



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1926259 B

(45) 授权公告日 2011.09.07

(21) 申请号 200580006510.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.03.04

G23C 14/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

G23C 14/06 (2006.01)

60/549,552 2004.03.04 US

C09K 11/70 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 容淦

2006.08.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2005/000333 2005.03.04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/085493 EN 2005.09.15

(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 徐跃 亚历山大·科夏奇科夫

刘国 吴兴炜 乔·阿基奥内

(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 郇春艳 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

活性金属源和沉积硫代铝酸盐无机发光材料的方法

(57) 摘要

一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,包括:提供一种或多种包含金属间钡铝化合物、钡铝合金或受保护钡金属的源材料;提供活化剂物质;和将一种或多种源材料和活化剂物质作为无机发光材料组合物沉积到选定的基材上。该方法可使具有TV应用所需的高发光度和色彩的蓝色薄膜电致发光无机发光材料沉积。

1. 一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,该方法包括:
 - 提供一种或多种源材料,所述源材料选自金属间钡铝化合物、钡铝合金和受保护钡金属;
 - 提供活化剂物质;
 - 在含硫蒸汽气氛中,实现一种或多种源材料和所述活化剂物质作为硫代铝酸盐无机发光材料组合物在选定的基材上的物理气相沉积;和其中所述受保护钡金属是钡铝合金和铝金属的复合物;或覆盖有挥发性钝化膜的钡金属,其中所述的一种或多种源材料进一步包含铝金属或硫化铝。
2. 如权利要求 1 的方法,其中所述的一种或多种源材料选自溅射靶和蒸发颗粒。
3. 如权利要求 1 的方法,其中所述的一种或多种源材料是金属间钡铝化合物,选自 $BaAl_4$ 、 Ba_7Al_{13} 和 Ba_4Al_5 。
4. 如权利要求 3 的方法,其中所述的金属间钡铝化合物为 $BaAl_4$ 。
5. 如权利要求 1 的方法,其中所述的一种或多种源材料是通式为 Ba_xAl 的钡铝合金,其中 x 的范围为 $0.15 \sim 0.45$ 。
6. 如权利要求 5 的方法,其中 x 的范围为 $0.20 \sim 0.35$ 。
7. 如权利要求 1 的方法,其中所述受保护钡金属是覆盖有挥发性钝化膜的钡金属。
8. 如权利要求 7 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为非质子溶剂层。
9. 如权利要求 7 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为氧化钡或硫酸钡层。
10. 如权利要求 7 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为惰性钡化合物层。
11. 如权利要求 1 的方法,其中所述的无机发光材料组合物为硫代铝酸钡。
12. 如权利要求 1 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛为 H_2S 。
13. 如权利要求 12 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛由所述源材料远程产生。
14. 如权利要求 13 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛由聚硫化物化合物产生。
15. 如权利要求 1 的方法,其中所述的沉积通过选自溅射法、热蒸发法和电子束蒸发法的方法实现。
16. 如权利要求 15 的方法,其中所述的方法为溅射法。
17. 如权利要求 15 的方法,其中所述的方法为热蒸发法。
18. 如权利要求 1 的方法,其中所述的活化剂物质选自铈和铈。
19. 如权利要求 18 的方法,其中所述的活化剂物质为铈。
20. 如权利要求 18 的方法,其中所述的活化剂物质被混合到所述的一种或多种源材料中。
21. 如权利要求 18 的方法,其中所述的活化剂物质与所述的一种或多种源材料分开提供。
22. 如权利要求 3 的方法,其中所述方法包括金属间化合物 $BaAl_4$ 单一源材料,所述活化剂物质掺杂在所述化合物中提供,硫源混合在所述化合物中。
23. 如权利要求 3 的方法,其中所述方法包括含有金属间化合物 $BaAl_4$ 、活化剂物质和硫的单一源材料。
24. 一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,该方法包括:

- 提供一种或多种源材料,所述源材料选自金属间钡铝化合物、钡铝合金、受保护钡金属及其组合物;

- 向所述的一种或多种源材料提供活化剂物质;

