



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993447 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200580026714.9

(22) 申请日 2005.08.05

(30) 优先权数据

60/599,036 2004.08.06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2005/001214 2005.08.05

(87) PCT申请的公布数据

W02006/012748 EN 2006.02.09

(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 詹姆斯·亚历山大·罗伯特·斯泰尔斯  
莫拉德·卡姆卡尔

(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 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C09K 11/77(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1381540 A, 2002.11.27, 全文.

CN 1333322 A, 2002.01.30, 全文.

CA 2495771 A1, 2004.03.25, 摘要及权利要求 1-6, 8 和 17.

CA 2469538 A1, 2003.07.10, 全文.

CA 2482833 A1, 2003.10.30, 摘要及权利要求 1-3, 5-9, 11 和 55.

CA 2447626 A1, 2002.12.05, 全文.

CA 2431084 A1, 2002.07.04, 摘要及权利要求 1-51.

CA 2478439 A1, 2003.10.02, 摘要及权利要求 1-41.

审查员 张恒君

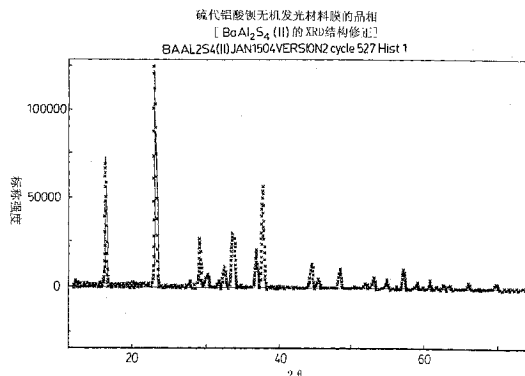
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 10 页

(54) 发明名称

具有新型晶体结构的硫代铝酸钡无机发光材料

(57) 摘要

本发明提供一种具有新型晶体结构的硫代铝酸盐无机发光材料化合物  $BaAl_2S_4$  和  $BaAl_4S_7$ , 其具有较高的亮度和改进的色彩坐标。本发明也涉及稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜, 其包括具有新型晶格结构的无机发光材料化合物, 所述晶格结构增加从所述膜的电致发光发射。无机发光材料膜用于电致发光显示器, 尤其是厚膜介电电致发光显示器。



1. 一种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,包括具有面心斜方晶系晶格结构的无机发光材料化合物,所述晶格结构增加从所述膜的电致发光的发射,其中所述无机发光材料化合物是选自  $BaAl_2S_4$ (II) 和  $BaAl_4S_7$ (II) 的至少一种,且其中所述稀土元素是铕。

2. 如权利要求 1 的无机发光材料膜,其中所述无机发光材料膜另外包括具有立方晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (I)。

3. 如权利要求 2 的无机发光材料膜,其中所述无机发光材料膜包括均匀的  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 的混合物。

4. 如权利要求 3 的无机发光材料膜,其中所述  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 的粒度为 5 ~ 30 纳米。

5. 如权利要求 4 的无机发光材料膜,其中  $BaAl_2S_4$ (II) 相对于  $[BaAl_2S_4$ (II)+ $BaAl_2S_4$ (I)] 的摩尔分数为 0.3 ~ 0.9。

6. 如权利要求 1 的无机发光材料膜,其中所述无机发光材料膜另外包括具有斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$ (I)。

7. 如权利要求 6 的无机发光材料膜,其中所述无机发光材料膜包括均匀的  $BaAl_4S_7$ (I) 和  $BaAl_4S_7$ (II) 的混合物。

8. 如权利要求 1 的无机发光材料膜,其中所述无机发光材料化合物表示为  $Ba_{1-x}RE_xAl_2S_4$  或  $Ba_{1-x}RE_xAl_4S_7$ ,其中 RE 是所述稀土元素,和 x 的值足够小,使得没有析出第二结晶相。

9. 一种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,包括具有面心斜方晶系晶格结构的无机发光材料化合物,所述晶格结构增加从所述膜的电致发光的发射,其中所述无机发光材料化合物是选自以氧掺杂的  $BaAl_2S_4$ (II) 和以氧掺杂的  $BaAl_4S_7$ (II) 的至少一种,且其中所述稀土元素是铕。

10. 如权利要求 9 的无机发光材料膜,其中在所述化合物的晶格结构中所述氧部分代替硫。

11. 如权利要求 10 的无机发光材料膜,其中所述化合物具有式  $BaAl_2S_{4-x}O_xRE$ ,其中 RE 是所述稀土元素,x 足够小使得在所述膜中用氧代替硫不析出第二结晶相。

12. 如权利要求 10 的无机发光材料膜,其中所述化合物具有式  $BaAl_4S_{7-x}O_xRE$ ,其中 RE 是所述稀土元素,x 足够小,使得在所述膜中用氧代替硫不析出第二结晶相。

13. 一种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,包括具有面心斜方晶系晶格结构的无机发光材料化合物,所述晶格结构增加从所述膜的电致发光的发射,其中所述无机发光材料化合物是选自:

i) 以氧和元素周期表第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_2S_4$ (II),和

ii) 以氧和元素周期表第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_4S_7$ (II) 中的至少一种,

且其中所述稀土元素是铕。

14. 如权利要求 13 的无机发光材料膜,其中在所述化合物的晶格结构中所述元素 M 部分代替钡。

15. 如权利要求 14 的无机发光材料膜,其中所述化合物表示为式  $Ba_{1-x}M_xAl_2S_4RE$  或  $Ba_{1-x}M_xAl_4S_7RE$ ,其中 RE 是所述稀土元素,x 足够小,以在所述膜中不析出第二结晶相。

16. 一种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,包括具有面心斜方晶系晶格结

构的无机发光材料化合物,所述晶格结构增加从所述膜的电致发光的发射,其中所述无机发光材料化合物表示为  $BaAl_2S_{4-x}Se_x$ , 和  $x$  足够小以在所述膜中不析出第二结晶相,且其中所述稀土元素是铈。

17. 一种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,包括具有面心斜方晶系晶格结构的无机发光材料化合物,所述晶格结构增加从所述膜的电致发光的发射,其中所述无机发光材料化合物表示为  $BaAl_4S_{7-x}Se_x$ , 和  $x$  足够小以在所述膜中不析出第二结晶相,且其中所述稀土元素是铈。

18. 一种发蓝光的稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下化合物的一种或多种的混合物:

- (a) 具有立方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$  (I) 无机发光材料化合物;
  - (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$  (II) 无机发光材料化合物;
  - (c) 具有斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$  (I) 无机发光材料化合物;和
  - (d) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$  (II) 无机发光材料化合物,
- 其中所述组合物包括 (b) 或 (d) 的至少一种。

19. 如权利要求 18 的组合物,其中所述组合物包括均匀的 (a) 和 (b) 的混合物。

20. 如权利要求 19 的组合物,其中以 0.3 ~ 0.9 的 (b) 相对于 [(b)+(a)] 的摩尔分数提供 (a) 和 (b)。

21. 如权利要求 18 的组合物,其中所述组合物包括均匀的 (b) 和 (d) 的混合物。

22. 如权利要求 18 的组合物,其中所述稀土元素是铈。

23. 一种发蓝光的稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下化合物的一种或多种的混合物:

- (a) 具有立方晶系晶格结构的以氧掺杂的  $BaAl_2S_4$  (I) 无机发光材料化合物;
  - (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的以氧掺杂的  $BaAl_2S_4$  (II) 无机发光材料化合物;
  - (c) 具有斜方晶系晶格结构的以氧掺杂的  $BaAl_4S_7$  (I) 无机发光材料化合物;和
  - (d) 具有面心斜方晶系晶格结构的以氧掺杂的  $BaAl_4S_7$  (II) 无机发光材料化合物,
- 其中所述组合物包括 (b) 或 (d) 的至少一种。

24. 如权利要求 23 的组合物,其中在所述化合物的晶格结构中所述氧部分代替硫。

25. 一种发蓝光的稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下化合物的一种或多种的混合物:

(a) 具有立方晶系晶格结构的以元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_2S_4$  (I) 无机发光材料化合物;

(b) 具有面心斜方晶系晶格结构的以元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_2S_4$  (II) 无机发光材料化合物;

(c) 具有斜方晶系晶格结构的以元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_4S_7$  (I) 无机发光材料化合物;和

(d) 具有面心斜方晶系晶格结构的以元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $BaAl_4S_7$  (II) 无机发光材料化合物,

其中所述组合物包括 (b) 或 (d) 的至少一种。

26. 如权利要求 25 的组合物,其中在所述化合物的晶格结构中所述元素 M 部分代替钡。

27. 一种发蓝光的稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下化合物的一种或多种的混合物:

(a) 具有立方晶系晶格结构的以氧和元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 无机发光材料化合物;

(b) 具有面心斜方晶系晶格结构的以氧和元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 无机发光材料化合物;

(c) 具有斜方晶系晶格结构的以氧和元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (I) 无机发光材料化合物;和

(d) 具有面心斜方晶系晶格结构的以氧和元素周期表的第 IIA 族的元素 M 掺杂的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 无机发光材料化合物,

其中所述组合物包括 (b) 或 (d) 的至少一种。

28. 一种稀土元素活化的无机发光材料膜组合物,包括均匀的具有立方晶系晶格结构的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和具有面心斜方晶系晶格结构的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的混合物,其中所述稀土元素是铈。

29. 如权利要求 28 的无机发光材料膜组合物,其中所述  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的粒度为 5 ~ 30 纳米。

30. 如权利要求 28 的无机发光材料膜组合物,其中  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 相对于  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的摩尔分数为 0.3 ~ 0.9。

31. 如权利要求 18 的无机发光材料组合物,其中所述组合物作为薄膜提供。

32. 一种电致发光器件,所述器件包括权利要求 1 的无机发光材料膜,权利要求 18 的无机发光材料组合物,或权利要求 28 的无机发光材料膜组合物。

33. 一种电致发光器件,所述器件包括权利要求 28 的无机发光材料膜组合物。

34. 如权利要求 32 或 33 的器件,其中所述器件是包括厚膜介电层的厚膜介电电致发光器件。

## 具有新型晶体结构的硫代铝酸钡无机发光材料

### 发明领域

[0001] 本发明涉及提高硫代铝酸钡无机发光材料的亮度和能量效率。更具体地说,本发明提供一种具有新型晶格结构的新颖硫代铝酸盐无机发光材料,其显示出较高的亮度和改进的色彩坐标。

[0002] 本发明的背景技术

[0003] 通常,铈活化的硫代铝酸钡或硫代铝酸钡镁薄膜无机发光材料已经用于厚膜介电电致发光显示器。尽管借助于改进的沉积和结晶方法,以及通过改进整个显示结构,特别是改进邻近于无机发光材料膜的化学阻挡层和电子注入增强层,已经显著上提高了这些无机发光材料的性能,但是仍需要提供比通过这些现有技术中已知的无机发光材料具有更高亮度和能量效率的无机发光材料。

