



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109716865 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201780053320.5

(22)申请日 2017.08.30

(30)优先权数据

20165652 2016.09.02 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2017/050608 2017.08.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/042079 EN 2018.03.08

(71)申请人 倍耐克有限公司

地址 芬兰埃斯波

(72)发明人 赫莉·塞佩宁 汤米·图尔库莱宁

卡利·海尔克宁

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 徐川 姚开丽

(51)Int.Cl.

H05B 33/22(2006.01)

H05B 33/20(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

G23C 16/40(2006.01)

C09K 11/57(2006.01)

C09K 11/08(2006.01)

G23C 16/455(2006.01)

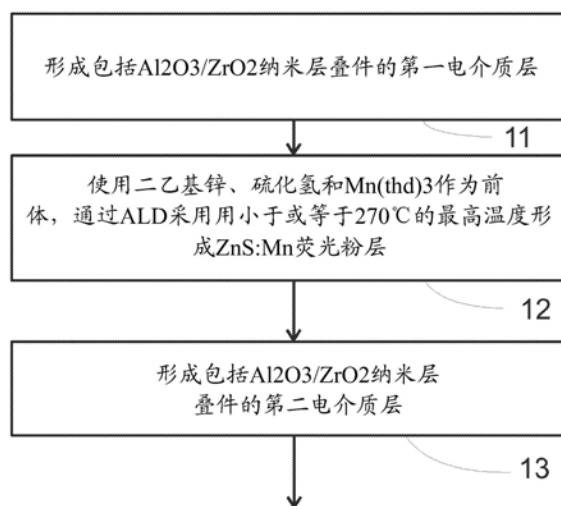
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

无机薄膜电致发光显示器元件及制造

(57)摘要

用于制造无机薄膜电致发光显示器元件的方法包括形成层结构,所述形成层结构包括:形成第一电介质层(11);在第一电介质层上形成包括掺杂锰的硫化锌(ZnS:Mn)的发光层(12);以及在发光层上形成第二电介质层(13)。第一电介质层和第二电介质层中的每一个形成成为包括具有交替的氧化铝 Al_2O_3 子层和氧化锆 ZrO_2 子层的纳米层叠件。



1. 一种无机薄膜电致发光显示器元件 (20), 包括层结构, 所述层结构包括:
第一电介质层 (23);
发光层 (26), 所述发光层位于所述第一电介质层上, 包括掺杂锰的硫化锌 ZnS:Mn ; 以及
第二电介质层 (27), 所述第二电介质层位于所述发光层上,
其特征在于, 所述第一电介质层和所述第二电介质层 (23, 27) 中的每一个包括具有交替的氧化铝 Al_2O_3 子层和氧化锆 ZrO_2 子层 (24, 25, 28, 29) 的纳米层叠件。
2. 根据权利要求1所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述发光层 (26) 通过原子层沉积使用最高工艺温度来形成, 所述最高工艺温度处于 50°C 至 270°C 的范围内, 优选地处于 200°C 至 270°C 的范围内, 最优选地 225°C 至 260°C 的范围内, 例如 250°C 。
3. 根据权利要求2所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述发光层 (26) 使用二乙基锌、硫化氢和 $\text{Mn}(\text{thd})_3$ 作为前体来形成。
4. 根据权利要求1至3中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述层结构被形成在具有小于或等于 $250\mu\text{m}$ 、优选地小于或等于 $100\mu\text{m}$ 的厚度的玻璃基板 (21) 上。
5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, ZrO_2 子层 (25, 29) 具有在 1nm 至 9nm 的范围内、优选地在 3nm 至 7nm 的范围内、最优选地在 4nm 至 6nm 的范围内厚度。
6. 根据权利要求1至5中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, Al_2O_3 子层 (24, 28) 具有在 1nm 至 15nm 的范围内、优选地在 3nm 至 10nm 的范围内、最优选地在 5nm 至 10nm 的范围内厚度。
7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述第一电介质层和/或第二电介质层 (23, 27) 的锆含量为至少10质量%。
8. 根据权利要求7所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 在锆含量为至少10%的所述第一电介质层和/或第二电介质层 (23, 27) 中, 铝含量为至少5质量%。
9. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述显示器元件是透明的。
10. 根据权利要求1至9中的任一项所述的电致发光显示器元件 (20), 其中, 所述第一电介质层和第二电介质层 (23, 27) 通过原子层沉积形成。
11. 一种制造无机薄膜电致发光显示器元件的方法, 所述方法包括形成层结构, 所述形成层结构包括:
形成第一电介质层 (11);
在所述第一电介质层上形成发光层 (12), 所述发光层包括掺杂锰的硫化锌 ZnS:Mn ; 以及
在所述发光层上形成第二电介质层 (13),
其特征在于, 所述第一电介质层和所述第二电介质层中的每一个被形成为包括具有交替的氧化铝 Al_2O_3 子层和氧化锆 ZrO_2 子层的纳米层叠件。
12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 所述发光层通过原子层沉积使用最高工艺温度形成, 所述最高工艺温度处于 50°C 至 270°C 的范围内, 优选地处于 200°C 至 270°C 的范围内, 最优选地处于 225°C 至 260°C 的范围内, 例如 250°C 。
13. 根据权利要求12所述的方法, 其中, 所述发光层使用二乙基锌、硫化氢和 $\text{Mn}(\text{thd})_3$

