光体薄膜的 EL 板。

8、一种荧光体薄膜的制造方法，其特征是利用蒸镀法形成权利要求1荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加了发光中心的碱土类硫化物蒸发源，通入氧气，

由这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料，在向基板上堆积时，各种原料物质与氧气结合得到薄膜。

9、一种荧光体薄膜的制造方法，其特征是利用蒸镀法，形成权利要求1荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加了发光中心的碱土类硫化物蒸发源，通入  $H_2S$  气体，

由这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料，

在向基板上堆积时，各种原料物质与硫化氢气体结合，得到硫化物荧光体

薄膜，

随后，在氧化环境气中进行退火处理。

## 荧光体薄膜及其制造方法, 和 EL 板

本发明涉及无机 EL 元件用的氧化物发光层, 特别涉及发光层使用的荧光体薄膜, 用其制作的 EL 板。

近年来, 作为小型或大型轻量平面显示器, 广泛研究薄膜 EL 元件。使用由发橙黄色光的由添加锰的硫化锌形成荧光体薄膜的单色薄膜 EL 显示器, 如图 2 所示, 是使用了薄膜绝缘层 2、4 双层绝缘型的结构, 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 上以规定图形形成上部电极 6, 使其与上述下部电极 5 构成矩阵变换电路。

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、耐环境性优良, 但目前, 以红色、绿色、兰色三种原色发光的 EL 用荧光体的特性还很不理想, 在彩色应用中很不适宜。兰色发光荧光体作为母体材料使用  $\text{SrS}$ 、作为发光中心使用  $\text{Ce}$  的  $\text{SrS}:\text{Ce}$  和  $\text{ZnS}:\text{Tm}$ 、作为红色发光荧光体是  $\text{ZnS}:\text{Sm}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 、作为绿色发光荧光体是  $\text{ZnS}:\text{Tb}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}$  等, 都是备选的, 并继续研究。

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、色纯度方面还存在问题, 目前, 彩色 EL 板还没有实用化。特别是, 兰色使用  $\text{SrS}:\text{Ce}$ , 虽然获得比较高的辉度, 但作为全色显示板用的兰色, 辉度仍然不足, 由于色度也偏向于绿色一侧, 所以希望开发更好的兰色发光层。

为了解决这些课题, 正如在特开平 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 中讲述的那样, 开发了  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  等硫代镓酸盐或硫代铝酸盐系的兰色荧光体。这些硫代镓酸盐系荧光体中, 就色纯度方面虽然没有问题, 但辉度很低、特别由于是多元组成, 很难获得组成均匀的薄膜。由于组成控制性差所引起的结晶性也差, 硫的脱离导致缺陷产生、并混入杂质等, 从而得不到高质量的薄膜, 由此辉度也不能提高。特别是硫代铝酸盐的组成控制极难。

就实现全色 EL 板方面, 必须以稳定、廉价地实现兰、绿、红用荧光体的荧光材料、和制作加工的荧光体, 如上述, 因为荧光体薄膜的母体材料和发光中心材料的化学或物理性质随各种材料而异, 所以根据荧光体薄膜的种类, 制造方法也不同。作为用一种材料获得高辉度的制膜方法, 由于不能实现其他颜色的高辉度荧光体薄膜, 所以考虑到全色 EL 板的制造工艺时, 需要很多种类的制膜装置, 使得制造过程更为复杂, 而且板的制造费用也相当高。

上述兰、绿、红的 EL 荧光体薄膜的 EL 光谱都很宽, 用于全色 EL 板时, 作为板, 必须使用滤色片从 EL 荧光体薄膜的 EL 光谱中切割出 RGB。使用滤色片时, 不仅使制造工艺变得复杂, 而且最大的问题是降低了辉度。当使用滤色片取出 RGB 时, 由于兰、绿、红的 EL 荧光体薄膜的辉度会损失 10-50%, 所以辉度降低, 很不实用。

为了解决上述问题, 而要求不使用滤色片, 色纯度良好, 且发出高辉度光的红、绿、兰的荧光体薄膜材料, 和使用同一种制膜方法和制膜装置就能获得很高的辉度, 化学和物理性质类似的荧光体母体材料和发光中心材料。

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

还提供可简化全色 EL 板的制造工艺、减少辉度偏差、提高合格率、降低制造费用的荧光体薄膜及其制造方法, 和 EL 板。

这样的目的, 通过下述 (1) ~ (11) 中任何一种构成即可达到。

(1) 母体材料是以氧化物的碱土类铝酸盐作为主成分, 在该母体材料中含有硫, 进而含有形成发光中心元素的荧光体薄膜。

(2) 以下式  $A_xAl_yO_zS_w:Re$  表示的上述 (1) 的荧光薄膜,

[其中 Re 表示稀土类元素、A 表示从 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中至少选出的一种元素,  $x=1\sim5$ 、 $y=1\sim15$ 、 $z=3\sim30$ 、 $w=3\sim30$ ]。