[0004] 现有技术的  $BaAl_2S_4$  和  $BaAl_4S_7$  化合物已分别被鉴定为具有一种晶格结构。对于  $BaAl_2S_4$ , 本发明中称为  $BaAl_2S_4(I)$ , 其是具有 12.65 埃单位晶格常数的立方晶格, 在晶体晶胞中包括 12 个  $BaAl_2S_4$  分子, 所述晶体晶胞根据晶体对称限定的 Hermann Mauguin 空间群 Pa-3 排列。Hermann Mauguin 空间群的定义见 Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) 网址 <http://www.structure.llnl.gov/xray/comp/spaceinstr.htm>。如上所述这些化合物的晶格结构和根据 X 射线衍射确定的数据公开于 Materials Research Bulletin Volume 17(1992), page 1169。  $BaAl_2S_4(I)$  的晶格结构的特征在于使用  $Cu K\alpha$  X 射线产生衍射数据的时候, 在  $\theta = 15.7^\circ$  和在  $23.3^\circ$  的衍射角处具有 X 射线衍射反射。该晶格结构具有包括钡原子的 12 个原子位点, 其中的 8 个关于空间群的对称要素是同等的, 其中剩余的 4 个也与空间群的对称要素相关, 但是两组钡原子占据晶格中的原子不等同位点。应理解如果化合物掺杂有化学上类似于钡的铈, 铈原子会占据通常由钡原子占据的原子位点, 因此铈原子可占据两种不同类型的位点, 因此从相应的每种类型的位点引起不同的电致发光的发光特性。

[0005] 对于本发明中称为  $BaAl_4S_7(I)$  的  $BaAl_4S_7$ , 其以前已知的晶格结构具有斜方点阵, 晶格常数  $a = 14.81$  埃,  $b = 6.22$  埃和  $c = 5.89$  埃, 并在晶体晶胞中包括 2 个  $BaAl_4S_7$  分子, 所述晶体晶胞根据晶体对称限定的 Hermann Mauguin 空间群  $P m n 2_1$  排列。该晶格结构在晶胞中具有包括钡的两个原子位点, 其通过空间群的对称要素彼此相关, 所以铈仅有一种类型的位点可以取代。已经根据 X 射线衍射数据确定了这些化合物的晶体结构, 如 Eisenmann et Al 在 Rev. Chim Miner. Volume 20(1983), pg. 329 中所述的。由晶体学数据计算的密度是每立方厘米 2.88 克。

[0006] 如果沉积膜的化学组成与所需无机发光材料化合物的化学计量为同量的, 可以提高无机发光材料的性能, 但是, 现有技术既没有预期对于给定的化学计量存在超过一种结晶相, 也没有教导或建议通过确保无机发光材料由优选的结晶相或优选结晶相的混合物组成, 可以实现性能优点。

[0007] 因此需要提供硫代铝酸钡无机发光材料化合物, 其与现有技术的那些相比, 具有增加的电致发光的发射。

## 发明内容

[0008] 本发明提供具有新型晶格结构的新型发蓝光硫代铝酸钡无机发光材料化合物和组合物,在全色交流电致发光显示器中用作无机发光材料膜,所述无机发光材料膜相对于具有现有技术已知的晶格结构的硫代铝酸钡无机发光材料膜,具有较高的亮度和改进的色彩坐标。

[0009] 根据本发明的一个方面,提供稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,其包括增加从所述膜的电致发光发射的晶格结构。

[0010] 根据本发明的一个方面,提供稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,其包括具有增加从所述膜的电致发光发射的晶格结构的化合物。

[0011] 根据本发明的另一个方面,提供稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,其包括一种或多种具有增加从所述膜的电致发光发射的晶格结构的化合物。

[0012] 根据本发明的其它方面,提供稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,其包括具有增加从所述化合物的电致发光发射的晶格结构的化合物,其中所述化合物具有从约 475nm 到约 495nm 的蓝色发光峰值波长。

[0013] 根据本发明的另一个方面,提供稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,其包括一种或多种硫代铝酸钡无机发光材料化合物,所述硫代铝酸钡无机发光材料化合物具有增加从所述化合物的电致发光发射的晶格结构。

[0014] 根据本发明的其它方面,提供稀土元素活化的  $BaAl_2S_4$  无机发光材料化合物,其具有面心斜方晶系的晶格结构。

[0015] 根据本发明的另一个方面,提供稀土元素活化的  $BaAl_4S_7$  无机发光材料化合物,其具有面心斜方晶系的晶格结构。

[0016] 这些方面中,这些无机发光材料化合物掺杂有稀土元素作为活化剂,所述稀土元素选自铈和铈。另外的方面中,稀土元素是铈。

[0017] 根据本发明的其它方面,提供发蓝光稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下的一种或多种混合物:

[0018] (a) 具有立方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (I) 无机发光材料化合物;

[0019] (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (II) 无机发光材料化合物;

[0020] (c) 具有斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$ (I) 无机发光材料化合物;和

[0021] (d) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$ (II) 无机发光材料化合物,

[0022] 其中所述组合物包括至少 (b) 或 (d)。

[0023] 根据本发明的另一方面,提供了稀土元素活化的发蓝光硫代铝酸钡无机发光材料组合物,所述组合物包括以下的混合物:

[0024] (a) 具有立方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (I) 化合物;和

[0025] (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (II) 化合物。

[0026] 在这些方面中,组合物的 (b) 与 [(b)+(a)] 的摩尔分数为约 0.3 ~ 0.9。

[0027] 根据本发明的另一方面,提供发蓝光铈活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜,所述无机发光材料膜包括  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 的混合物。

[0028] 根据本发明的另一个方面,提供发蓝光稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料

组合物,所述组合物包括以下的混合物:

[0029] (a) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$  (II) 无机发光材料化合物;和

[0030] (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$  (II) 化合物。

[0031] 在上述的任一方面中,所述稀土元素活化剂包括铕。

[0032] 在上述的任一方面中,本发明的化合物在晶格结构中可另外包括部分代替硫的氧。

[0033] 在上述的任一方面中,本发明的化合物在晶格结构中可另外包括部分代替钡的元素周期表第 IIA 族的元素。

[0034] 本领域技术人员应理解,本发明的无机发光材料化合物可包括稀土活化剂和部分代替钡的元素周期表第 IIA 族元素和部分代替硫的氧的任何组合。

[0035] 在这些方面中,本发明包括沉积含有一种或多种稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料化合物的无机发光材料膜的方法,其中所述一种或多种无机发光材料化合物的至少一种具有增加从所述无机发光材料膜电致发光发射的晶格结构。

[0036] 根据本发明更进一步的方面,提供具有式  $BaAl_2S_{4-x}O_x$  的新型无机发光材料化合物,其中  $x$  足够小,使得用氧代替硫不会析出第二结晶相。

[0037] 根据本发明的更进一步的方面,提供具有式  $BaAl_4S_{7-x}O_x$  的新型无机发光材料化合物,其中  $x$  足够小,使得用氧代替硫不会析出第二结晶相。

[0038] 在本发明的这些方面中,对于本发明的硫代铝酸钡化合物或组合物任一项的稀土元素活化剂是铕。在这些方面中,无机发光材料化合物表示为  $Ba_{1-x}RE_xAl_2S_4$  和  $Ba_{1-x}RE_xAl_4S_7$ ,其中用在无机发光材料中作为发光中心的稀土元素部分替换钡,且其中  $x$  的值足够小,使得不析出第二结晶相。

[0039] 本发明的其他方面中,提供本发明的无机发光材料化合物,其用元素  $M$  部分代替钡,形成  $Ba_{1-x}M_xAl_2S_4$  和  $Ba_{1-x}M_xAl_4S_7$ 。 $M$  选自元素周期表的第 IIA 族或 IIB 族, $x$  足够小以不析出第二结晶相。

[0040] 在其他的方面中,本发明的稀土元素活化的硫代铝酸钡化合物或组合物作为无机发光材料膜引入电致发光显示器中,尤其是厚膜介电电致发光显示器中。

[0041] 本发明的其他特征和优点从以下的详细说明会更加明显。然而应该理解,表示本发明实施方式的详细说明和具体例子仅仅为例证说明,对本领域技术人员而言,根据本发明的详细说明在本发明精神和范围内的各种改变和变化是显而易见的。

## 附图说明

[0042] 从本发明中给出的详细说明和附图中,会更彻底地理解本发明,这些详细说明和附图仅作为例证说明而不是限制本发明意欲保护的范围。

[0043] 图 1 显示多相硫代铝酸钡无机发光材料膜的电致发光发射的 CIEY 坐标;

[0044] 图 2 显示包括  $BaAl_2S_4$  (II) 的无机发光材料膜的粉末 X 射线衍射数据和表示由修正的晶格参数计算的图案曲线;

[0045] 图 3 显示包括  $BaAl_4S_7$  (II) 的无机发光材料膜的粉末 X 射线衍射数据和表示由修正的晶格参数计算的图案曲线;

[0046] 图 4 表示对于具有由  $BaAl_2S_4$  (II) 组成的无机发光材料膜的电致发光器件的亮度

与施加电压的函数关系；

[0047] 图 5 显示具有由  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 组成的无机发光材料膜的电致发光器件的亮度与施加电压的函数关系；

[0048] 图 6 显示具有由主要的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 与少量的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 组成的无机发光材料膜的电致发光器件的亮度与施加电压的函数关系；

[0049] 图 7 显示具有由约等比例的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 组成的无机发光材料膜的电致发光器件的亮度与施加电压的函数关系；

[0050] 图 8 显示具有包括  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的无机发光材料膜的电致发光器件的区域发光与两相相对浓度的函数关系；

[0051] 图 9 显示具有包括  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的无机发光材料膜的电致发光器件的 1931CIE Y 坐标与两相相对浓度的函数关系；和

[0052] 图 10 显示具有包括  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的无机发光材料膜的电致发光器件的区域发光与两相相对浓度的函数关系。

[0053] 发明的详细说明

[0054] 本发明涉及通过使得硫代铝酸钡无机发光材料结晶成具有如下晶格结构从而改进它们的亮度和能量效率，其中所述晶格结构增加从所述无机发光材料的电致发光发射。本申请人目前开发了新型的硫代铝酸钡无机发光材料化合物，其与现有技术的化合物相比显示出增强的发光和改善的颜色。在电致发光器件中所述化合物沉积为薄膜无机发光材料。

[0055] 在本发明的一个方面中，申请人开发了具有新型晶格结构的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$  无机发光材料化合物。本发明中称为  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的该新型结构具有面心斜方晶系晶格结构，晶格常数  $a = 21.91$  埃， $b = 20.98$  埃和  $c = 12.13$  埃，并且在晶体晶胞中包括 32 个  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$  分子，所述晶体晶胞根据晶体对称限定 Hermann Mauguin 空间群  $F d d d$  排列。面心晶格结构的特征在于，如在 Kittel, Solid State Physics, third edition page 21 所定义的，它们通常使用  $(hkl)$  表示的和其中  $h, k$  和  $l$  是整数的 Miller 指数  $h, k$  和  $l$ ，全部是偶数或者全部是奇数，产生具有相对少量反射的 X 射线衍射图。 $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 晶格结构在晶胞中具有 32 个原子位点，包括钡原子，一组 16 个关于空间群的对称要素是同等的，另外的一组 8 个关于空间群的对称要素是同等的，但是与第一组不同，剩余的一组 8 个关于对称是同等的，但是与第一和第二组不同。因此所述结构具有可被替代的 3 种类型的位点，相对的总体个数比为  $2 : 1 : 1$ 。可以通过粉末 X 射线衍射数据确认晶格结构。