- 在含硫蒸汽气氛中,实现所述源材料和所述活化剂物质作为硫代铝酸盐无机发光材料组合物在选定的基材上的物理气相沉积;和

其中所述受保护钡金属是钡铝合金和铝金属的复合物;或覆盖有挥发性钝化膜的钡金属,其中所述的一种或多种源材料进一步包含铝金属或硫化铝。

25. 如权利要求 24 的方法,其中所述的一种或多种源材料是金属间钡铝化合物,选自 $BaAl_4$ 、 Ba_7Al_{13} 和 Ba_4Al_5 。

26. 如权利要求 25 的方法,其中所述的金属间钡铝化合物为 $BaAl_4$ 。

27. 如权利要求 24 的方法,其中所述的一种或多种源材料是通式为 Ba_xAl 的钡铝合金,其中 x 的范围为 0.15 ~ 0.45。

28. 如权利要求 27 的方法,其中 x 的范围为 0.20 ~ 0.35。

29. 如权利要求 24 的方法,其中所述受保护钡金属是覆盖有挥发性钝化膜的钡金属。

30. 如权利要求 29 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为非质子溶剂层。

31. 如权利要求 29 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为氧化钡或硫酸钡层。

32. 如权利要求 29 的方法,其中所述的挥发性钝化膜为惰性钡化合物层。

33. 如权利要求 24 的方法,其中所述的无机发光材料组合物为硫代铝酸钡。

34. 如权利要求 24 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛为 H_2S 。

35. 如权利要求 34 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛由所述源材料远程产生。

36. 如权利要求 35 的方法,其中所述含硫蒸汽气氛由聚硫化物化合物产生。

37. 如权利要求 24 的方法,其中所述的沉积通过选自溅射法、热蒸发法和电子束蒸发法的方法实现。

38. 如权利要求 24 的方法,其中所述的活化剂物质选自铊和铈。

39. 如权利要求 38 的方法,其中所述的活化剂物质为铊。

40. 如权利要求 38 的方法,其中所述的活化剂物质混合在所述的一种或多种源材料中。

41. 如权利要求 38 的方法,其中所述的活化剂物质与所述的一种或多种源材料分开提供。

42. 一种用于沉积硫代铝酸钡无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,该方法包括:

- 提供作为源材料的 $BaAl_4$ 和活化剂物质;和

- 在含硫蒸汽气氛中,实现所述源材料和所述活化剂物质作为硫代铝酸钡无机发光材料组合物在选定的基材上的物理气相沉积。

43. 如权利要求 42 的方法,其中所述的含硫蒸汽气氛为 H_2S 。

活性金属源和沉积硫代铝酸盐无机发光材料的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及无机发光材料在全色交流厚膜介质电致发光显示器上的沉积。更特别地,本发明涉及使用一种或多种包含钡的源材料沉积硫代铝酸盐薄膜无机发光材料组合物的一种新的物理气相沉积方法。

发明背景

[0002] 如美国专利 5, 432, 015 (其全部公开内容并入此处以供参考) 所描述的厚膜电介质结构提供了与薄膜电致发光 (TFEL) 显示器相比更优异的抵抗介电击穿的性能, 以及降低的操作电压。当该厚膜电介质结构沉积在陶瓷基材上时, 其将比通常在玻璃基材上制造的 TFEL 器件抵抗更高的处理温度。这种耐高温性的提高有助于无机发光材料膜在更高的温度下退火, 以提高其发光度。然而, 即使具有这样的提高, 仍然期望改进显示发光度和色彩坐标, 以与工作的阴极射线管 (CRT) 显示器取得同步, 特别是 CRT 规范中最近趋向于更高的发光度和更高的色温度。

[0003] 在电致发光色彩显示器中需要一种高发光度的发射蓝光的电致发光无机发光材料来获得足够的发光度。通常选择铈活化的硫化锶作为用于全色电致发光显示器的发射蓝光的无机发光材料。然而, 该无机发光材料的光发射必须穿过适当的滤色器以获得蓝色次像素所需的色彩坐标, 结果造成了发光度和能量效率的损失。而铈活化的硫化锶无机发光材料对蓝光发射的能量转换效率相对较高, 为 1 流明 / 瓦特, 其发射光谱从蓝到绿, 范围很广, 因此必须使用滤光器。通过控制沉积条件和活化剂浓度, 可使这种无机发光材料的发射光谱在一定程度上向蓝色迁移, 但不会达到不再需要滤光器的程度。

[0004] 可选择的蓝色无机发光材料例如铈活化碱土金属的硫代镓酸盐化合物, 具有较窄的发射光谱, 其被调到为蓝色次像素提供所需的色彩坐标。这些化合物提供很好的蓝色坐标, 但具有较差的发光度和稳定性。因为主材料为三元化合物, 较难控制无机发光材料膜的化学计量。钡活化的硫代铝酸钡提供优良的蓝色色彩坐标和更高的发光度, 但作为三元化合物, 其化学计量也有些难以控制。使用溅射法或电子束蒸发法将包含该物质的硫代铝酸钡无机发光材料膜由单一硫化物源颗粒的真空沉积还得不到具有相当高发光度的膜。使用跃迁电子束沉积技术由两种源颗粒来沉积膜获得硫代铝酸钡无机发光材料提高的发光度, 其中一种源颗粒包括掺杂钡的硫化钡, 另一种包括硫化铝。通过控制电子束碰撞两种源材料中每一种的相对滞留时间来控制该沉积膜的化学计量。然而, 该技术不容易规模化以便于在商业上生产大面积的显示器, 而且, 由于随着沉积进行, 源颗粒的消耗, 不能充分控制该工艺以补偿两个源的蒸发率的变化。

[0005] 使用一个以上的电子束碰撞用于沉积的各个源, 可以改进硫代铝酸盐无机发光材料的化学计量。该方法需要增加对不同源的相对沉积率的控制。另外, 必须计算沉积装置各个具体片所需的相对蒸发率, 多个源的需求限制了沉积设备的设计, 这通常使得沉积装置成本增加。最后, 某些已知的蒸发设备不能很好地适用于大面积膜的沉积, 例如制备大的电子显示器如壁式电视设备的需求。

[0006] 美国专利 6, 447, 654 公开了由包含硫化铝和硫化钡的单一靶来溅射硫代铝酸钡无机发光材料膜, 以沉积发射蓝光的硫代铝酸钡镁的无机发光材料。通过调节靶的组成, 可以调节沉积膜的化学计量, 以计算靶元素在无机发光材料膜基材上的不同凝结率。然而, 该方法不能充分解决下述问题: 在显示操作中提供稳定的无机发光材料膜并同时提供一种可用于大面积沉积无机发光材料膜的经济的方法。