(3) 上述含有的硫元素与母体材料的氧元素的摩尔比率, 以  $S/(S+O)$  表示时, 为 0.01~0.5 的上述 (1) 的荧光体薄膜。

(4)  $1.5 \leq y/x \leq 3.0$  的上述 (2) 荧光体薄膜。

(5) 进而,  $S/(S+O) = 0.7\sim0.9$  的上述 (4) 荧光体薄膜。

(6) 以下式  $A_xAl_yO_zS_w:Re$  表示的荧光体薄膜,

[其中 Re 是稀土类元素、A 是从 Mg、Ca、Sr、和 Ba 中至少选择的一种元素,

$x = 1 \sim 5$ 、 $y = 1 \sim 15$ 、 $z = 3 \sim 30$ 、 $w = 3 \sim 30$ ，而且  $5 \leq y/x \leq 7$ 。

(7) 上述发光中心 Re 是 Eu、Tb 和 Sm 中任何一种的上述 (1) 荧光体薄膜。

(8) 具有上述 (1) 荧光体薄膜的 EL 板。

(9) 作为母体材料前躯体，形成含有硫和发光中心的硫化物薄膜后，在氧化环境气中进行退火处理，通入氧。获得荧光体薄膜的上述 (1) 荧光体薄膜制造方法。

(10) 一种荧光体薄膜的制造方法，是利用蒸镀法形成上述 (1) 荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加发光中心的碱土类硫化物蒸发源，通入氧气。

从这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料，向基板上堆积时，各种原料物质与氧气结合获得薄膜。

(11) 一种荧光体薄膜的制造方法，是利用蒸镀法形成上述 (1) 荧光体薄膜的制造方法，

在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加发光中心的碱土类硫化物蒸发源，通入硫化氢气体，从这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料，

向基板上堆积时，各种原料物质和硫化氢气结合，得到硫化物荧光体薄膜，随后在氧化环境气中进行退火处理。

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断面图。

图 2 是利用本发明方法、装置制造无机 EL 元件的构成实例示意部分断面图。

图 3 是实施例 1 中 EL 板的辉度—电压特性示意曲线图。

图 4 是实施例 1 中 EL 板的发光光谱示意曲线图。

图 5 是实施例 6 中 Al/Ba 比和兰色发光的色度，即与  $x$ 、 $y$  的关系示意曲线图。

图 6 是实施例 7 中氧—硫含量和兰色发光辉度关系的示意曲线图。

本发明是作为同一种制膜方法使用反应性蒸镀法，使用化学或物理稳定的氧化物合成化合物材料获得结果的发明，所得到的荧光体薄膜在从红到兰的广泛范围内放射出各种颜色的发光。

本发明的荧光体薄膜，作为母体材料是使用氧化物的碱土类铝酸盐的材料。

将碱土类铝酸盐薄膜作为 EL 用的薄膜荧光体没有研究实例。据推测,认为碱土类铝酸盐难以获得结晶化薄膜,并且不能用作 E 发光的荧光体薄膜。研究了碱土类铝酸盐对 PDP 的应用或荧光灯的应用。添加碳酸钡等的 Ba 原料和氧化铝等的 Al 原料及 Eu, 在 1100~1400℃ 下烧成。通过合成粉体, 用作 PDP 用或荧光灯用的兰色荧光体。

首先, 发明者们将铝酸钡盐作为 EL 用的薄膜荧光体形成薄膜化。虽然使用得到的薄膜制作出了 EL 元件, 但不可能获得所希望的发光。接着在 1100℃ 下进行退火时, 才逐渐观察到 EL 发光。然而 2cd/m<sup>2</sup> 的低辉度, 为了 EL 元件板的应用, 必须高辉度化和降低工艺温度。

遵循这一结果, 对该体系的荧光体薄膜进行了大量的研究, 结果完成了本发明。即, 发现通过向铝酸钡母体材料中添加硫, 可极大地提高辉度。

以下对本发明的实施形态进行详细说明。

本发明的荧光体薄膜是, 在氧化物的碱土类铝酸盐母体材料中含有硫, 进而作为发光中心添加稀土类元素。

本发明荧光体薄膜中使用的碱土类铝酸盐在将碱土类取为 A 时, 有  $A_5Al_2O_8$ 、 $A_4Al_2O_7$ 、 $A_2Al_2O_5$ 、 $AA_2O_4$ 、 $AA_4O_7$ 、 $A_4Al_{14}O_{25}$ 、 $AA_8O_{13}$ 、 $AA_{12}O_{19}$ , 作为母体材料可以是这些的单体或 2 种或以上的混合, 也可以形成不具有明确结晶构造的非晶质状态。

本发明的荧光体薄膜, 对于上述母体材料还含有硫, 最好是以组成式  $A_xAl_yO_zS_w:Re$  表示的,

[其中, Re 表示稀土类元素, A 表示从 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中至少选出的一种元素]。