[0056] 本发明另外的方面中，申请人也开发了具有新型晶体结构的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$  无机发光材料化合物。本发明中称为  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的该新型结构具有面心斜方晶系晶格结构。当  $\text{Cu K}\alpha$  X 射线用来产生衍射数据时，该新型晶格结构在  $\theta = 16.8^\circ$  而不是在  $23.3^\circ$  的衍射角处具有 X 射线衍射反射。这可以通过粉末 X 射线衍射分析确定。在  $\theta =$  约  $23.7^\circ$  处其的确具有相对小的振幅反射，这是在标准 X 射线衍射方法中比  $23.3^\circ$  明显更大的角。与衍射数据一致的一种晶格结构的晶格常数  $a = 10.6$  埃， $b = 7.3$  埃和  $c = 10.5$  埃，在晶体晶胞中包括 4 个  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$  分子，所述晶体晶胞根据晶体对称限定的 Hermann Mauguin 空间群  $F m m 2$  排列。与现有技术已知的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (I) 结构的 2.88 克每立方厘米相比，该结构具有显著更高的计算密度 3.78 克每立方厘米，并且看起来不是类似的硫代镓酸钡结构，这可能是因

为高密度原子结构不能容纳稍微大于铝离子的镓离子。BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 结构在晶胞中具有包括钡的 4 个原子位点,其全部关于空间群的对称要素相关,因此钡仅有一种类型的位点可被取代。

[0057] 本发明包括新型晶体结构的无机发光材料化合物,其在晶格中用氧或硒部分替换硫,表示为 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4-x</sub>O<sub>x</sub>, BaAl<sub>4</sub>S<sub>7-x</sub>O<sub>x</sub>, BaAl<sub>2</sub>S<sub>4-x</sub>Se<sub>x</sub> 或 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7-x</sub>Se<sub>x</sub>,其中 x 的值足够小,使得用氧取代硫不引起第二结晶相的析出。

[0058] 本发明也包括新型晶格结构的无机发光材料化合物,表示为 Ba<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 Ba<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>S<sub>7</sub>,其用在无机发光材料膜中用作发光中心的稀土元素 (RE) (例如钨) 部分替换钡,并且其中 x 的值足够小,使得不发生第二结晶相的析出。

[0059] 本发明另外包括用元素周期表的 IIA 族元素 M 部分代替本发明新型无机发光材料化合物的钡,以形成表示为 Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>S<sub>7</sub> 的相关材料,其中 M 是选自元素周期表 IIA 族或 IIB 族的元素,以改性无机发光材料膜的发光特性或改性无机发光材料膜的沉积和结晶条件,条件是 x 的值足够小,使得所述替换不引起第二结晶相的析出。这些元素部分替换在 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 和 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 晶格中的钡仅可稍微改变这些相的晶格常数,产生小的衍射角以及衍射束相对强度的迁移。

[0060] 通常,本发明的新型无机发光材料化合物和组合物可以作为无机发光材料薄膜,通过各种已知的方法沉积到适当的基材上,例如溅射、电子束沉积和化学汽相沉积。在这些方面中溅射是优选的方法。溅射在包括约 0.05 ~ 2Pa 工作压力下的氩气和硫化氢、以及包括小于约 0.05% 工作压力分压的氧气氛中进行。需要的硫化氢分压基于使用溅射靶的化学组成,使用金属靶需要趋向上限范围的分压,使用硫化物靶需要较低的分压。膜基材保持在环境温度和约 300°C 的温度之间,和在 5 ~ 100 埃每秒的沉积速率。原料中钡与铝的原子比通过现有技术已知的方法调节,以在约 1 : 2 ~ 1 : 4 范围内、在沉积膜中提供需要的比例。对于本发明硫代铝酸钡无机发光材料化合物提供的新型晶体结构取决于沉积方法的各种条件,例如:基材性能,基材温度,沉积速率,掺杂剂的类型和浓度,真空环境的压力和组成。本领域技术人员可容易地检验沉积的无机发光材料膜,并通过例如 X 射线衍射分析的方法证实所述膜事实上具有本发明所需的新型晶格结构。

[0061] 更具体地说,本发明通过控制沉淀条件而实现,特别是在沉积方法的适当点控制铝、钡、硫和氧及其他元素例如氢的相对比例。

[0062] 通过在无机发光材料化合物中提供比例为 4 : 1 的铝与钡形成 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 化合物,因为一些铝优先地与沉积的无机发光材料或相邻层中的氧反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,或与氧和氢反应形成 Al(OH)<sub>3</sub>,所以应认识到不是所有沉积的铝都能形成 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 化合物。由于铝与氧反应形成氧化铝或有关的化合物,所以必须沉积比例大于 4 : 1 的铝与钡。最佳条件必须基于相邻层中的或与无机发光材料膜共沉积的氧或氢氧化物的量而实验确定。另外, BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 一旦形成就不应暴露于氧或水,这是因为可导致其分解。

[0063] 形成 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 和 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的条件需要 2 : 1 的铝与钡的较小比例,仍然认识到不是所有的铝能形成化合物,而是将与氧和氢反应形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al(OH)<sub>3</sub>,因此正确的比例必须通过优化如上所述的方法而实验确定。通常,沉积之后,无机发光材料是 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II)。当提供 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 与 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的混合物时,其比例可以通过以下控制,在含氧的气氛中,以处理时间和氧含量作为变量的沉积的后处理,将一些 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 转变

成  $BaAl_2S_4$ (I)。虽然  $BaAl_2S_4$ (I) 化合物在现有技术中是已知的,但是控制的  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 混合物不是已知的。

[0064] 如上所述,用某些杂质控制  $BaAl_2S_4$  或  $BaAl_4S_7$  的掺杂可影响在沉积的无机发光材料膜中形成的晶体结构。例如,在无机发光材料膜沉积期间,用控制浓度的镁掺杂  $BaAl_2S_4$  导致  $BaAl_2S_4$ (II) 晶体结构的优先结晶。沉积膜在含氧气氛中的退火也导致  $BaAl_2S_4$ (II) 晶体结构转化为  $BaAl_2S_4$ (I) 晶体结构。尽管如上所述的,引入太多杂质会引起一种或多种另外晶相的共结晶,这通常是不希望的。如果有的话,本领域技

[0065] 术人员可确定对于选自元素周期表的其他杂质引起无机发光材料膜中优先结晶的趋势。

[0066] 在本发明的这些方面中,提供了无机发光材料组合物,其可包括本发明的无机发光材料化合物和现有技术的无机发光材料化合物的各种混合物。这是因为不同的化合物具有不同的性能,其组合是有益的。例如, $BaAl_2S_4$ (I) 化合物对于峰值发射波长约 475nm 的显示器应用具有最适当的蓝色发射光谱, $BaAl_4S_7$ (II) 化合物具有最高的亮度和发光和较长的波长,但是在 485 ~ 495nm 的范围内仍具有可接受的蓝色发射峰。因此在本发明的这些方面中,制备无机发光材料组合物的化合物的混合物可提供高亮度和最优化 CIE 色彩坐标的优化组合。所述新型无机发光材料组合物包括本发明的新型无机发光材料化合物,单独的或与现有技术的无机发光材料化合物结合,可例如包括新型无机发光材料组合物,所述新型无机发光材料组合物包括一种或多种:(a) 具有立方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (I) 无机发光材料化合物;(b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (II) 无机发光材料化合物;(c) 具有斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$ (I) 无机发光材料化合物;和 (d) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_4S_7$ (II) 无机发光材料化合物。一方面中,所述组合物可包括以下的混合物:(a) 具有立方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (I) 化合物;和 (b) 具有面心斜方晶系晶格结构的  $BaAl_2S_4$ (II) 化合物。在这些方面中,组合物的 (b) 与 [(b)+(a)] 的摩尔分数为约 0.3 ~ 0.9。

[0067] 在本发明的一种实施方式中,无机发光材料组合物包括  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 的混合物,这组合物显示出比任何一种单独的  $BaAl_2S_4$ (I) 或  $BaAl_2S_4$ (II) 更高的亮度。在本发明的一方面中,两种结晶相具有 5 ~ 30 纳米的粒度范围,并基本上均匀地分布于整个无机发光材料膜。

[0068] 在本发明的另一种实施方式中,无机发光材料组合物包括  $BaAl_4S_7$ (II),其比  $BaAl_2S_4$ (I) 或  $BaAl_2S_4$ (II) 或所述化合物任何组合的混合物,提供更高的能量转换效率(总的积分发光能量与输入像素的总电能的比例)。尽管  $BaAl_4S_7$  提供浅绿色的发光,这对于蓝色像素是不利的,必须滤掉绿色发光部分,从而使效率优点变差。然而,该无机发光体膜材料有利地作为基本光源,以活化红色和绿色光致发光无机发光材料(如记载于例如申请人 PCT 申请 CA03/01567 中)。这是因为使用  $BaAl_2S_4$ (I) 或  $BaAl_2S_4$ (II) 材料作为基色无机发光材料的绿色偏移波谱提供与蓝色到绿色或红色相同的从兰绿色到红色或绿色的量子转换效率。

[0069] 包括所有三相  $BaAl_2S_4$ (I),  $BaAl_2S_4$ (II) 和  $BaAl_4S_7$ (II) 混合物的无机发光材料膜显示发射光谱与施加电压的依赖性,刚刚超过下阈电压的相对低的 Y 坐标反映了对  $BaAl_2S_4$ (I) 和  $BaAl_2S_4$ (II) 化合物亮度的主要作用,和在高压下的较高 Y 坐标,反映了对

BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 化合物亮度的增加作用。对于这类无机发光材料膜的这些趋势图解显示于图 1。为了避免从无机发光材料膜发射的光的色彩坐标的空间变化,无机发光材料相应均匀地分布于整个膜。

[0070] 各种晶体化合物的阈值电压一定程度上基于显示器设计,但是对于引入这些无机发光材料化合物的厚介电致发光显示器,BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 化合物的阈值电压往往在 160 伏~185 伏的范围内,而 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 化合物的阈值电压往往是中等水平的,通常在 170 伏~195 伏的范围,和 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 化合物的阈值电压往往稍微更高,在约 180 伏~205 伏的范围内。

[0071] 本发明适合于在电致发光显示器或装置中用作无机发光材料膜,如记载于例如申请人的 WO 00/70917(其公开引入本发明作为参考)中的那些。这种电致发光器件具有在其上布置行电极的基材。厚膜电介质在其上具有薄膜电介质。无机发光材料膜沉积在该层压的介质结构上。在无机发光材料层的上部提供上层薄膜介电层,和在上层介电层的上部沉积透明的电极膜,并图案化形成像素列。在可选择的实施方式中,对于全色显示器,无机发光材料层也可图案化以形成红色,绿色和蓝色子像素。

