

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/56 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808610.7

[45] 授权公告日 2009年9月16日

[11] 授权公告号 CN 100542364C

[22] 申请日 2003.4.16 [21] 申请号 03808610.7

[30] 优先权

[32] 2002.4.17 [33] US [31] 60/372,781

[86] 国际申请 PCT/CA2003/000568 2003.4.16

[87] 国际公布 WO2003/090501 英 2003.10.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.18

[73] 专利权人 伊菲雷知识产权公司

地址 加拿大艾伯塔省

共同专利权人 三洋电机株式会社

[72] 发明人 詹姆斯·亚历山大·罗伯特·斯泰尔斯

约翰·韦斯利·摩尔

文森特·约瑟夫·阿尔弗雷德·普列塞

浜田弘喜 吉田功

[56] 参考文献

EP1170350A2 2002.1.9

EP1170351A2 2002.1.9

JP2001-262140A 2001.9.26

EP1191081A2 2002.3.27

US5656888A 1997.8.12

审查员 陈 彬

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 7 页 说明书 19 页 附图 13 页

[54] 发明名称

氧取代的硫代铝酸钡无机发光材料

[57] 摘要

一种用于电致发光器件的薄膜无机发光材料，所述无机发光材料选自具有至少一种选自元素周期表 IIA 和 IIB 族元素阳离子的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐。所述无机发光材料由稀土金属激活，并且含有氧部分取代硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐中晶格中的部分硫。该无机发光材料是均匀单相化合物，并且可提供改进的亮度稳定性。也描述了含有该薄膜无机发光材料的电致发光器件以及制造本发明无机发光材料的方法。

1. 一种用于电致发光器件的薄膜无机发光材料，所述无机发光材料选自具有至少一种选自元素周期表 IIA 和 IIB 族元素阳离子的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐，所述无机发光材料由稀土金属激活，并且含有氧部分取代所述硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐中的硫，其中所述无机发光材料是均匀的单相。

2. 权利要求 1 的薄膜无机发光材料，其中所述利用氧的部分取代基本上不会使所述化合物的晶格结构畸变或对其产生负面影响。

3. 权利要求 1 的薄膜无机发光材料，其中所述无机发光材料是硫代铝酸盐。

4. 权利要求 1 的薄膜无机发光材料，其中所述无机发光材料是硫代铟酸盐。

5. 权利要求 1 的薄膜无机发光材料，其中所述稀土金属选自铈和铈。

6. 权利要求 5 的薄膜无机发光材料，其中所述稀土金属是铈。

7. 权利要求 5 或 6 的薄膜无机发光材料，其中所述阳离子是钡。

8. 权利要求 6 的薄膜无机发光材料，其中所述无机发光材料中所含的铈量占钡量的 1-10 原子%，并且在所述化合物的晶格结构中，氧的取代使得氧/硫的比例范围是 0.4-1.6。

9. 权利要求 8 的薄膜无机发光材料，其中所述氧/硫的比例范围是 0.8-1.2。

10. 权利要求 8 或 9 的薄膜无机发光材料, 其中所述无机发光材料中所含的铈量占钡量的 2-7 原子%。

11. 权利要求 10 的薄膜无机发光材料, 其中所述无机发光材料是 $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{S}_{4-x}\text{O}_x$, 其中 $1.5 < x < 2.5$ 。

12. 一种电致发光器件, 含有权利要求 1 所述的薄膜无机发光材料。

13. 权利要求 12 的电致发光器件, 其中所述薄膜无机发光材料被设置在底材上。

14. 权利要求 13 的电致发光器件, 其中所述底材含有耐高温材料, 另外含有沉积于其上的导电膜, 并且在所述导电膜上沉积有厚膜介电层。

15. 权利要求 14 的电致发光器件, 其中所述耐高温材料选自陶瓷、金属陶瓷复合材料、玻璃陶瓷和高温玻璃。

16. 权利要求 15 的电致发光器件, 其中所述耐高温材料是氧化铝。

17. 权利要求 16 的电致发光器件, 其中所述导电薄膜选自金合金和银合金。

18. 权利要求 17 的电致发光器件, 其中所述厚膜介电层包括铁电材料。

19. 权利要求 18 的电致发光器件, 其中所述铁电材料选自铌镁酸铅-钛酸铅、钛锆酸铅、钛酸钡及其混合物。

20. 权利要求 19 的电致发光器件，其中所述厚膜介电层之上还包括一层或多层薄膜介电层。

21. 权利要求 20 的电致发光器件，其中所述器件还包括位于所述薄膜无机发光材料上的所述薄膜介电层。

22. 一种具有下式的无机发光材料：

$A_{1-x}D_xZ_2S_{4-y}O_y$, 其中

A 是 IIA 或 IIB 族的阳离子；

D 是稀土金属；

Z 选自 Al、Ga 和 In；

$0.005 < x < 0.1$ ；并且 $1.0 < y < 3.0$ ，其中，所述无机发光材料是均匀的单相。

23. 权利要求 22 的无机发光材料，其中所述氧基本上不会使所述化合物的晶格结构畸变或对其产生负面影响。

24. 权利要求 22 的无机发光材料，其中 $1.6 < y < 2.4$ 。

25. 权利要求 22、23 或 24 任一项的无机发光材料，其中 Z 是 Al。

26. 权利要求 22、23 或 24 任一项的无机发光材料，其中 Z 是 In。

27. 权利要求 22 的无机发光材料，其中 D 选自铈和铈。

28. 权利要求 27 的无机发光材料，其中 D 是铈。

29. 权利要求 28 的无机发光材料，其中所述阳离子是钡。

30. 权利要求 29 的无机发光材料, 其中所述无机发光材料是 $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_2\text{S}_{4-y}\text{O}_y$, 其中 $1.5 < y < 2.5$ 。

31. 一种电致发光器件, 它含有权利要求 22 所述的薄膜无机发光材料。

32. 权利要求 31 的电致发光器件, 其中所述薄膜无机发光材料被设置在底材上。

33. 权利要求 32 的电致发光器件, 其中所述底材含有耐高温材料, 另外含有沉积于其上的导电膜, 并且在所述导电膜上沉积有厚膜介电层。

34. 权利要求 33 的电致发光器件, 其中所述耐高温材料选自陶瓷、金属陶瓷复合材料、玻璃陶瓷和高温玻璃。

35. 权利要求 34 的电致发光器件, 其中所述耐高温材料是氧化铝。

36. 权利要求 35 的电致发光器件, 其中所述导电薄膜选自金合金和银合金。

37. 权利要求 36 的电致发光器件, 其中所述厚膜介电层包括铁电材料。

38. 权利要求 37 的电致发光器件, 其中所述铁电材料选自由铌镁酸铅-钛酸铅、钛锆酸铅、钛酸钡及其混合物。

39. 权利要求 38 的电致发光器件, 其中所述厚膜介电层之上还包括一层或多层薄膜介电层。

40. 权利要求 39 的电致发光器件，其中所述器件还包括位于所述薄膜无机发光材料上的薄膜介电层。

41. 一种制造具有下式的无机发光材料的方法：

$A_{1-x}D_xZ_2S_{4-y}O_y$, 其中

A 是 IIA 或 IIB 族的阳离子；

D 是稀土金属；

Z 选自 Al、Ga 和 In；

$0.005 < x < 0.1$ ；并且

$1.0 < y < 3.0$,

—该方法包括：在 800°C - 1100°C 的温度范围内、在 0.01-15 千帕的分压下，将氧引入含有需要量 A、D、Z 的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐中，以形成所需要的单相均匀的材料。

42. 权利要求 41 的方法，其中所述氧基本上不会使所述化合物的晶格结构畸变或对其产生负面影响。

43. 权利要求 41 或 42 的方法，其中 Z 是 Al。

44. 权利要求 41 或 42 的方法，其中 Z 是 Ga。

45. 权利要求 41 或 42 的方法，其中 Z 是 In。

46. 权利要求 41 的方法，其中 D 选自铊和铯。

47. 权利要求 46 的方法，其中 D 是铊。

48. 权利要求 47 的方法，其中所述阳离子是铯。

49. 权利要求 41 的方法，其中所述氧分压是 0.1-5 千帕。
50. 权利要求 41 的方法，其中所述温度是 850°C-950°C。
51. 一种无机发光材料，由权利要求 41 的方法制造。
52. 一种含有权利要求 51 所述的无机发光材料的电致发光显示器。
53. 权利要求 52 的显示器，其中所述显示器包括厚膜介电层。
54. 一种具有下式的单相无机发光材料膜：
 $A_{1-x}D_xAl_2S_{4-y}O_y$, 其中
A 是 IIA 族的阳离子；
D 是稀土金属；
 $0.005 < x < 0.1$ ；并且
 $0 < y < 1$,
其中，所述无机发光材料膜由以下方法制造：
—在基本上没有氧的气氛中，沉积所述无机发光材料膜并且使之结晶；
—在一定的温度和分压范围内引入氧，以使得所述氧扩散进入无机发光材料膜的晶格中，由此产生单相的均匀的无机发光材料膜。
55. 权利要求 54 的无机发光材料膜，其中所述氧被引入到所述无机发光材料膜的所述晶格中，而不会导致任何含氧相在所述无机发光材料膜中的沉淀。
56. 权利要求 54 或 55 的无机发光材料膜，其中氧分压被设置在 0.01-15 千帕的范围内。

57. 权利要求 56 的无机发光材料膜，其中氧分压被设置在 0.1-5 千帕的范围内。

58. 权利要求 56 的无机发光材料膜，其中氧分压被设置在 0.2-1 千帕的范围内。

59. 权利要求 54 的无机发光材料膜，其中所述温度是 650°C-850°C。

60. 权利要求 54 的无机发光材料膜，其中所述温度是 750°C-850°C。

61. 权利要求 54 的无机发光材料膜，其中 y 是 $0 < y < 0.1$ 。

62. 权利要求 60 的无机发光材料膜，其中 A 是钡并且 D 是铈。

63. 权利要求 54 所述的无机发光材料膜，其中所述膜被引入含有厚膜介电层的电致发光器件中。

氧取代的硫代铝酸钡无机发光材料

发明领域

本发明涉及一种在电致发光显示器中可用作薄膜的无机发光材料。更具体地说,本发明涉及被氧取代的无机发光材料,并且特别是氧取代的硫代铝酸钡无机发光材料。

本发明也涉及当将该材料用于彩色显示器、特别是那些利用高介电常数厚膜介电层的显示器时,改进了这些无机发光材料的亮度并且使其发射光谱最佳。

发明背景

与例如专利 US5432015 所列举的薄膜电致发光(TFEL)显示器相比,厚膜介电结构可提供优越的耐介电击穿和低的操作电压。当将厚膜介电结构沉积在陶瓷底材上时,会比通常在玻璃底材上制造的TFEL更能经受加工温度。该提高的耐高温性质便于在更高的温度下对无机发光材料膜进行退火,从而改进其亮度。鉴于这些优点以及近来在发射蓝光的荧光法材料方面的进展,显示器已达到了实现常规阴极射线管(CRT)显示器的技术性能所需要的亮度和色坐标。然而,需要进一步改进蓝色无机发光材料的性能,以简化显示器的设计,并且通过降低操作电压来改进显示器的可靠性,而且与显示器的高色温趋势保持同步。

一直以来,铈激活的硫化镱无机发光材料通常被用于电致发光显示器中来发射蓝光,而锰激活的硫化锌被用来发射红色和绿色。这些无机发光材料的光发射必须通过合适的滤光器,以达到红、绿、蓝亚像素所需要的色坐标,从而导致了亮度和能量效率的损失。锰激活的硫化锌无机发光材料具有相对高的电能与光能转化率,该值可高达约