上述式中, x、y、z、w 表示元素 A、Al、O、S 的摩尔比, x、y、z 和 w 优选是

$$x = 1 \sim 5, y = 1 \sim 15, z = 3 \sim 30, w = 3 \sim 30$$

在碱土类铝酸盐母体材料中, 硫对母体材料中氧的原子比, 以  $S/(S+O)$  表示时, 含有 0.01~0.95, 优选含有 0.01~0.5 的范围。即, 在上式中  $w/(z+w)$  的值为 0.01~0.5, 优选为 0.02~0.3, 更优选为 0.03~0.15。

上述以 A 表示的元素中 Ba 最好, A 是 Ba 时, Ba 的含量, 相对于 Al, 以原子比 Al/Ba 时优选为 5~7。

在上述式中,  $w/(z+w)$  的值为 0.7~0.9, 优选 0.75~0.85 时, 上述元素 A 和元素 Al 的原子比 Al/A 为 1~3, 优选 1.5~3.0, 更优选为 2.0~2.5。

硫具有极大提高荧光体薄膜 EL 发光辉度的作用。当向碱土类铝酸盐中添加硫时, 在该母体材料成膜时或成膜后的退火等后处理时能促进结晶化, 添加的稀土类在化合物结晶场内具有有效的迁移, 能获得高辉度的发光。

发光元件存在随着发光时间的推移辉度逐渐劣化的寿命。氧和硫混合存在的组成, 可提高寿命特性, 防止辉度劣化。母体材料与纯粹的硫化物比较, 通过和氧的化合物混合, 在空气中成为稳定。认为这是由于稳定的氧化物成分使膜中的硫化物成分隔离了大气受到了保护。因此, 根据发明者们的研究, 在硫化物和氧化物的组成之间存在着上述最适宜的值。

母体材料中的硫和氧的含量可在原料组成中进行调整, 也可在薄膜形成后进行退火处理, 在调节其条件时进行调整。

作为发光中心所含的元素 Re, 可从 Mn、Cu 等过渡金属元素、稀土类金属元素、Pb、和 Bi 中选出 1 种或 1 种以上的元素。稀土类至少从 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、Lu、Sm、Eu、Dy、Yb 中选出, 但是, 作为兰色荧光体最好为 Eu, 作为绿色荧光体最好是 Ce、Tb、Ho, 作为红色荧光体最好是 Sm、Yb、Nd。这些中, 与母体材料组合的, 最好是 Eu、Tb、Sm, 更好是 Eu。添加量, 相对于碱土类原子, 最好添加 0.5~10 原子%。

为获得这样的荧光体薄膜, 例如, 最好利用以下的反应性蒸镀法。在此以铝酸钡: Eu 的荧光体薄膜为例进行说明。

制作添加 Eu 的铝酸钡颗粒, 通入  $H_2S$  气体, 在真空槽内将该颗粒进行 EB 蒸镀。此处  $H_2S$  气体用于添加硫。

除此之外, 也可使用多元反应性蒸镀法的方法。

例如, 最好的方法有: 添加 Eu 的氧化钡颗粒、氧化铝颗粒、使用  $H_2S$  气体的二元反应性蒸镀; 或者, 添加 Eu 的硫化钡颗粒、氧化铝颗粒, 不使用气体的二元真空蒸镀; 添加 Eu 的氧化钡颗粒、氧化铝颗粒、使用  $H_2S$  气的二元反应性蒸镀; 添加 Eu 的硫化钡颗粒、氧化铝颗粒、不用气体的二元真空蒸镀; 添加 Eu 的氧化钡颗粒、硫化铝颗粒、不用气体的二元真空蒸镀; 添加 Eu 的硫化钡颗粒、硫化铝颗粒、使用  $O_2$  气的二元反应性蒸镀等。

最好的方法是在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加发光中心的碱土类

硫化物蒸发源, 通入氧气 ( $O_2$ ), 从这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料, 在向基板上堆积时, 各种原料物质与氧气结合得到薄膜。

进而最好的方法是与退火处理组合, 得到铝酸钡薄膜后, 在氧中或空气中等氧化环境气中进行退火。例如, 添加 Eu 的硫化钡颗粒、硫化铝颗粒、利用硫化氢 ( $H_2S$ ) 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。作为退火的条件, 在氧浓度大于大气环境的氧化性环境气中, 最好在  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ , 更好在  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  的温度范围下进行。

最好的方法是在真空槽内至少配置硫化铝蒸发源和添加发光中心的碱土类硫化物蒸发源, 通入硫化氢气体, 从这些蒸发源分别蒸发硫化铝和碱土类硫化物原料, 在向基板上堆积时, 各种原料物质与硫化氢气体结合, 得到硫化物荧光体薄膜, 随后, 在氧化性环境气中进行退火得到薄膜。