作为前体来形成。

14. 根据权利要求11至13中的任一项所述的方法, 其中, 所述层结构被形成在具有小于或等于 $250\mu\text{m}$ 、优选地小于或等于 $100\mu\text{m}$ 的厚度的玻璃基板上。

15. 根据权利要求11至14中的任一项所述的方法, 其中, 所述 ZrO_2 子层形成为具有在 1nm 至 9nm 的范围内、优选地在 3nm 至 7nm 的范围内、最优选地在 4nm 至 6nm 的范围内厚度。

16. 根据权利要求11至15中的任一项所述的方法, 其中, 所述 Al_2O_3 子层形成为具有在 1nm 至 15nm 的范围内、优选地在 3nm 至 10nm 的范围内、最优选地在 5nm 至 10nm 的范围内厚度。

17. 根据权利要求11至16中的任一项所述的方法, 其中, 所述第一电介质层和/或第二电介质层形成为具有至少10质量%的锆含量。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中, 被形成具有至少10质量%的锆含量的所述第一电介质层和/或第二电介质层被形成为具有至少5质量%的铝含量。

19. 根据权利要求11至18中的任一项所述的方法, 其中, 所述显示器元件被制造成透明的。

20. 根据权利要求11至19中的任一项所述的方法, 其中, 通过原子层沉积形成所述第一电介质层和第二电介质层。

无机薄膜电致发光显示器元件及制造

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光显示器,并且具体地涉及无机薄膜电致发光(thin film electroluminescent,TFEL)显示器。

背景技术

[0002] 电致发光显示器(以下又称为“EL显示器”)具有诸如耐久性和在低温下工作的能力的特定性质,这使得EL显示器为对最具挑战性的操作环境和条件而言优越的显示技术。

[0003] 总的来说,EL显示器的操作基于当被暴露于外部电场时发射光的发光材料。

[0004] 在设置为薄膜结构的无机EL显示器中,发光材料被布置为薄发光层,该薄发光层总体上具有小于1000纳米、通常约500纳米-750纳米的厚度。对于低压应用,厚度也可以更小。发光层被设置在两个导电电极层之间,该导电电极层利用用于电绝缘的薄电介质层与发光层电绝缘。电极之间的电压差提供电场,通过电场的效应,电子在发光层中移动并且其中的一些电子在发光层中激发所谓的发光中心,所谓的发光中心由发光层的掺杂材料形成。光由于发光中心的激发被弛豫而发射。

[0005] EL显示器的基本技术众所周知并且例如在Yoshimasa A.Ono于1995年在世界科学出版社出版的“电致发光显示器(Electroluminescent Displays)”(书号:ISBN981-02-1920-0)的第3章、第5章和第8章中已被广泛描述。

[0006] EL显示器元件通常通过在具有1mm范围内的厚度的玻璃基板上形成芯操作层(即电介质层、荧光层和电极层)来制造。对于许多应用,这是不实际的。例如,在EL显示器面板被层叠在用于汽车挡风玻璃的玻璃面板内的应用中,仅存在厚度可能为几百微米的较窄间隙,该间隙仅适用于包括玻璃基板的EL显示器的整体堆叠件。

[0007] 在完整的EL显示器元件被层叠在弯曲的(即,非平面的)外部基板上的应用中,以及在柔性显示器结构的其它应用中,也需要具有较小厚度的基板。

[0008] 因此,需要具有尽可能小的厚度的玻璃基板同时确保EL元件的足够刚性的EL显示器元件。

[0009] 遗憾的是,通用的EL显示器结构的当前制造工艺的高工艺温度接近于通用的玻璃基板材料的软化温度,从而阻碍了使用足够薄的玻璃基板来满足上述需要。

发明内容

[0010] 提供本发明内容是为了以简化的形式介绍将在以下详细描述中进一步描述的一些概念。本发明内容不旨在标识所要求保护的主题的关键特征或必要特征,也不旨在用于限制所要求保护的主题的范围。

[0011] 公开了一种可以用于制造可以是透明的无机的、可能为AC(交流)可驱动的薄膜电致发光显示器元件的方法。该方法包括形成层结构,所述形成层结构包括:形成第一电介质层,在第一电介质层上形成包括掺杂锰的硫化锌(ZnS:Mn)的发光层,以及在发光层上形成第二电介质层。

[0012] 在该方法中,第一电介质层和第二电介质层中的每一个被形成为包括具有交替的氧化铝 Al_2O_3 子层和氧化锆 ZrO_2 子层的纳米层叠件材料。发光层可以通过原子层沉积使用最高工艺温度形成,所述最高工艺温度小于或等于 250°C 。然后,二乙基锌、硫化氢、三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)锰(下文中称“ $\text{Mn}(\text{thd})_3$ ”)可以被用作前体。

[0013] 许多附带特征将由于通过参考下面结合附图考虑的详细描述将得到更好地理解。

附图说明

[0014] 通过以下根据附图阅读的详细描述将更好地理解本说明书,在附图中:

[0015] 图1示出了用于制造电致发光显示器元件的方法的流程图;

[0016] 图2示出了电致发光显示器元件;以及

[0017] 图3示出了电致发光显示器元件的测试结果。

[0018] 图2的图未按比例绘制。

具体实施方式

[0019] 图1的方法可以被用于制造无机薄膜电致发光显示器元件。

[0020] 通常,利用上述方法制造的完整的无机薄膜电致发光/电致发光的(“EL”)显示器元件可以包括在第一导电电极层和第二导电电极层之间设置的电介质层-发光层-电介质层。整个层堆叠件被形成并且位于由玻璃或一些其它合适的材料形成的透明基板上。在操作中,利用通过在导电电极层之间提供电压差而在发光层中提供的合适的电场,电子被释放到发光层中,由于被电子激发的发光中心返回到电子的基态而产生光发射。