10 Lum / W 输入功率。铈激活的硫化锶无机发光材料具有 1 Lum / W 的能量转化率，这对于蓝光发射而言是非常高的。但是，这些无机发光材料的发射光谱非常宽，硫化锌基无机发光材料的发射光谱跨越了从绿色到红色的彩色光谱，而硫化锶基无机发光材料的发射光谱跨越了从蓝色到绿色的彩色光谱。这要求必须使用滤光器。通过控制沉积条件和激活剂的浓度，在一定程度上可将铈激活的硫化锶无机发光材料的发射光谱向蓝光偏移，但是偏移程度没有达到消除滤光器所需要的程度。

也已研究了其它具有窄发射光谱的蓝色无机发光材料，以提供蓝色亚像素所需要的色坐标。这些无机发光材料包括铈激活的碱土金属的硫代镓酸盐化合物，该化合物可提供好的蓝色色坐标，但是却表现出相对差的亮度和稳定性。相对差的亮度部分原因在于它们相对高的介电常数和光学折射率，这降低了材料内产生的光可提供有效亮度的效率。

也已研究了含氧的硫代镓酸盐和硫代铝酸盐无机发光材料。专利 US5656888 公开了一种方法，其中，含量极少的氧被加入其中，以改进碱土硫代镓酸盐无机发光材料的发光效率和 CIE。在该方法中，氧化物被加入沉积源材料中，或者是氧被加入沉积气氛中。但是，在 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 中，掺入浓度高于 4 原子%的过量氧导致了发光效率损失，这是因为不希望形成的氧化物成为了单独的晶相。

日本专利出物 2000-081483 公开了一种方法，该方法用于氧化真空沉积的铈激活的碱土硫代铝酸盐无机发光材料的双层膜。在 700°C - 1000°C 的温度范围内、在含有 1-20% 氧的氩气氛下进行约 2 分钟的退火工艺时加入氧。在进行该退火工艺之前，硫代铝酸盐膜被厚度为 1000-5000 埃的硫化锌层包覆，以使得硫代铝酸盐不与退火气氛直接接触。据报道，退火的硫代铝酸盐膜分成两层，其中一层含有铝碱土金属元素、硫和氧，并且另一层含有氧化铝。

在 Japanese Journal of Applied Physics Vol.40,2001,P2451-55 中,也描述了上述被氧化的层状无机发光材料。在 920°C 的温度下、在没有特意掺入氧的氩气氛下进行无机发光材料的退火。氧被认为是无意间引入膜的沉积过程和退火中,或者是通过沉积源材料中的氧化物引入了氧。无机发光材料膜的 X-射线衍射数据表明存在硫代铝酸钡、氧化铝和非晶相,该非晶相暂时被定义为非晶铝酸钡。在层状的膜中,XPS 数据表明铝氧化物层中的铝与氧的原子比是 2:3,这意味着该层基本上由 Al_2O_3 组成。在含有钡、铝、硫和氧的该层中,元素比率表明是经验化学计量为 $\text{BaAl}_2\text{S}_{2.6}\text{O}_{1.4}$ 的成分,因此,所述两层成分的经验平均值是 $\text{BaAl}_2\text{O}_{2.1}\text{S}_{1.9}$ 。

欧洲专利出版物 EP1170351A2 公开了一种钡铝氧化物无机发光材料基质材料,该材料掺杂有硫,以用于改进发射光谱性质。通过在含有硫化氢的气氛中进行反应性溅射沉积,并且接着在 750°C 下在空气中进行退火、以引入氧,由此得到了第一无机发光材料组成 Ba:Al:O: S: Eu。该组成对应的经验式是 $\text{BaAl}_{2.19}\text{O}_{7.93}\text{S}_{0.95}\text{Eu}_{0.03}$,它具有非常高的氧和硫的比率,并且整个组成与掺杂硫的 Al_2O_3 和 BaSO_4 的混合物相似。第二无机发光材料组成比上述第一无机发光材料组成的含氧量高,该组成是通过将氧引入真空沉积气氛中并且在真空下退火而形成的。据称,如果调节沉积和退火条件、以使得硫 / (硫+氧)的比率在 0.7-0.9 的范围内(这相当于氧与硫的比率是 0.11-0.43),则可改进无机发光材料的稳定性。所公开的无机发光材料组成被认为是含有硫化物和氧化物的基质材料,其中,无机发光材料中的氧化物的功能是:在硫化物组分上提供稳定的层,以使得它在暴露于环境条件下不会降解。

欧洲专利出版物 EP1170350A2 公开了一种电致发光无机发光材料叠层的用途,该叠层包括含有铝酸钡基质材料和含硫化合物的层。该制造铝酸盐无机发光材料的方法与 EP1170351 所述的方法相似,其

中硫 / (硫+氧) 的比率是 0.7-0.9 或 0.02-0.5, 而后者具有 1-50 的氧 / 硫比率。

上述硫氧化物材料通常是基质材料或含有氧化物和硫化物的层状结构, 其中任何一种都是以不可控的方法引入氧或无意间引入氧。该不可控和 / 或无意间引入氧不利地影响了无机发光材料的晶格结构, 从而导致对无机发光材料亮度和 / 或稳定性的不利影响。

由此可知, 仍需要开发一种新的具有改进的性质的无机发光材料, 所述无机发光材料可克服现有技术的缺点, 并且也具有在电致发光显示器中作为薄膜的用途。本发明实现了该目的以及其它目的。

发明概述

本发明提供了一种可用于电致发光器件中的硫氧化物薄膜无机发光材料。硫氧化物薄膜无机发光材料具有好的亮度和稳定性, 并且基本上是均匀的, 原因在于它们不是基质材料或层状膜。本发明也提供了一种制造该硫氧化物薄膜无机发光材料的方法, 其中, 在该方法中, 以可控的方式将所需量的氧引入沉积材料中, 这导致沉积出单相的均匀无机发光材料膜, 其中, 该氧基本上不会损坏无机发光材料的晶格结构或不会对此有不利的影晌。由此导致了无机发光材料亮度和稳定性的改进。

根据本发明的一个方面, 提供了一种用于电致发光器件的薄膜无机发光材料, 该无机发光材料选自由硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐组成的化合物组中, 所述化合物具有至少一个选自元素周期表的 IIA 和 IIB 族元素的阳离子, 该无机发光材料由稀土金属激活, 并且其中晶格中的原子空穴和一部分硫被氧取代。在优选实施方式中, 薄膜无机发光材料是硫代铝酸盐或硫代镓酸盐, 该化合物具有至少一个选自元素周期表的 IIA 和 IIB 族的阳离子, 该无机发光材料由稀土金属激活, 并且其中晶格中的原子空穴和一部分硫被氧取代。

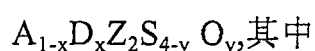
根据本发明的另一方面，提供了一种用于电致发光器件的单一均匀薄膜无机发光材料化合物，该无机发光材料选自硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐组成的化合物组中，所述化合物具有至少一种选自元素周期表的 IIA 和 IIB 族元素的阳离子，该无机发光材料由稀土金属激活，并且其中晶格中的原子空穴和一部分硫被氧取代。优选的化合物选自硫代铝酸盐和硫代镓酸盐。

本发明也涉及一种化合物，其中，在该化合物中，选定的一部分铝、镓或铟被至少一种选自钪、钇或镧的不同原子种类所取代。在这方面，提供了一种用于电致发光器件的薄膜无机发光材料，所述无机发光材料选自具有至少一种选自元素周期表 IIA 和 IIB 族元素阳离子的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐，所述无机发光材料由稀土金属激活，并且含有用于部分取代所述硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐中的铝、镓或铟的 IIIB 族元素，并且进一步含有用于部分取代硫代铝酸盐、硫代镓酸盐或硫代铟酸盐中的硫的氧。

本发明还涉及一种无机发光材料化合物，其中，存在的共激活剂的量足以提高无机发光材料中存在的激活剂的亮度。

本发明的无机发光材料以可控的方式引入了所需量的氧，由此改进了无机发光材料组成的发光性能。以可控的方式引入所需量的氧基本上避免了无机发光材料的单独晶相中形成氧化物，从而基本上排除了基质或层状无机发光材料的形成。

本发明的另一方面是一种具有下式组成的无机发光材料：



A 是 IIA 或 IIB 族的阳离子；

D 是稀土金属；

Z 是选自 Al、Ga 和 In；

0. $0.005 < x < 0.1$; 并且

1. $0 < y < 3.0$, 其中, 所述无机发光材料是单相均匀材料
在更优选的方面, $1.6 < y < 2.4$ 。

氧部分取代无机发光材料结构中的硫基本上不会改变无机发光材料的晶格结构。

本发明的再一方面是一种具有下式组成的无机发光材料:

$A_{1-x}D_xZ_2S_{4-y}O_y$, 其中

A 是 IIA 或 IIB 族的阳离子, 其中所述阳离子不是镓;

D 是稀土金属;

Z 是选自 Al、Ga 和 In;

$0.005 < x < 0.1$; 并且

$1.0 < y < 3.0$ 。

在本发明的一个优选实施方式中, 无机发光材料是具有式 $Ba_{1-x}D_xAl_2S_{4-y}O_y$ 的材料, 其中 $0.005 < x < 0.1$ 并且 $1.6 < y < 2.4$ 。

在另一实施方式中, 所述稀土金属是选自铈和/或铈, 更优选铈。

优选铈的量占存在的 IIA 和 IIB 组阳离子的约 2-7 原子%, 并且氧取代了额定硫含量的约 45-55 原子%。

本发明的另一方面是一种含有上述薄膜无机发光材料的电致发光器件。在一个优选形式中, 电致发光器件包括厚膜介电层。

本发明的再一方面是一种制造无机发光材料的方法, 所述无机发光材料选自由硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐组成的化合物组中, 所述化合物具有至少一个选自元素周期表的 IIA 和 IIB 族的阳离子, 该无机发光材料由稀土金属激活, 并且其中一部分硫被氧取代,

其中无机发光材料被沉积为均匀的单层。

本发明的再一方面是一种制造单相均匀无机发光材料的方法，所述材料的化学式是：

$A_{1-x}D_xZ_2S_{4-y}O_y$, 其中

A 是 IIA 或 IIB 族的阳离子；

D 是稀土金属；

Z 是选自 Al、Ga 和 In；

$0.005 < x < 0.1$ ；并且

1. $0 < y < 3.0$,

—该方法包括：在约 800°C - 1100°C 的温度范围内，将氧引入含有需要量 A、D、Z 的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐中，其中引入的氧分压范围被设置为约 0.01-15 千帕。

氧分压优选在约 0.1-5 千帕的范围内，并且更优选在约 0.2-1 千帕的范围内。引入氧的时间应足以形成所需要的材料。

在该方法中，硫代铝酸盐、硫代镓酸盐和硫代铟酸盐化合物可含有一部分需要量的氧。

本发明的又一方面是一种基本上为单相的下式无机发光材料膜：

$A_{1-x}D_xAl_2S_{4-y}O_y$, 其中

A 是 IIA 族的阳离子；

D 是稀土金属；

$0.005 < x < 0.1$ ；并且

$0 < y < 1$,

其中，所述无机发光材料膜由以下方法制造：

—在基本上没有氧的环境中，沉积无机发光材料膜并且使之结晶；

—在一定的温度和分压范围内引入氧，以使得所述氧扩散进入无

机发光材料膜的晶格中，由此产生单相的均匀无机发光材料。氧分压范围被设置为约 0.01-15 千帕。

氧分压优选在约 0.1-5 千帕的范围内，并且更优选在约 0.2-1 千帕的范围内。引入氧的时间应足以使得无机发光材料膜中达到理想的氧含量。引入氧时的温度范围是约 650°C-约 1100°C，优选是约 650°C-约 850°C，并且更优选是约 750°C-约 850°C。y 值优选是 $0 < y < 0.1$ ，而且 A 优选是钡并且 D 优选是铕。