添加 Eu, 以金属、氟化物、氧化物或硫化物的形式添加到原料中。由于与原料形成的薄膜不同, 所以调整原料的组成, 使添加量成为适当的添加量。

蒸镀中的基板温度为室温  $\sim 600^\circ\text{C}$ , 最好  $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 。基板温度过高时, 母体材料的薄膜表面会激烈形成凹凸状, 在薄膜中产生气孔, 导致在 EL 元件中发生电流泄漏的问题。而且薄膜的颜色偏向于褐色。因此, 上述范围最好。

形成的氧化物荧光薄膜最好是高结晶性的薄膜。结晶性的评价, 例如, 可利用 X 射线折射法进行。为了提高结晶性, 尽可能地提高基板温度。薄膜形成后在真空中、 $N_2$  中、Ar 中、S 蒸气中、 $H_2S$  中、空气中、氧中等中退火是有效的。

作为发光层的膜厚, 没有特殊限定, 但过厚时, 驱动电压上升, 过薄时, 发光效率降低。具体讲, 根据荧光材料, 最好为  $100 \sim 2000\text{nm}$ , 更好为  $150 \sim 700\text{nm}$ 。

蒸镀时的压力最好  $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}\text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ )。为添加硫的  $H_2S$  气体, 为促进氧化的氧气通入量, 同时调整为  $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}\text{Pa}$  ( $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ )。当压力高于此范围时, E 枪的工作变得不稳定, 组成控制变得极难。作为  $H_2S$  气体, 或氧气的通入量, 根据真空系统的能力为  $5 \sim 200\text{SCCM}$ , 最好为  $10 \sim 30\text{SCCM}$ 。

根据需要, 蒸镀时可以移动或旋转基板。通过移动、转动基板可形成均匀的膜组成, 并减少膜厚分布的偏差。

旋转基板时, 作为基板转速优选  $10$  次/min 以上, 更优选  $10 \sim 50$  次/min, 最优选  $10 \sim 30$  次/min。当基板的转速过快时, 向真空室内导入时会产生密封

性等问题。过慢时，在槽内的膜厚方向上会产生组成不均，制成的发光层特性降低。作为旋转基板的旋转装置可以利用公知的旋转机构，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。

加热蒸发源和基板的加热装置最好具有规定的热容量、反应性等，例如有钽线加热器、间断加热器、碳精电极加热器等。利用加热装置形成的加热温度最好为  $100 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，温度控制精度为  $1000^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，最好  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

图 1 示出为形成本发明发光层的一例装置构成图。其中，将硫化铝和硫化钡作为蒸发源，边通入氧气，边制作添加 S 的铝酸钡：Eu 的方法作为实例。图中，在真空槽 11 内配置着形成发光层的基板 12 和 EB 蒸发源 14、15。

形成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，以预先设定电功率交替地以规定的比率蒸发添加发光中心的硫化钡 14a 和硫化铝 15a。用一个 E 枪进行多元同时蒸镀的蒸镀方法，是所谓的多元脉冲蒸镀法。

真空槽 11 具有排气孔 11a，通过由该排气孔排气，可使真空槽 11 内形成规定的真空度。该真空槽 11 具有原料气体通入孔 11b，通入氧气和硫化氢气。

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 由未图示的旋转轴固定装置从外部以自由旋转地固定住，并保持真空槽 11 内的真空度。这样，利用未图示的旋转装置，根据需要以规定的转速进行旋转。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，将基板加热到规定的温度，并保持此温度。

使用这样的装置，由 EB 蒸发源 14、15 蒸发的硫化钡蒸气和硫化铝蒸气堆积在基板 12 上，与通入的氧结合，形成添加 S 的氧代物荧光层。这时，根据需要，通过旋转基板 12 可使堆积的发光层组成和膜厚分布更为均匀。上述实例中对使用 2 个 EB 蒸发源的情况进行了说明，但蒸发源并不仅限于 EB 蒸发源，根据所用的材料和条件也可使用电阻加热蒸发源等其他的蒸发源。

如上所述，利用本发明荧光薄膜材料和蒸镀的制造方法时，可很容易地形成高辉度发光的荧光体薄膜。

为了使用本发明的发光层3获得无机EL元件,例如,可采用图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,也可设置提高贴紧的层、缓和应力的层,防止反应的层等中间层。对厚膜表面进行研磨,使用平坦化层等,也可提高平坦性。

图2是使用本发明发光层的无机EL元件结构的部分断面斜视图。图2中,在基板1上形成规定图形下部电极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,使用能忍耐厚膜形成温度、EL荧光层形成温度、和EL元件退火温度的耐热温度、或熔点600℃以上,最好700℃以上,更好800℃以上的基板,通过在其上形成发光层等功能性薄膜,可形成EL元件,并能保持规定的强度,对此没有特殊限定。具体有玻璃基板,和氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、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( $\text{BeO}$ )、氮化铝( $\text{AlN}$ )、氮化硅( $\text{SiN}$ )、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,最好的是氧化铝基板、结晶化玻璃,需要热传导性时,最好的是贝里利耐火材料、氮化铝、碳化硅等。