[0021] “显示器元件”指的是用于显示器的结构,该元件可以是完整的、可操作的、独立的显示器装置。可选地,“元件”可以指作为较大的显示器装置或显示器单元的一部分的模块化的或不可分离地集成的元件。例如,在多像素显示器的情况下,显示器元件可以包括一个或多个像素。

[0022] “无机”指的是显示器元件的无机类的材料。

[0023] “薄膜”是指没有透明基板的EL显示器元件的可使用的薄膜层(即,层堆叠件)的总厚度,该厚度小于几十微米,例如在 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围内。通常,该厚度小于或等于 $3\mu\text{m}$ 。

[0024] 图1的方法包括:在操作11中,形成第一电介质层,该第一电介质层包括具有交替的氧化铝 Al_2O_3 子层和氧化锆 ZrO_2 子层的纳米层叠件材料。

[0025] “纳米层叠件”是指纳米级(即,在几纳米到几十纳米的范围内)的交替的子层的厚度。纳米层叠件可以包含任何适当数量的不同材料的两个相邻的子层对。

[0026] 一个或多个、可能大多数或所有的 ZrO_2 子层的厚度可以例如在1纳米至9纳米的范围内、优选地在3纳米至7纳米的范围内或4纳米至6纳米的范围内。利用这样的厚度, ZrO_2 子层可以以致密的四方(111)相(即,锆晶体的“t- ZrO_2 ”相)形成。小的晶体尺寸可能导致 ZrO_2 子层上的高电阻,进而导致EL显示器元件中的低漏电流。进一步地,所述晶体结构还产生高介电常数,该高介电常数是电介质层中的有利特征。

[0027] 一个或多个、可能大多数或所有的 Al_2O_3 子层的厚度可以例如在1纳米至15纳米的范围内、优选地在3纳米至10纳米的范围内或5纳米至10纳米的范围内。具有这种厚度的 Al_2O_3 子层用于对 ZrO_2 子层产生合适的应力,使得该 ZrO_2 子层可以保持在它们的t- ZrO_2 相中。

[0028] 作为电介质层的第一子层和/或最后一子层,可以形成具有高于叠加在 ZrO_2 子层之间的其它 Al_2O_3 子层的厚度的 Al_2O_3 子层。

[0029] 接下来,在操作12中,包括、可能完全由掺杂锰的硫化锌 $ZnS:Mn$ 组成的发光层使用二乙基锌DEZ、硫化氢 H_2S 和 $Mn(thd)_3$ 作为前体,通过原子层沉积ALD采用最高工艺温度在第一电介质层上形成,该最高工艺温度在 $150^{\circ}C$ 至 $270^{\circ}C$ 的范围内,优选地在 $200^{\circ}C$ 至 $270^{\circ}C$ 或 $225^{\circ}C$ 至 $260^{\circ}C$ 的范围内,例如 $250^{\circ}C$ 。其它可能的 Mn 前体是 $Mn(C_5H_5)_2$ 及其烷基-、芳基-或取代的羰基-的衍生物。

[0030] 如以上所讨论的,“发光层”用作完整的电致发光显示器元件的核心部分,当被暴露于合适的电场时,该发光层发射光。该层和/或该层的发光材料也可以被称为“荧光粉”。

[0031] 在前一层“上”沉积另一层仅是指在前一层之后沉积该层。该另一层不需要“直接地”沉积在前一层上,而是可以在前一层和另一层之间形成一个或多个中间层。对应地,位于另一层或元件“上”的层或层结构不一定“直接地”位于该另一层或元件上。例如,位于透明基板上的电介质层-发光层-电介质层的层结构不排除位于基板和所述层结构之间的导电电极层的可能性。

[0032] “原子层沉积ALD”是指能够精确且良好地控制具有纳米级厚度的薄膜涂层的生产的薄膜技术。ALD也可以被称为原子层外延ALE。在ALD工艺中,基板被交替地暴露于至少两种前体,每次暴露于一种前体,以通过在基板的表面(在后面的阶段,自然地作为在基板上已形成涂层的表面)和前体之间交替地重复基本上自限制的表面反应而在基板上形成涂层。结果,沉积的材料通过分子层在基板分子层上“生长”。

[0033] 在用于沉积 $ZnS:Mn$ 的传统ALD工艺中,通常使用在 $500^{\circ}C$ 至 $530^{\circ}C$ 范围内的最高温度。在US6113977A中讨论了使用二乙基锌DEZ-硫化氢 H_2S - $Mn(thd)_3$ 作为前体在具有ATO电介质层的EL显示器中沉积 $ZnS:Mn$ 发光层的一些示例。在这些示例中,使用了 $350^{\circ}C$ 和 $450^{\circ}C$ 的工艺温度。

