



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1820551 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 06

(21) 申请号 200380106894. 2

C09K 11/84 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 12. 05

C09K 11/88 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/434, 639 2002. 12. 20 US

(56) 对比文件

US 5505986 A, 1996. 04. 09, 说明书第 1 栏第 61 行至第 2 栏第 3 行及第 2 栏 39 行至 60 行、附图 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2005. 06. 20

US 4188565 A, 1980. 02. 12, 说明书第 2 栏第 49-59 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/CA2003/001892 2003. 12. 05

JP 特昭 55-707 A, 说明书第 4 页右栏第 27-31 行.

(87) PCT 申请的公布数据

W02004/057925 EN 2004. 07. 08

审查员 刘军

(73) 专利权人 伊菲雷知识产权公司

地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 刘国

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 黄启行 谢丽娜

(51) Int. Cl.

H05B 33/14 (2006. 01)

H05B 33/22 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

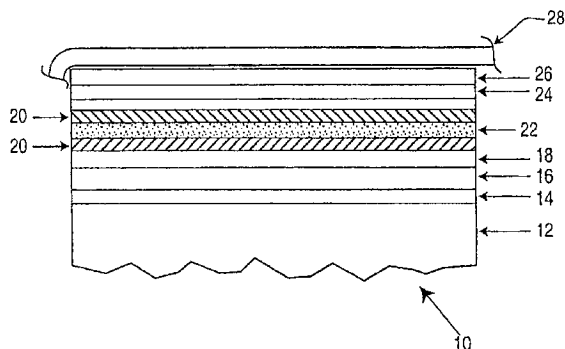
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 7 页

(54) 发明名称

用于电致发光显示器的氮化铝钝化的荧光体

(57) 摘要

本发明提供一种新颖的结构,以改善用在交流厚膜介电电致发光显示器内的荧光体的亮度和工作稳定性。该新颖结构包括与荧光膜接触的氮化铝阻挡层,用来避免由于与氧的反应而引起的荧光体的恶化。该阻挡层可以采用与用来沉积和退火荧光膜的工艺相适合的真空沉积工艺进行沉积。本发明特别适用于在采用厚介电层的电致发光显示器内使用的荧光体,在高处理温度下形成并激活荧光膜。



1. 一种用于厚膜介电电致发光显示器的改善荧光膜,所述荧光膜选自由下列材料组成的组:

(a) 稀土元素激活的碱土荧光体,具有化学式  $AB_xC_y:RE$ , 其中:

A 选自由 Mg, Ca, Sr 和 Ba 组成的组中的一个或多个;

B 选自由 Al, Ga 和 In 组成的组中的一个或多个;

C 选自由 S 和 Se 组成的组中的一个或多个;

RE 是稀土元素激活剂物质;

(b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌;以及

(c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌;

其中,所述(a), (b) 和 (c) 荧光膜设置有位于该荧光膜顶面和 / 或底面上的氮化铝阻挡层,所述氮化铝阻挡层具有的厚度为 30nm 至 50nm。

2. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述稀土元素激活的碱土荧光体包括硫代铝酸盐荧光体。

3. 如权利要求 2 所述的荧光膜,其中 C 还包括相对原子浓度低于 S 和 Se 相加浓度的 0.2 的氧。

4. 如权利要求 2 所述的荧光膜,其中 RE 选自由 Eu 和 Ce 构成的组。

5. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层设在所述(a) 至 (c) 荧光膜的顶面上。

6. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层设在所述(a), (b) 和 (c) 荧光膜的底面上。

7. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层设在所述

(a) 至 (c) 荧光膜的顶面和底面上。

8. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层通过溅射沉积。

9. 如权利要求 8 所述的荧光膜,其中,所述溅射是在 0.65Pa 至 3.5Pa 的压力,氮 / 氩比为 0 : 50 至 20 : 50, 以及功率密度为每平方厘米 2 至 6 瓦的溅射气体气氛中进行的。

10. 如权利要求 9 所述的荧光膜,其中氧添加进所述溅射气氛中。

11. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层用原子层化学气相沉积法进行沉积。

12. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中所述氮化铝阻挡层具有直至 2.0 的光学折射率。

13. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中,所述硫硒化锌用化学式  $ZnS_xSe_{1-x}:A$  表示,其中  $0 < x < 1$ , A 是激活元素。

14. 如权利要求 1 所述的荧光膜,其中,所述硒化锌荧光材料用  $ZnSe:A$  表示,其中 A 是激活元素。

15. 一种用于厚膜介电电致发光显示器的荧光叠层,所述荧光叠层包括:

选自由下列材料组成的组的薄膜荧光层:

(a) 稀土元素激活的碱土硫代铝酸盐,其中,碱土元素选自由 Mg, Ca, Sr 和 Ba 组成的组中的一个或多个;

(b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌;以及

(c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌;和

直接邻接所述 (a), (b) 和 (c) 荧光层的顶面和 / 或底面而设的氮化铝层, 其中所述氮化铝阻挡层具有 30nm 至 50nm 的厚度。

16. 如权利要求 15 所述的叠层, 其中, 所述荧光薄膜层是 (a), 所述氮化铝阻挡层设置在所述荧光薄膜层的顶面上。

17. 一种在玻璃或玻璃陶瓷衬底上构造的厚膜介电电致发光器件, 包括选自由下列材料组成的组的荧光膜:

(a) 稀土元素激活的碱土硫代铝酸盐, 其中, 碱土元素选自由 Mg, Ca, Sr 和 Ba 组成的组中的一个或多个;

(b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌; 以及

(c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌;

其中, 所述 (a), (b) 和 (c) 荧光膜设置有位于该荧光膜顶面和 / 或底面上的氮化铝阻挡层,

其中所述氮化铝阻挡层具有 30nm 至 50nm 的厚度。

18. 一种制作用在厚膜介电电致发光器件内的稳定荧光叠层的方法, 所述方法包括:

i) 将荧光膜沉积到结合有第一组地址线和介电层的玻璃或玻璃陶瓷衬底上, 所述荧光膜选自由下列材料组成的组:

(a) 稀土元素激活的碱土硫代铝酸盐;

(b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌; 以及

(c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌;

ii) 将氮化铝层沉积到所述 (a) 至 (c) 荧光膜的顶面上; 以及

iii) 在直至 1100°C 的温度下退火所述荧光膜,

其中所述氮化铝层具有的厚度为 30nm 至 50nm。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中所述方法还包括将氮化铝层沉积到所述 (a), (b) 和 (c) 荧光膜的底面上。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其中所述氮化铝具有 30nm 到 50nm 的厚度。

21. 如权利要求 20 所述的方法, 其中所述氮化铝阻挡层通过溅射进行沉积。

22. 如权利要求 21 所述的方法, 其中所述溅射是在 0.65Pa 至 3.5Pa 的压力, 氮 / 氩比为 0 : 50 至 20 : 50, 以及功率密度为每平方厘米 2 至 6 瓦的溅射气体气氛中进行的。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其中氧添加进所述溅射气氛中。

24. 如权利要求 20 所述的方法, 其中所述氮化铝阻挡层用原子层化学气相沉积法进行沉积。

25. 一种用于厚膜介电电致发光显示器的改善荧光膜, 所述荧光膜选自由过渡金属激活的硫化锌构成的组; 其中所述荧光膜设置有位于该荧光膜顶面上的氮化铝阻挡层, 所述氮化铝阻挡层改善所述荧光膜与所述显示器之间的界面的稳定性; 并且其中所述氮化铝阻挡层为 30nm 至 50nm 厚。

26. 如权利要求 25 所述的荧光膜, 其中, 所述过渡金属激活的硫化锌用化学式  $ZnS:A$  表示, 其中 A 是从锰和铯中选择的。

## 用于电致发光显示器的氮化铝钝化的荧光体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及对用于全色交流电致发光显示器的荧光体的亮度和工作稳定性的改善,该全色交流电致发光显示器采用具有高介电常数的厚膜介电层。具体地,本发明提供在厚膜介电致发光显示器内与荧光膜接触的氮化铝阻挡层,以最小化或避免荧光体与氧和其它有害物质发生反应。

### 背景技术

[0002] 由美国专利 5,432,015(其全部内容引入在此作参考)例举的厚膜介电结构是已知的,它显示出比传统薄膜电致发光(TFEL)显示器更优良的特性。高性能的红色、绿色和蓝色荧光材料已经研制供厚膜介电结构使用,以提供改善的亮度性能。这些荧光材料包括用于蓝光发射的铕激活的(europium activated)硫代铝酸钡盐基材料,用于绿光发射的铽激活的硫化锌,锰激活的硫化镁锌或铕激活的硫代铝酸钙盐基材料,以及能够适当过滤用于红光发射的惯用的锰激活的硫化锌。