[0007] 本申请人的未决美国专利申请 10/036, 559 公开了双靶溅射以沉积 稀土活化的硫代铝酸钡无机发光材料膜。一个溅射靶包括铝, 而另一个溅射靶包括铟掺杂的硫化钡。溅射是在低压硫化氢气氛中进行, 以在沉积膜中提供充分的硫含量。两个溅射靶的使用有利于调节从每个源产生的材料的相对沉积率, 这因此有利于具有交替性富含或乏含铝的周期性组合物的层叠膜的沉积。该变化可通过使用旋转或振动基材而实现, 该基材交替地定位在由各个靶溅射的原子物类的流 (flux) 中。直到从两个源产生的原子流在空间上彼此分开, 和直到在溅射室中出现了硫化氢, 就可以用组合物沉积膜, 所述组合物为交替的硫化铝和稀土掺杂的硫化钡。层的厚度可通过改变基材的旋转速率和振动速率进行改变。然而, 在该方法中, 对于沉积材料进一步反应形成均一相的无机发光材料, 沿沉积层的厚度方向调节组成存在问题, 因为原子物类需要在沉积膜中分散, 以达到原子尺寸上均匀的复合物。

[0008] 因此需要开发一种用于厚膜介质电致发光显示器的薄膜无机发光材料组合物沉积的有效方法, 其可消除现有技术方法中的一种或多种缺点。

发明概述

[0009] 本发明涉及一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法, 特别地, 涉及一种沉积用于全色交流电致发光显示器 (特别是使用具有高介电常数的厚膜电介质层的那些) 的硫代铝酸钡薄膜无机发光材料组合物的方法。本发明的方法降低了为保持沉积用源材料的纯度所需的控制程度, 改进了这些无机发光材料用于全色交流电致发光显示器的发光度和发射光谱。同样地, 本发明使得用于电致发光无机发光材料多元素薄膜大面积沉积, 其提供了较高并且均匀的发光度和适当的发光色。

[0010] 依照本发明的一个方面, 提供了一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法, 该方法包括:

[0011] - 提供一种或多种包含金属间钡铝化合物、钡铝合金或受保护钡金属的源材料;

[0012] - 提供活化剂物质; 和

[0013] - 使所述源材料和所述活化剂物质作为无机发光材料组合物沉积到选定的基材上。

[0014] 在本发明的一些方面, 该物理气相沉积方法在含硫蒸汽气氛中进行。在本发明的其它方面, 不同源材料的组合可用于本发明方法。

[0015] 依照本发明的另一方面, 提供一种用于沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物的物理气相沉积方法, 该方法包括:

[0016] - 提供一种或多种包含金属间钡铝化合物、钡铝合金或受保护钡金属及其组合物的源材料;

[0017] - 向所述的一种或多种源材料提供活化剂物质, 或分开提供; 和

[0018] - 在含硫蒸汽气氛中, 使所述源材料和所述活化剂物质作为无机发光材料组合物

沉积到选定的基材上。

[0019] 依照本发明的另一方面,提供一种用于沉积硫代铝酸钡无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,该方法包括:

[0020] - 提供一种包含钡铝金属间化合物的源材料;

[0021] - 提供活化剂物质;和

[0022] - 在含硫蒸汽气氛中,使所述源材料和所述活化剂物质作为无机发光材料组合物沉积到选定的基材上。

[0023] 依照本发明的另一方面,提供了一种用于沉积硫代铝酸钡无机发光材料组合物的物理气相沉积方法,该方法包括:

[0024] - 提供包含 $BaAl_4$ 的源材料和活化剂物质;和

[0025] - 在硫蒸汽气氛中,使所述源材料和所述活化剂物质作为无机发光材料组合物沉积到选定的基材上。

[0026] 从下面的详细描述中,本发明的其它特征和优点将变得非常明显。然而应当理解,这些详细描述和具体的实施例仅通过示例的方式描述本发明实施方式,因为对于本领域的技术人员来说,通过下面的详细说明,在本发明主旨和范围内的各种变化和修改是显而易见的。

附图简要说明

[0027] 从这里所作的描述并结合附图,本发明将得到更充分地理解。这些附图仅以示例性的方式给出,不是限定本发明要求保护的范围。

[0028] 图 1 示出了钡和铝的二元相图。

[0029] 图 2 示出了通过使用不同过程气体组合物溅射硫代铝酸钡无机发光材料膜而制备的电致发光器件的发光度间的关系。

[0030] 图 3 示出了一种包含结合到镀镍的铜背衬板上的钨掺杂钡金属和铝金属片的双靶溅射组件的俯视图。

[0031] 图 4 示出了包含依照本发明沉积的无机发光材料膜的厚膜介质电致发光器件的发光度与驱动电压间的关系。

[0032] 图 5 示出了包含通过本发明方法沉积的无机发光材料组合物的厚膜介质电致发光器件的发光度与操作时间的关系。

[0033] 发明详述

[0034] 本发明是一种沉积用于电致发光显示器(特别是使用厚膜电介质层的电致发光显示器)的硫代铝酸盐无机发光材料组合物的新方法。本发明的方法是一种非常适用于沉积发射蓝光的无机发光材料例如稀土活化的硫代铝酸钡的物理气相沉积方法。该方法提供了用于电致发光显示器中具有改进的发光度和发射光谱的无机发光材料的沉积。而且该方法相对简单,适用于在大面积上经济地沉积无机发光材料膜。