除此之外,也可使用石英、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,最好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 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 。最好是具有电介率比较高的物质,作为其电介率 $\varepsilon$ ,优选是 $\varepsilon = 100 \sim 10000$ 。作为膜厚,优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ,更优选 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

对于绝缘层厚膜的形成方法没有特殊限定,可以是容易获得 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚膜的方法,最好是溶胶凝胶法、印刷烧成法等。

利用印刷烧成法时,适当地使材料的粒度一致,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( $\text{SiO}_2$ )、氮化硅( $\text{SiN}$ )、氧化钽( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ )、氧化铌( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )、PZT、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、硅氧氮化物( $\text{SiON}$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、铌酸铅、PMN-PT系材料等,以及这些多层或混合薄膜。作为用这些材料形成绝缘层的方法,最好用蒸镀法、溅射法、CVD法、溶胶凝胶法、印刷烧成法等已知的方法。作为这时绝缘层的膜厚,最好50~1000nm,更好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,进而与发光层共同在高温热处理下形成电极层,作为主成分,最好使用以下中1种或1种以上的通常用的金属电极,即,钪、铈、铌、钼、钨、铂、钽、镍、铬、钛等。

除形成上部电极外,还有其他电极层,通常,为从与基板相反一侧取出发光,在规定的发光波长域中最好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,也可将透明电极用作下部电极。这种情况,最好用 $\text{ZnO}$ 、ITO等透明电极。ITO以化学理论当量组成通常含有 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ ,O量多少有些偏差。 $\text{SnO}_2$ 对 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的混合比为1~20质量%,最好为5~12质量%, $\text{ZnO}$ 对IZO中的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的混合比,通常为12~32质量%。

电极最好是具有硅的电极。这种硅电极层可以是多晶硅(p-Si),也可能是非晶硅(a-Si),根据需要还可是单晶硅。

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。为了确保规定的导电性,可使用硅半导体中常用的掺杂剂。具体有B、P、As、Sb、Al等,这些中最好的是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,制作在基板上形成内部具有电极厚膜结构时,最好是与电介质厚膜相同的方法。

作为电极层的最佳电阻率,为了能有效地向发光层付与电场,为 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,更好为 $0.003\sim0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 。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。

以上对本发明发光层应用于无机EL元件的情况进行了说明,若是可使用本发明荧光体薄膜的元件,则其他形态的元件,若使用发红、兰、绿光的元件,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，并进一步详细说明本发明。

### 实施例 1

图 1 是可适用于本发明制造方法的一例蒸镀装置。此处使用 2 台 E 枪代替 2 套控制枪。

在通入氧的真空槽 11 内设置装有添加 5mol% Eu 的 BaS 粉的 EB 源 15、和装有  $\text{Al}_2\text{S}_3$  粉的 EB 源 14，由各个源同时进行蒸发，加热到  $400^\circ\text{C}$ ，在旋转的基板上形成薄膜。各个蒸发源的蒸发速度是在基板上成膜的成膜速度，调整为  $1\text{nm/sec}$ ，这时通入 20SCCM 氧气。薄膜形成后，在  $900^\circ\text{C}$  的真空中进行 10 分钟退火。

利用荧光 X 射线组成分析在 Si 基板上形成的  $\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{S}_w\text{:Eu}$  薄膜，结果，以原子比为  $\text{Ba:Al:O:S:Eu}=7.40:19.18:70.15:2.90:0.36$ 。

进而，使用该发光层制作图 2 结构的 EL 元件。

使用和基板、厚膜绝缘层相同材料的介电率为 5000 的  $\text{BaTiO}_3$  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形成下部电极、厚膜绝缘层的生板，同时进行烧成。研磨表面，得到  $30\mu\text{m}$  厚的付有厚膜第一绝缘层的基板。

在其上，与上述一样，形成  $300\text{nm}$  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，在第二绝缘层薄膜上，用  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  形成  $200\text{nm}$  厚的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜。在第二绝缘层薄膜上，使用 ITO 氧化物靶子，利用 RF 磁控管溅射法，在基板温度  $250^\circ\text{C}$  下，形成  $200\text{nm}$  厚的 ITO 透明电极，由此制成了 EL 元件。

通过向所得 EL 元件的电极施加  $1\text{kHz}$  的脉冲宽  $50\mu\text{s}$  的电场，得到再现性良好的  $200\text{cd}/\text{m}^2$  兰色发光辉度。辉度-电压特性示于图 3，发光光谱示于图 4。