[0003] 高光度的全色厚膜介电致发光显示器需要将用于红光、绿光或蓝光子像素的薄膜荧光材料图案化,以便用于每个像素颜色的发射光谱被设计得可以将与滤光器相关的衰减降至最小,滤光器是为每个子像素获得所需色坐标所需要的。对于相对低分辨率的显示器,图案化可以通过借助于遮光板沉积荧光材料来实现。然而,对于高分辨率的显示器,这种遮光板技术并不能提供足够的精度,从而需要利用光刻法。光刻技术,如在序列号 09/540,288 的美国专利申请(该申请的全部内容被引入在此作参考)中所例举的,需要沉积光刻胶膜并蚀刻掉或移除部分荧光膜来提供所需图案。光刻胶膜的沉积和去除以及荧光膜的刻蚀或移除需要使用包含水或其它质子溶剂的溶剂溶液。残留在光刻处理后的显示器结构内的这些溶液的痕迹(trace)加上处理环境内存在的湿气或氧的反应可以与敏感于氧化或水解反应的某些荧光材料进行化学反应,从而导致完成的显示器性能的恶化。在显示器工作期间连续的化学反应可以导致性能持续的恶化,从而缩短显示器的寿命。

[0004] 为了克服这些性能恶化的问题,已经提出使用与某些荧光材料相结合的各种材料。氮化硅已经被提出供铽激活的硫化锌和硫化锌镁荧光体使用(参见 Mikami 等人,2000 Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors; J. Ohwaki 等人,1987, Review of the Electrical Communications Laboratories Vol. 35)。

[0005] 美国专利 4,188,565,4,721,631,4,897,319 和 5,644,190 披露了采用等离子化学气相沉积法的和锰激活的硫化锌荧光膜一起使用的氮化硅层或氮氧化硅层。

[0006] 美国专利 5,496,597 和 5,598,059 披露了使用氧化铝连同掺铽硫化锌来用于电致发光显示器。W000/70917 披露了一种包括稀土元素激活的硫化锌材料的电致发光层压板,该层压板具有硫化锌扩散阻挡层。

[0007] 氮化铝也被提出供薄膜电致发光器件内碱土硫属化合物的 EL 发射层使用,如 US4,975,338 和 JP02103893 中所述。氮化铝还被用作有机电致发光元件/显示器的绝缘薄

膜层,如 JP08288069, JP10092580, US6, 146, 225, US6, 383, 048 和 US6, 416, 888 中所述,以及被用作 EL 元件的湿气阻挡层,如 US2002/0079836 和 US2002/0031688 中所述。作为陶瓷衬底的氮化铝也被提出,如在 US2002/0177008 中所披露的。

[0008] US2002/0125821 披露了将氮化铝用作夹在惯用的锰激活的硫化锌荧光膜和厚膜介电层之间的半导体材料。通过退火荧光膜,并在退过火的荧光体顶部涂敷氮化铝层,然后在其上丝网印刷和烧结厚膜介电层使得氮化铝置于荧光膜与厚膜介电层之间来构造这种器件。

[0009] 虽然上述专利和专利申请教导了可以在薄膜电致发光器件内结合惯用的硫化锌荧光体使用某些绝缘体材料,如氮化铝,然而仍然存在着提供特定改善的荧光材料的需求,以供能够显示出提高的亮度和具有最小衰减的长工作寿命的厚膜介电电致发光显示器使用。

## 发明内容

[0010] 本发明涉及供设在厚膜介电电致发光器件内的荧光体使用的钝化或阻挡层。具体地,本发明涉及供选自下组的荧光体使用的钝化或阻挡层,该组包括:稀土元素激活的硫代铝酸钡盐;稀土元素激活的细粒硫化锌;过渡金属激活的硫化锌;稀土元素或过渡金属激活的硒化锌;以及稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌。这些荧光体被用在例如本申请人的美国专利 5, 432, 015 和于 2002 年 12 月 21 日提交的美国专利申请 60/341, 790(这些文献的说明被整个引入在此作为参考)所述的厚膜介电电致发光器件内。

[0011] 本发明的阻挡层有助于提高荧光体的亮度和工作寿命。该阻挡层包括设在荧光膜顶面(观看侧的表面)上以及可选地也设在荧光膜底面上的一个或多个氮化铝层。在本发明的一个优选方面,该阻挡层设置在荧光材料的观看侧的表面上。

[0012] 本发明的阻挡层用来避免或最小化器件内存在的任何化学物质与荧光体起反应所产生的效应。这样的化学物质通过降低器件工作期间电子注入荧光体的效率,从而引起电子与荧光体内激活剂物质的反应而发出光的效率的降低,而可能引起可实现亮度的降低。这样的化学物质还会起作用降低在荧光体内生成的光透射过器件以提供有效亮度的效率。

[0013] 特别地,荧光体的恶化可能会涉及到氧或水与荧光体的反应,从而改变荧光体至少一部分的化学成分。然而,本发明的氮化铝钝化层通过用作阻挡层以阻挡来源于荧光层外部的氧,例如来自于器件厚介电结构内的氧,和来自于在用来图案化荧光体的光刻过程中所使用的化学物质以及来自于相邻薄膜层和/或外部环境的残留物质,可以降低这些反应的速率。

[0014] 选择阻挡层的材料,使得它不与相邻层尤其是不与荧光材料发生化学反应。由于显示器件制作过程和工作期间的化学反应并不容易确定,因而这使显示器件内同荧光材料一起使用的可用材料的选择很困难。

[0015] 本发明具有几个不同的实施方案。在一个实施方案中,薄氮化铝膜设置得与厚膜介电电致发光显示器内的无机荧光膜的观看侧的表面相接触。在另一个实施方案中,氮化铝薄膜设置得与厚膜介电电致发光显示器内的无机薄膜荧光体的两个表面都接触。在本发明的再一个实施方案中,荧光膜选自包括下列材料的组:(a) 铈激活的或铈激活的碱土硫

代铝酸盐；(b) 稀土元素激活的细粒硫化锌；(c) 过渡金属激活的硫化锌；(d) 稀土元素激活的或过渡金属激活的硒化锌；以及

[0016] (e) 稀土元素激活的或过渡金属激活的硫硒化锌，其中氮化铝膜设置得与荧光膜的观看侧的表面相接触。在本发明的又一个实施方案中，氮化铝膜设置得与荧光膜的两个表面都接触。

[0017] 本发明的一个方面涉及一种稳定的荧光膜，具有直接邻接所述荧光膜一侧或两侧的氮化铝阻挡层，其中所述荧光膜存在于厚膜介电电致发光显示器内。

[0018] 本发明的另一个方面涉及一种稳定的荧光膜，包括与厚膜介电电致发光显示器内的无机薄膜荧光膜的一侧或两侧相接触的氮化铝薄膜。

[0019] 依照本发明的一个方面，提供一种用于厚膜介电电致发光显示器的改善荧光膜，所述荧光膜选自下组，该组包括：

[0020] (a) 稀土元素激活的硫代铝酸钡盐；

[0021] (b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌；以及

[0022] (c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌；

[0023] 其中所述 (a)，(b) 和 (c) 荧光膜设置有位于该荧光膜顶面和 / 或底面上的氮化铝阻挡层，所述氮化铝阻挡层当与所述稀土元素激活的碱土荧光体一起使用时具有的厚度为 30nm 至 50nm。