[0035] 本发明的方法是一种可选自溅射或热蒸发法的物理气相沉积方法,使用一种或多种源材料以沉积硫代铝酸盐无机发光材料组合物。作为溅射方法,该方法使用一个或多个金属溅射靶作为源材料。作为热蒸发方法,该方法使用一种或多种蒸发颗粒作为源材料。该溅射靶或蒸发颗粒包含钡铝合金、钡铝金属间化合物、受保护的钡金属或其组合物。在该

方法中,选择用于提供所需发射光颜色的活化剂物质,将其添加到一种或多种源材料中。作为选择,该活化剂物质可以与一种或多种源材料分开提供。适当的活化剂物质包括稀土金属,例如铈和铈。

[0036] 依照本发明的第一方面,用于本发方法的源材料为用作溅射靶或蒸发颗粒的钡铝合金。由于其简单的化学组成,钡铝合金的使用简化了对从靶或颗粒中除去蒸汽物质的控制。现有技术中用于沉积铈活化的硫代铝酸盐组合物的方法使用包含硫化钡和/或掺杂铈的硫化钡的靶或颗粒。从掺杂铈的硫化钡的靶或颗粒中发出的蒸汽物质根据蒸发温度或溅射条件可包括 EuS 、 Eu 、 BaS 、 Ba 或 S_2 。类似地,从硫化钡发散出的蒸汽物质可包括 AlS 、 AlS_2 、 Al_2S_2 、 Al 或 S_2 。发出的这些不同组分的类型或相对流动会随着溅射功率、溅射气氛或热蒸发的颗粒温度的变化而改变,由于各种蒸汽物质的粘着系数不同而产生沉积膜组成的变化。相比而言,本发明中需要能够从颗粒或靶中发出的唯一物质是单质 Ba 、 Al 和 Eu 蒸汽。

[0037] 钡铝合金是化学式为 Ba_xAl 的组合物,其中 x 的范围为约 0.15 ~ 约 0.45,在本发明的某些方面其范围为约 0.20 ~ 约 0.35。也可在沉积室中使用另外的溅射靶或蒸发颗粒和含硫的过程气体,例如硫化氢,用于构成沉积的无机发光材料膜组合物的其余组成。另外的源材料(靶/颗粒)可包含铝金属或硫化铝化合物。活化剂物质选自稀土元素,例如铈或铈,其可加入到钡铝合金源材料中或加入到任何用于构成沉积无机发光材料膜组合物所需组成的其他任何源材料中。钡铝合金源材料可以通过以申请人的未决临时专利申请 60/433,576(其公开内容全部并入此处)中所述的方式通过加入到铝金属中而被制成复合源材料。

[0038] 依照本发明的另一方面,源材料是金属间钡化合物,例如 BaAl_4 、 $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ 或 Ba_4Al_5 。这种金属间化合物能够有助于防止钡在空气中很快反应形成氧化钡、氢氧化钡或碳酸钡,因为钡螯合(sequester)在金属间化合物的晶体结构中。选择用于提供所需发射光颜色的活化剂物质也被加入到该金属间化合物中。钡铝金属间化合物可以包括 BaAl_4 、 $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ 或 Ba_4Al_5 。可以使用另外的用于活性热蒸发过程的源材料和含硫过程气体,以构成沉积膜的其余组成。所需的用于构成沉积膜组成的其他源材料可以包括铝金属或硫化铝。

[0039] 依照本发明的另一方面,源材料为受保护的钡金属,从而可防止钡金属在空气中很快反应形成氧化钡、氢氧化钡或碳酸钡。保护机理可以是将钡金属封装在非活性基质中,例如前述讨论的铝,使得钡铝合金和铝金属形成与申请人的美国临时专利申请 60/433,576(其公开内容全部并入此处以供参考)中所述相似的复合源材料。以这种方式,单一的源材料可通过反应性溅射用于沉积硫代铝酸盐膜。然而,在这种情况下,应当确保钡不会以与铝不同的速度喷溅或蒸发,以防止在沉积过程中由于其被腐蚀而使靶的组成发生变化,继而使沉积膜的组成也发生变化。

[0040] 受保护的钡金属也可以是覆盖有挥发性钝化膜的钡金属,其能够使源材料在其位于蒸发/沉积室中之前在空中被处理。该钝化膜可为非质子溶剂混合物层,当其排空后可以如本领域技术人员所理解的那样在真空室中蒸发掉。钝化非质子溶剂的蒸汽压应当足够低以提供在空中足够的工作时间,以便于源材料的处理,但其也应当足够高使其在沉积室排空和加热时被蒸发掉,而不与钡发生反应。该钝化膜也可以包含氧化钡、硫化钡或其它惰性钡化合物的致密层,当钡在空中处理时为钡提供足够的保护,但其可以在钡沉积