[0034] 本发明人目前惊奇地发现,与本领域已建立的理解相反,可以在 $270^{\circ}C$ 以及更低的低温下生产在电介质层中具有 Al_2O_3/ZrO_2 纳米层叠件的EL显示器元件的高质量且稳定的 $ZnS:Mn$ 。使用这样的温度可以提供的巨大优点在于:可以在例如基本上不超过 $270^{\circ}C$ 的温度下进行形成电介质层和发光层的整个工艺。这使得能够在具有例如在 $100\mu m$ 至 $250\mu m$ 的范围内或甚至更低的厚度的非常薄的玻璃基板上形成EL显示器元件层,而不存在玻璃基板由于软化而失去其刚性的风险。考虑到在通常的制造工艺中,玻璃板被自动地传送,并且为了节省制造的占地面积,玻璃被垂直或几乎垂直地(例如,与地平线成 80° 角)夹持和转移,因此玻璃基板的刚性尤为重要。然后,如果玻璃板变得如此薄以致于玻璃板在自身重量下开始弯曲,则传送过程变得相当困难。进一步地,在高温下,如果玻璃板未被完全均匀地支撑,则即使在水平夹持时,非常薄的板也会开始从均匀且扁平的形状变形为不希望的皱折或起皱的形状,更不用说在垂直或半垂直的位置中夹持。

[0035] 这样的薄基板有利于制造整个EL显示器元件,以便使该EL显示器元件的总厚度明显低于传统的EL显示器的总厚度。例如,这可以使得能够制造具有允许将EL显示器层叠在用于汽车挡风玻璃的玻璃面板内的总厚度的EL显示器元件。典型的层叠的挡风玻璃组件包括具有 $2.5mm$ 的厚度的玻璃板、诸如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的粘合剂的中间层以及 $2.5mm$ 的另一玻璃板。粘合剂层的典型标准厚度为 $0.38mm$ 、 $0.76mm$ 和 $1.14mm$ 。这样的组件可以根据其

总厚度被称为例如“5.38夹层玻璃(laminated glass)”。利用这种玻璃组件,考虑到通常至少在EL显示器的一侧需要10 μ m或更薄的粘合剂层以将显示器附接到组件上,则透明的EL显示器应当具有小于0.38/0.76/1.14mm的厚度。

[0036] 进一步地,利用这种薄玻璃基板,EL显示器元件可以被形成柔性的,使得能够例如将EL显示器元件层叠在弯曲的和/或柔性的外部基板上。

[0037] ALD工艺的“最高温度”是指ALD反应室中的最高温度以及前体的最高温度和在ALD反应室中供给的任何载体气体的最高温度。因此,反应室的温度和在反应室中供给的任何气体的温度都不超过最高温度。

[0038] 在操作13中,在发光层上形成包括具有交替的氧化铝Al₂O₃子层和氧化锆ZrO₂子层的纳米层叠件材料的第二电介质层。可以类似于以上讨论的第一电介质层形成第二电介质层。

[0039] 并且,可以通过原子层沉积ALD形成第一电介质层和/或第二电介质层。

[0040] 在图1中,示出了仅对电介质层和发光层的层结构的制造。完整的制造工艺可以进一步包括,例如在透明基板上形成第一导电电极层,以及在第二电介质层上形成第二导电电极层。

[0041] 可以使第一导电电极层和第二导电电极层图案化以形成行和列,由此在不同电极层的行和列相交的位置处形成像素。当在这些交叉电极之间施加电压时,电致发光出现在荧光粉层中在相关像素处。除了这样的矩阵型显示器之外,还可以使用TFEL技术设计和制造其它显示器类型。例如,与规则的像素阵列不同,激活区域(即,显示器的发光区域)可以被布置成形成例如在预定位置处显示离散图标或符号的七段数字显示器或设计。

[0042] 通常可以根据上面参照图1讨论的方法来制造图2的EL显示器元件20。关于上文通过参照图1讨论的方法制造的EL显示器的细节所述的内容,加以必要的修改,同样适用于图2的EL显示器元件20。反之亦然。

[0043] EL显示器元件20包括玻璃基板21,并且该EL显示器元件20的层被形成在玻璃基板21上,玻璃基板21可以具有例如在100 μ m至250 μ m的范围内的厚度。最优选地,该厚度小于或等于100 μ m。

[0044] 在玻璃基板上形成第一导电层或下导电层22作为相邻的导体带。包括具有交替的Al₂O₃子层24和ZrO₂子层25的纳米层叠件的第一电介质层或下电介质层23位于玻璃基板21和第一导电电极层22上。ZrO₂子层和Al₂O₃子层可以具有如上面参考图1所讨论的厚度。作为第一电介质层的最外子层,存在厚度高于另一层的厚度的Al₂O₃子层。这样的厚度可以是例如处于15nm至30nm的范围内,而其余的Al₂O₃子层可以具有例如处于5nm至15nm的范围内的厚度。第一电介质层的总厚度可以是例如处于100nm至300nm的范围内。

[0045] 如以上参照图1所讨论的使用DEZ、H₂S和Mn(thd)₃作为前体,由通过ALD采用最高工艺温度所沉积的ZnS:Mn形成的发光层26位于第一电介质层上。其它可能的Mn前体是Mn(C₅H₅)₂及其烷基-、芳基-或取代羰基-的衍生物。发光层可以具有例如处于400nm至1000nm的范围内的厚度。

[0046] 在发光层上,存在与第一电介质层基本相似的第二电介质层27,该第二电介质层27包括具有交替的Al₂O₃子层28和ZrO₂子层29的纳米层叠件材料。

[0047] 在第二电介质层上,即在图2所示结构的顶部上,存在与第一电介质层基本相似的

第二导电电极层30,然而,该第二导电电极层30的带31相对于第一电介质层22的导体带垂直或以一定角度定向。

[0048] 因此,图2的显示器元件20具有矩阵电极配置。在其它实施例中,可以使用分段的电极配置。

[0049] 在矩阵电极配置中,以像素32的形式的发光区域在发光层26中形成在第一导电电极层的导体带和第二导电电极层的导体带交叉的位置处。

[0050] 除了图2所示的那些层和/或元件之外,EL显示器元件中可以存在任何适当的其它层和/或元件。

[0051] 在以上讨论的方法和EL显示器元件的任何实施例中,第一电介质层和/或第二电介质层的锆含量优选地为至少10质量%。这是指电介质层中包含的锆的质量为该层的总质量的至少10%。