[0024] 依照本发明的另一个方面，提供一种用于厚膜介电电致发光显示器的荧光叠层，所述荧光叠层包括：

[0025] 选自下组的荧光薄膜，该组包括：

[0026] (a) 稀土元素激活的硫代铝酸钡盐；

[0027] (b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌；以及

[0028] (c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌；和

[0029] 直接邻接所述 (a)，(b) 和 (c) 荧光层的顶面和 / 或底面而设的氮化铝阻挡层，其中所述氮化铝阻挡层具有 30nm 至 50nm 的厚度。

[0030] 依照本发明的再一个方面，提供一种在玻璃或玻璃陶瓷衬底上构造的厚膜介电电致发光器件，包括选自下组的荧光体，该组包括：

[0031] (a) 稀土元素激活的硫代铝酸钡盐；

[0032] (b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌；以及

[0033] (c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌；

[0034] 其中所述 (a)，(b) 和 (c) 荧光膜设置有位于该荧光膜顶面和 / 或底面上的氮化铝阻挡层，以改善荧光膜与器件剩余部分之间的界面的稳定性。

[0035] 依照本发明的又一方面，提供一种制作用在厚膜介电电致发光器件内的稳定荧光叠层的方法，所述方法包括：

[0036] i) 将荧光膜沉积到结合有第一组地址线和介电层的玻璃或玻璃陶瓷衬底上，所述荧光膜选自由下列材料组成的组：

[0037] (a) 稀土元素激活的硫代铝酸钡盐；

[0038] (b) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌；以及

[0039] (c) 稀土元素或过渡金属激活的硫硒化锌；

[0040] ii) 将氮化铝层沉积到所述 (a)-(c) 荧光膜的顶面上 ; 以及

[0041] iii) 在直至约 1100°C 的温度下退火所述荧光膜。

[0042] 在替代的实施方案中, 另外的氮化铝层可以在沉积荧光体之前设置在衬底上。

[0043] 本发明的其它特征和优点将从下面的详细说明变得明显。然而, 应当理解, 这些详细说明和示出本发明实施方案的具体实施例都仅是以举例的方式给出, 因为从所述的详细说明本领域的技术人员很显然可以在本发明的精神和范围内做出各种改变和改进。

#### 附图说明

[0044] 从此处给出的说明书以及附图, 本发明将得以更加全面地理解, 这些说明和附图都仅是举例给出而不是对本发明范围的限定。在附图中 :

[0045] 图 1 示出厚膜介电电致发光器件的横截面示意图, 该图示出本发明的氮化铝层的位置 ;

[0046] 图 2 是示出在薄膜内作为氧 / 氮比函数的氮氧化铝膜的光学折射率的曲线图 ;

[0047] 图 3 是示出几个厚膜介电电致发光器件的亮度的曲线图, 这些器件具有与氮化铝和氧化铝膜相接触的硫代铝酸钡盐荧光体 ;

[0048] 图 4 是示出几个厚膜介电器件的亮度的曲线图, 这些器件具有与氮化铝、氮氧化铝和氧化铝膜相接触的铽激活的硫化锌荧光体 ;

[0049] 图 5 是示出几个厚膜介电器件的亮度的曲线图, 这些器件具有与氮化铝和氧化铝膜相接触的锰激活的硫化锌荧光体 ;

[0050] 图 6 是示出对于具有与氮化铝和氧化铝膜相接触的铈激活的硫代铝酸钡盐荧光体的厚膜介电电致发光器件, 作为工作时间函数的亮度的曲线图 ;

[0051] 图 7 是示出对于具有与氮化铝和氧化铝膜相接触的铽激活的硫化锌荧光体的厚膜介电电致发光器件, 作为工作时间函数的亮度的曲线图。

#### 具体实施方式

[0052] 本发明提供一种供厚膜介电电致发光显示器内的荧光膜使用的钝化或阻挡层。该钝化或阻挡层包括同荧光材料结合使用的氮化铝, 所述荧光材料选自包括下列材料的组 : (a) 稀土元素激活的碱土硫代铝酸盐 ; (b) 稀土元素激活的细粒硫化锌 ; (c) 过渡金属激活的硫化锌 ; (d) 稀土元素或过渡金属激活的硒化锌 ; 以及 (e) 稀土元素激活或过渡金属激活的硫硒化锌。氮化铝层设置得与荧光材料的一个表面或两个表面相接触, 该荧光材料优选设置成厚膜介电电致发光器件内的一层薄膜。氮化铝层的作用在于改善荧光膜的电学和电化学稳定性以及它与厚膜介电电致发光器件剩余部分的界面。

[0053] 氮化铝阻挡层有助于在器件工作期间将迁移进荧光材料内的氧降至最低, 因为氧可能会与荧光材料起反应导致性能的恶化。氮化铝阻挡层充当着阻止氧迁移的屏障, 而且 / 或者与氧反应将其束缚起来, 以使其不再达到与荧光体起反应而引起器件亮度减少的程度。阻挡层还在荧光体表面处提供一个更加有利的界面, 以抑制器件工作期间在这些表面处可能会恶化器件性能的电化学反应。

[0054] 本发明尤其适用于采用具有高介电常数介电层的厚介电层的电致发光器件, 其中厚膜介电材料是包括两种或多种氧化物的复合材料, 这些氧化物响应于热处理或器件工作

可以转化为对荧光体性能有害的化学物质。另外,厚介电膜的表面在荧光体厚度的规模上是粗糙的,会导致贯穿器件结构的裂缝或针孔,而且厚介电膜的表面包含空隙(void),这些空隙可以容纳或吸收有害的化学物质,从而有助于减少器件工作寿命内的亮度和工作效率的损失。本发明可以使用的适合的厚膜介电器件在本申请人的美国专利 5,432,015 和于 2002 年 12 月 21 日提交的美国专利申请 60/341,790(这些文献引入在此作参考)中进行了描述。

[0055] 图 1 示出通常用参考数字 10 表示的本发明厚膜介电电致发光器件的示意性横截面图。该器件 10 具有在其上带有金属导电层 14(即金)、厚膜介电层 16(即 PMT-PT) 以及平滑层 18(即铅钛酸铅)的衬底 12。如本领域的技术人员所能理解的,可以使用各种衬底。优选的衬底是在电磁波谱的可见和红外区域透明的衬底。特别地,该衬底是位于陶瓷衬底上的厚膜介电层。这样的衬底的例子包括氧化铝以及金属陶瓷复合物。氮化铝阻挡层 20 示出为邻接荧光层 22。虽然阻挡层 20 示出为位于荧光体的两侧,但是应当理解,也可以仅使用一个这样的层。薄膜介电层 24 位于荧光体之上,然后是 ITO 透明电极 26。密封外壳 28 示出设置在该叠层结构之上,用密封垫圈(sealing bead)密封。

[0056] 在这样的厚膜介电电致发光显示器内,很重要的一个要求是当工作期间横跨器件施加电压时,要禁止器件内不同层之间的界面处可能出现并导致器件恶化的电化学反应。目前已经证明,氮化铝能够在这些条件下在器件内提供与各种荧光材料的稳定界面,特别是与硫代铝酸盐荧光体,以及提供与用作光学透明电极的氧化铟锡层的稳定界面。

[0057] 氮化铝层可以与硫代铝酸盐荧光体一起使用,硫代铝酸盐包括化学式为  $AB_xC_y:RE$  的材料,其中 A 选自由下列材料构成的组中的一个或多个:Mg, Ca, Sr 和 Ba;B 选自由下列材料组成的组中的一个或多个:Al, Ga 和 In;C 选自由下列材料组成的组中的一个或多个:S 和 Se,还可以包括相对原子浓度低于 S 和 Se 相加浓度的 0.2 的氧;RE 选自可以产生所需光谱的稀土元素激活剂物质,优选为 Eu 或 Ce。本发明的氮化铝阻挡层还适合作为用于稀土元素激活的细粒硫化锌荧光体、过渡金属激活的硫化锌荧光体(例如锰激活的或铽激活的硫化锌)、稀土元素激活的或过渡金属激活的硒化锌荧光体以及稀土元素激活的或过渡金属激活的硫硒化锌荧光体的阻挡层。

[0058] 稀土元素激活的细粒硫化锌荧光体是如本申请人于 2002 年 8 月 29 日提交的共同未决专利申请 60/406,661(其公开的全部引入在此作为参考)中描述的那些硫化锌荧光体。简要地,用于本发明的硫化锌荧光体可以用化学式  $ZnS:RE$  表示,其中 RE 是选自包括铽和铕的组的稀土元素金属。铽最优选用于本发明。铽或铕与锌的原子比在约 0.005 到约 0.02 的范围内,在一些方面中,铽或铕与锌的原子比在约 0.01 到约 0.02 的范围内。硫化锌荧光体是细粒稀土元素激活的硫化锌荧光膜,其中硫化锌的晶体结构包括具有基本沿垂直于膜平面的方向排列的(111)晶向的闪锌矿(zincblende(sphalerite))晶体结构。

[0059] 硫硒化锌荧光材料可以表示为  $ZnS_xSe_{1-x}:A$ ,其中  $0 < x < 1$ ,A 是激活元素。硒化锌荧光材料可以表示为  $ZnSe:A$ ,其中 A 是激活元素。过渡金属激活的硫化锌荧光材料可以表示为  $ZnS:A$ ,其中 A 选自锰和铽。