[0072] 如本领域技术人员理解的,可以使用各种基材。尤其是,所述基材是刚性的耐热片材,一方面在其上具有沉积的导电薄膜,和沉积在导电薄膜上的厚介电层。适当的难熔片材的例子包括但是不限于陶瓷,例如氧化铝,金属陶瓷复合物,玻璃陶瓷材料和高温玻璃材料。适当的导电薄膜为本领域技术人员公知的,例如但不限于,金和银合金。厚介电层包括铁电材料。厚介电层也可在其上包括一种或多种薄膜介电层。

[0073] 说明书中的以下实施例用于说明结晶的无机发光材料膜的性能优点,其可以通过限制结晶的无机发光材料不仅具有限定的化学计量,而且具有限定的晶格结构或最佳选择的晶格结构混合物而实现。所述记载表示形成包括 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I), BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 和 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 的无机发光材料膜,但是不意欲限制本发明的范围,如本领域技术人员所理解的。

[0074] 以下的实施例也用于说明,在一些条件下包括两种或更多种结晶相的膜也可以具有有效的均匀阈值电压,条件是与无机发光材料膜厚度相比,各种相的颗粒尺寸较小,并且任何相的浓度在沿无机发光材料膜表面的方向上没有显著变化。

[0075] 上述公开一般性地说明了本发明。通过参照以下的具体实施例,可以更完全地理解本发明。这些实施例仅用于例证说明,不意欲限制本发明的范围。建议可以根据环境进行形式改变和同等物替换,或使得便利。尽管本发明中使用了专用名词,但这些术语往往为说明的意思,不用于限制。

[0076] 实施例

[0077] 实施例 1

[0078] 一般地根据申请人的美国专利申请序列号 10/736,255(其公开全部引入本发明作为参考)教导的方法,通过 rf 溅射在硅晶片上沉积无机发光材料膜。使用溅射靶进行沉积,所述溅射靶由直径 7.6 厘米的铝板组成,所述铝板具有填充压实的硫化钡粉末的矩形阵列孔,所述硫化钡粉末掺杂有 6 摩尔%的硫化锗。暴露的标称硫化钡的表面面积与铝的表面面积的比例约为 7 : 3。应用于溅射靶的 rf 功率是 200 瓦特。在 0.1Pa 压力氩气中的硫化氢气氛中进行溅射。沉积期间,氩气进入溅射室的流速是 7.5sccm,硫化氢的流速约 2.3sccm。溅射薄膜的厚度为约 1.0 微米。

[0079] 沉积样品之后,在氮气下最高温度 750℃ 的带式炉中热处理约 5 分钟。根据在

热处理之后对沉积膜进行的能量色散分析,铝与钡原子浓度的比例是 2.26 : 1。使用 Bruker-AXS DS Discoverer X 射线衍射仪对沉积膜进行 X 射线衍射分析,并使用波长 1.5406 埃的 Cu K $\alpha$  X 射线分析沉积膜的晶体结构。使用 Los Alamos National Laboratory 开发的 Rietveld 分析和 GSAS 软件修正衍射数据,以得到所述膜中主要结晶相的以前未知的晶体结构。数据与已经表示为 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的化学组成为 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的化合物的修正的晶体结构的图案进行比较,示于图 2。从数据可见,修正结构与实验数据很好地匹配。

#### [0080] 实施例 2

[0081] 根据申请人的美国专利 6,610,352 和美国临时专利申请序列号 60/443,540 (其全部公开引入本发明作为参考)教导的方法,一般地使用电子蒸发在硅晶片上沉积无机发光材料膜。使用四个蒸发源进行蒸发,两个由硫化铝组成,两个由掺杂有约 3 原子%硫化钡的硫化钡组成。淀积室装备有液氮冷却的指形冷冻器,以在沉积期间最小化淀积室中含氧物质的浓度。在沉积期间,硫化氢以约 16sccm 的速率注入淀积室,以保持 0.0005 帕斯卡的系统压力。在沉积期间,沉积基材保持在 512°C 的标称温度,所述温度使用固定到位于沉积基材之后和用于调节基材温度的加热器之前的辐射屏蔽上的热电偶测量。沉积基材的实际温度可能基本上低于该值。沉积速率是 12 埃每秒,总沉积厚度约 0.46 微米。沉积过程之后,样品在氮气下最高温度 750°C 的带式炉中退火约 4 分钟。根据在热处理之后对样品进行的能量色散分析,铝与钡原子浓度的比例为约 4.5 : 1。使用如实施例 1 中 GSAS 衍射分析软件修正衍射数据。分析显示样品由具有与以前未知的新型晶体相的 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 组成。从实验数据删掉仅可归因于 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的峰值,包括在 23.3° 的大峰,剩余的峰值用来修正未知化合物的晶体结构,化学组成为 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>,表示 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II)。计算的衍射图样与实验数据的对比示于图 3。注意:图 3 中与衍射角有关的数据的间隙起因于删除了 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的峰值。从数据可见,修正结构与实验数据的配合在可归因于删除 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的峰值内是优良的。BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 的衍射图样类似于 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的,除了在 23.3° 没有衍射峰,以及在 16.8° 具有明显更强烈的峰值。

[0082] 对于包括 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I), BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 和 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 混合物的膜,可能使用 X 射线衍射数据大致确定所述相的相对丰度。例如,其已经被 B. Eisenmann 等在 Materials Research Bulletin Vol. 17(1982)1169y 页中报道,为确定 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 的晶体结构,在 15.7° 和 23.3° 具有衍射峰,但是在 16.8° 没有衍射峰。BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 的衍射图样在 15.7° 没有衍射峰,但是在 16.8° 和 23.3° 都有峰。最终, BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 的衍射图样在 15.7° 或 23.3° 没有衍射峰,但是在 16.8° 具有峰。使用该信息,和关于该化合物公开的 15.7° 和 23.3° 峰的 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 的衍射强度的比例,可以从 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 减去 23.3° 峰对强度的贡献。使用该修正,23.3° 峰的剩余强度可以与 16.8° 峰的强度相比,以确定 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II) 和 BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II) 浓度的相对比。由 15.7° 峰的强度相对于仅由该相组成的样品的相同峰,可以确定 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 的相对浓度。作为最后的步骤,假定没有其它相以显著浓度存在,并且样品厚度是常数,可以结合得到的信息以确定样品中各相的绝对浓度。

#### [0083] 实施例 3

[0084] 该实施例显示具有由单个无机发光材料相组成的无机发光材料的器件的性能,在器件的阈值电压实现强的亮度开始,和阈值电压之上亮度的线性增加。根据全部引入本发明作为参考的美国专利申请 10/326,777 教导的方法,在 5cm×5cm 的玻璃基板上构造包

括铅镁铈酸盐的电极层和厚介电层,其覆盖在含有铅钨酸盐-钛酸盐的平滑层。使用全部引入本发明的美国专利申请 6,589,674 教导的方法,在平滑层上沉积 100 纳米厚的钛酸钡层。使用溅射方法在钛酸钡层上沉积 70 ~ 80 纳米厚的钽酸钡层,随后是 20 ~ 30 纳米厚的氧化铝层。接着使用电子束蒸发,在部分构造的电致发光器件上沉积由 0.49 微米厚的  $BaAl_2S_4$  层组成的无机发光材料膜。四个电子束源用于沉积,两个包括硫化铝,剩余的两个包括镁与镁加钡的原子比约 0.65 并掺杂有 2 原子%硫化铈的钡镁硫化物。沉积室装备有液氮冷却的指形冷冻器,以在沉积期间最小化沉积室中的含氧物质及其他有害物质的浓度。根据美国临时专利申请 60/484,290 (其公开全部引入本发明)的方法,在沉积期间,以约 250sccm 的速率,将硫化氢从沉积源的近距离注入沉积室,以保持系统压力为 0.001 帕斯卡。沉积基材保持在沉积期间在基材之后测量的设定温度 512°C。因为基材从它们的后侧辐射地加热,所以实际的基材温度明显地更低。沉积速率是 12 埃每秒,总沉积厚度约 0.46 微米。沉积之后,具有沉积的无机发光材料膜的器件在氮气中 10 体积%的氧、在大气压力下被加热到 620 并保持约 75 分钟,以确保用氧饱和下面的介电层而没有无机发光材料层显著氧化,然后在氮气下进一步加热到约 740°C 的温度另外保持 75 分钟,之后冷却到环境温度。在硅晶片上沉积类似的无机发光材料,并在氮气下在 750°C 热处理约 5 分钟,然后放置一旁用于粉末 X 射线衍射分析,并使用能量色散 X 射线分析 (EDX) 进行元素分析。EDX 分析显示,无机发光材料膜中铝的原子浓度与钡的原子浓度的比例为约 3.5 : 1。通过沉积 50 纳米厚的氮化铝层和 ITO 层以提供第二电极,从而完成电致发光器件。通过施加指定电压和脉冲宽度为 30 微秒,脉冲重复率 240Hz 的重复交变极性电压脉冲,进行器件的测试。器件的亮度相对于电压的关系示于图 4。从图 4 可见,蓝色发光在约 180 伏的阈值电压处发生,随着电压增加到阈值电压以上,亮度慢慢地增加到 240 伏 (超过阈值电压 60 伏) 时的约 100 烛光 / 平方米 (candelas per square)。

[0085] 在以相同条件在硅晶片上沉积的无机发光材料层上,在氮气下最高温度约 750°C 的带式炉中热处理约 5 分钟之后,进行 X 射线衍射分析。显示无机发光材料膜几乎完全由  $BaAl_2S_4$ (II) 组成。通过 ITO 层在器件上的无机发光材料层的 X 射线衍射分析显示,其也基本上由  $BaAl_2S_4$ (II) 组成。

#### [0086] 实施例 4

[0087] 该实施例说明当存在超过一种相时,需要无机发光材料相均匀地混合。除了使用镁与镁加钡的原子比约 0.5 而不是 0.65 并掺杂有 3 原子%而不是 2 原子%硫化铈的钡镁硫化物源沉积无机发光材料之外,类似于实施例 3 构造电致发光器件。真空沉积气氛也具有不同的含氧物质分压,但是其不能精确地测量。认为所述膜的结晶明显地受这些含氧物质的存在和在沉积方法期间基材温度的影响。通过明智地控制这些物质在沉积气氛中的分压和通过调节在沉积期间基材的温度,可以调节无机发光材料膜中晶体物质的比例。

[0088] 以与实施例 3 器件同样的方法对电致发光器件进行测试。亮度与电压的关系示于图 5。从数据可见,在大约 175 伏开始发光,超过该电压发光首先慢慢地增加到在约 210 伏处的约 100 烛光 / 平方米,然后在该电压之上明显更快速地显著增加到 240 伏 (超过阈值电压 60 伏) 处的约 500 烛光 / 平方米。使用相同的沉积和热处理参数在硅晶片上沉积无机发光材料膜,使用 X 射线衍射分析,发现包括两种  $BaAl_2S_4$ (II) 和  $BaAl_4S_7$ (II)。