之前通过加热源材料而被除去。可以通过将钡在大气中或其它包含低浓度氧气、二氧化硫和 / 或硫化氢的惰性气氛中暴露足够的时间以产生功能性钝化层而形成所述的层。钝化层的厚度可以变化,从几个分子直径到 1 微米或更大,取决于钝化层所需的功能性质和钡在沉积室中蒸发之前的处理条件。如果钡金属在相对湿度控制得尽可能低的环境中处理,钝化层可以被制得更薄。通过使用具有特定减湿系统的干燥室,可以将工作环境的湿度控制到低至约 1%,其中所述的减湿系统在最终除湿步骤中使用普通湿度控制领域公知的从循环和补充空气中吸收水分的化学吸收轮。

[0041] 本发明的方法适用于沉积基于稀土活化的硫代铝酸盐的无机发光材料,在一些方面,适用于沉积发射蓝光的稀土活化的硫代铝酸钡薄膜无机发光材料。在沉积无机发光材料膜组合物的组成中 x 值(钡含量)可以在约 0 ~ 0.53(对应于标称组合物 $Ba_7Al_{13}S_{26.5}$) 的范围内变化,通过改变钡合金源材料的组成;通过改变从钡铝源材料的相对沉积率;和通过在该方法中存在使用的任何铝或硫化铝源材料。可以通过本发明方法沉积的无机发光材料组合物包括但不局限于其中含有活化剂物质的 $BaAl_4S_7$ 和 $BaAl_2S_4$ 。

[0042] 作为活性溅射沉积方法的本发明方法可以在任何目前的 rf 磁控管溅射系统中进行,例如 Edwards、Ulvac、Leybold 等销售的那些,其具有能够处理硫化氢或其它含硫蒸汽的气体注入和排出系统,还具有沉积基材加热装置。溅射可以约 3 ~ 5 瓦特 / cm^2 的功率进行。本发明的方法也可以本领域技术人员公知的热蒸发方法进行。本发明的方法也可以使用本领域技术人员公知的电子束蒸发法进行。

[0043] 将用本发明方法沉积的无机发光材料加到包括多个基体结构的电致发光器件中。这类器件在例如申请人的美国专利申请 2003/0224221(其公开内容全部并入此处以供参考)中公开。特别地,该基体结构包括具有基础基材(base substrate)的厚膜陶瓷材料,所述基础基材是具有沉积在其上的导电膜的陶瓷片,且厚膜电介质层沉积在该膜上。适合的基础基材的实例为陶瓷片材料,其包括但不局限于氧化铝、金属陶瓷复合物、玻璃陶瓷材料和高温玻璃材料。适合的导电膜是本领域技术人员已知的,例如但不局限于金和银的合金。厚膜层包括铁电体物质。适合的铁电体物质可选自镍钛酸铅镁、锆钛酸铅、钛酸钡及其混合物。厚膜层也可以如申请人的未决 PCT/CA02/01932(其公开内容全部并入此处以供参考)所述。厚膜层也可包括位于其上的一个或多个薄膜层。

[0044] 组合物的沉积可在 H_2S 、硫或其它挥发性含硫化合物(例如使用聚硫化物化合物(polysulfide compound))的气氛中进行,以保证沉积的无机发光材料化合物不会缺乏硫。在硫化氢气氛中进行的沉积保证膜中的沉积物质可以与由硫化氢产生的硫化物发生反应,从而使硫化物充分饱和沉积膜,以得到所需的膜组成。然而,也可在低压含硫蒸汽而没有 H_2S 的气氛中进行该方法。不含氧的环境可以不是必需的。

[0045] 在本发明的一个代表性实施方式中,本发明是一种用于沉积硫代铝酸钡无机发光材料膜的反应性溅射沉积方法。源材料为包含钡铝合金的单一溅射靶,该钡铝合金为组合物 Ba_xAl ,其中 x 的范围为约 0.15 ~ 约 0.45,在某些方面其范围为约 0.20 ~ 约 0.35,且其包含金属间化合物 $BaAl_4$ 和 / 或 Ba_7Al_{13} 。参照图 1 中的钡铝体系二元相图, x 的最小值对应的为 $BaAl_4$,因此如果颗粒或靶为均相,其基本上由这种具有晶体结构的金属间化合物组成,使得晶面由铝原子构成,从而其功能非反应性地朝向空气。如果 x 的值增大到约 0.20 ~ 约 0.35,溅射靶的组成可以是 $BaAl_4$ 和 Ba_7Al_{13} 和 / 或 Ba_5Al_4 的相混合物。尽管 Ba_7Al_{13} 金

属间化合物在空气中是相对不稳定的,但只要混合物形态使得 Ba_7Al_{13} 相封装在 $BaAl_4$ 基质中,所述相混合物在空气中也可能是稳定的。通常,只要靶的形态使得 Ba_7Al_{13} 相以完全分开的包含相分散在包含 $BaAl_4$ 的基质相中存在,就可实现。若在式 Ba_xAl 的平均组成中 x 为约 0.25 ~ 约 0.3,就可行。

[0046] 如果 x 值低于 0.20,源材料可为铝颗粒在 $BaAl_4$ 基质中的混合物。该组合物与 x 值更高的那些组合物相比更不适用,因为铝的蒸汽压远远高于 $BaAl_4$ 的蒸汽压,因此铝的爆裂 (burst) 会被溅射或蒸发,而将铝包合物暴露在颗粒或靶的表面。这造成了沉积膜的组合物中产生不均匀和过量的铝。