[0060] 本发明特别涉及对如上所述的稀土元素激活的碱土硫代铝酸盐荧光材料、稀土元素激活的细粒硫化锌荧光材料、锰激活的硫化锌荧光材料、硒化锌荧光材料以及硫硒化锌荧光材料的工作寿命的改善。各种荧光材料可以设置在厚膜介电电致发光显示器内。虽

然用于稳定这些荧光体的详细机制并不清楚而且不限于任何理论,然而避免氧与荧光体反应可以有助于确保稀土元素激活剂物质保持溶解在基质硫代铝酸盐复合物的晶格内。荧光体与氧的反应可以导致氧化铝从荧光体沉淀出,从而致使剩余的材料变得更富含钡。尽管很多不同的硫代铝酸盐复合物以不同比率的碱土元素与铝的形式存在着,但是它们并非所有都是有效的荧光体基质。另外,这些稀土元素物质可以由基质硫代铝酸盐内的溶液产生,沉淀作为硫氧化物物质例如  $RE_2O_2S$ , 其中 RE 表示稀土元素。在硫代环境中以非常低的氧分压形成这些复合物是众所周知的,例如在 R. Akila 等人的文章“*Metallurgical Transactions*”, Volume 18B(1987)pp. 163-8 中所述的。本发明提供氮化铝层可以有助于最低化或避免所述的这类不期望的反应。

[0061] 目前已经证明,与用在电致发光显示器内的传统薄膜介电材料相比,氮化铝具有具有几个优点。本发明的氮化铝阻挡层具有比传统介电层(例如氧化铝)更接近于硫代铝酸盐荧光体材料的光学折射率,该传统的介电层与荧光膜的观看侧的表面接触,而且荧光体内产生的光必须穿过该介电层。这种光学折射率的改进匹配增强了光透射穿过介电层的能力,从而提高了整体的亮度。氮化铝还是稳固的,可以避免在交流厚膜介电电致发光器件工作期间存在着高电场时发生介电击穿。另外,与用在电致发光显示器内的传统薄膜介电材料相比,已经发现氮化铝包含相对较高的介电常数 13 至 15,相比较而言,氮化硅为 8 至 10,氧化铝为 7 至 8。这可以将介电层上的电压降减至最低,从而减小显示器的工作电压,并提供每厘米 0.5 至 1 兆伏的相对较高的介电击穿强度。这又有利于在荧光层与相邻的氮化铝层之间形成稳定的界面,从而向荧光层提供稳定的电荷注入,并且提供避免薄膜破裂或层离的低残留膜应力,以及提供增强光从荧光体抽取能力的约为 2.0 的高光学折射率。

[0062] 通过适当控制氮化铝的反应射频(rf)溅射的沉积气氛,特别是溅射气氛中的氮与氩的比率,可以将氮化铝膜内的残余应力减至最小。典型地,氮化铝膜可以在氩/氮的气氛中在约 0.62Pa 至 3.5Pa 的压力下以氮与氩的比率约为 0 : 50 至 20 : 50 进行溅射。该比率应当接近于约 5 : 50,以在硫代铝酸盐荧光膜上沉积低应力膜。施加在用于沉积的氮化铝溅射靶上的射频功率密度可以处在激活靶区域每平方厘米大约 2 瓦到每平方厘米大约 6 瓦的范围内。在氮化铝沉积期间,沉积衬底可以接近于环境温度。在一些情形中,氮化铝膜的厚度处在大约 30 纳米到大约 50 纳米的范围内,或者处在该范围的任何子范围内。在荧光材料的每一侧上,氮化铝还可以设置为一层或两层或多层,直到所期望的厚度。随着溅射气氛压力的增加,氮化铝的溅射速率趋向于减小,如同光学折射率那样,这多半是由于伴随的在溅射气氛内作为杂质包含的氧的分压增加而引起的。在溅射期间,随着氮分压的降低,光学折射率也随之减小,在氮分压降至 0 时,薄膜变黑。这可能与沉积膜内的氮缺乏有关。氮分压和氩分压可以设定为在沉积膜内既能获得高的光学折射率又能获得低的残余应力。氮化铝膜内的残余应力显著低于氮化硅膜内的残余应力。

[0063] 除溅射之外,也可以使用其他的方法来沉积氮化铝膜,如本领域技术人员所理解的。用于沉积氮化铝膜的原子层化学气相沉积(ALCVD)法在本领域是已知的。采用 ALCVD 可以提供更加保形(conformal)的氮化铝膜。在本发明的另一个方面,氧可以添加到氮化铝膜以改变它的光学折射率,以与相邻层的光学折射率相匹配,从而将在层之间的界面处发生的反射降至最小。图 2 示出在薄膜内用能量分散 x 射线分析法(EDX)测量的光学折射率对氮/氧比的依赖性。则折射率从氮/氧比接近于 0 时的低于 1.6(对应于氧化铝的折

射率)到薄膜内氮/氧比高于约 3:1 时的约为 2.0 变化。典型地,接近于 2 的光学折射率是理想的,它可以提供与荧光材料的高光学折射率最佳的匹配。

[0064] 如在此所述的,采用与荧光膜相接触的薄膜氮化铝层有利于光度提高的变化程度,这取决于荧光材料的成份。对于具有锰激活的硫化锌荧光膜的器件,这种提高处在大约 10%到 15%的范围,对于溅射的铽激活的硫化锌荧光体,这种提高处在大约 10%到 30%的范围,对于铈激活的硫代铝酸钡盐膜,这种提高处在大约 30%到 40%的范围。

[0065] 本发明的一个实施方案是提供一种在选自下组的荧光膜之上沉积的薄膜氮化铝层,该组包括:稀土元素激活的硫代铝酸钡盐,其中铝/钡比介于 2 到 4 之间;稀土元素激活的细粒硫化锌;过渡金属激活的硫化锌;稀土元素或过渡金属激活的硒化锌;以及稀土元素或过渡金属激活的碲化锌。这种结构设置在厚膜介电电致发光器件内,如此处说明的。氧化铟锡透明导体层沉积在氮化铝层上。

[0066] 本发明的第二个实施方案是一种交流厚膜介电电致发光器件,具有:厚介电膜;选自下组的荧光膜,该组包括:稀土元素激活的硫代铝酸钡盐,其中铝/钡比介于 2 到 4 之间,稀土元素激活的细粒硫化锌,过渡金属激活的硫化锌,稀土元素或过渡金属激活的硒化锌,以及稀土元素或过渡金属激活的碲化锌;沉积在荧光膜上的薄膜氮化铝层;沉积在氮化铝层上的不同成份的第二薄膜介电层;以及沉积在第二介电层上的氧化铟锡透明导体膜。

[0067] 本发明的第三个实施方案是一种交流厚膜介电电致发光器件,具有厚介电膜和选自下组的荧光膜,该组包括:稀土元素激活的硫代铝酸钡盐,其中铝/钡比介于 2 到 4 之间;稀土元素激活的细粒硫化锌;过渡金属激活的硫化锌;稀土元素或过渡金属激活的硒化锌;以及稀土元素或过渡金属激活的碲化锌;该电致发光器件还具有与荧光膜两表面都接触的薄膜氮化铝层。

[0068] 本发明的第四个实施方案是上述第一至第三实施方案中任一个的交流厚膜介电电致发光器件,其中荧光体成份包括镁,并且镁与钡加镁的原子浓度比在约 0.001 到 0.2 的范围内。

[0069] 本发明的第五个实施方案是上述第一至第四实施方案中任一个的交流厚膜介电电致发光器件,其中荧光体用三价铈或铈激活,优选铈激活,并且铈或铈与钡或钡加镁的原子比在大约 0.005 到 0.04 的范围内,优选在大约 0.015 到 0.03 的范围内。

[0070] 上述的公开一般地描述了本发明。更加完整的理解可以参看下面的具体实施例来获得。这些实施例仅是以解释的目的而说明,并不在于限制本发明的范围。只要提出条件或者给予便利,形式上的改变以及等同物的替换都是可以想像的。尽管此处采用了专用术语,但是这类术语旨在是描述性的而并非限制性的。