[0052] 在锆含量为至少10质量%的第一电介质层和/或第二电介质层中,铝含量优选地为至少质量5%。这是指这种电介质层中包含的铝的质量为该层的总质量的至少5%。

[0053] 在以上讨论的方法和EL显示器元件的任何实施例中,发光层中Zn与Mn的比例优选地处于200:1至30:1的范围内,更优选地处于100:1至50:1的范围内。例如,发光层中Zn与Mn的比例可以等于50:1。

[0054] 图2的EL显示器元件可以提供各种巨大优点。首先,如上面参照图1所讨论的,薄玻璃基板用于实现EL显示器部件的小的总厚度。这进而使得整个EL显示器元件能够作为可以被进一步层叠或以其它方式附接到柔性的和/或弯曲的外部基板的柔性结构。

[0055] 另外,已经发现根据图2的EL显示器元件具有优异的老化和稳定性能。这将在下面参照图3进一步讨论。

[0056] 在图1中,仅示出了形成电介质-荧光粉-电介质堆叠件的操作。自然地,制造整个EL显示器元件可以包括诸如以下的进一步操作:形成导电电极层和任何适当的例如用于保护和/或钝化目的的附加层。在这样的操作中,可以使用本领域已知的原理和工艺。在下文中,讨论了更完整的制造工艺的一个示例,该制造工艺通常依据上面参照图1所示和所讨论的制造工艺。

[0057] 示例

[0058] 示例性工艺开始于提供清洁的玻璃基板。玻璃基板可以由例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃或具有足够透明度的任何其它材料形成。在一些实施例中,除玻璃材料之外的基板可能是合适的,诸如可以提供比玻璃的机械耐久性或柔韧性更大的聚合物基板。优选地,玻璃基板具有小于或等于250 μm 、更优选小于或等于100 μm 的厚度。

[0059] 接下来,通过溅射或通过使用ALD在清洁的玻璃基板上形成第一导电透明电极层。在溅射的情况下,第一导电电极层可以由氧化铟锡ITO形成。在ALD的情况下,合适的材料包括例如掺杂铝的氧化锌AZO。

[0060] 通过利用任何适当的光刻操作,根据预定的段配置或矩阵配置使透明的电极层图案化。

[0061] 接下来,在被加热至250 $^{\circ}\text{C}$ 的ALD反应室中沉积第一电介质层。使用三甲基铝TMA、氯化锆 ZrCl_4 和水 H_2O 作为前体,通过ALD利用以下源温度沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 子层的纳米层叠件:在室温下使用TMA,在225 $^{\circ}\text{C}$ 使用 ZrCl_4 ,在13 $^{\circ}\text{C}$ 使用 H_2O 。通过沉积具有15nm的厚度的

Al₂O₃子层开始沉积145nm的总厚度。在该第一子层之后,沉积七个10nm Al₂O₃子层/5nm ZrO₂子层对。最后,沉积具有15nm的厚度的最后一个Al₂O₃子层作为第一电介质层的最后一个子层。

[0062] 使用二乙基锌DEZ、硫化氢H₂S和Mn(thd)₃作为前体,通过ALD在第一电介质层上沉积具有950nm的厚度的ZnS:Mn发光层。实施沉积的ALD反应室可以与用于沉积下面所讨论的第一电介质层和第二电介质层的反应室相同或不同,将ALD反应室加热至250℃,并且在以下源温度下提供前体:在室温下提供DEZ和H₂S,在140℃提供Mn(thd)₃。以50:1的锌与锰的比例来沉积发光层。

[0063] 与第一电介质层的沉积基本类似,通过ALD在发光层上沉积第二电介质层。

[0064] 还可以在与发光层的反应室不同的反应室中沉积电介质层的主要部分,但是在用于沉积发光层的反应室中沉积第一电介质层的最后部分和第二电介质层的第一部分。

[0065] 在发光层上形成第二导电电极层。如果要制造透明的EL显示器元件,则可以类似于第一导电电极层沉积第二导电电极层。在非透明的EL显示器元件的情况下,可以例如通过溅射诸如铝之类的一些合适的金属来形成第二导电电极层。通过利用任何适当的光刻操作,根据预定的段配置或矩阵配置使透明的电极层图案化。

[0066] 在图3中,示出了根据上述示例制造的EL显示器元件的测试结果与采用ATO作为电介质层材料并采用ZnS:Mn发光层的参考EL显示器元件的测试结果相比较,所述ZnS:Mn发光层使用氯化锌ZnCl₂、H₂S和MnCl₂作为前体,通过ALD在525℃的反应室温度下进行沉积。利用与导电电极层的矩阵配置类似的矩阵配置来制造EL显示器元件,在导电电极层的矩阵配置中,发光像素被形成在第一导电电极层的导体和第二导电电极层的导体相交的矩阵点处。