[0047] 在本发明的另一个代表性实施方式中,本发明方法是一种用于硫代铝酸钡无机发光材料膜的热蒸发方法。在该方法中,源材料为包含金属间化合物 $BaAl_4$ 的蒸发颗粒。由于钡被整合在该化合物的晶体结构中,其可在空气中被处理。

[0048] $BaAl_4$ 源材料将以保持颗粒内 Ba : Al 比的方式蒸发,从而提供了稳定的源材料。就材料的行为将偏离 $BaAl_4$ 组成而言,可解释这种稳定性。如果该组合物略微富含铝,该颗粒将由包含少量铝金属作为包含相的 $BaAl_4$ 组成。假定铝没有被氧化,其将会比 $BaAl_4$ 更快地蒸发,由于其较高的蒸汽压使颗粒的组成恢复为 $BaAl_4$ 。类似地,如果该组合物略微富含钡,该颗粒由包含少量 Ba_7Al_{13} 作为包含物的 $BaAl_4$ 组成,其也将比 $BaAl_4$ 蒸发得更快,并将颗粒的组成恢复为 $BaAl_4$ 。

[0049] 在本发明的任一实施方式中,为达到沉积硫代铝酸钡无机发光材料膜的所需组成,使用了另外的用于反应性沉积过程的源材料和含硫过程气体,用于构成沉积膜的其余组成。如果需要更富含铝的膜,这些另外的靶可包含铝金属或硫化铝;如果需要更富含钡的膜,其可以包含钝化钡金属或硫化钡。

[0050] 总之,本发明涉及一种沉积用于电致发光显示器的多元素无机发光材料薄膜组合物的新的物理气相沉积方法,其中无机发光材料具有高而且均匀的发光度和适当的发射色。该方法结合使用了一种或多种源材料,其中的源材料包含金属间钡铝化合物、钡铝合金或受保护的钡铝金属。

[0051] 以上公开的内容大体描述了本发明。通过参考如下的具体实施例可以获得更详细的理解。这些实施例的描述仅用于示例性目的,并不用于限定本发明。形式上的变化和等同替换认为是可以建议或实施的情况。尽管本发明使用具体的术语,但这些术语起到描述的作用,并不用于限定的目的。

[0052] 实施例

[0053] 实施例 1

[0054] 制备圆柱形钡铝溅射靶,其直径为 7.6cm,厚度为 6mm,其组成为 47.5at. % 的钡、47.5at. % 的铝和 5at. % 的铈 (ACI Alloys of San Jose, CA)。该靶用于 Edwards model FL400rf 磁控管溅射系统,作为用于在 0.2 ~ 0.5 帕斯卡的气体压力下反应性溅射掺杂铈的硫代铝酸盐膜的单一钡、铝和铈源。

[0055] 使用上述溅射系统沉积的无机发光材料膜制备多个电致发光器件。溅射过程气体为氩气和硫化氢的混合物,这些气体在膜沉积过程中被引入到溅射室中,该气体混合物中氩气和硫化氢的比值范围为 1 : 1 ~ 4 : 1。作用在沉积用溅射靶的 rf 功率 (射频功率) 为 200 瓦特。

[0056] 沉积基材与美国专利申请 10/326, 777 (其公开内容全部并入此处以供参考) 中所述的相似, 为 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的玻璃基材, 其上沉积有多个金电极垫板。在金沉积后, 沉积如美国专利申请号 09/540, 288 (其公开内容全部并入此处以供参考) 中的厚介电结构, 然后通过溅射法沉积 100nm 厚的钽酸钡层。

[0057] 沉积掺杂铊的硫代铝酸钡无机发光材料膜至约 400nm 厚, 然后在带式炉中于约 750°C 的峰值温度下在氮气中退火约 10 分钟。然后将该无机发光材料膜用 50nm 厚的溅射氮化铝层覆盖, 然后用铟锡氧化物透明电极层覆盖。

[0058] 通过使用脉冲宽度为 40 微秒、振幅为 $120 \sim 240$ 伏特和脉冲重复频率为 240Hz 的重复交变极性脉冲电压波形, 对该器件进行测试。结果发现测试的器件没有表现出电致发光性。未对样品厚度影响进行校正的能量扩散 X 射线分析仪 (EDX) 结果表明沉积膜是富含钡的, 其中铝和钡的比值为约 $1 : 3.5$ 。该比例太低以至于不能形成所需的硫代铝酸盐无机发光材料, 并表明如上述关于复合钡铝靶行为的讨论中所预期的那样, 钡优选从无机发光材料溅射靶上溅射。

[0059] 实施例 2

[0060] 与实施例 1 中制备的电致发光器件相似, 除了用于无机发光材料沉积的靶组成为 17at. \% 的钡、 81at. \% 的铝和 2at. \% 的铊。在实施例 1 中的测试条件下, 这些器件表现出电致发光性。用能量扩散 X 射线分析仪 (EDX) 对沉积在紧靠 EL 器件基材放置的硅晶片上的膜进行测试, 图 2 中示出作为测试结果的沉积的无机发光材料膜中的元素浓度与无机发光材料溅射时过程气体中氩气与硫化氢的比值的比值的关系。使用 EDX 还对沉积在硅晶片上的膜进行测试, 对无机发光材料膜的完全化学分析显示了如表 1 中所示复合了多个器件的厚膜介电层。表 1 还示出了在实施例中所述的测试条件下在高于阈电压的 60 伏特下测试的该器件的阈电压和发光度和 CIEy 色彩坐标。