[0071] 实施例

[0072] 实施例 1

[0073] 构造一个厚膜介电电致发光器件,该器件结合有包含用铈激活的硫代铝酸钡盐的薄膜荧光层。厚膜衬底包括一个 5cm×5cm 的氧化铝衬底,厚度大约为 0.1cm。将金电极沉积在衬底上,接着依照本申请人于 2000 年 5 月 12 日提交的共同未决国际申请 PCT CA00/00561(其全部内容引入在此作参考)所列举的方法沉积厚膜高介电常数的介电层。用本申请人于 2001 年 1 月 17 日提交的共同未决美国专利申请 09/761,971(其全部内容引

入在此作参考)所述的溶胶凝胶技术,将包含钛酸钡的、厚度约为 100-200 内米的薄膜介电层沉积在厚膜介电层之上。依照本申请人的美国专利申请 09/747,315(其全部内容引入在此作参考)的方法,将相对于钡具有大约 3%原子浓度的铈激活的 400nm 厚硫代铝酸钡镁盐荧光膜电子束沉积在钛酸钡层上。在沉积之后,将沉积的荧光体在氮的环境下放置在带状炉 (belt furnace) 内用大约 700°C 的峰值温度退火 12 分钟。

[0074] 然后,用一个 38cm×12cm×0.64cm 的厚矩形靶溅射沉积 50nm 厚的氮化铝层。溅射气氛通过向溅射腔以 5sccm 的速率注入氮、以 50sccm 的速率注入氩以维持大约 0.7Pa 的压力来进行保持。衬底在沉积之前处于环境温度。对溅射靶的射频功率大约为 2000 瓦。沉积速率大约为每秒 4 到 6 埃。对薄膜的能量分散 x 射线光谱分析显示出它具有小于 0.2 的氧/氮原子比。对在类似条件下溅射到硅晶片上的氮化铝膜的 X 射线衍射分析显示出这样沉积的薄膜具有大量的 (largely) 非晶质结构,该结构具有很少部分的结晶氮化铝,同时还显示出随后在 450°C 下退过火的类似薄膜基本上结晶为六角晶体结构,其结晶 c 轴优先沿垂直于膜表面的方向取向。该优选的取向采用装备有区域探测器的 x 射线衍射仪来测量。

[0075] 接下来,依照本申请人的共同未决国际申请 PCT CA00/00561(其全部内容引入在此作参考)的方法沉积氧化铟锡上导体膜,在沉积完氧化铟锡之后并在测试之前,将所完成的器件在空气中以大约 550°C 进行退火,然后在氮的环境中以大约 550°C 进行退火。

[0076] 通过施加 240Hz 交变极性、脉冲宽度为 30 纳秒以及在光学阈值电压处振幅为 60 伏的方波电压波形,测试该器件。图 3 示出该器件的作为施加电压的函数的亮度。从该数据可以看出,在超过 145 伏阈值电压以上 60 伏处的亮度大约是每平方米 180 坎德拉。

#### [0077] 实施例 2

[0078] 除氮化铝介电层用类似厚度的氧化铝层替代外,类似于实施例 1 构造一个器件。该器件的亮度数据也示出在图 3 中,在超过 160 伏阈值电压以上 60 伏处显示出的亮度大约是每平方米 120 坎德拉。与具有氧化铝层的器件的阈值电压相比,具有氮化铝层的器件的较低阈值电压归因于氮化铝的较高介电常数。对于具有氮化铝层的器件,超过其阈值电压以上 60 伏处的亮度比具有氧化铝层的器件高大约 40%。

#### [0079] 实施例 3

[0080] 除用铽激活的硫化锌而不是用铈激活的硫代铝酸钡盐溅射荧光层形成大约 700 纳米的厚度外,类似于实施例 1 构造一个器件。对于这个器件,在相同测试条件下作为电压函数的亮度示出在图 4 中。从该数据可以看出,超过 170 伏阈值电压以上 60 伏处的亮度大约是每平方米 3000 坎德拉。

#### [0081] 实施例 4

[0082] 除氮化铝介电层用类似厚度的氧化铝层替代外,类似于实施例 3 构造一个器件。对于这个器件,在相同测试条件下的亮度数据也示出在图 4 中,其中示出在超过其 180 伏阈值电压以上 60 伏处的亮度大约为每平方米 2100 坎德拉。如同具有铈激活的硫代铝酸钡盐荧光体的器件,本实施例的器件具有比带有氮化铝层的实施例 3 的器件更高的阈值电压,这再次归因于氮化铝与氧化铝相比所具有的较高介电常数。对于具有氮化铝层的器件,在超过阈值电压 60 伏处的亮度比具有氧化铝层的器件的相应亮度高大约 40%。

#### [0083] 实施例 5

[0084] 除氮化铝层用氧掺杂形成氮氧化铝外,类似于实施例 3 构造一个器件。从图 4 可以看出,其阈值电压和亮度值介于具有纯氮化铝层的器件与具有氧化铝层的器件的阈值电压和亮度值之间。

[0085] 实施例 6

[0086] 除荧光层是锰激活的硫化锌而不是铈激活的硫代铝酸钡盐,并形成大约 860 纳米的厚度外,类似于实施例 1 构造一个器件。对于这个器件,在相同测试条件下作为电压函数的亮度示出在图 5 中。从该数据可以看出,超过 155 伏阈值电压以上 60 伏处的亮度大约为每平方米 4000 坎德拉。

[0087] 实施例 7

[0088] 除氮化铝介电层用类似厚度的氧化铝层替代外,类似于实施例 6 构造一个器件。对于这个器件,在相同测试条件下的亮度数据也示出在图 5 中,其中示出在超过其 160 伏阈值电压以上 60 伏处的亮度大约为每平方米 3700 坎德拉。如同具有铈激活的硫代铝酸钡盐荧光体的器件,本实施例的器件具有比实施例 6 具有氮化铝层的器件更高的阈值电压,尽管这些实施例的差别较小。对于具有氮化铝层的器件,超过阈值电压以上 60 伏处的亮度比具有氧化铝层的器件的相应亮度高大约 10%。

[0089] 实施例 8

[0090] 构造两个类似于实施例 1 和实施例 2 的器件,并在相同的驱动条件下进行寿命测试。图 6 示出对于具有氮化铝和具有氧化铝上介电层的电致发光器件的比较寿命数据,其表明沉积在硫代铝酸盐荧光膜上的氮化铝膜对硫代铝酸盐荧光体具有稳定的效果。该数据示出对于具有氧化铝上介电层的器件,在 200 小时之后亮度降为 0,然而对于具有氮化铝层的器件,在最初的老化阶段之后亮度减小得非常慢。

[0091] 实施例 9

[0092] 构造四个具有铈激活的硫化锌荧光体的器件,两个类似于具有氮化铝上介电层的实施例 3,两个类似于具有氧化铝上介电层的实施例 4,并在相同的驱动条件下以 600Hz 的驱动频率进行寿命测试。图 7 示出对于具有氮化铝和对于具有氧化铝上介电层的电致发光器件的比较寿命数据,其表明氮化铝膜对硫化锌荧光体具有稳定效果。该数据示出前两个器件的初始亮度高于每平方米 2700 坎德拉,而且在 850 个工作小时中基本没有变化,而后两个器件具有类似的初始亮度,但亮度初始明显降为每平方米大约 2200 坎德拉,而且在测试 850 小时后从初始降稳步下降到每平方米大约 1500 坎德拉。

[0093] 尽管在此已经详细描述了本发明的优选实施方案,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明的精神或所附权利要求书的范围下可以对本发明做出各种改变。