优选将无机发光材料膜引入具有厚膜介电结构的电致发光器件中。

由以下的详细描述可以明显看出本发明的其它特征和优点。但是，应理解的是，用于表达本发明实施方式的详细描述和具体实施例仅仅是以解释的方式给出，因为对于本领域技术人员而言，由所述详细描述而在本发明实质和范围内作出各种改变和修正是很显然的。

附图说明

将参考附图中所述的实施方式来描述本发明。

图 1 是电致发光器件的截面示意图，其中该器件包括厚膜介电层和典型的本发明无机发光材料组成；

图 2 为彩色电致发光像素及其子像素组成的平面示意图；

图 3 的曲线图表示：当在含有 2000ppm 氧的氩气氛下以 5°C/分钟的速度加热样品时，所观察到的样品重量变化、到达样品和离开样品的热流值，所述样品由合适比例的组分组成，以形成硫代铝酸钡；

图 4 的曲线表示图 3 中的数据与温度的函数关系；

图 5 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 3 样品排出的废气中的原子物质的含量；

图 6 的曲线图表示：当在含有 2000ppm 氧的氩气氛下以 20°C/分钟的速度加热样品时，温度和所观察到的样品重量变化、以及到达样

品和离开样品的热流值，所述样品由合适比例的组分组成，以形成硫代铝酸钡；

图 7 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 5 样品排出的废气中、原子质量在 12-20 之间的原子物质含量；

图 8 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 5 样品排出的废气中、原子质量在 21-40 之间的原子物质含量；

图 9 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 5 样品排出的废气中、原子质量在 42-54 之间的原子物质含量；

图 10 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 5 样品排出的废气中、原子质量在 64-80 之间的原子物质含量；

图 11 的曲线图表示：当在空气中以 20°C/分钟的速度加热样品时，所观察到的样品重量变化以及到达样品和离开样品的热流值，所述样品由合适比例的组分组成，以形成硫代铝酸钡；

图 12 的曲线表示：利用质谱仪测量的图 11 样品排出的废气中的原子物质的含量；

图 13 的曲线图表示：当在含有 125ppm 氧的氩气氛下根据所示的温度曲线加热样品时，温度和样品重量变化、以及到达样品和离开样品的热流值，所述样品由合适比例的组分组成，以形成硫代铝酸钡；并且

图 14 的曲线图表示：在 750°C-1100°C 的温度下，到达与图 13 相似的样品和离开该样品的热流值。

发明详述

本发明涉及利用氧来部分取代稀土金属激活的硫代铝酸盐、硫代镓酸盐或硫代铟酸盐无机发光材料中的硫，其中，该部分取代基本上不会影响无机发光材料的晶格结构或使之变劣。本发明的硫氧化物无机发光材料的特征在于具有均匀的晶相。换言之，无机发光材料是单相或单层，而不是现有技术的基质材料或层状材料。这是通过控制温度、氧分压和经历膜沉积和/或热处理过程的时间而实现的。

在一个实施方式中，本发明涉及利用氧来部分取代铈激活的硫代铝酸盐，并且特别是当将其沉积为电致发光器件的薄膜时、将氧引入无机发光材料中。该部分取代使得无机发光材料以及含有该无机发光材料的电致发光器件具有几个优点。一方面，氧的作用是降低形成优选晶相的热处理工艺（退火）所需要的最大温度。再者，通过利用氧来部分取代或置换硫，可提高无机发光材料成分的发光性能。

本领域技术人员已知的各种稀土激活剂、例如铈和铈可用于在无机发光材料中与取代的氧结合。优选使用的与氧结合的激活剂是铈。在本发明的优选实施方式中，是发射蓝光的部分氧取代的硫代铝酸钡（ $\text{BaAl}_2\text{S}_{4-x}\text{O}_x$ ）无机发光材料。

本发明适用于图 1 和 2 所示的电致发光显示器或器件。图 1 表示利用本发明无机发光材料的电致发光器件的截面图。图 2 表示电致发光器件的平面图。通常由 10 表示的电致发光器件具有位于排电极 14 上的底材 12。厚膜介电结构 16 上被设置有薄膜介电层 18。利用其上的标记为 20、22 和 24 的三个像素柱来表示薄膜介电层 18。像素柱(pixel column) 含无机发光材料，以提供三基色，即红、绿和蓝色。像素柱 20 具有与薄膜介电层 18 接触的红色无机发光材料 26。另一薄膜介电层 28 位于红色无机发光材料 26 上，并且柱状电极 30 位于薄膜介电层 28 上。相似的是，像素柱 22 具有位于薄膜介电层 18 上的绿色无机发光材料 32，其上有薄膜介电层 34 和柱状电极 36。像素柱 24 具有位于薄膜介电层 18 上的蓝色无机发光材料 38，其上有薄膜介电层 40 和柱状电极 42。在另一实施方式中，一次在所有的像素上沉积常规的薄膜介电层，而不是在每个像素上单独沉积介电层。

可以使用各种底材，这是本领域技术人员可理解的。特别是，底材是刚性的耐高温板，一方面，其上已沉积有导电膜，而导电膜上沉积有厚介电层。合适的耐高温板材料的例子包括但不限于陶瓷比如氧化铝、金属陶瓷复合材料、玻璃陶瓷材料和高温玻璃材料。合适导

电膜是本领域技术人员已知的，比如金和银合金，但不限于此。厚膜介电层是含有铁电材料的结构。厚膜介电层上还可包括一层或多层薄膜介电层。

可在含有 H_2S 、硫或其它易挥发并且不会污染无机发光材料的含硫化合物、以及非必要的少量氧的气氛中进行组分的沉积，所述氧的沉积使得沉积的化合物的阴离子缺陷的趋势最小。选择用于沉积的源材料，以使得它们的氧含量比理想膜所需的氧含量低，从而使得在沉积过程中以及随后对沉积膜的热处理过程中、可通过以可控的速度添加氧来精确地控制膜中的氧含量。

在一个实施方式，在硫化氢气氛中进行沉积，以使得膜中沉积的物质可以与衍生自硫化氢的硫反应，从而可使硫在沉积的膜中达到充分的饱和，由此通过在约 800°C -约 1100°C 的温度范围内、在含有氧分压范围为约 0.1-5 千帕的气氛中、对沉积的膜进行热处理而加入所需含量的氧，其中，该热处理的时间应足以形成所需的氧含量。氧分压优选在约 0.2-1 千帕的范围内，并且优选温度在约 850°C - 950°C 的范围内，以得到理想的膜组成。

如果最初沉积的无机发光材料基本上是由 BaAl_2S_4 组成的成分，则应使得引入的氧最初填充原子空穴。一旦空穴被填充，则氧取代了硫代铝酸盐晶格的晶胞单元内特定原子位置处的特定部分的硫原子。例如，当以形成 BaAl_2S_4 的合适比例混合硫化钡和硫化铝、并且在合适的氧分压下加热时，发现该材料吸收了氧并且接着在两个连续的化学反应中挥发二氧化硫。第一个反应是在约 460°C - 480°C 的温度范围内，并且接着第二个反应是在 570°C - 600°C 的温度范围内，以形成剩余了一些硫化钡并且晶体的晶胞基本上与 BaAl_4S_7 接近的化合物。利用热重分析仪分析反应过程中样品的失重、利用质谱仪测量消耗的氧量以及二氧化硫的挥发量、由此分析反应废气，结果表明形成的第一化合物基本上与式 $\text{BaAl}_4\text{S}_6\text{O}$ 一致，并且第二化合物基本上与式

$\text{BaAl}_4\text{S}_5\text{O}_2$ 一致。随着温度的继续升高，在约 750°C - 790°C 的温度范围内进一步发生了反应，并且接着在约 840°C - 860°C 的温度范围内又发生了反应，其中，在较低温度下形成的化合物与剩余的硫化钡反应，最终形成了基本上与式 $\text{BaAl}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 一致的化合物。该反应的特征在于消耗了氧并且挥发了二氧化硫。当这些反应发生时，晶体结构已改变为所具有的晶胞基本上是 BaAl_2S_4 的晶体结构。

如果氧分压过高并且存在水蒸气，则在约 425°C 的温度下开始发生与水和氧有关的一组不同的反应，以形成基本上与式 $\text{BaAl}_4\text{S}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 一致的化合物。

如果氧含量过低，则硫不会被氧取代，并且最终产品将会是可能具有原子阴离子空穴的硫代铝酸钡，原因是氧对硫的部分取代不充分。

当升温以形成硫氧化物时，通过控制氧分压来控制反应速度很重要。如果条件不允许依次形成各种化合物，则不会形成单一化合物，并且当继续加入氧时，处理的无机发光材料的至少一部分会分解成氧化铝、铝酸钡、硫化钡和各种亚硫酸钡和硫酸钡、并且可能是氢氧化钡或氢氧化铝钡。

可利用各种方法来沉积无机发光材料。例如，可利用电子束蒸发、特别例如本申请人于 2000 年 12 月 22 日提交的未决的专利申请 US09/747315（其全部在此引入作为参考）所列举的双源电子束蒸发来沉积无机发光材料。也可利用双源 rf 磁控溅射进行沉积，其中包括喷入和排出包括硫化氢在内的气体的设备。在该溅射工艺中，沉积底材具有加热设备，并且在其中一个溅射靶中存在硫化铝或金属铝，本申请人在 2001 年 5 月 29 日提交的共同未决的专利申请 US09/867080（其全部在此引入作为参考）中列举了后者。也可选择利用热蒸发来进行沉积。本领域技术人员容易理解如何利用各种方法来沉积本发

明的无机发光材料。可将氧加入沉积源材料中，或者是在沉积过程中加入氧，只要在沉积和热处理工艺结合的过程中，热处理过程中的上述反应得以基本上依次进行即可。

据报道，碱土金属的硫代铝酸盐可被用作电致发光无机发光材料，但是亮度低。现在已证实，对基质材料化学计量控制的改进可有利于使电致发光器件具有高亮度。目前证实氧被用做硫的部分取代物，并且填充了硫代铝酸盐化合物晶体结构中的任何阴离子空穴，而基本上不会改变硫代铝酸盐的晶体结构。这有利于使电致发光无机发光材料具有改进的亮度稳定性，并且具有至少与之前已知的硫代铝酸盐相同的亮度和蓝色色纯度。

以上公开的内容概括了本发明。通过参考以下的具体实施例可以更完全地理解本发明。这些实施例的描述仅仅是为了解释本发明，而并非对本发明范围的限制。在一定条件下，对于形式的变化和等同物的取代存在着暗示或者是预料中的。尽管本文利用了具体的术语，但是该术语是用于描述的目的，而不是为了限制。

实施例

所描述的实施例是为了解释是目的，而不是为了限制本发明的范围。

在公开的内容以及实施例中，被称为化学、光化学和光谱学方法而没有详细描述的内容在科技文献中有报道，并且所述内容对本领域技术人员而言是熟知的。

实施例 1

利用混合工艺制备了含有硫化钡和硫化铝的粉末，这二者的比例适合形成硫代铝酸钡（ BaAl_2S_4 ）。约 8 毫克的该混合粉末被放入氧化铝坩埚中，并且被置于热重分析仪和差分扫描量热器的组合设备中，