[0061] 从数据中可以看到, 未对样品厚度影响进行校正的 EDX 测试显示无机发光材料样品中的铝钡比为 $1 : 4.9 \sim 1 : 5.4$, 接近于靶组合物。类似地, 其铊钡比也与靶组合物接近。器件的发光度范围为 $170 \sim 210$ 坎德拉 / 平方米, 除了运行次数为 1 和 2 时明显具有最高的铝钡比。观察到的发光度变化与无机发光材料膜的化学组成的观测差值有关。

[0062] 实施例 3

[0063] 与实施例 1 中制备的电致发光器件相似, 除了在厚膜介电层和无机发光材料层间还有 50nm 厚的钽酸钡层。另外, 通过热蒸发法在 Dynavac 箱式涂覆器中沉积无机发光材料, 使用包含大体尺寸为 $2 \sim 5\text{mm}$ 的金属钡颗粒的钡和铊的热源, 其中的金属钡颗粒熔合 6at. \% 的铊, 第二热源颗粒由大体尺寸约为 $2 \sim 10\text{mm}$ 的硫化铝片组成。在沉积之前, 将沉积室抽空至基础压力为 $7 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。随后在沉积腔中通过以 150sccm 的速率注入硫化氢来提供补充的硫, 以保持沉积过程中的工作压力为 $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 。将钡源颗粒加热以融化这些源材料。沉积室中安装有如美国临时专利申请 60/443, 540 (其公开内容全部并入此处以供参考) 中所述的氮气冷阱, 用于去除沉积过程中真空室内的水和含氧气的蒸汽物质。将无机发光材料膜以 6 埃 / 秒的速度沉积到 400nm 的厚度。在沉积之后, 将具有沉积其上的无机发光材料膜的器件在露点为 -60°C 的干燥空气中于 720°C 的峰值温度下热处理 2 分钟, 然后在氮气中于 770°C 的峰值温度下热处理 5 分钟。然后沉积 50nm 厚的氮化铝上部薄膜介电层和氧化铟锡 (ITO) 透光导体层, 从而完成该器件。

[0064] 使用如实施例 2 中所述的方法对这种和类似器件进行测试,表现出的发光度为 400 ~ 800 坎德拉 / 平方米。

[0065] 实施例 4

[0066] 该实施例表明通过从两个金属靶溅射沉积硫代铝酸钡无机发光材料膜的可行性,其中一个靶为掺杂铕的钡金属,另一个靶为铝金属。

[0067] 在玻璃基材上制备类似于实施例 1 的多个电致发光器件,除了无机发光材料沉积之前沉积在厚膜介电层上的薄膜介电层由两层组成,第一层为 160 ~ 170nm 厚的钛酸钡,第二层为 50nm 厚的钽酸钡。按照后续过程对无机发光材料进行沉积和热处理。

[0068] 将掺杂铕的钡金属片在结合之前完全干燥以除去保护性溶剂。通过将一排大尺寸为 56cm×12cm×0.63cm 的钡瓦片 (tile) 结合到镀镍的铜衬板上,在充满干燥氙气的手套箱中制备靶,在安装到沉积系统之前抽真空。钡金属中掺杂有 3 ~ 6at. % 的铕。制备一片同样尺寸的纯铝金属靶,也结合在镀镍的铜衬板上,如图 3 所示。将靶装载到 CPA2000 溅射系统中,环境相对湿度低于 20%,用包括扩散泵和低温泵的多泵系统将沉积室抽真空至低于 10^{-4} Pa 的压力。通过在无机发光材料膜沉积之前对靶预溅射数小时而除去钡和铝靶上在处理过程中产生的累积腐蚀层。在氙气和硫化氢过程气氛中,使用扩散泵保持压力范围为 1 ~ 3Pa,通过反应性溅射将无机发光材料膜沉积到器件基材上。氙气的纯度为 99.999%,硫化氢的纯度为 99.9%。氙气和硫化氢的比例为 1.5 : 1。作用在掺杂铕的钡靶上的 rf 功率为 1250 ~ 1500 瓦特,作用在铝靶上的 rf 功率为 2500 ~ 5000 瓦特。将该器件基材加热至约 200°C ~ 400°C 的温度,以振动形式以 42 厘米 / 分钟的速率在两个靶间通过溅射柱往复 9 ~ 12 个全循环,以使在其上交替沉积掺杂铕的钡层和铝层。沉积的无机发光材料厚度为约 350 ~ 450nm。沉积之后,将该无机发光材料膜在带式炉中于 770°C 的峰值温度下在氮气气氛中热处理 25 分钟,其中包括加热和冷却时间。

[0069] 使用实施例 1 的方法测试该完成的器件。图 4 示出了一个器件在脉冲重复频率为 240Hz 时的发光度与施加电压间的关系;图 5 示出了对于用高于其电致发光阈电压的 60 伏特的电压驱动的另一器件的发光度与操作时间高达 200 小时的关系。此过程中的发光度表现出非常少的降低。