[0067] 图3的曲线图示出了针对所测试的新样品的EL显示器元件和在连续老化步骤之后的EL显示器元件的相应像素所测量的电压-亮度曲线。通过以500Hz的频率134V RMS(均方根)的驱动电压持续23小时驱动样品来进行每个老化步骤。在每个老化步骤之后测量两个显示器元件的电压-亮度关系。

[0068] 图(a)表示对参考显示器元件测量的结果,图(b)表示对根据上述示例性工艺制造的E1显示器元件(在下文中被称为“增强”EL显示器元件)测量的结果。

[0069] 如曲线图(a)所示,高电压亮度(即,在“ON”状态显示器元件的测试像素的亮度)在每次老化后降低。相反,如图(b)所示,相应的增强显示器元件的ON-状态亮度在第一老化步骤之后已经稳定。进一步地,在参考显示器元件中,由于老化步骤,电压-亮度依赖关系从具有明确限定的阈值电压的初始的明显急变的曲线变得亮度逐渐增加但没有任何上述清晰的阈值电压。相反,在增强样品中,阈值电压由于第一老化步骤而从约170V偏移 to 约190V,但是在电压-亮度曲线未变得更加平缓的情况下基本稳定。

[0070] 总的来说,图3示出了增强EL显示器元件具有优异的老化和稳定性能。增强的稳定性致使在制造阶段使显示器老化的需求减少。进一步地,从显示器元件驱动方案方面来看,电压-亮度依赖关系的稳定性可能是非常有利的。

[0071] 应当注意的是,本发明不限于以上的实施例和示例。相反,本发明的实施例可以在权利要求的范围内自由变化。

[0072] 将理解的是,以上所述的益处和优点可以涉及一个实施例或示例或者可以涉及若

干实施例或示例。实施例和示例不限于解决任何或所有所述问题的那些实施例和示例或具有任何或所有所述益处和优点的那些实施例和示例。将进一步理解的是,参考“一个”项是参考一个或多个那些项。