### 实施例 2

在实施例 1 中作为稀土类金属，用 Tb 代替 Eu 时，得到大致相同的结果，这时获得绿色发光。

### 实施例 3

在实施例 1 中作为稀土类金属，用 Sm 代替 Eu 时，得到大致相同的结果，这时获得红色发光。

#### 实施例 4

在实施例 1 中作为碱土类金属, 分别用 Mg、Ca、Sr 的一种或 1 种以上代替 Ba 或与其同时使用时, 得到大致相同的结果。

#### 实施例 5

代替图 1 蒸镀装置的一例, 此处使用了 1 台 EB 枪和 1 台电阻加热池。

在真空槽 11 内, 设置装有添加 5mol% Eu 的 BaS 粉的 EB 源 15、和装有  $\text{Al}_2\text{S}_3$  粉的电阻加热线 (14), 并通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 由各个源同时蒸发, 加热到  $400^\circ\text{C}$ , 在旋转基板上形成薄膜。各蒸发源的蒸发速度按得到的薄膜, 调节为  $1\text{nm/sec}$ 。这时, 通入  $10\text{SCCM}$   $\text{H}_2\text{S}$  气体, 薄膜形成后, 在  $750^\circ\text{C}$  的空气中进行 10 分钟退火, 得到  $\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{S}_w:\text{Eu}$  薄膜。

同样利用荧光 X 射线组成分析在 Si 基板上形成的  $\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{S}_w:\text{Eu}$  薄膜, 结果是原子比为 Ba:Al:O:S:Eu=8.27:18.09:65.57:7.83:0.24。

进而使用该发光层制作图 2 结构的 EL 元件。

使用与基板、厚膜绝缘层相同材料的  $\text{BaTiO}_3$  系电介率 5000 的电介质材料, 作为下部电极用 Pd 电极。制作是制成基板片, 在其上利用布帘印刷形成下部电极、厚膜绝缘层、制成生板, 同时进行烧成。研磨表面, 得到付有  $30\mu\text{m}$  厚的厚膜第一绝缘层基板。

在其上和上述一样, 形成  $300\text{nm}$  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。在第二绝缘层薄膜上, 用  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  形成  $200\text{nm}$  厚的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜。在第二绝缘层薄膜上, 用 ITO 氧化物靶子, 利用 RF 磁控管喷溅法, 在基板温度  $250^\circ\text{C}$  下, 形成  $200\text{nm}$  厚的 ITO 透明电极, 制成 EL 元件。

向得到的 EL 元件的电极施加  $1\text{kHz}$  的脉冲宽  $50\mu\text{s}$  的电场, 得到再现性良好的  $250\text{cd/m}^2$  兰色发光辉度。

#### 实施例 6

在实施例 5 中, 制作 Al/Ba 比不同的荧光体薄膜, 和实施例 5 一样驱动。Al/Ba 比和兰色发光的色度, 即 X、Y 的关系示于图 5。

如图 5 明确的那样可知, 得到 Al/Ba 比在 3 以上的范围内, 特别是 5~7 的范围内的兰色纯度很高的 EL 发光。

#### 实施例 7

在实施例 5 中, 制作氧和硫量不同的荧光体薄膜, 与实施例 5 同样驱动。

图 6 中示出膜中氧-硫量和元件辉度的关系。如图 6 所明确的那样可知, 得到  $S/(O+S)$  的比在 0.7~0.9 的范围内的兰色辉度很高的 EL 发光。

氧-硫的量, 随着退火温度、环境气、湿度等条件的变化而变化, 由此得到各种的荧光体薄膜。在辉度评价后, 利用 EDS (能量分散型 X 射线分析: 也称作 EDX) 法分析元件断面, 得到各元件的组成为氧、S、Al、和 Ba 的组成。Al/Ba 的比为 2~3。

对  $S/(S+O)$  比为本发明范围的 0.779 的元件, 与几乎不含氧的  $S/(S+O) = 0.985$  元件的辉度劣化比较。在评价劣化特性时, 对元件施加 6kHz 的交流电压。在  $S/(S+O) = 0.985$  的元件中, 40 小时后的发光辉度降低到初期辉度的 15% 以下, 与其相反, 在  $S/(S+O) = 0.779$  的元件中, 达到初期辉度的 66%, 而且劣化也非常少。这样, 在适当含有氧和硫两种元素的元件中, 可大幅度改善寿命特性, 使实际使用水平得以提高。

如上述本发明的荧光体薄膜, 发光劣化很少, 不用滤色片, 色纯度也很好, 而且是高辉度发光的红、绿、兰的荧光体薄膜材料, 利用同一种制膜方法和制膜装置能获得很高的辉度。