其中所述量热器与质谱仪结合，以量化分析从样品中挥发的工艺气体。工艺气体由掺杂有 2000ppm 氧的氩组成。图 3 是以 5°C/分钟的速度加热样品时，样品重量变化、到达样品和离开样品的热传输与时间的函数关系。图 4 表示相同的数据与温度的函数关系。图 5 表示工艺气体的相应质谱仪数据与时间的函数关系。由这些数据可以证实在约 490°C、600°C、780°C 和 850°C 的温度下发生了不连续的反应。重量数据表明最初的重量增加低于 490°C，接着在 490°C 下失重，然后在 490°C 以上重量又有增加，而接着在 600°C 失重。随着温度的持续增加，直到 780°C 时样品的重量再次增加，并且接着突然在 850°C 失重。接着，重量再次增加，并且之后在接近 1050°C 下稳定。该阶梯式的结果的解释是：当重量增加时，样品得到的氧填充了阴离子空穴，当重量减少时，硫被取代并且以二氧化硫的形式挥发。

通过对重量变化与气体消耗量和挥发量的结合分析，提供了一种推断在上述每一个步骤中所形成的化合物性质的方法。热流数据表明：吸热反应相当于二氧化硫从样品中的挥发。通过包括原子质量单位 48、50、64 和 66 的硫化氢质谱分裂图来确认硫化氢。工艺气体没有同时消耗水蒸气，而是消耗了氧。通过 X 射线衍射分析发现，正好在 850°C 以上形成的最终产物是晶胞尺寸基本上与硫代铝酸钡 (BaAl_4S_7) 接近的化合物。在该温度以上的重量增加是由于氧填充了该结构中的阴离子空穴。整个质谱分析和质量平衡分析表明：该化合物具有基本上是 $\text{BaAl}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 的化学组成。也发现了二氧化碳在 1100°C 以上的挥发，原因是在样品中或坩埚中最初以杂质存在的碳化物的氧化或碳酸盐的分解。

实施例 II

与实施例 1 相同的 4.3 毫克粉末样品经历了工艺气体的热重分析、差分扫描量热分析和质谱分析的组合分析。该实施例中，工艺气体也是掺杂有 2000ppm 氧的氩气氛，但是升温速度是约 20°C/分钟而不是 5°C/分钟。图 6 表示样品重量变化、到达样品和离开样品的热流

量以及样品温度与时间的函数关系。图 7 表示原子质量单位在 12-20 之间的工艺气体的质谱数据，在图 8 中原子质量单位是 21-40，在图 9 中原子质量单位是 42-54，并且在图 10 中原子质量单位是 64-80。在该实施例中，在约 490°C 和 600°C 发生的反应伴随有失重。相似的是，在约 780°C 和 850°C 下的反应伴随有失重，该失重持续至 850°C 以上，而不是在实施例中有重量增加。整个的失重变化相似，并且最终的产品具有相似的组成。任何观察到的在重量方面的差别可能是由于：在一系列反应中，在开始下一个反应之前，每个反应可进行的时间小于完成反应所需要的时间。在该实施例中，反应的瞬时速度较高，并且与实施例 1 相比，随着反应对氧的消耗，通过图 7 和 8 中的质量单位 16 和 32 测量的氧含量的降低更明显。

量热数据表明，与实施例 1 相同，吸热峰与反应有关，但是在 840°C 下是放热峰而不是吸热峰，这表明发生了晶格的实质性内部重组，但是挥发的二氧化硫较少，从而降低了同时放热的大小。在 950°C、980°C 和 1060°C 下也有小的热量突变，这表明在这些温度下发生了早期反应的可能性，这暗示着在 850°C 的反应进行的不彻底。在 1100°C 下，工艺气体被换成空气，此时，发现了实质性的放热反应，并且伴随着样品的明显重量增加以及工艺气体流中二氧化碳（质量单位 44）的明显增加，这可能是由于样品或坩埚中的碳化物被氧化。也发现了随着空气的引入而增加的氧含量有暂时的降低，并且有二氧化硫的相应峰（质量单位 44、46、64 和 68）。结合样品的质谱分析与质量平衡分析可知，利用氩气氛中的 2000ppm 氧形成的 $BaAl_2S_2 \cdot O_2$ 化合物与空气反应，直接形成了氧化铝和硫酸钡。

实施例 III

该实施例解释了当在空气中加热无机发光材料时，与无机发光材料有关的不希望的潜在化合物是如何形成的。

与上述实施例 1 相同的 7.5 毫克粉末样品经历了空气作为工艺气

体的热重分析、差分扫描量热分析和质谱测量的组合分析。此时，在 420°C 和 475°C 下发现了明显的失重，600°C 的放热极弱。热重和量热分析示于图 11 中。相应的质谱分析示于图 12 中。

质谱分析数据表明：在 420°C 和 475°C 下发生的反应消耗了水蒸气和氧，这可以由原子质量 18 和原子质量 32 数据来证实，并且挥发的是二氧化硫，而不是硫化氢。将该数据与质量平衡数据结合可以说明：形成了组成大致可以由式 $\text{BaAl}_2\text{S}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 表示的化合物。该化合物的形成排除了在之后的步骤中形成 $\text{BaAl}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 的可能。如实施例 1 和 2 所示，可通过降低氧含量来抑制形成含有氢氧根离子的化合物的反应，因为这些反应需要消耗水蒸气和氧这二者，并且在低氧压下，反应平衡常数会趋向于使平衡点偏移至有利于反应物的逆反应。该偏移同样可通过降低水蒸气压来实现，但是，在实践中很难实现，因为水有被吸附于材料中的趋势。

抑制含有氢氧根离子的化合物的形成是有利的，因为所含的氢可以迁移，并且在电致发光器件的操作中，这可以通过电化学作用驱使无机发光材料的降解。

实施例 IV

在掺杂有 125ppm 氧的氩气氛下加热三个 20 毫克样品时，对样品进行了热重分析、差分扫描量热分析和质谱测量的组合分析，该样品在分析之前已暴露于含有空气的各种湿度条件下。以 20°C/分钟的升温速度升温至 1100°C，并且在该温度下保持 30 分钟，之后以 20°C/分钟的速度冷却至 500°C。接着将工艺气体换成空气，并且将样品再加热至 1100°C 下，然后在 1100°C 下保持几小时。数据示于图 13 中。由该图可以看出，在加热至 600°C 时，样品的失重是 2-4 重量%。该差别被认为是由于氧化物或氢氧化物含量的改变，而该改变是由于硫化物材料与空气中的氧和湿气中的至少一种反应而导致的。在 600°C 以上，样品的重量增加了约 0.5 %。接着进行冷却并且在空气中再加

热,直到温度达到 1060°C 时,样品的重量达到了稳定,此时样品在几秒钟内经历了约 10%的失重。当在 1100°C 下保温时,样品的重量缓慢地增加,从而基本上达到了它们的原始重量。样品在 1060°C 下的重量变化基本上与含有硫化钡和氧化铝的反应产物一致。之后的重量增加与硫化钡转化为硫酸钡有关。在加热过程中,利用 X-射线衍射测量确认了在各个点取样的新鲜样品的反应产物。

在另外的两个样品中,一个样品被快速冷却至室温并且接着在 1100°C 下进行最初的加热时间段,而恰好在空气中进行的第二加热过程中出现明显失重之前冷却另一个样品,比较这两个样品的 X-射线衍射图可知,两个样品都含有晶格常数基本上相同的单相材料,但是样品衍射线的相对强度不同,这表明晶体晶胞内的原子排列不同,这与氧原子填充的晶格空穴一致。以上分析与 $\text{BaAl}_2\text{S}_{4-x}$ 的形式一致,该化合物在掺杂有氧的氩气氛中缓慢地吸收氧,从而形成了 $\text{BaAl}_2\text{S}_{4-x}\text{O}_x$,其中 x 是约 0.1。该化合物在空气中在 1060°C 下突然分解,此时形成的产物主要包括硫化钡和氧化铝以及少量的铝酸钡。图 14 给出了在 750°C-1100°C 的温度范围下、在含有 125ppm 氧的氩气氛中加热而得到的热分析数据。该图在约 840°C、950°C 和 980°C 有放热突变,并且在 1040°C 下有吸热突变,这与在空气中在 1060°C 下突然分解的开始相对应。在 980°C 下的放热突变最大。将该数据与实施例 1 和 2 的样品在同样温度下的量热数据相比较。在实施例中,在 840°C 出现了吸热突变,而没有出现其它的突变。在实施例 2 中,在 840°C 是放热突变,而在其它温度下也存在但是很难察觉。这些结果暗示着:突变与硫化物材料早期结晶相的相变相对应,并且还伴随着高的氧迁移率,并且如果存在充足的氧,则会形成硫氧化物。如果存在的氧不充足,则反应会部分进行,但是一部分材料仍以硫化物形式存在,直到达到了存在早期不稳定性的另一温度。此时,又加速了硫氧化物的形成,但是仅达到了便于提供氧的程度。随着温度的增加,直到材料完全被氧饱和、或直到通过了最后的不稳定点,才发生了消耗氧的其它无效反应。

实施例 V

制造了含有薄膜无机发光材料层的两个厚膜介电电致发光器件，所述无机发光材料层含有铈激活的硫代铝酸盐。厚膜底材包括厚度为 0.1cm 的 5cm×5cm 的氧化铝底材。金电极沉积该底材上，并且接着根据本申请人于 2000 年 5 月 12 日提交的共同未决的国际专利申请 PCT CA00/00561（其全部在此引入作为参考）中所列举的方法沉积高介电常数的厚膜介电层。利用本申请人于 2001 年 1 月 17 日提交的共同未决的专利申请 US09/761971（其全部在此引入作为参考）中所述的溶胶-凝胶技术、在厚膜介电层上沉积厚度约 100-200 纳米的由钛酸钡组成的薄膜介电层。

利用本申请人于 2000 年 12 月 22 日提交的共同未决的专利申请 US09/747315（其全部在此引入作为参考）中所述的双源电子束蒸发、在钛酸钡层上沉积无机发光材料膜。两个蒸发源是硫化铝以及球团形式的硫化钡和硫化铈的融合混合物。在硫化氢的低压气氛中、在约 8×10^{-5} —约 2×10^{-4} 托的压力下以及底材温度为约 350°C-500°C 的条件下，进行无机发光材料的沉积。利用双源电子束蒸发来沉积。在不存在其余成分时、利用石英晶体检测仪所测量的硫化铝的沉积速度是 5-7 埃/秒，并且在没有硫化铝时，也利用石英晶体检测仪测量了其余成分的沉积速度，其速度范围是 3.5-5.5 埃/秒。沉积的无机发光材料膜的厚度在约 3000-4500 埃的范围内。

在进行热处理之前，利用 X-射线的能量散射分析（EDX）测量了无机发光材料层的元素组成，并且发现氧与硫的原子比范围是约 0.1-0.2。

在沉积之后，在约 850°C 的温度下、在含有 10% 氧的氩气氛下对无机发光材料涂覆的底材进行约 2 分钟的热处理。在无机发光材料上沉积 50 纳米厚的氧化铝薄膜和氧化锡铟透明导体，以提供第二电

极。

为了比较的目的而制造了第二个相似的器件，但是此时在热处理之前氧与硫的原子比范围是约 2: 1-3: 1，并且热处理气氛由纯氮组成，并且温度是约 700°C。

利用极性交替的 32 微秒宽的方波脉冲和 120Hz 频率（以提供 240 光脉冲/秒）来测试这两个器件。脉冲振幅以 10V-高达 260V 的步长变化。在耗失其初始亮度的一半值之前，第一个器件操作了约 1000 小时，而第二个器件操作了约 100 小时。