[0089] 在阈值电压之上逐渐开始发光是因为对于两个无机发光材料相的不同阈值电压

和发光随电压增加的不同速率。类似无机发光材料的显微镜观察显示无机发光材料表面照亮的某些面积首先具有随着电压增加相对低速率的发光增加,然后在较高的阈值电压处,剩余的面积点亮,其后发光随着电压的增加而快速地增加。发现前者面积主要由  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 组成,而后者面积主要地由  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 组成。

[0090] 发光缓慢的初始增加是不希望的,这是由于如美国专利 6,448,950 中所述的理由,该专利全部引入本发明作为参考,使用无源 (passive) 矩阵寻址而寻址并且超过阈值电压的逐渐开始发光的电致发光显示器的电力消耗不可接受地高。

#### [0091] 实施例 5

[0092] 该实施例显示其中  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的浓度与两种相的总浓度之比大于 0.5,并且当两相均匀地混合时,从具有由  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 混合物组成的无机发光材料的器件可实现的高亮度。这些无机发光材料不具有在全色视频显示器中适合于蓝色子像素的 CIE 坐标,所述视频显示器没有以实现可接受的蓝颜色的对其输出的大量滤光。然而其用作使用颜色转化层的红色和绿色子像素的高亮度激发无机发光材料,如美国临时专利申请 10/686,850 所述的(其公开全部引入本发明)。绿色和红色色彩转变无机发光材料的量子效率并不是很大程度上基于激发的无机发光材料的发射的色谱,条件是其处于光谱的蓝色到青绿色部分。除了在沉积方法期间,使用明显更低的硫化氢流率和部分源于源物质的含氧物质不同的分压沉积无机发光材料之外,构造类似于实施例 3 的电致发光器件。以与实施例 3 器件同样的方法对电致发光器件进行测试。亮度与电压的关系示于图 6。从数据可见,在约 165 伏开始发光,发光大致线性地随着电压增加到在约 225 伏(超过阈值电压 60 伏)的约 800 烛光/平方米。CIE Y 坐标约 0.18。使用相同的沉积和热处理参数在硅晶片上沉积无机发光材料膜,使用 X 射线衍射分析,发现包括约 35% 的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和 65% 的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II)。

#### [0093] 实施例 6

[0094] 该实施例显示可以通过具有由约 50%  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和 50%  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的均匀混合物组成的无机发光材料的器件,实现高亮度和良好的蓝色 CIE Y 坐标。这种情况下,亮度明显地高于基于两相的相加作用所预期的。由于两相之间的相互作用,所以具有协同的益处。除了在不同于实施例 3,4 和 5 的含氧物质分压下沉积无机发光材料外,构造类似于实施例 3 的电致发光器件。如实施例 3 所述对器件进行测试。亮度与电压的关系示于图 7。从所述数据可见,在发光的阈值电压处开始发光,线性地增加,并且很快在 170 伏的阈值电压以上,至在 230 伏或超过阈值电压 60 伏处的 1000 烛光/平方米的亮度。对沉积在硅晶片上的类似的无机发光材料膜进行 X 射线衍射分析,并显示由约 50% 的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和 50% 的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 组成。

#### [0095] 实施例 7

[0096] 该实施例显示对于具有由  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 以不同的比例组成的无机发光材料膜组合物的多个器件的发光和色彩坐标的附加效应。构造类似于实施例 3,4,5 和 6 的约 50 个样品器件,测量具有类似于样品组成的无机发光材料膜的 X 射线衍射图,从所述数据,确定  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I)、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的相对浓度。由于沉积无机发光材料的工艺条件的变化,例如局部的基材温度,或在沉积期间存在的蒸气物质的局部分压,存在于这些器件的无机发光材料膜的结晶相的比例显著地改变。由这组器件,选择具有仅包括

显著量  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的无机发光材料的器件子集。在最高达 240 伏的驱动电压下测量样品的发光与 x 和 y CIE 色彩坐标。色彩坐标数据和 CIE 1931 图表用来确定这些样品形成的发射光谱的峰值波长, 假定发光光谱是集中在峰值波长处的宽的对称峰。这通过从比色图表的 x, y 点上延伸直线, 使得其垂直于表示单色辐射的图表的边界而进行。直线与边界的交点为峰值波长。然后使用相对发光度效率的换算表和在 550 纳米 4.6 瓦特每烛光的换算系数和使用假定发光发生在峰值波长的峰值波长, 将亮度值然后转化为面积发光值。这是近似计算, 但是如果发射峰的宽度不过于宽, 那么准确度相当好。

[0097] 图 8 显示面积发光曲线接近最大施加电压的斜率, 与无机发光材料膜中  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 相对于无机发光材料膜中  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 总量的份数有关。图表的左侧相当于纯的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和右侧相当于纯的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II)。从数据可见, 发光随  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的份数增加而以线性方式增加, 这表明两相发光的相加作用。尽管没有制造纯的  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 器件, 但是数据可以外推到纯  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的发光斜率为阈值电压以上的约 1 瓦特每平方米每伏, 而  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的发光斜率仅为阈值电压以上的约 0.15 瓦特每平方米每伏。为对比的目的,  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 的亮度斜率在阈值电压以上为约 0.4 瓦特每平方米每伏。图 9 显示与  $\text{BaAl}_4\text{S}_7$ (II) 的份数相关的 CIE y 坐标。考虑各种相的 y 值, y 坐标值遵循所述相亮度作用的加合。

#### [0098] 实施例 8

[0099] 该实施例显示多个器件亮度的协同效应, 所述器件具有由不同比例  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 组成的无机发光材料膜。近似相等份数的各种相得到最大亮度。从实施例 7 的约 50 个器件中, 选择具有仅包括显著量  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的无机发光材料的子集。测量样品的亮度与 x 和 y CIE 坐标, 并如实施例 7 计算亮度。图 10 显示面积发光曲线接近于最大施加电压的斜率, 其与无机发光材料膜中  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 相对于无机发光材料膜中  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I) 和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 的总量的份数有关。图表的左侧相当于纯的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (II) 和右侧相当于纯的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$ (I)。从数据可见, 在近似相等浓度的两相时亮度达到最大值, 表明所述相之间对亮度的协同效应。该行为与实施例 7 中的两相混合物的那些完全不同。各种相的 y 坐标约为相同的, 混合物的 y 坐标是与相的比例有关的常数。

[0100] 尽管本发明中详细地记载了本发明的优选实施方案, 但本领域技术人员理解, 不离开本发明的精神可以进行变化。

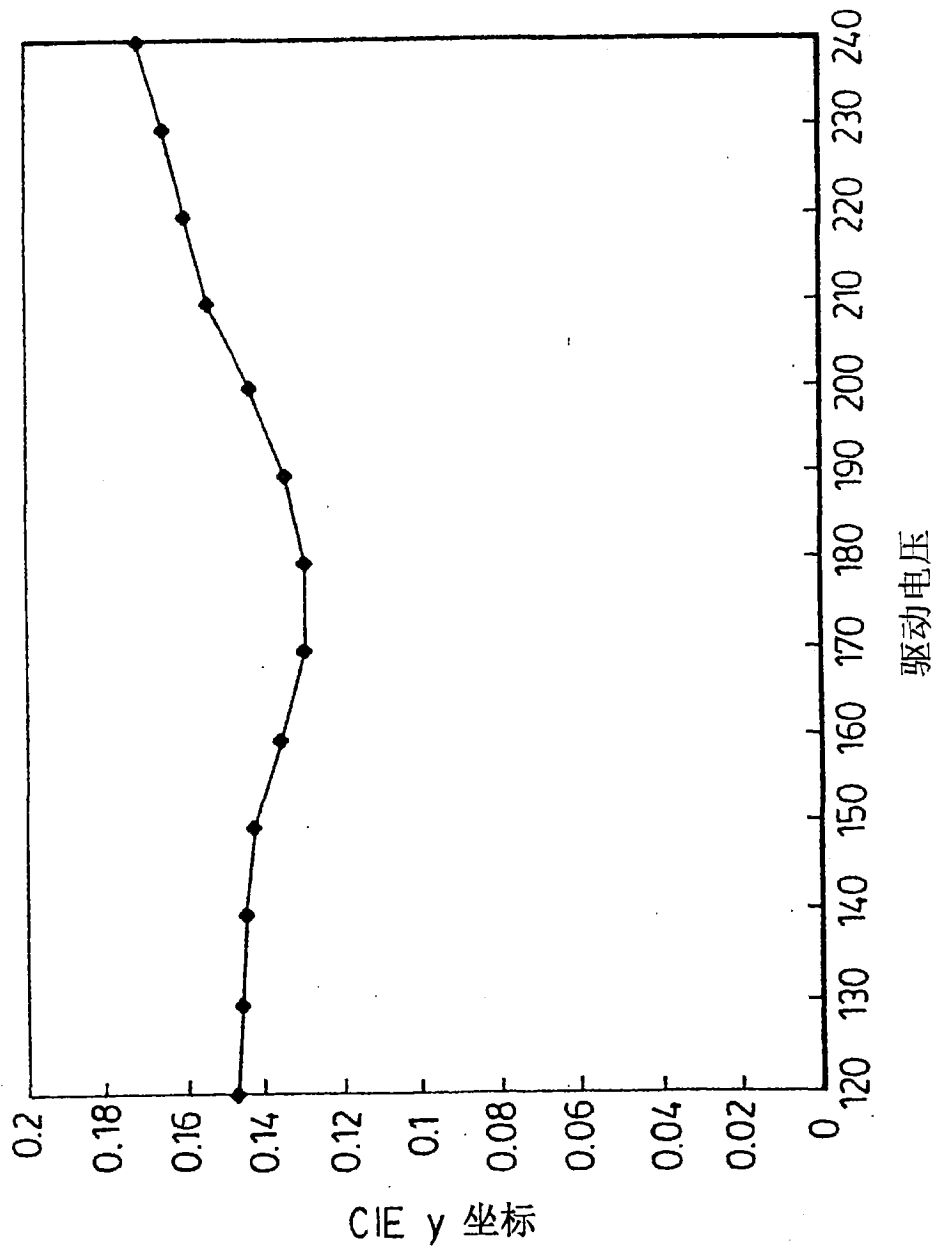


图1

硫代铝酸钡无机发光材料膜的晶相  
[BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (II) 的 XRD 结构修正]  
BAAL2S4(II)JAN1504VERSION2 cycle 527 Hist 1