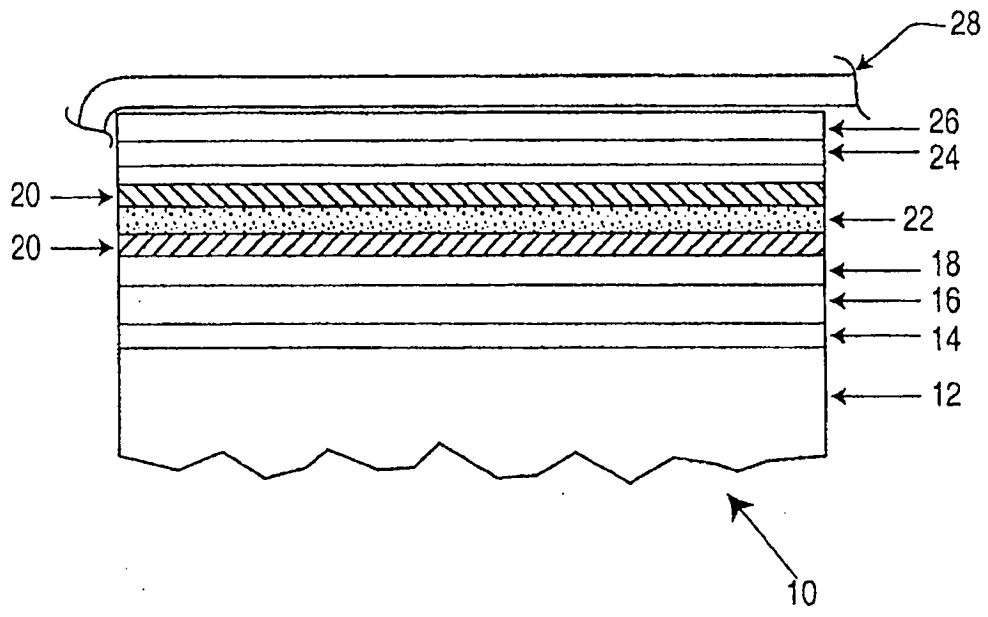


图 1

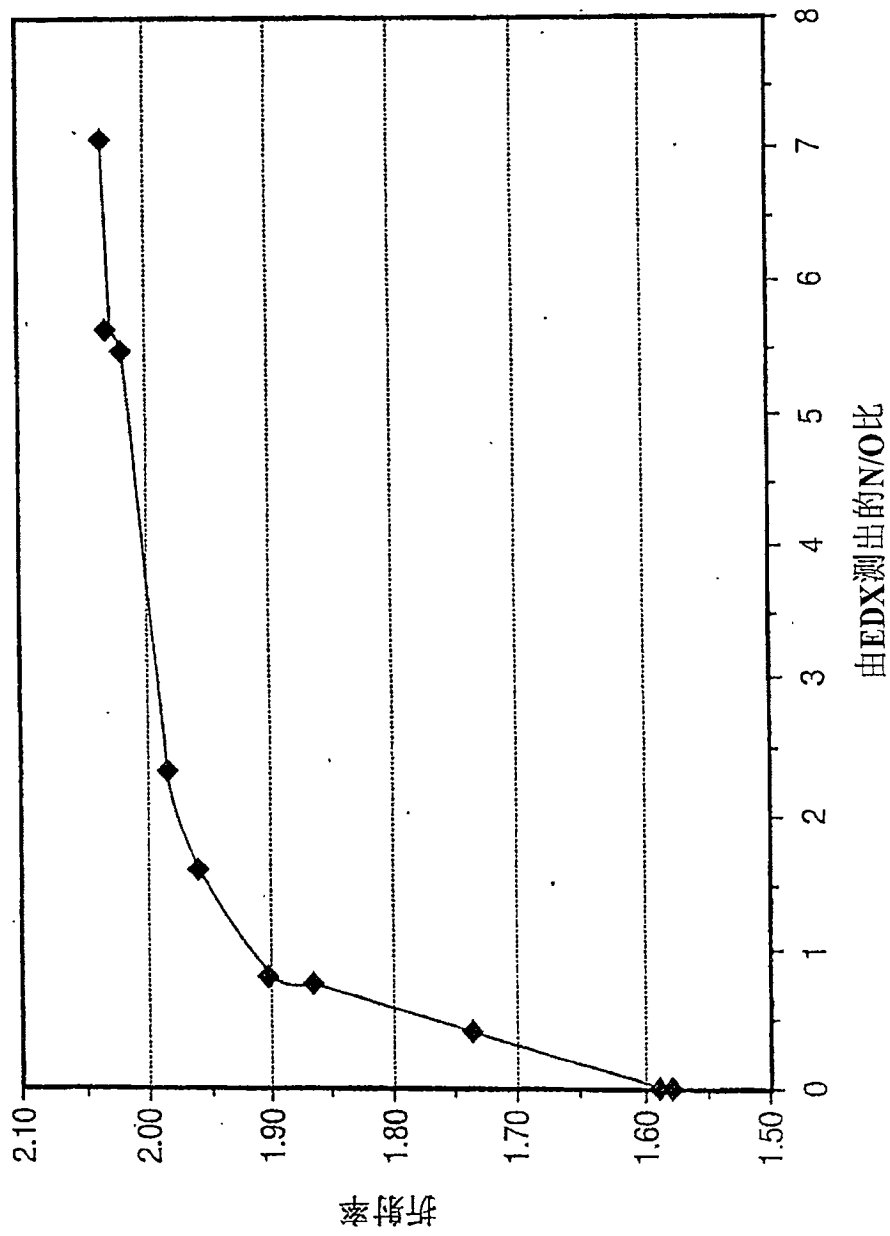


图 2

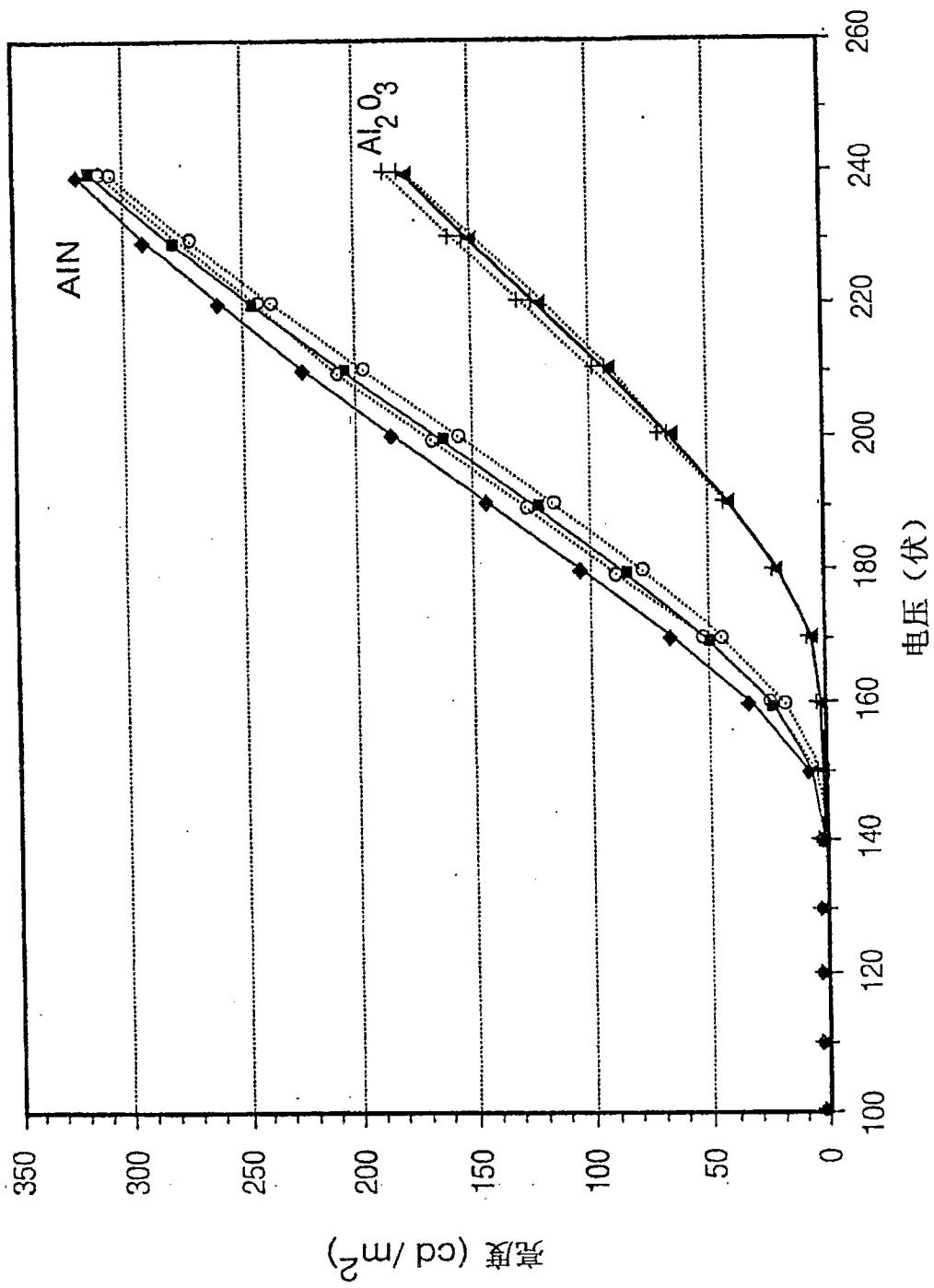


图 3

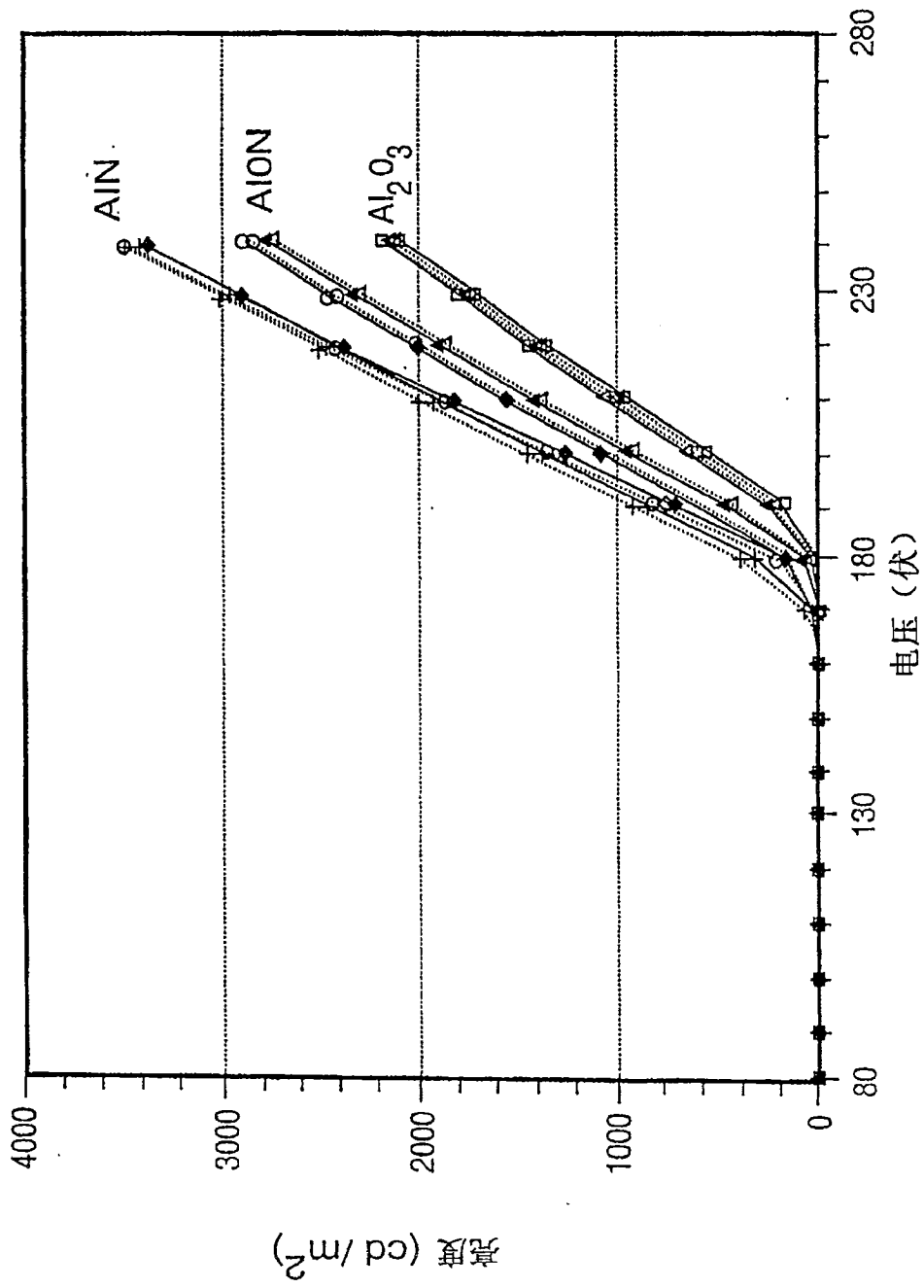


图 4

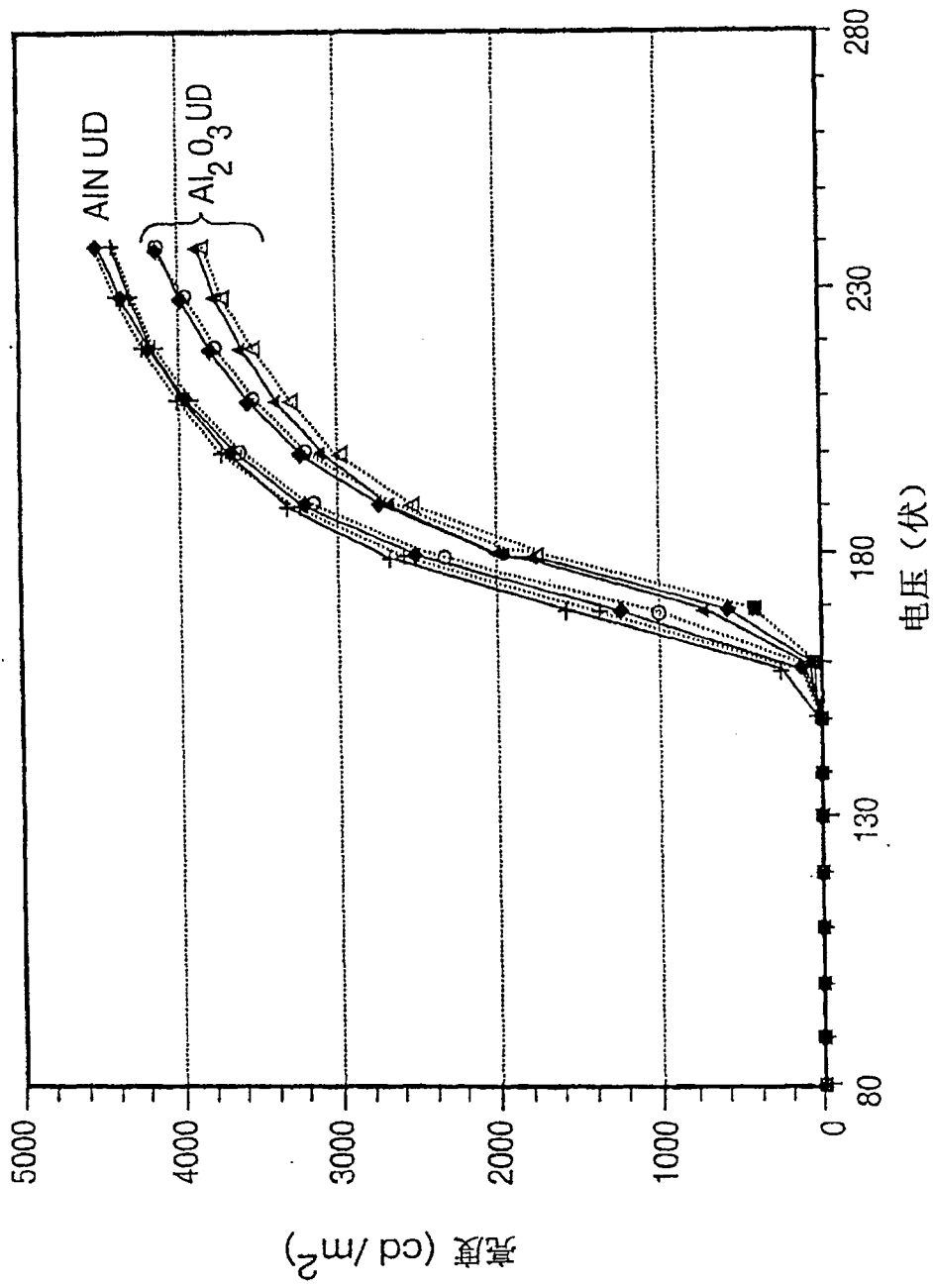


图 5

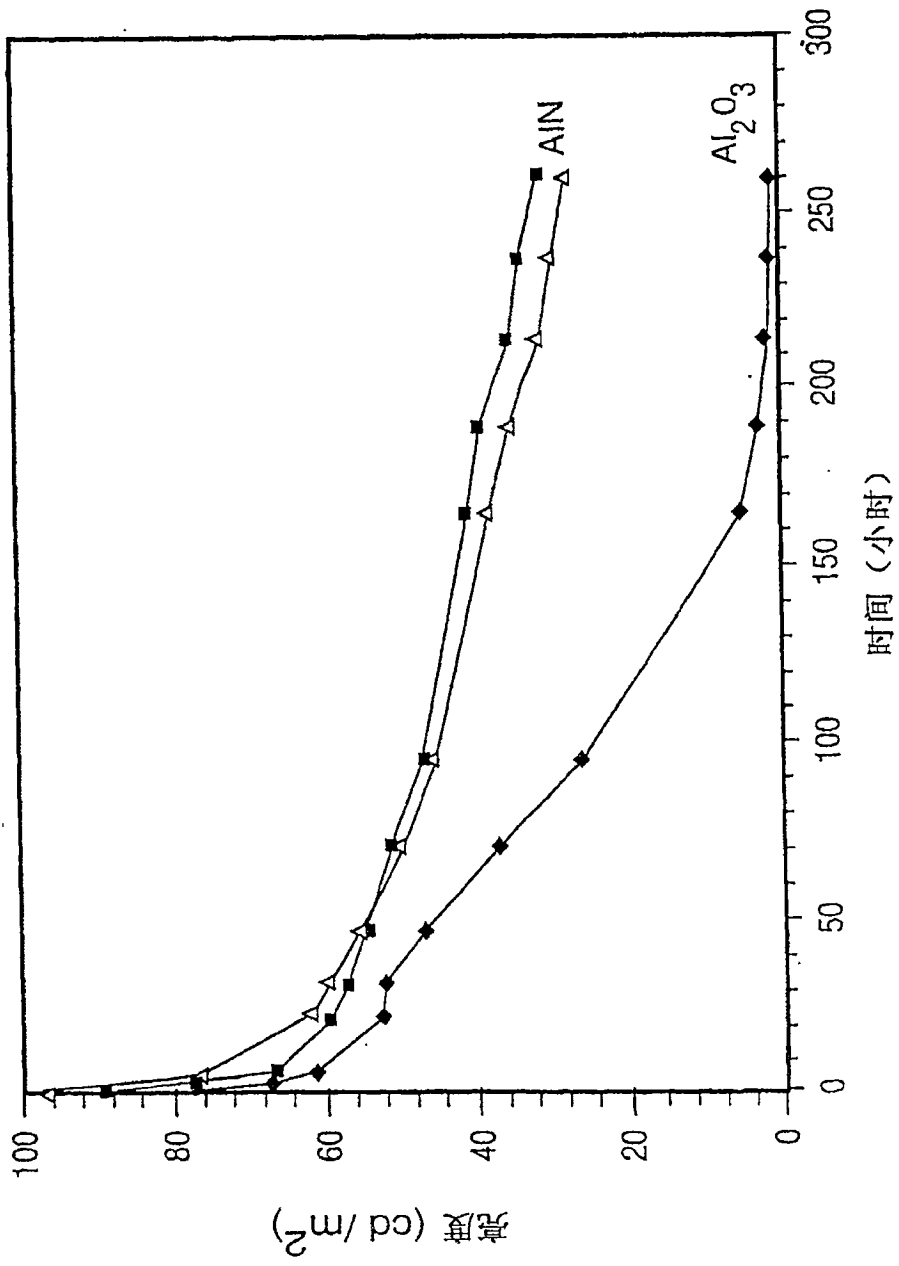


图 6

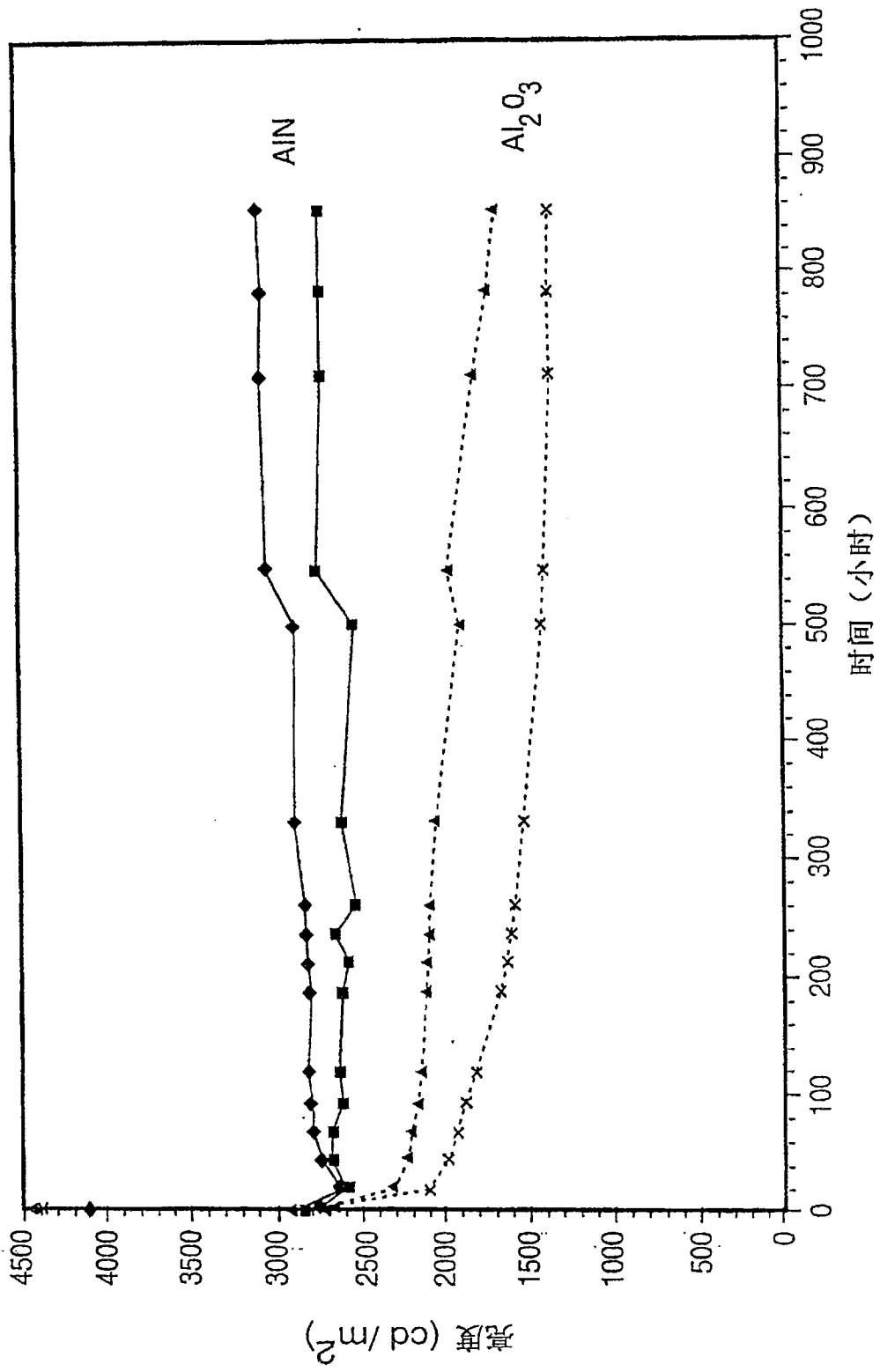


图 7

专利名称(译)	用于电致发光显示器的氮化铝钝化的荧光体		
公开(公告)号	<a href="#">CN1820551B</a>	公开(公告)日	2010-10-06