图1

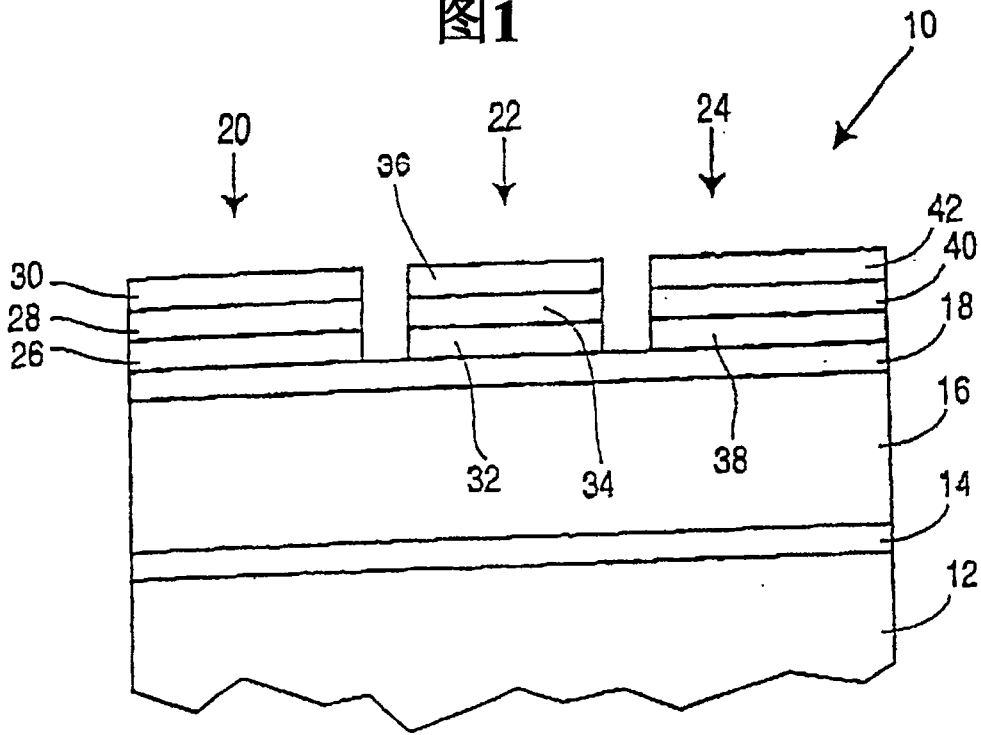
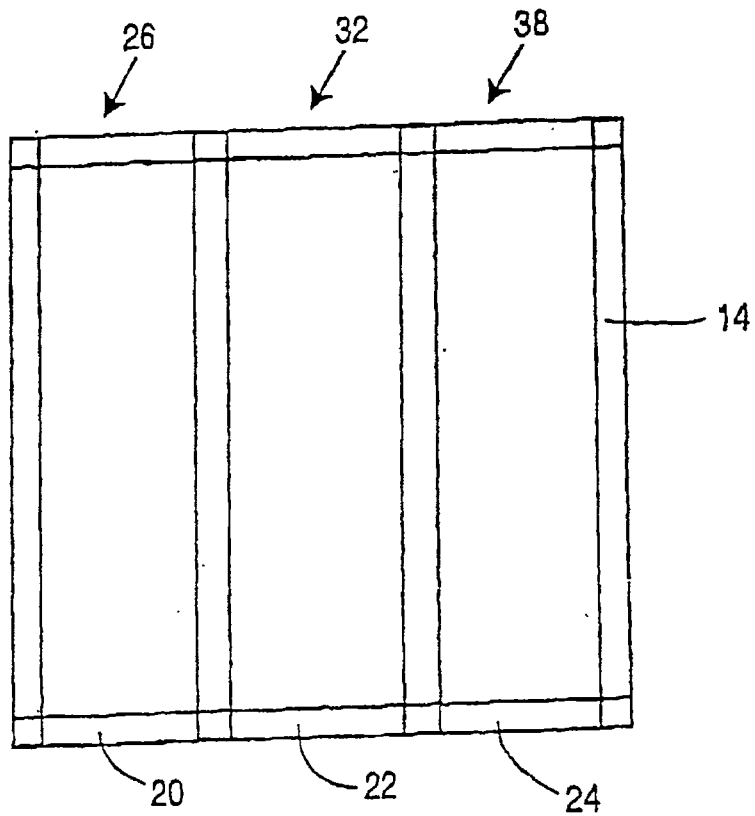
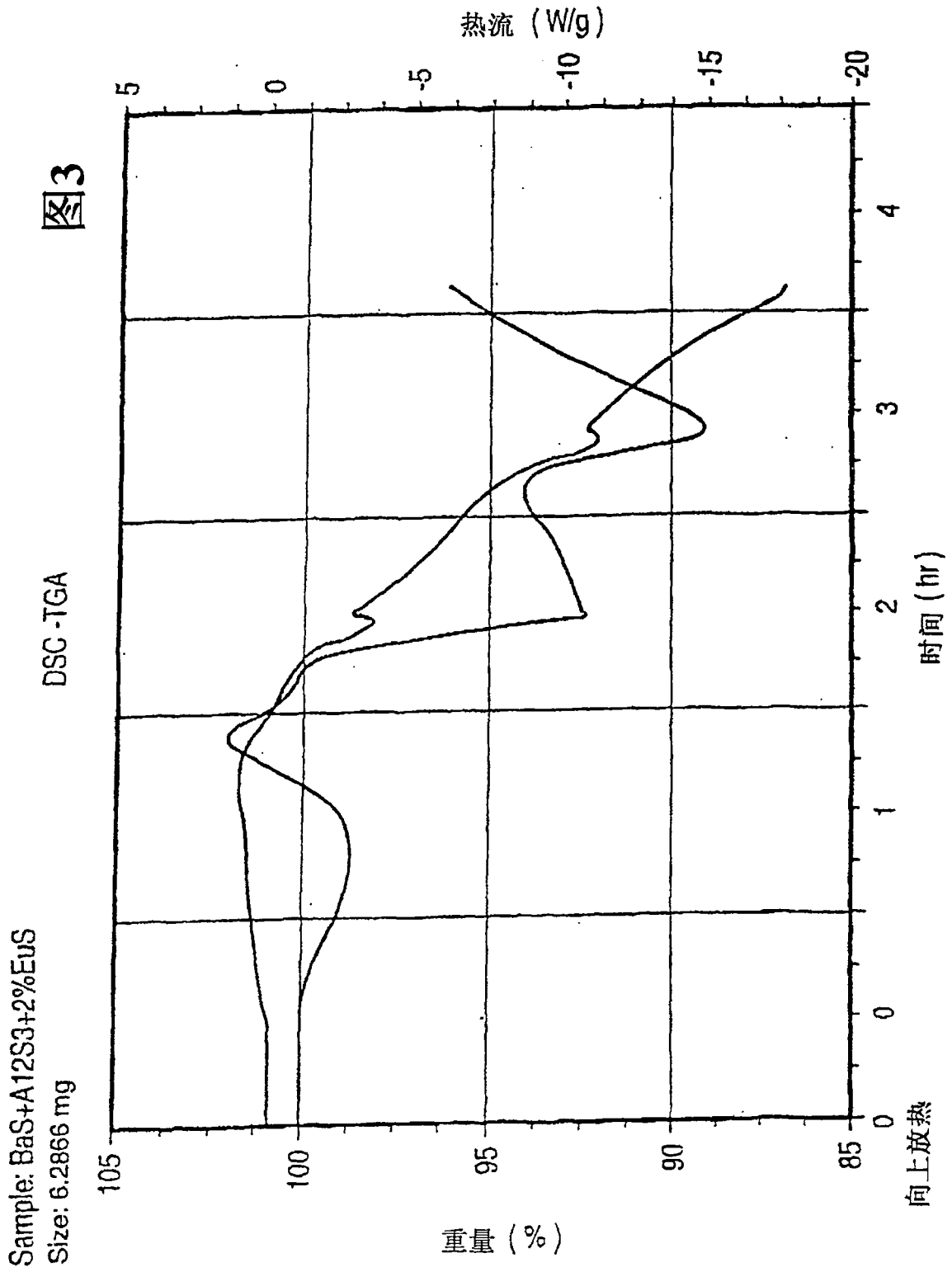