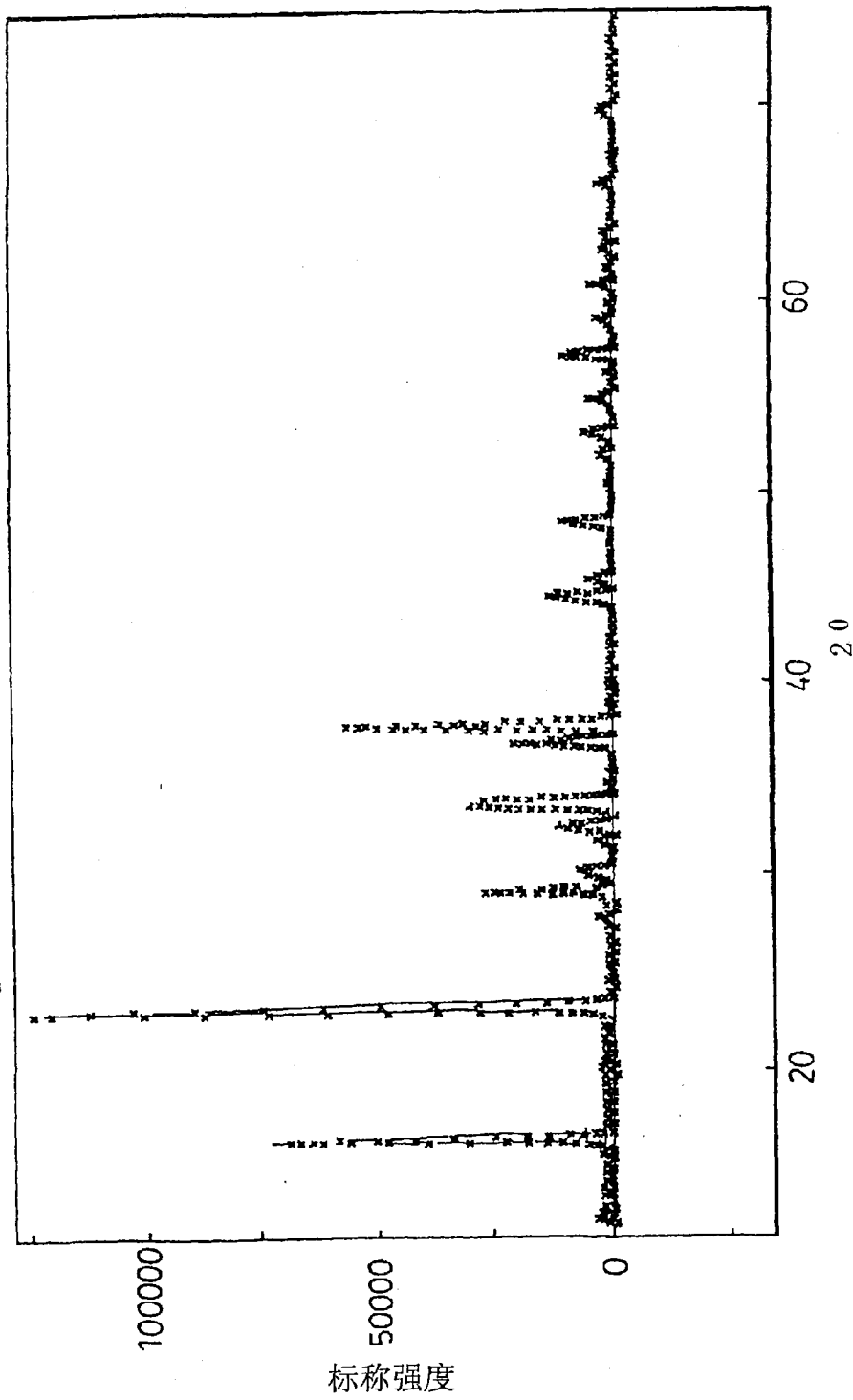


图2

硫代铝酸钡无机发光材料膜的晶相  
[BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>(II)的XRD结构修正]  
XPHASEFM2JAN1903 cycle - 1 Hist 2