[0073] 术语“包括”在本说明书中用于表示包括其后的特征或动作,而不排除存在一个或多个附加特征或动作。

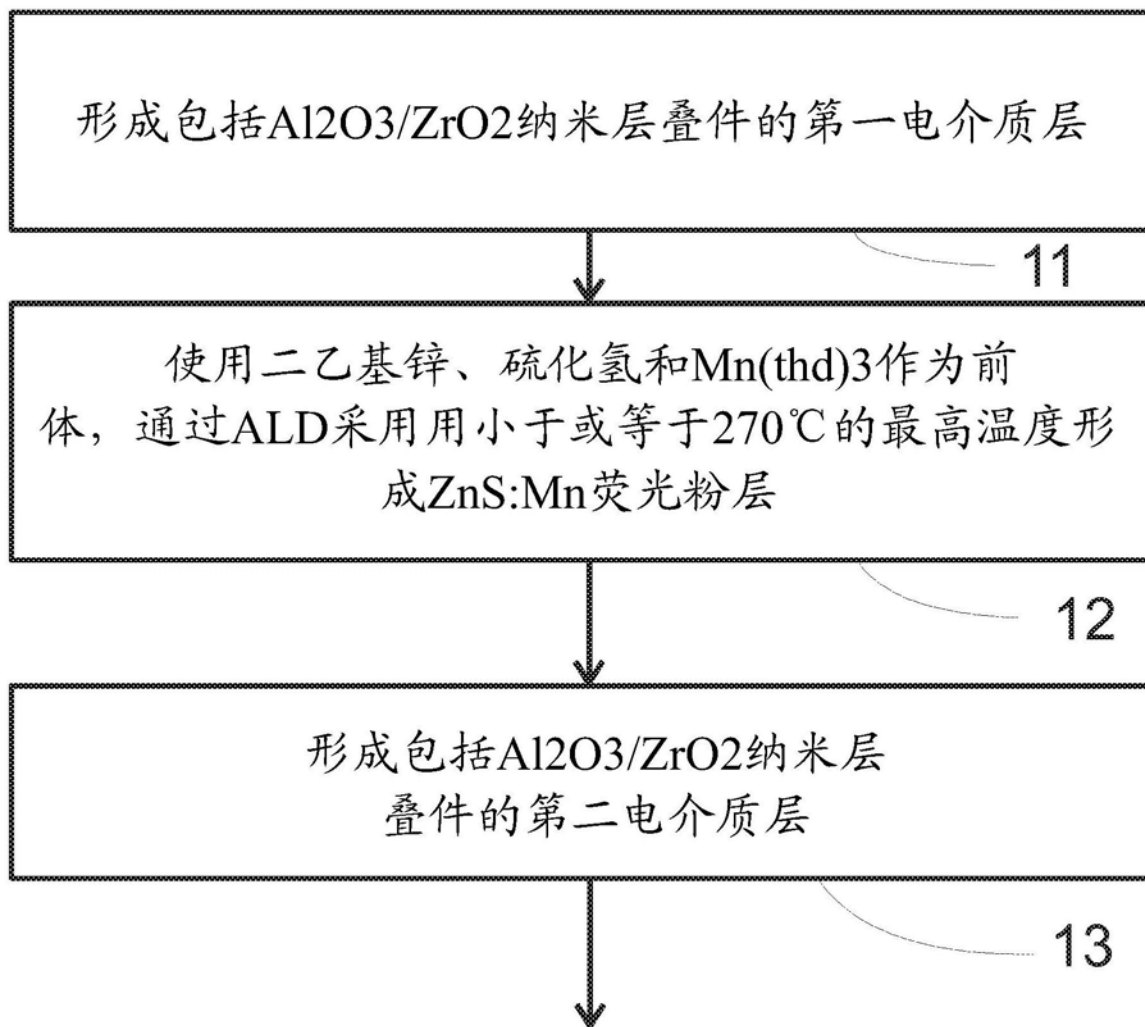


图1

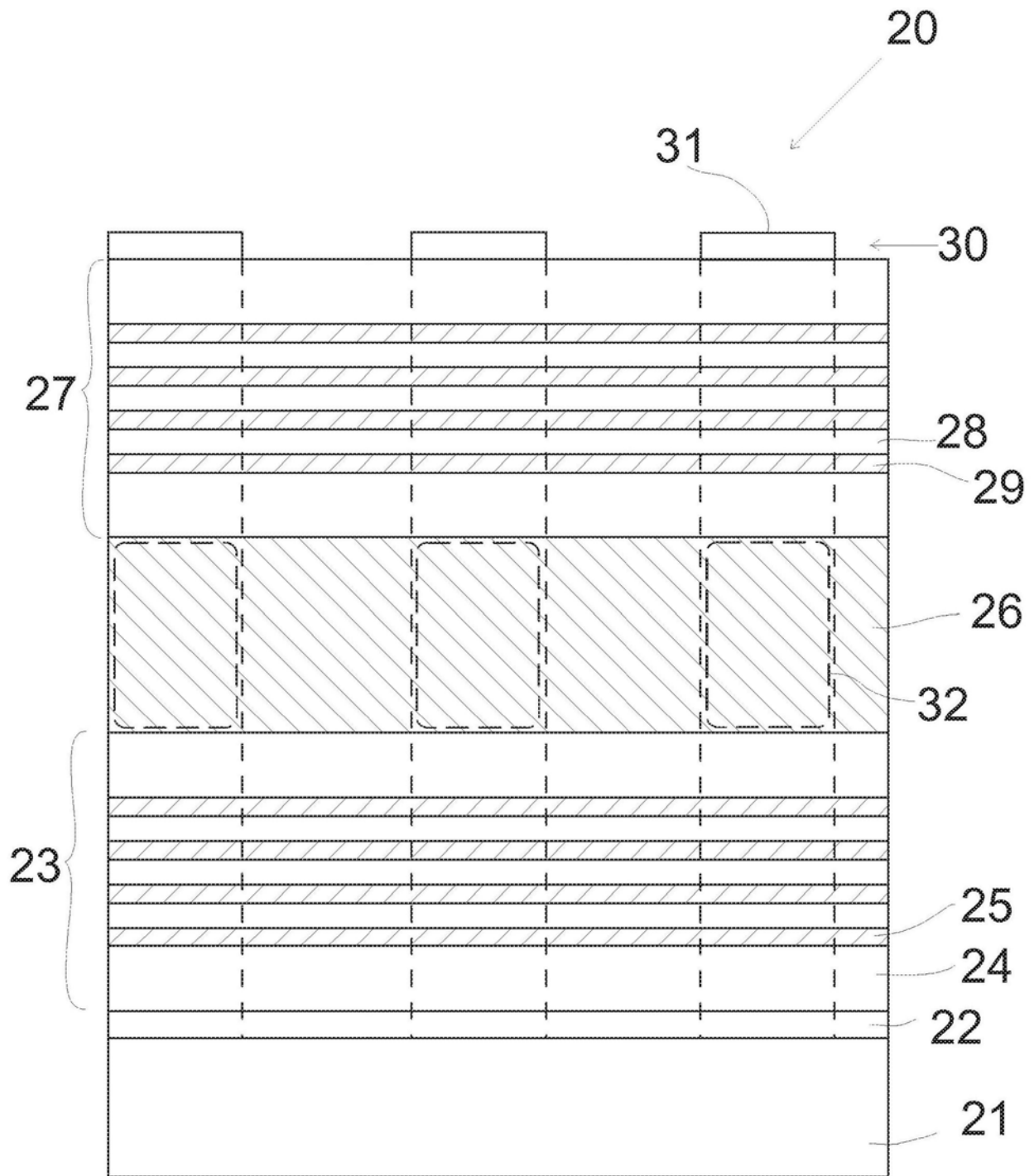
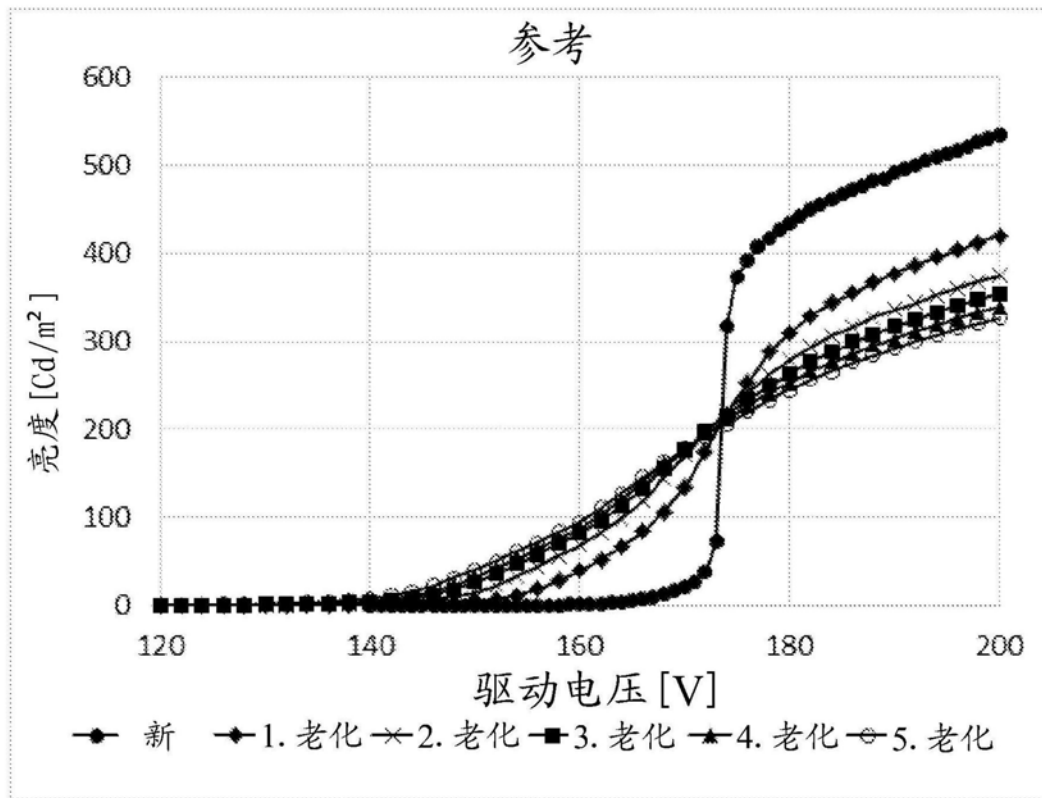
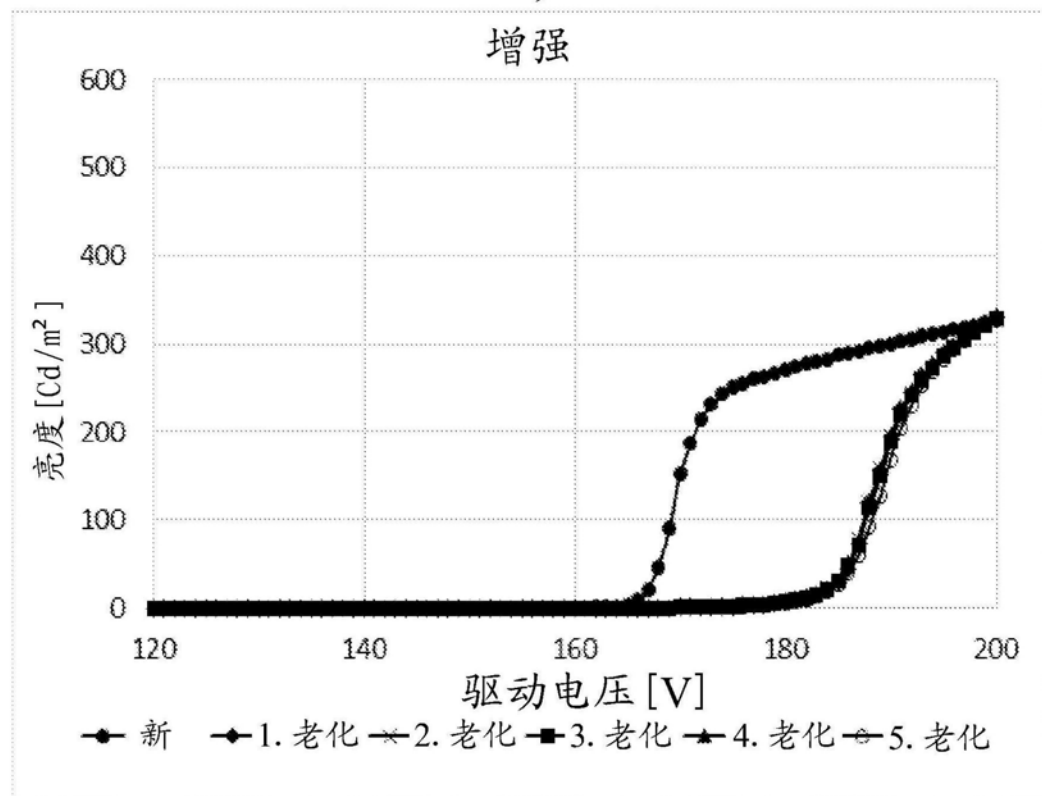


图2(未按比例绘制)



a)



b)

图3

专利名称(译)	无机薄膜电致发光显示器元件及制造		
公开(公告)号	CN109716865A	公开(公告)日	2019-05-03
申请号	CN201780053320.5	申请日	2017-08-30
[标]发明人	卡利·海尔克宁		
发明人	赫莉·塞佩宁 汤米·图尔库莱宁 卡利·海尔克宁		
IPC分类号	H05B33/22 H05B33/20 H05B33/14 C23C16/40 C09K11/57 C09K11/08 C23C16/455		
CPC分类号	C23C16/306 C23C16/403 C23C16/405 C23C16/45531 H05B33/22 C09K11/574 C23C16/45525 H05B33/145		
代理人(译)	徐川		
优先权	2016005652 2016-09-02 FI		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

用于制造无机薄膜电致发光显示器元件的方法包括形成层结构，所述形成层结构包括：形成第一电介质层(11)；在第一电介质层上形成包括掺杂锰的硫化锌(ZnS:Mn)的发光层(12)；以及在发光层上形成第二电介质层(13)。第一电介质层和第二电介质层中的每一个形成为包括具有交替的氧化铝Al₂O₃子层和氧化锆ZrO₂子层的纳米层叠件。