图2





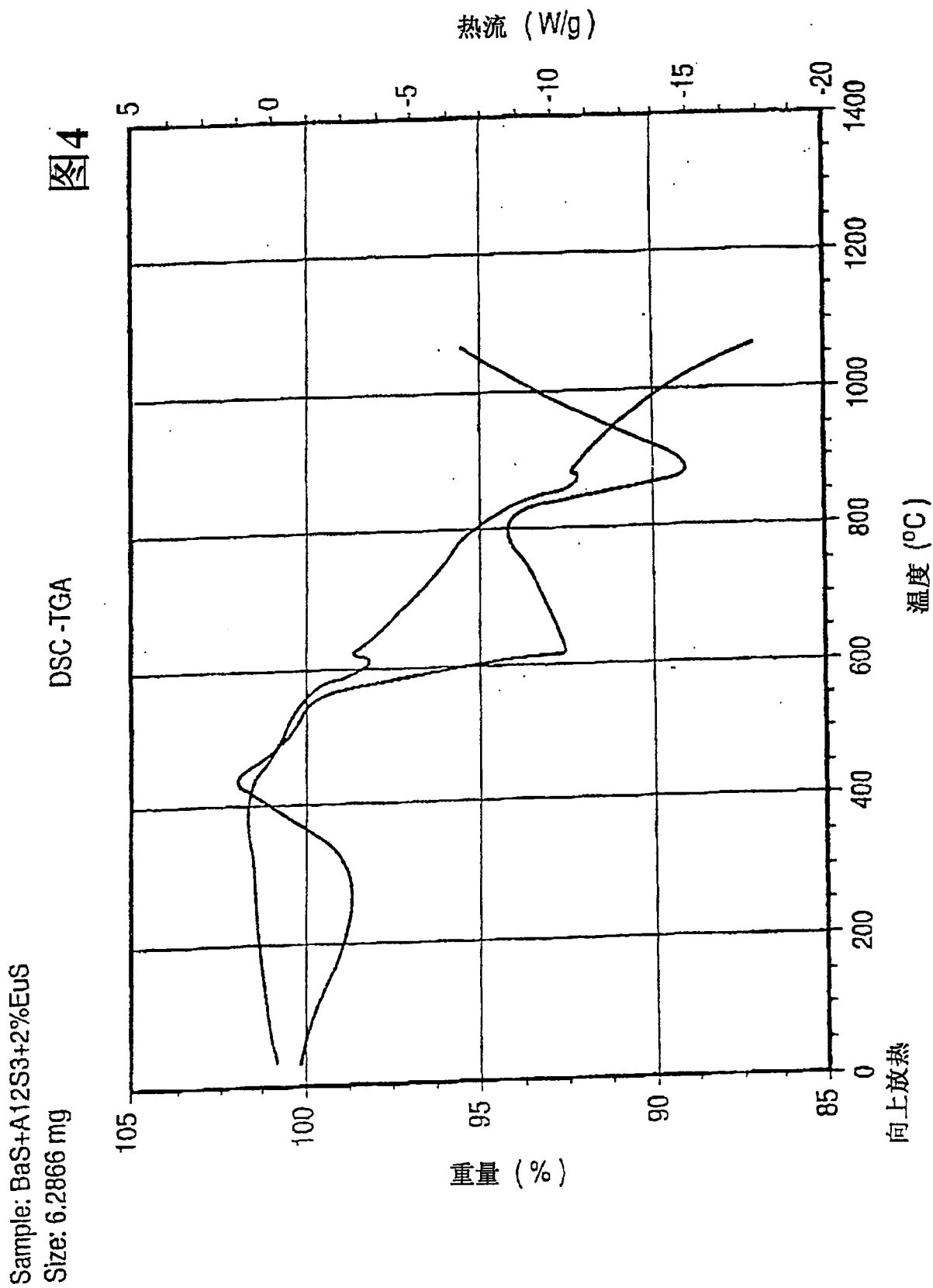
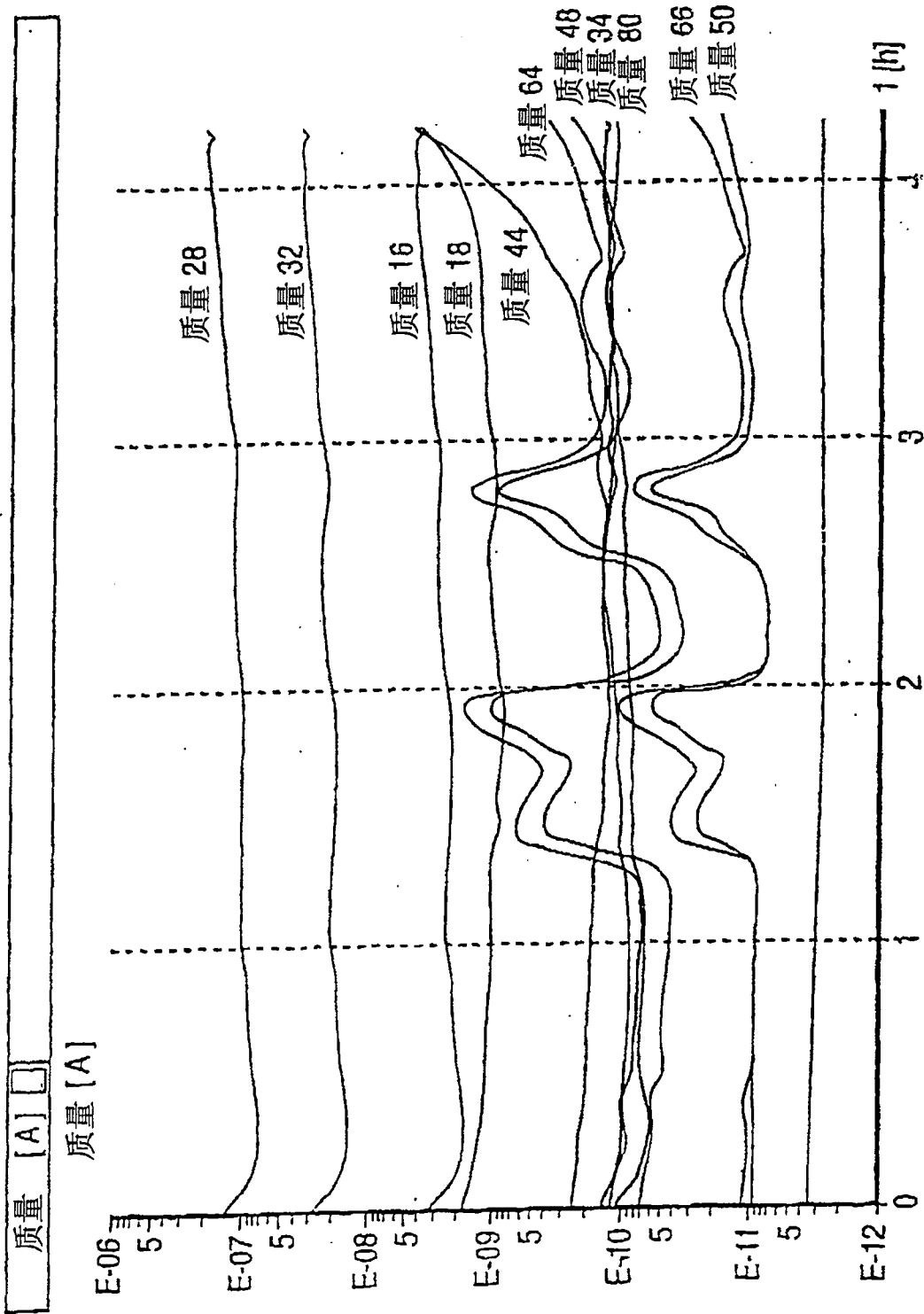
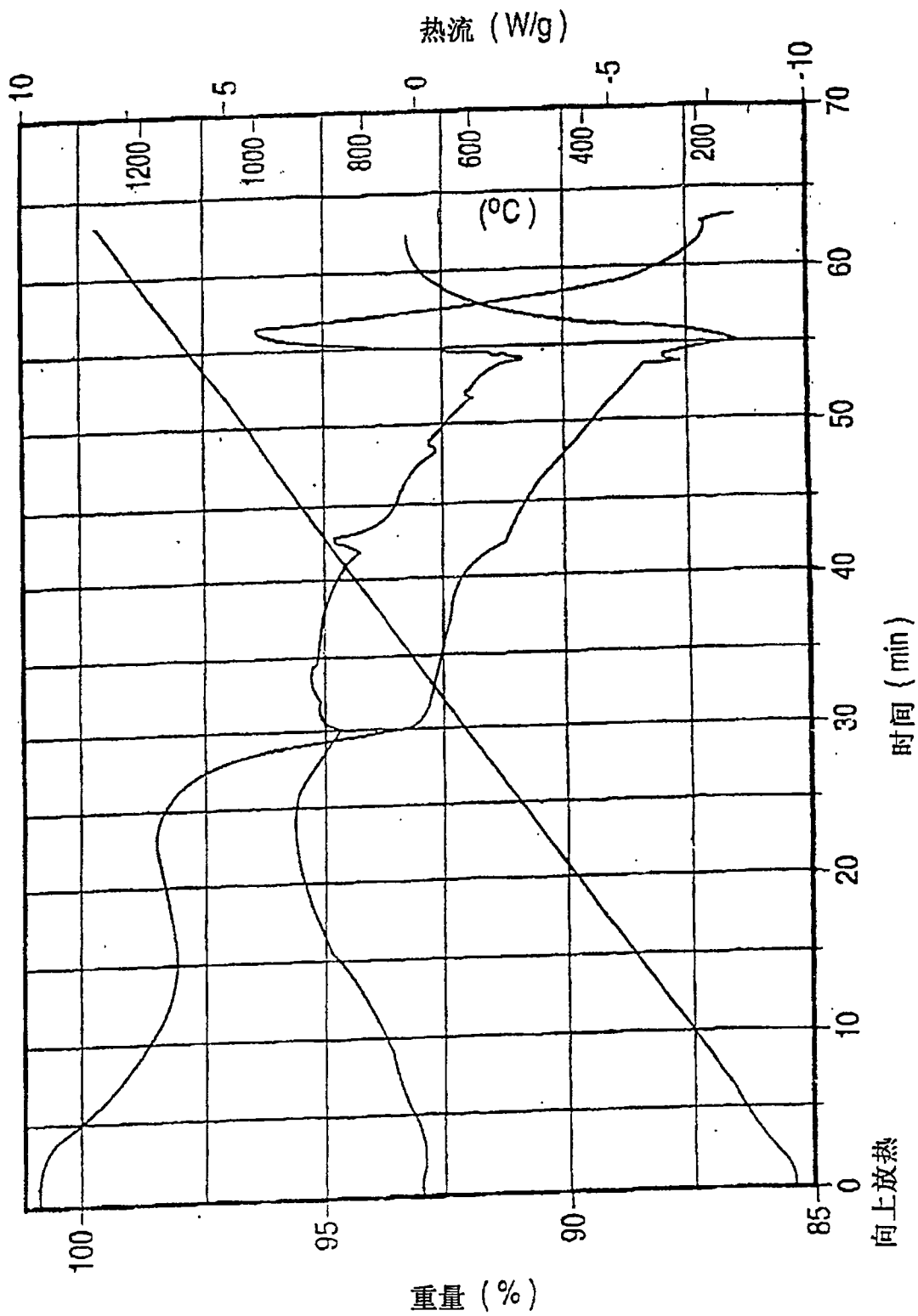