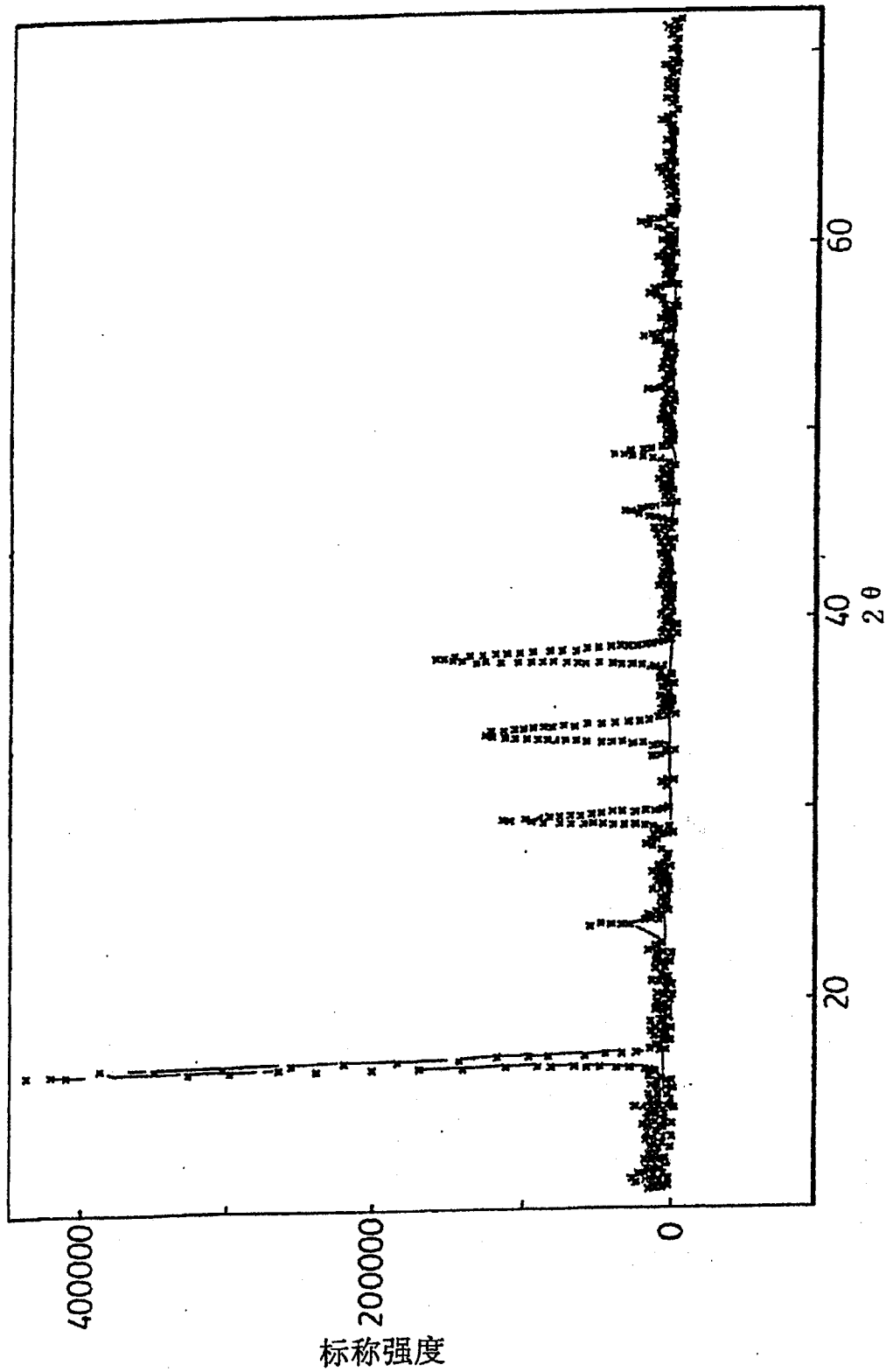


图 3

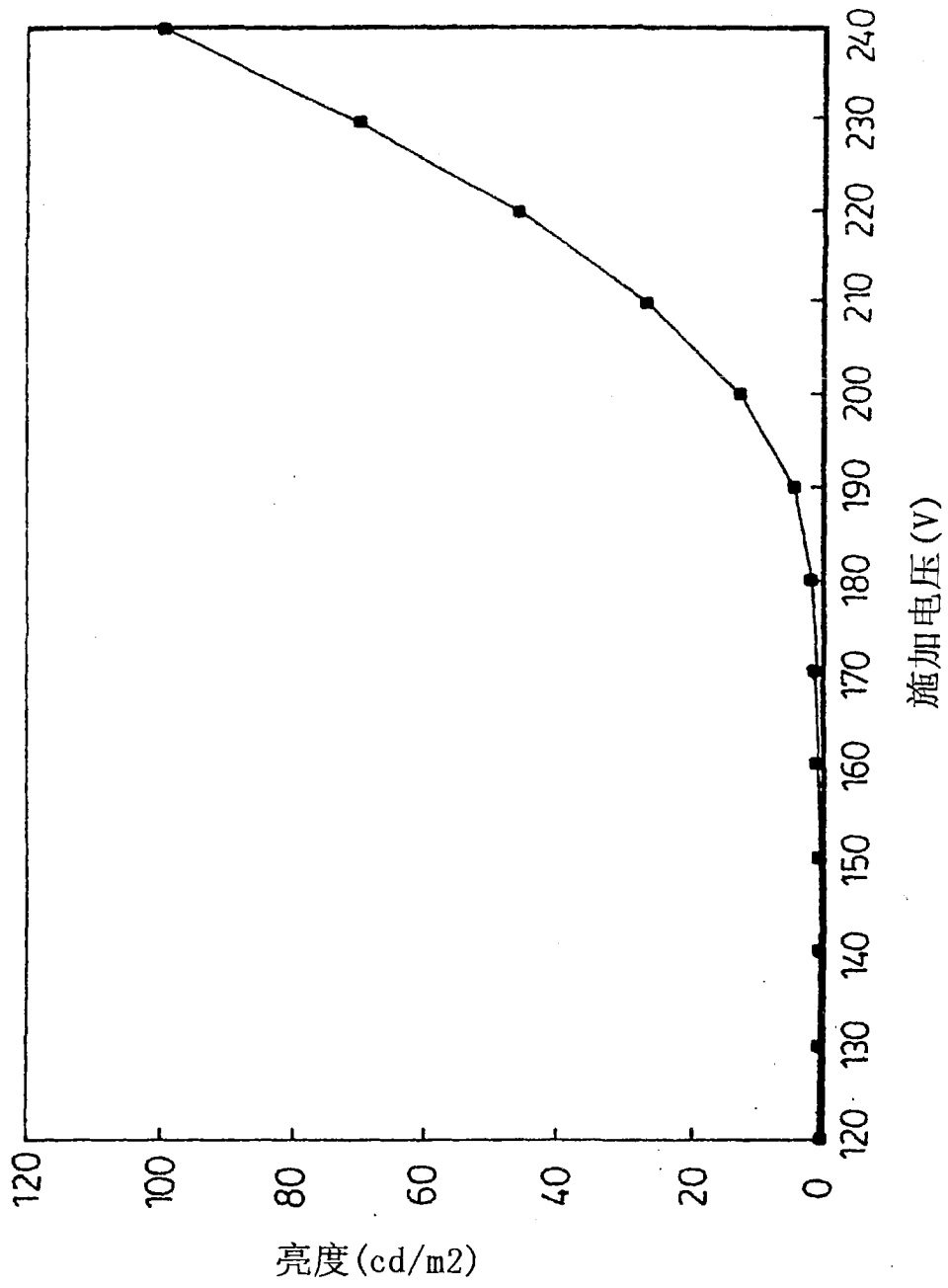


图4

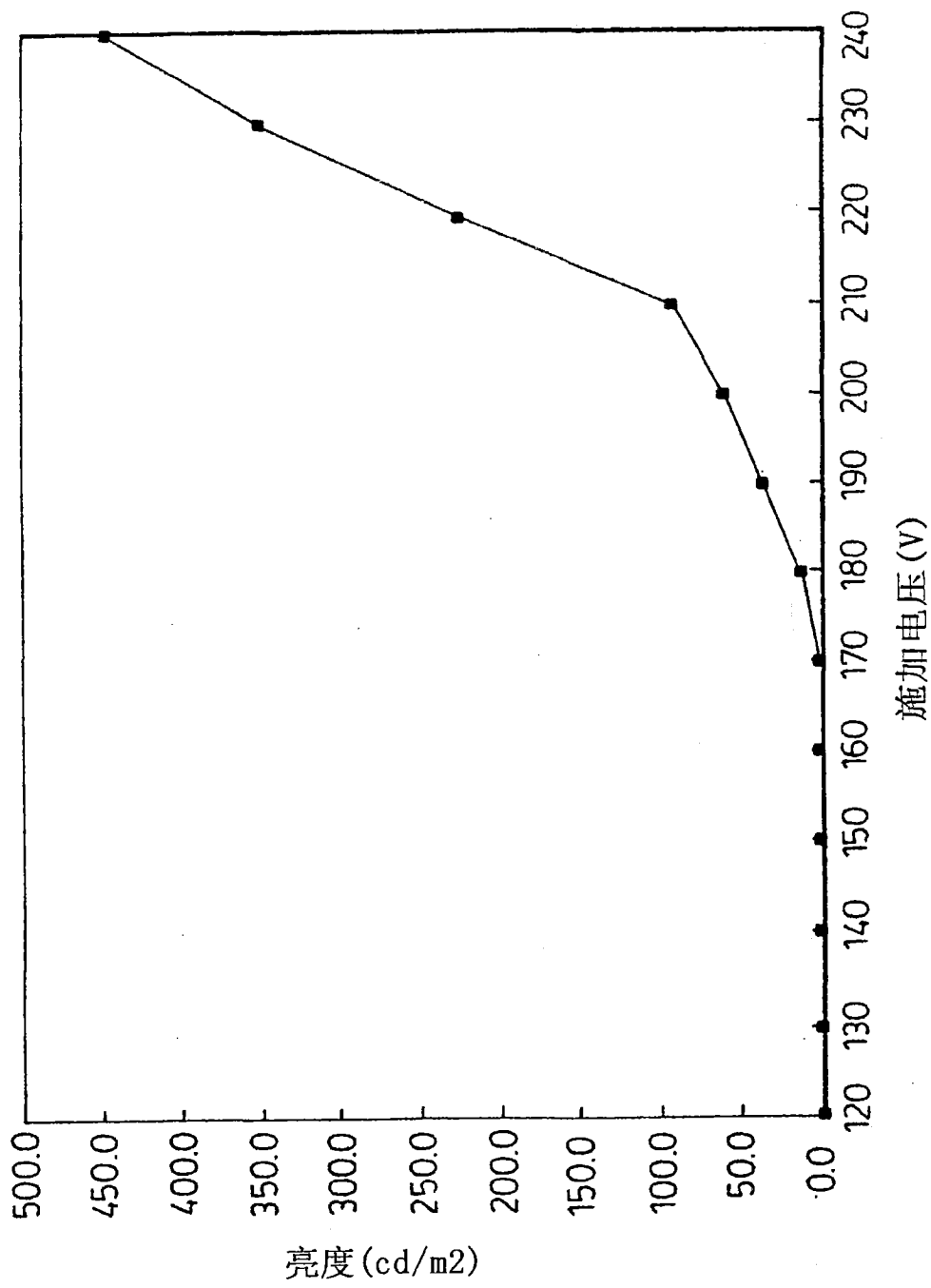


图5

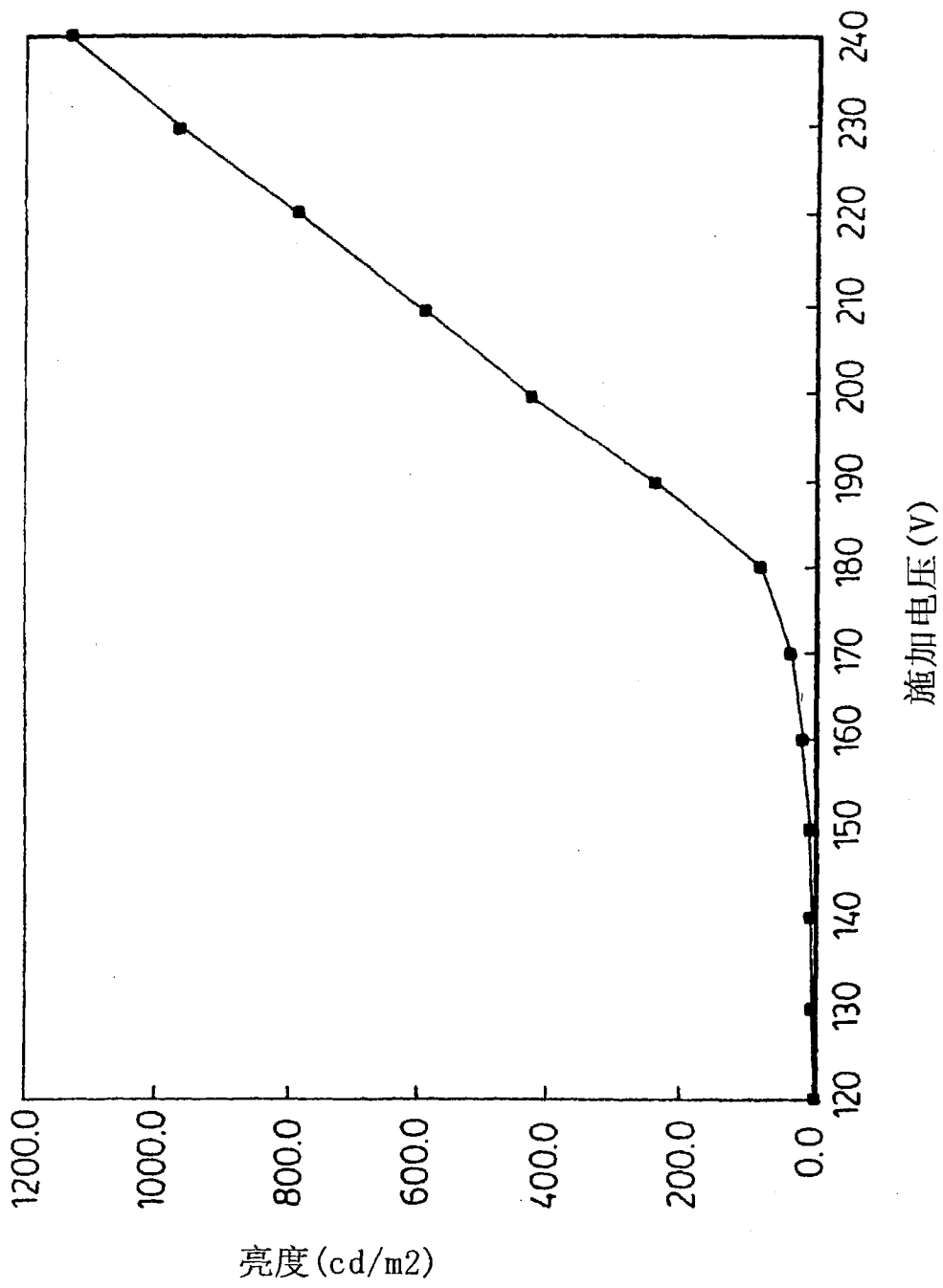


图6

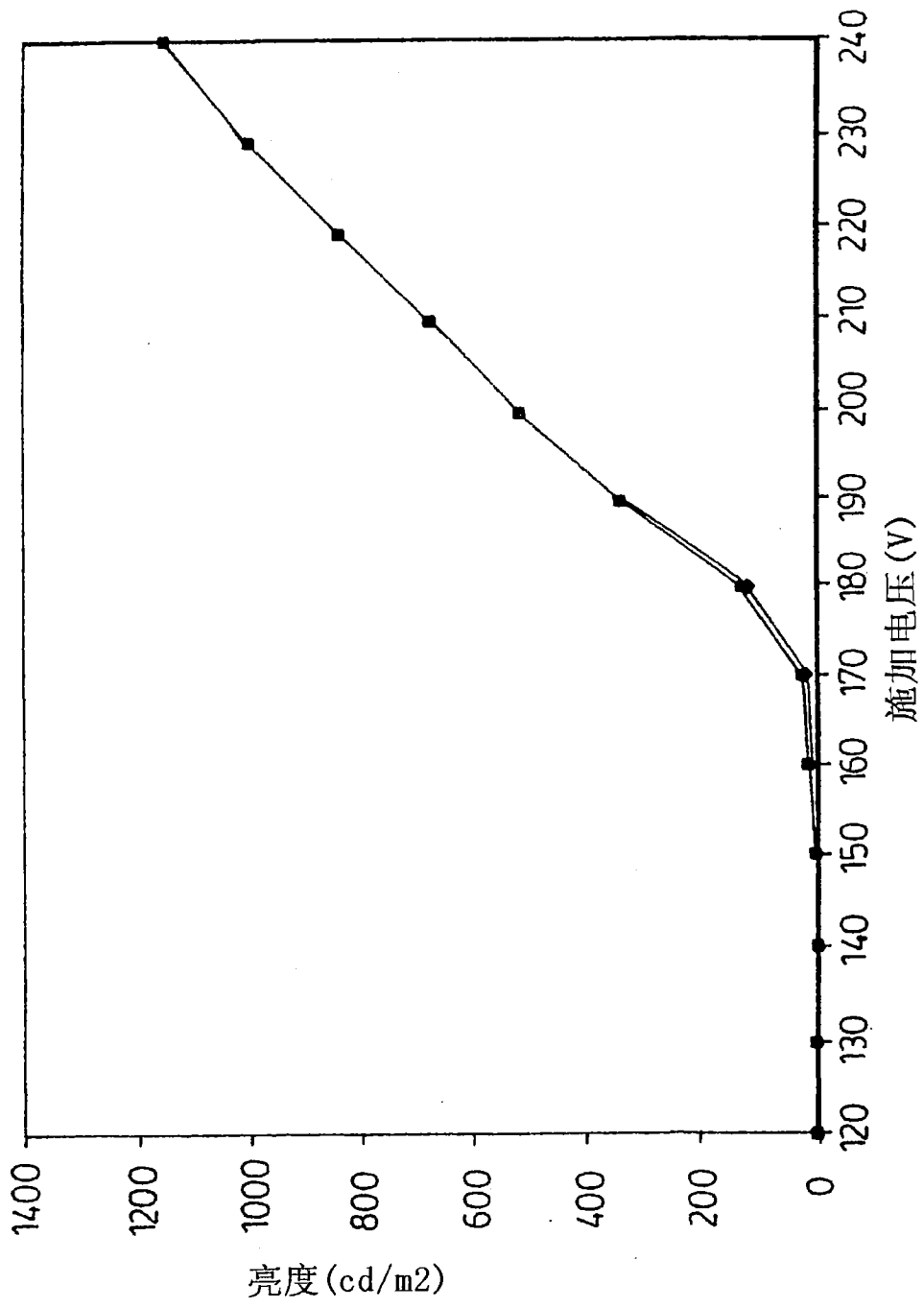


图7

发光斜率与  $\text{BaAl}_4\text{S}_7(\text{II})$  相对于  $\text{BaAl}_4\text{S}_7(\text{II})$  和  $\text{BaAl}_2\text{S}_4(\text{II})$  总和的比值的函数关系