通过使用化学或物理性质类似的荧光体母体材料和发光中心材料, 可简化全色 EL 板的制造工艺, 减少辉度偏差、提高合格率、降低制造费用。

使用这样薄膜的 EL 元件, 发光特性优良, 特别是在形成多色 EL 元件和全色 EL 元件时, 能制造出再现性良好的发光层, 实用价值很大。

如以上所述, 根据本发明, 可提供不需要滤色片, 色纯度良好, 特别适于全色 EL 用的 RGB 荧光体薄膜及其制造方法, 和 EL 板。

并能提供简化了全色 EL 板的制造工艺, 辉度偏差小, 提高合格率、降低制造费用的荧光体薄膜及其制造方法, 和 EL 板。

图 1

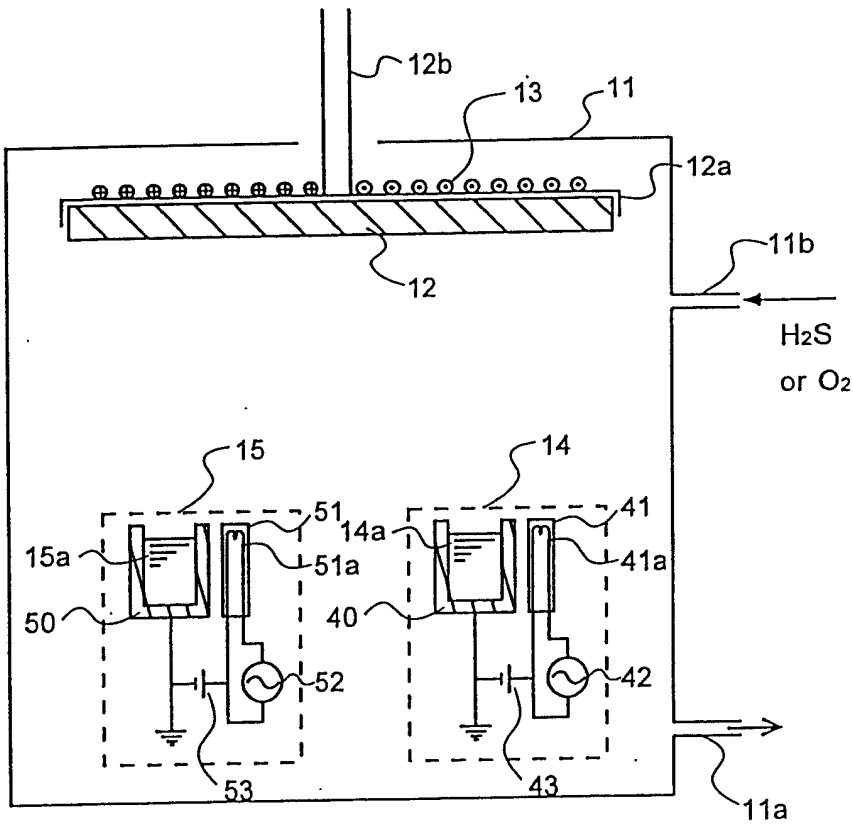


图 2

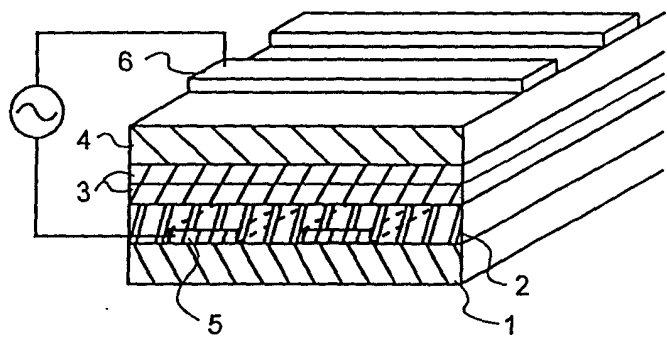


图 3

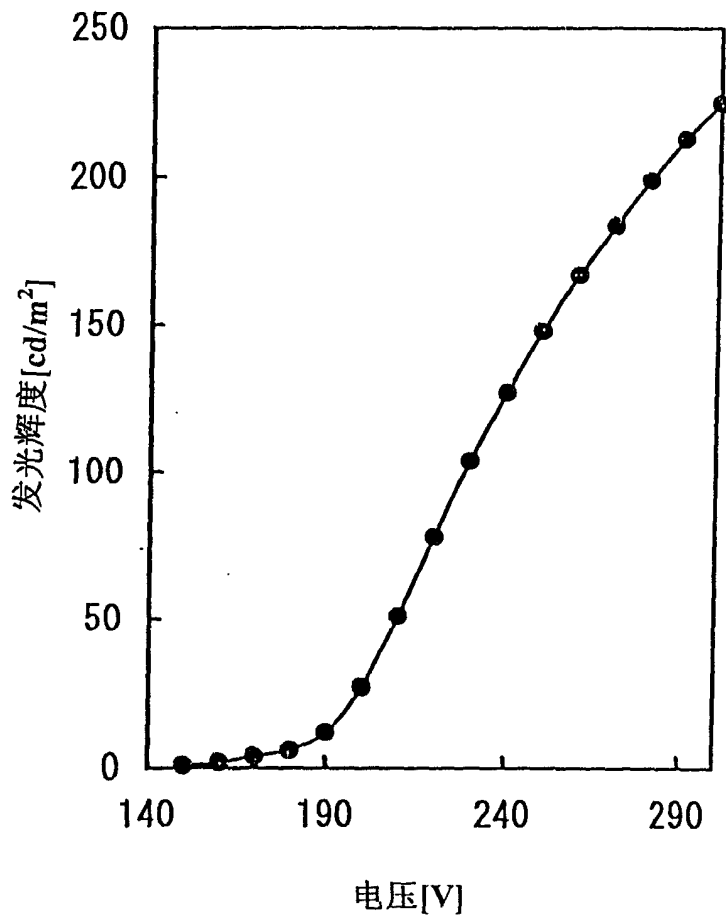


图 4

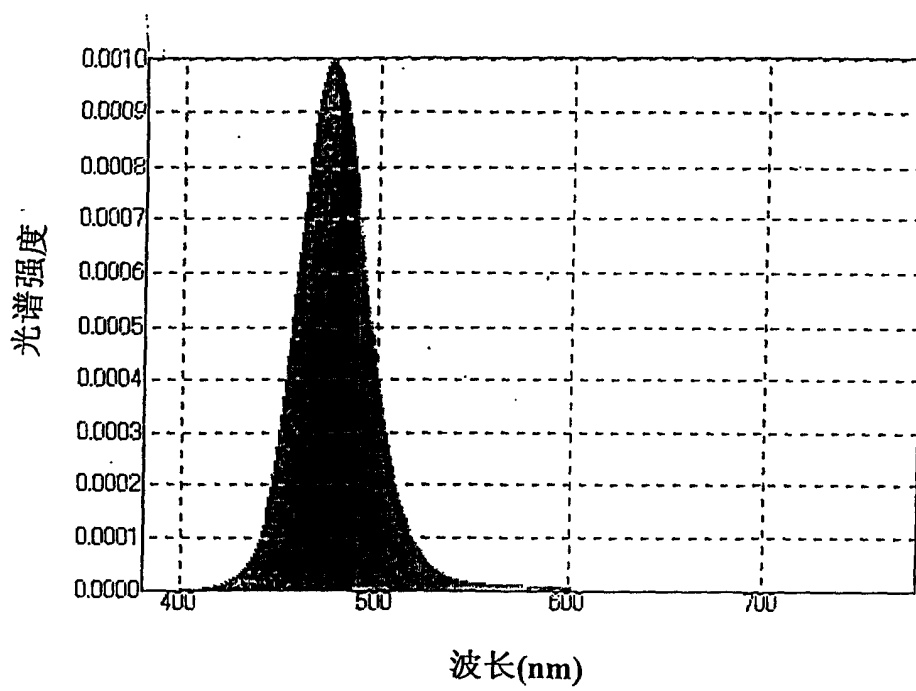


图 5

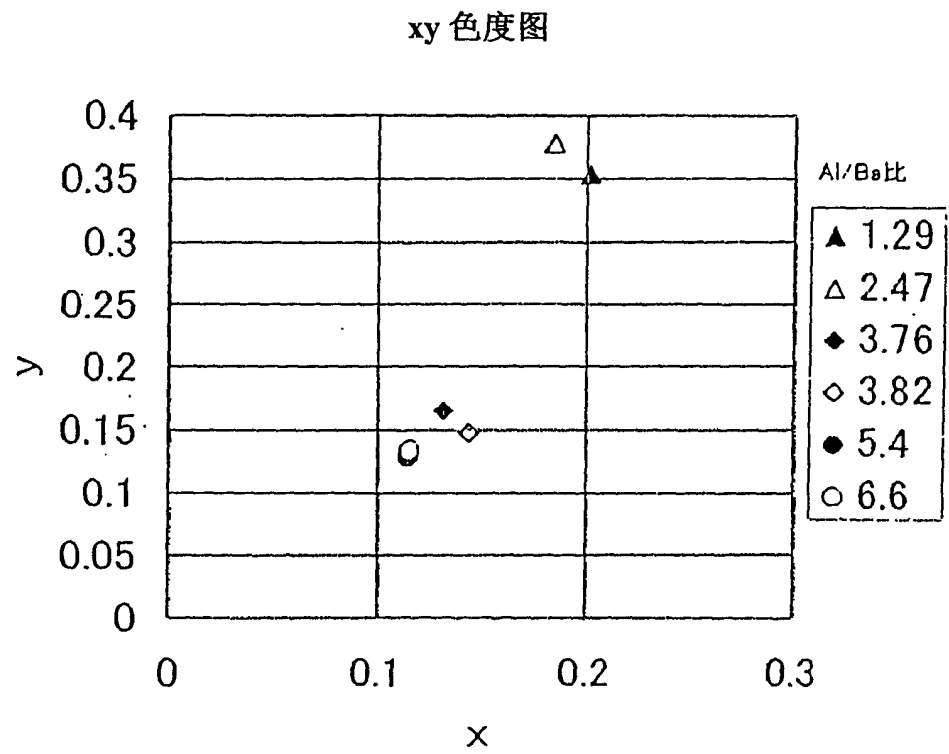


图 6