图5



样品: BaS+A12S3+2%EuS
大小: 4.3250 mg

图6
DSC-TGA

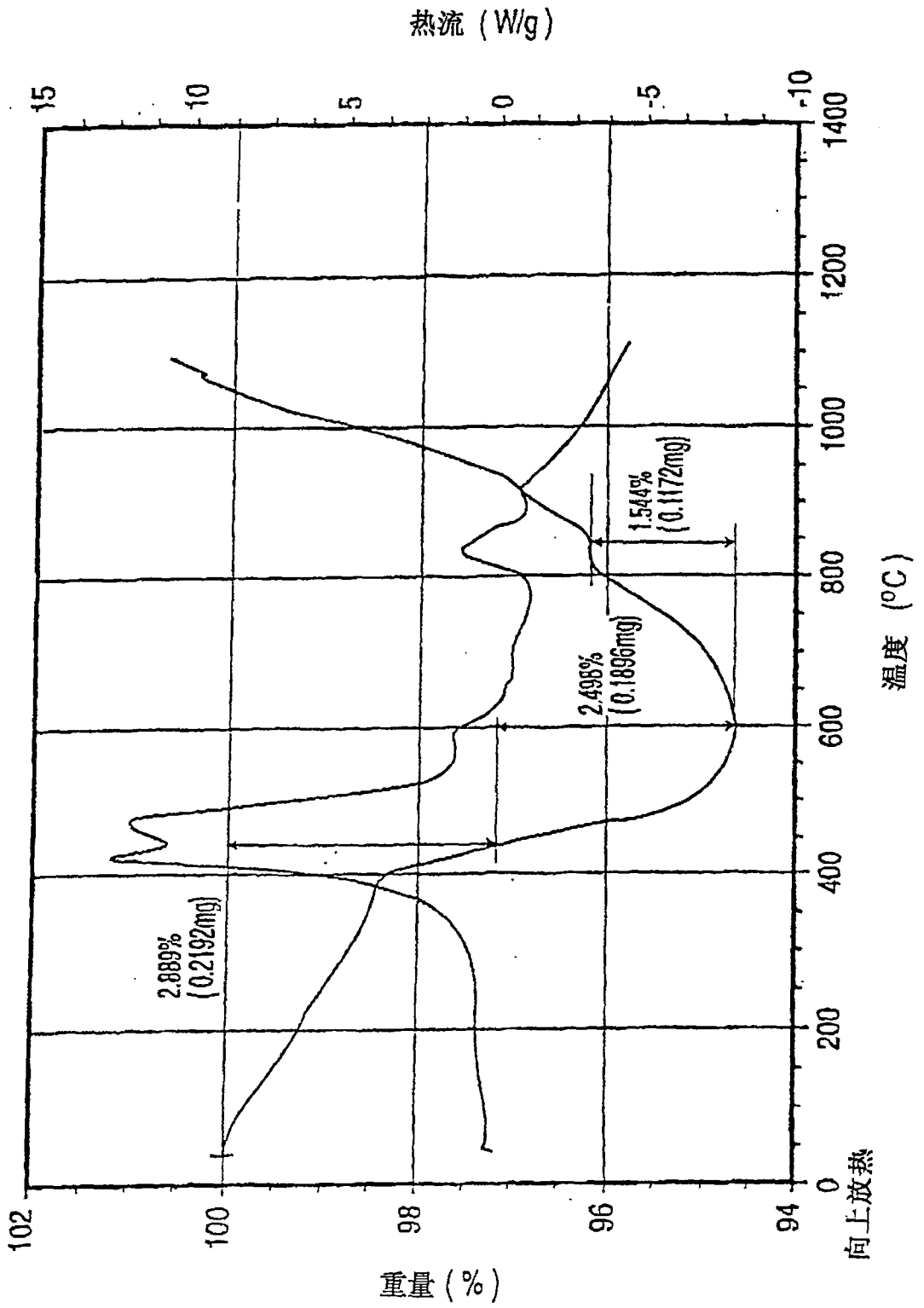


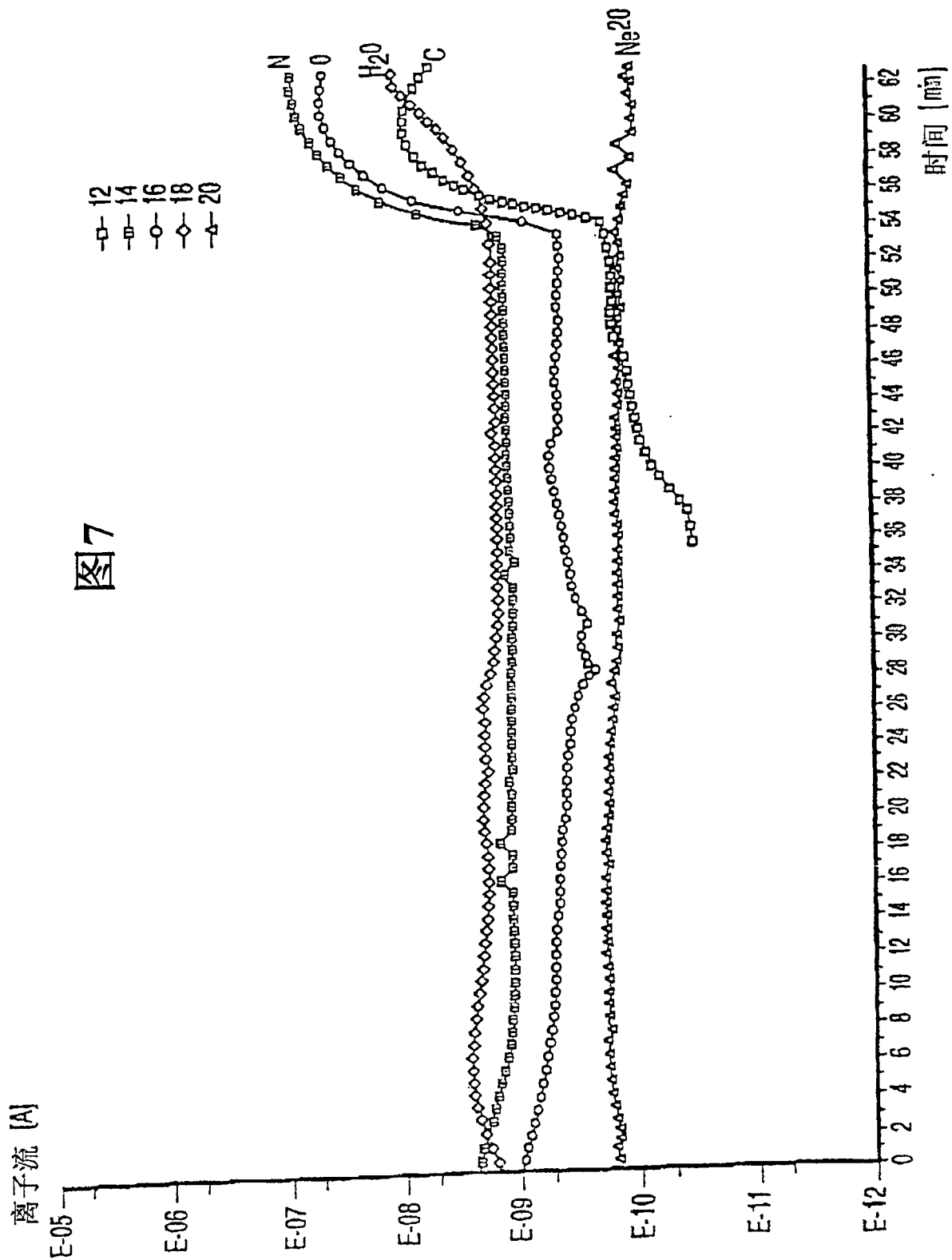
样品: BaS+A12S3+2%EuS
大小: 7.5892 mg

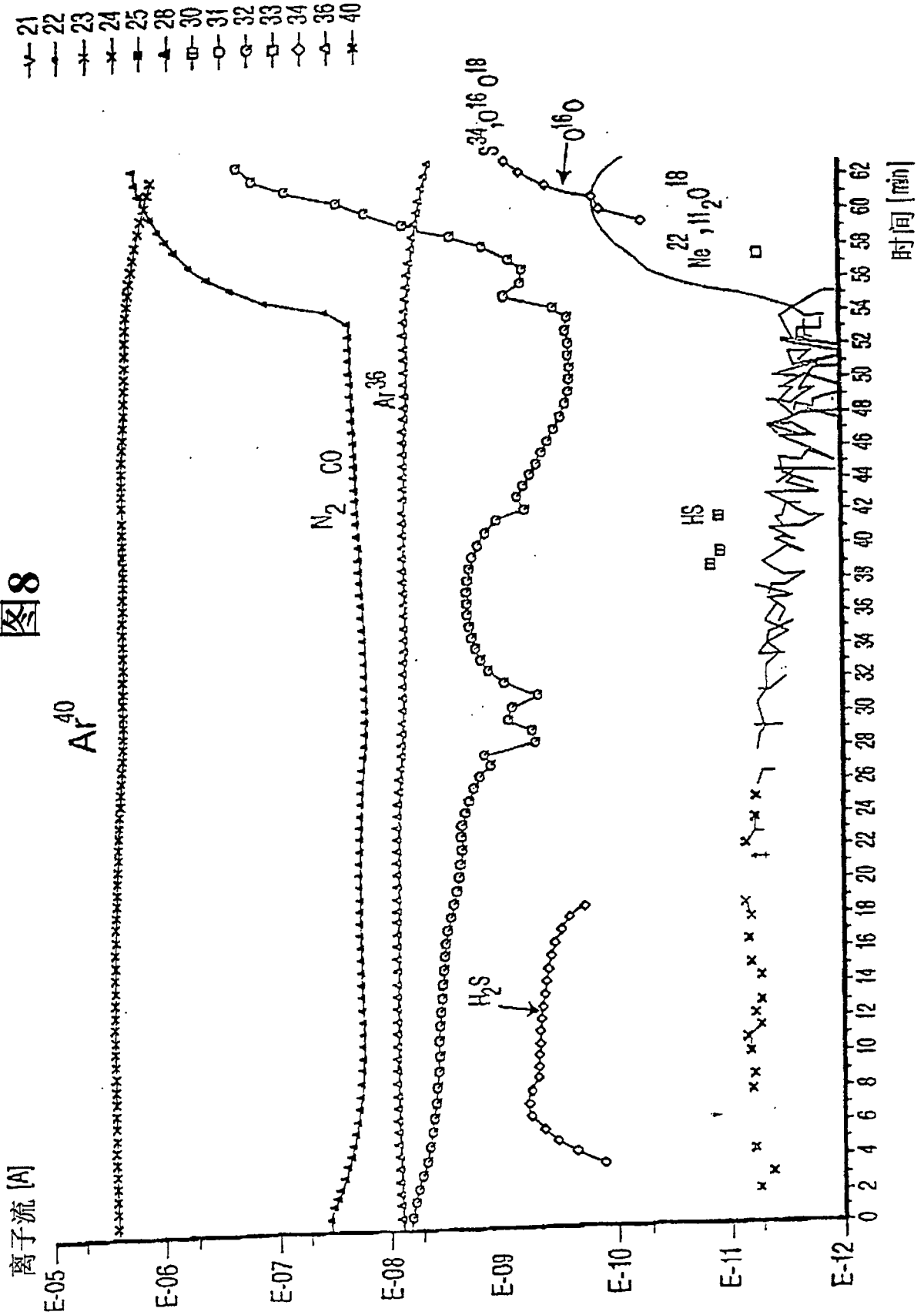