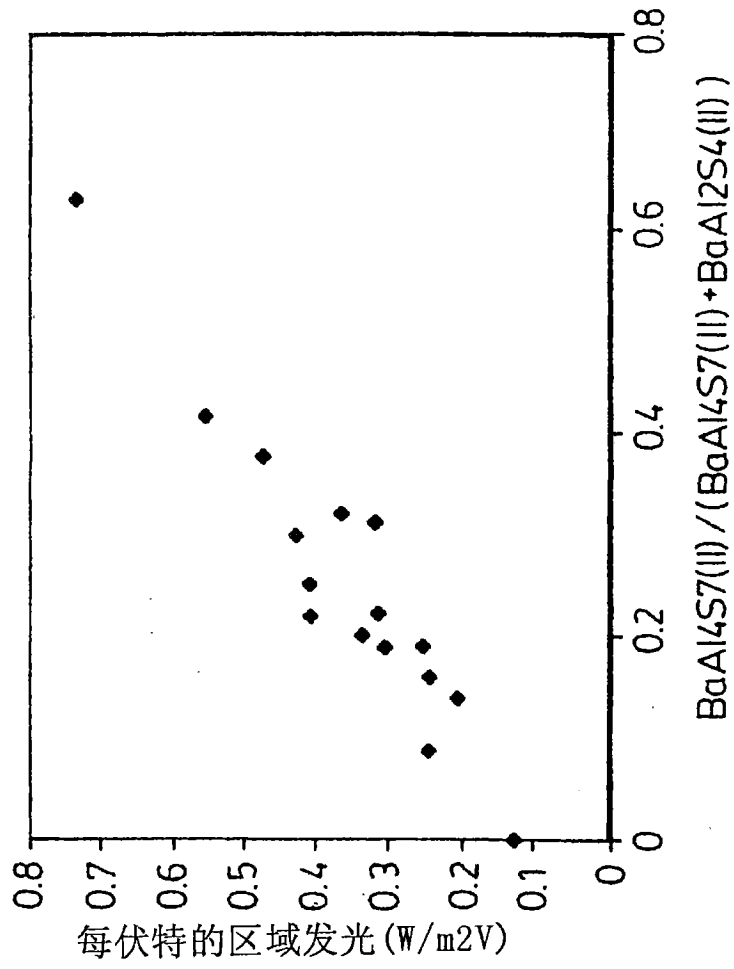


图8

CIE y 坐标与  $BaAl_4S_7(II)$  相对于  $BaAl_4S_7(II)$  和  $BaAl_2S_4(II)$  总和的比值的函数关系

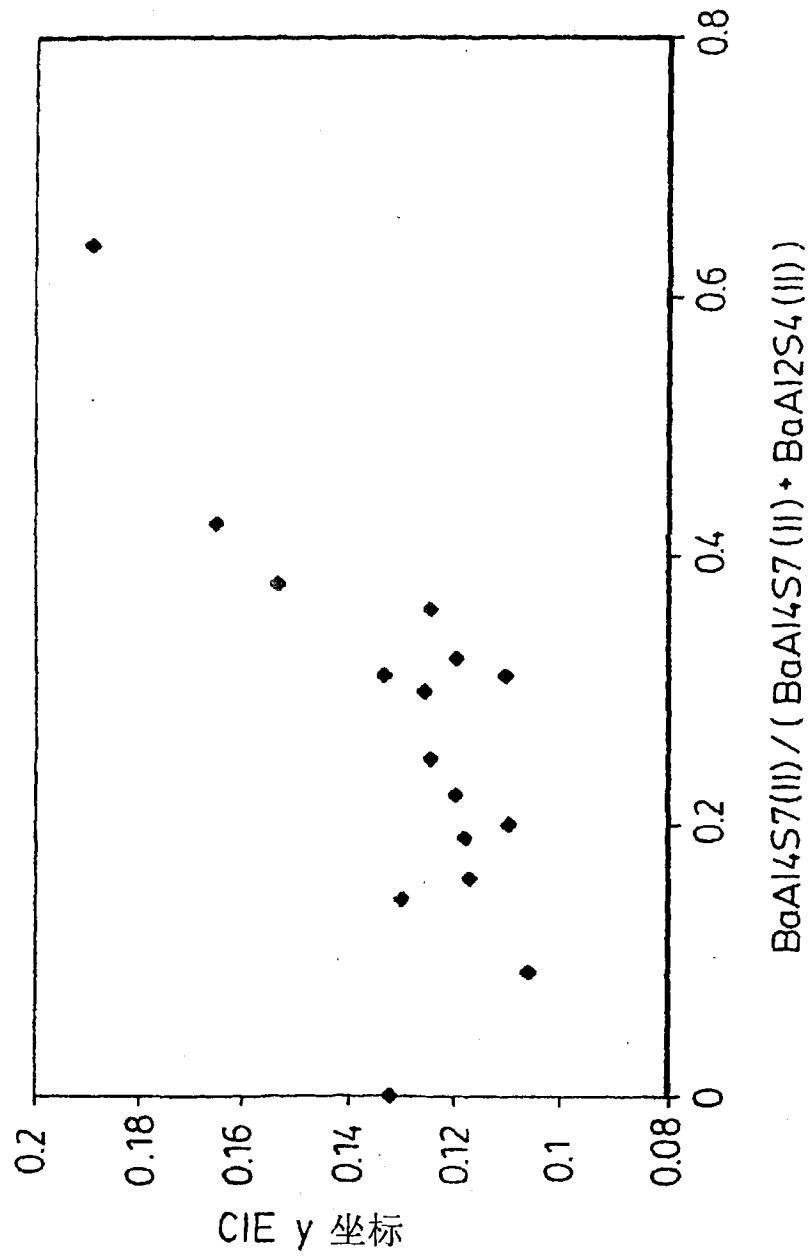
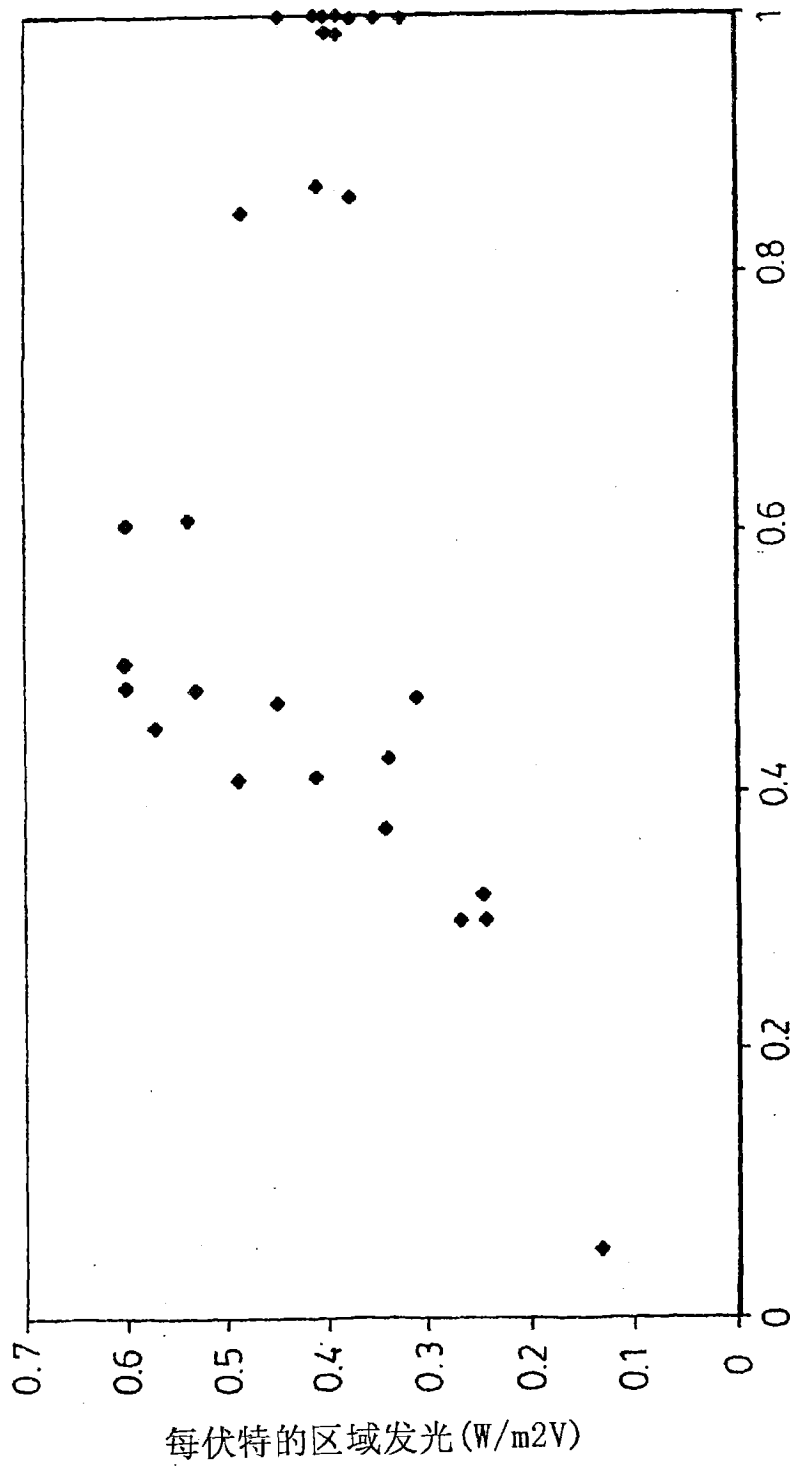


图9

发光斜率与 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) 相对于 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 总量的比值的函数关系



BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) / (BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(I) + BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(II))

图10

专利名称(译)	具有新型晶体结构的硫代铝酸钡无机发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN1993447B</a>	公开(公告)日	2011-05-04
申请号	CN200580026714.9	申请日	2005-08-05
[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	詹姆斯亚历山大罗伯特斯泰尔斯 莫拉德卡姆卡尔		
发明人	詹姆斯·亚历山大·罗伯特·斯泰尔斯 莫拉德·卡姆卡尔		
IPC分类号	C09K11/77		
CPC分类号	C09K11/7734 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	郭国清		
优先权	60/599036 2004-08-06 US		
其他公开文献	CN1993447A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种具有新型晶体结构的硫代铝酸盐无机发光材料化合物 BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>和BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>，其具有较高的亮度和改进的色彩坐标。本发明也涉及稀土元素活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜，其包括具有新型晶格结构的无机发光材料化合物，所述晶格结构增加从所述膜的电致发光发射。无机发光材料膜用于电致发光显示器，尤其是厚膜介电电致发光显示器。