申请号	CN200380106894.2	申请日	2003-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术公司		
申请(专利权)人(译)	伊菲雷技术公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊菲雷知识产权公司		
[标]发明人	刘国		
发明人	刘国		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/22 H05B33/10 C09K11/84 C09K11/88 B32B9/00 C09K11/02 C09K11/57 C09K11/77 H05B33/12		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/7703 C09K11/7706 H05B33/22 C09K11/773 C09K11/7734 C09K11/883 H05B33/14 C09K11/7702 C09K11/574 C09K11/7718 H05B33/10 C09K11/7721 C09K11/7731 C09K11/7745 C09K11/886 Y10S428/917 Y10T428/26		
代理人(译)	谢丽娜		
审查员(译)	刘军		
优先权	60/434639 2002-12-20 US		
其他公开文献	CN1820551A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种新颖的结构，以改善用在交流厚膜介电电致发光显示器内的荧光体的亮度和工作稳定性。该新颖结构包括与荧光膜接触的氮化铝阻挡层，用来避免由于与氧的反应而引起的荧光体的恶化。该阻挡层可以采用与用来沉积和退火荧光膜的工艺相适合的真空沉积工艺进行沉积。本发明特别适用于在采用厚介电层的电致发光显示器内使用的荧光体，在高处理温度下形成并激活荧光膜。