DSC-TGA

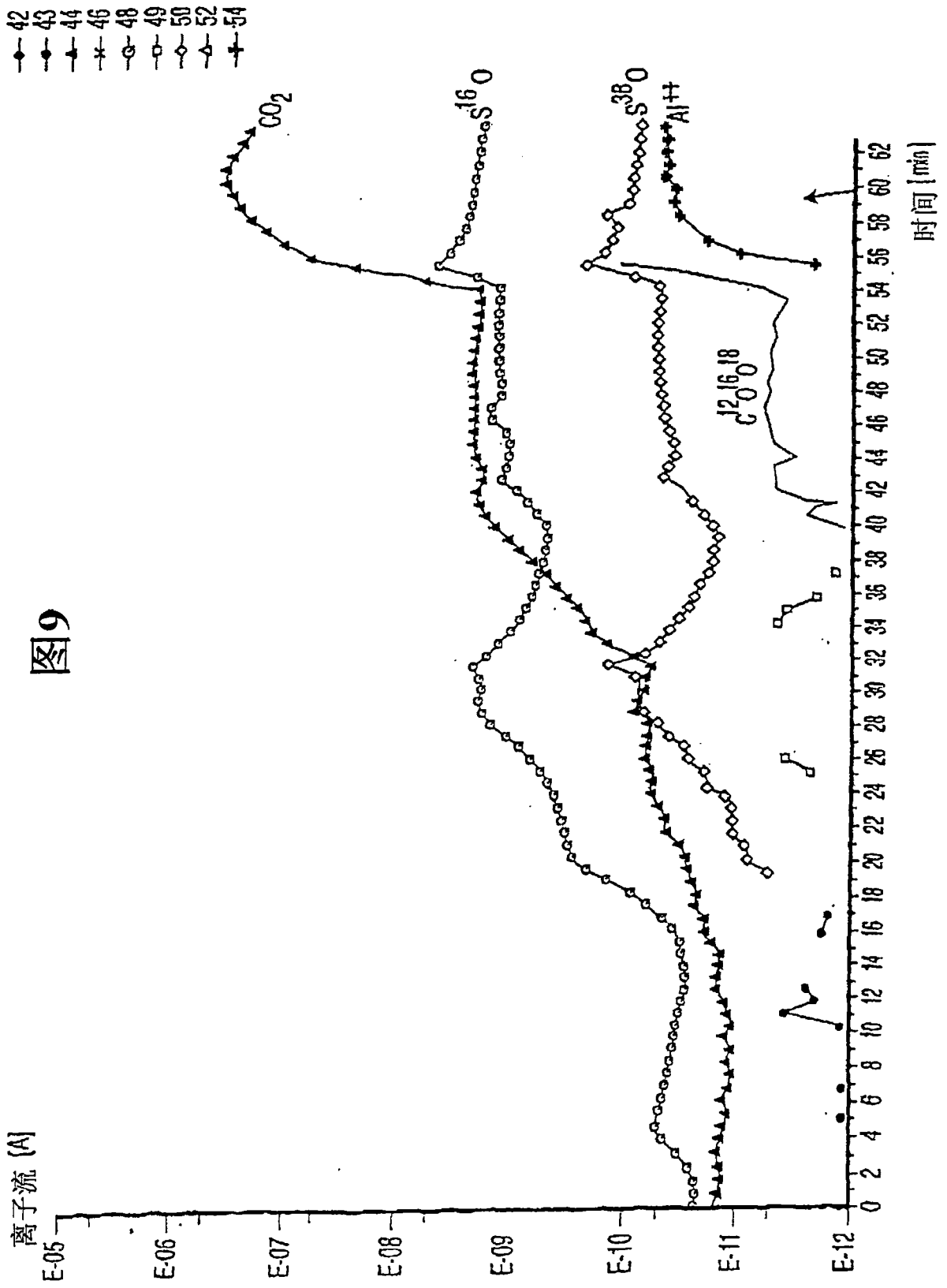
20°C / min in air

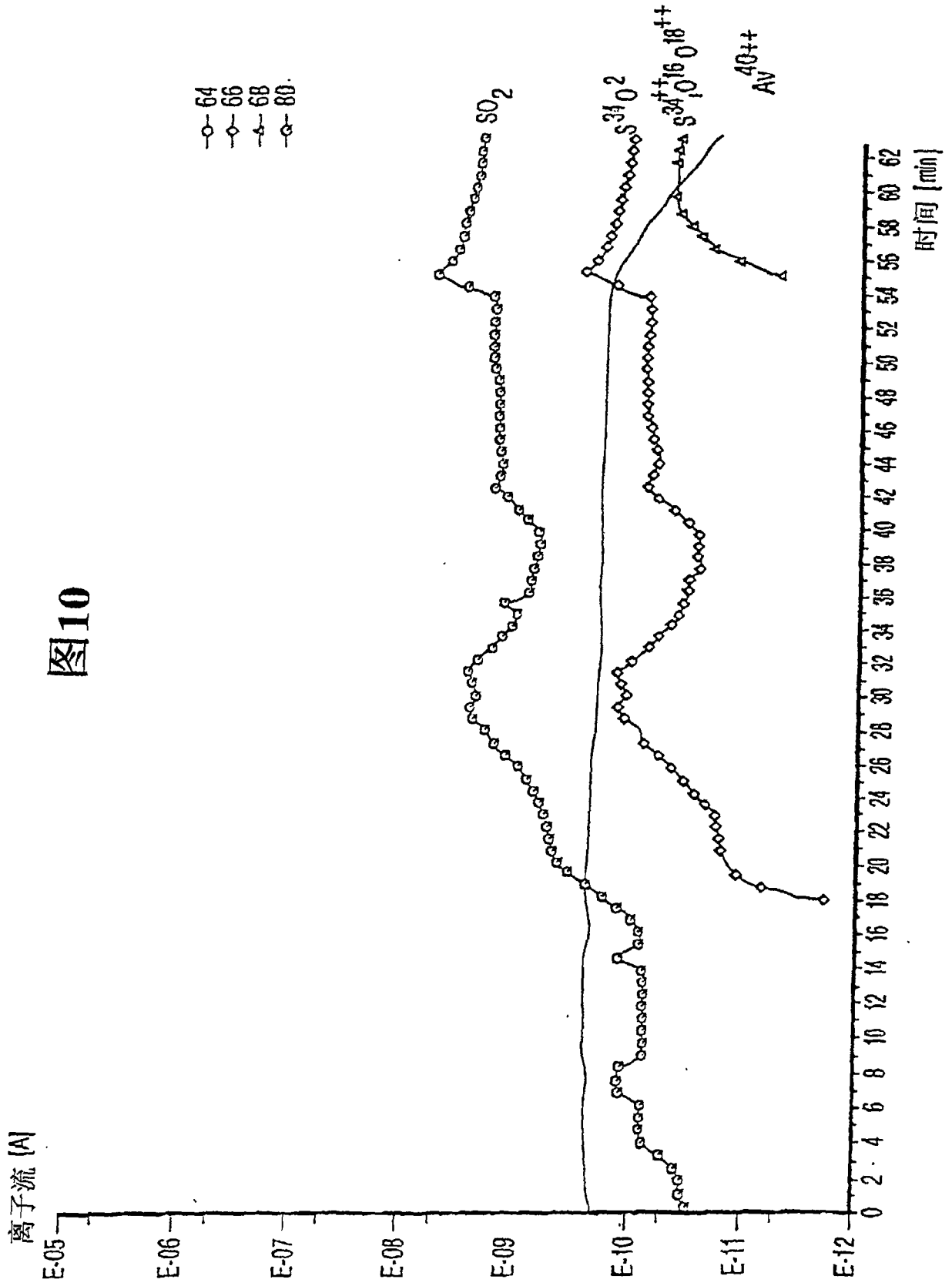
图11

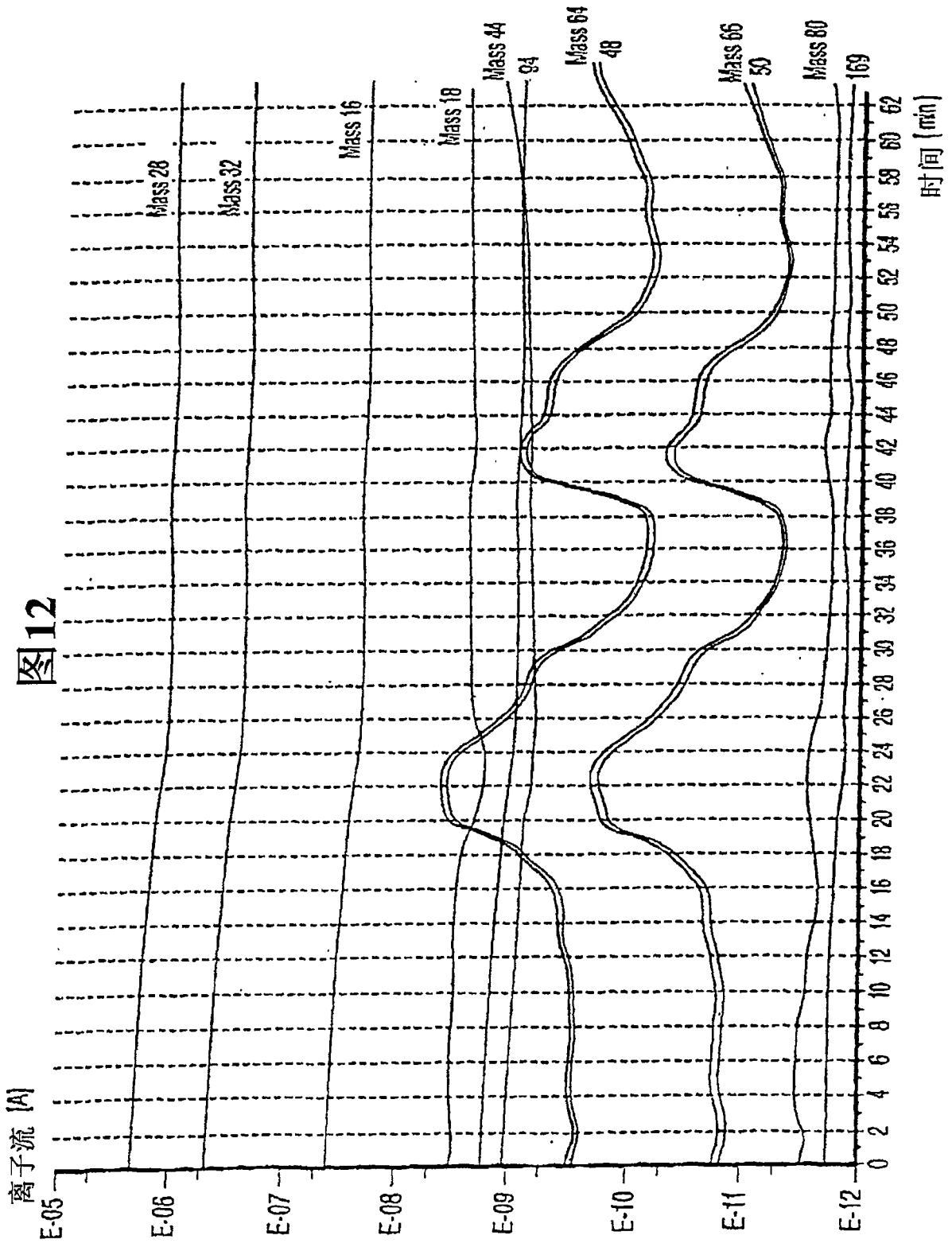












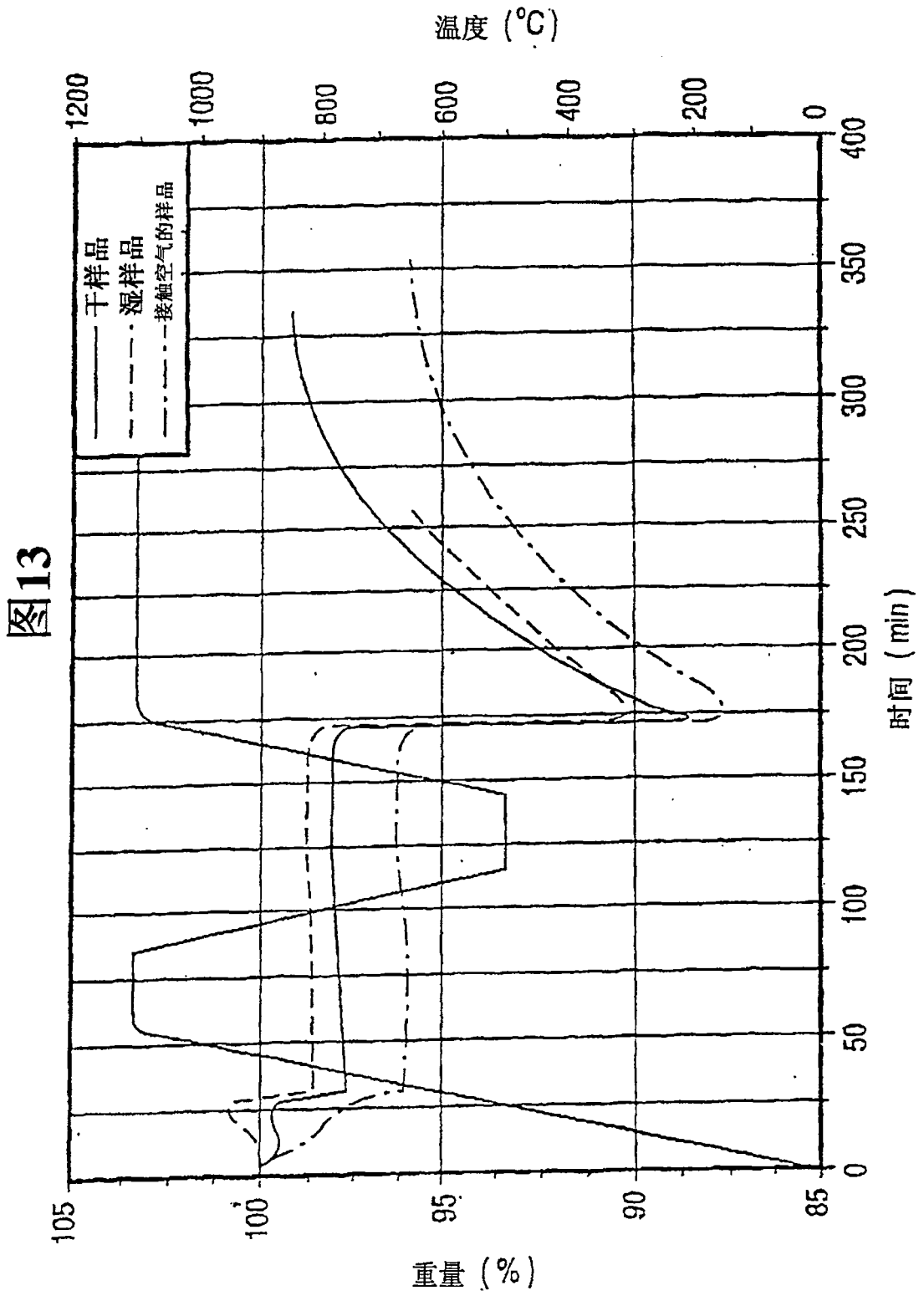


图14