[0070] 尽管本发明的优选实施方式在这里已经进行了详细地描述,但本领域的技术人员能够理解在不脱离本发明的精神或所附权利要求范围的前提下对本发明作出的一些变化。

[0071] 表 1

序号	Ar/H ₂ S	组成, at %						发光度 (cd/m ²)	CIE y	阈电压
		Ba	Al	S	Eu	O	Al/Ba			
1	2.83	7.76	42.00	38.06	0.87	11.33	5.42	76	0.136	111
2	3.26	7.64	44.37	33.07	0.91	14.02	5.81	44	0.142	106
3	2.50	7.33	37.25	42.77	0.96	11.70	5.08	170	0.139	150
4	4.17	7.67	37.33	43.88	0.87	10.26	4.87	177	0.138	173
5	1.83	7.29	38.86	44.71	0.78	8.37	5.33	210	0.141	159
6	1.50	7.14	37.91	42.48	0.95	11.51	5.31	187	0.147	171
7	1.17	7.16	36.68	38.74	0.72	16.72	5.13	187	0.14	164
8	1.00	7.40	38.40	41.46	0.72	12.04	5.19	188	0.139	165
9	1.00	7.69	37.85	43.25	0.67	10.55	4.92	128	0.134	150

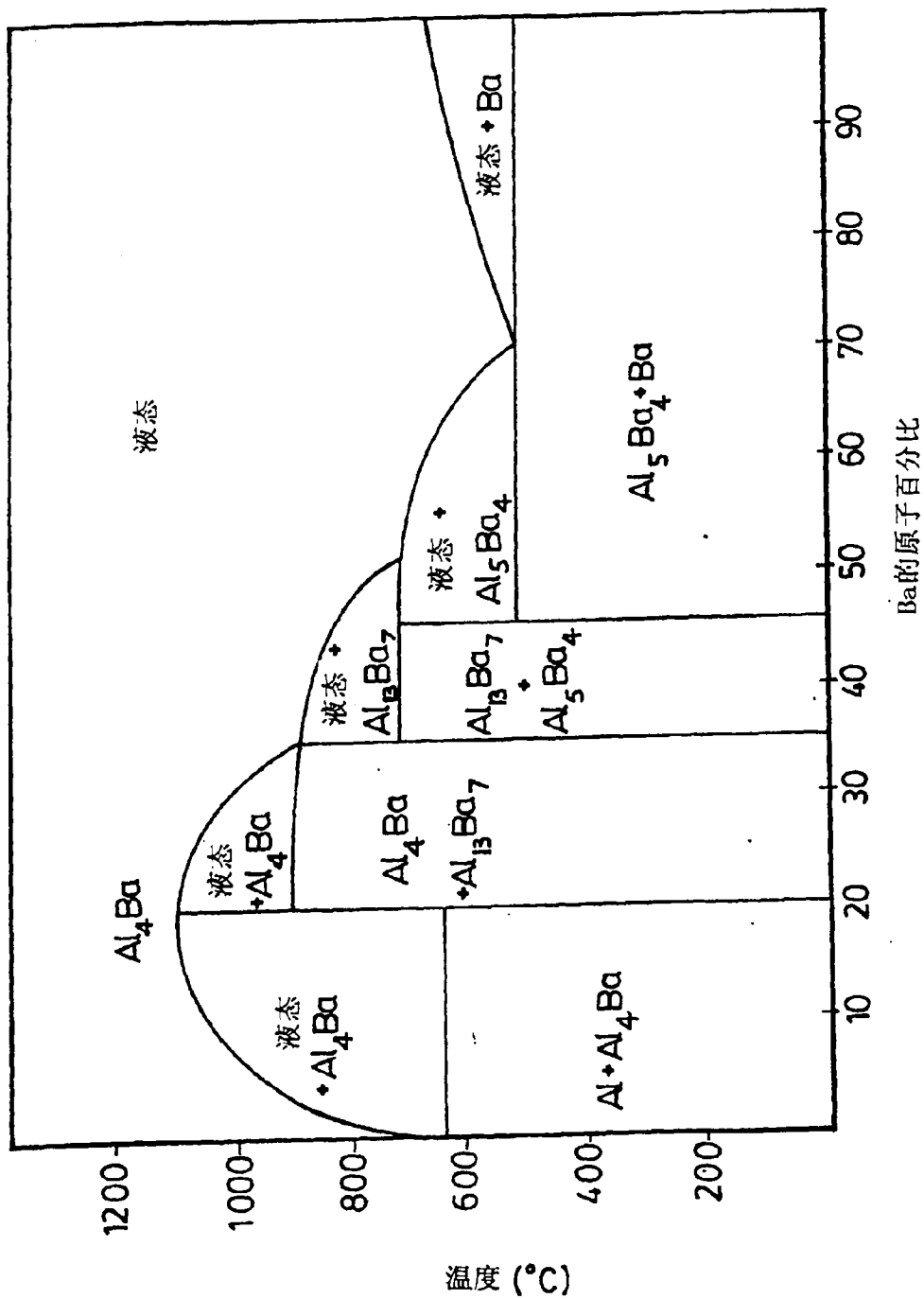


图1

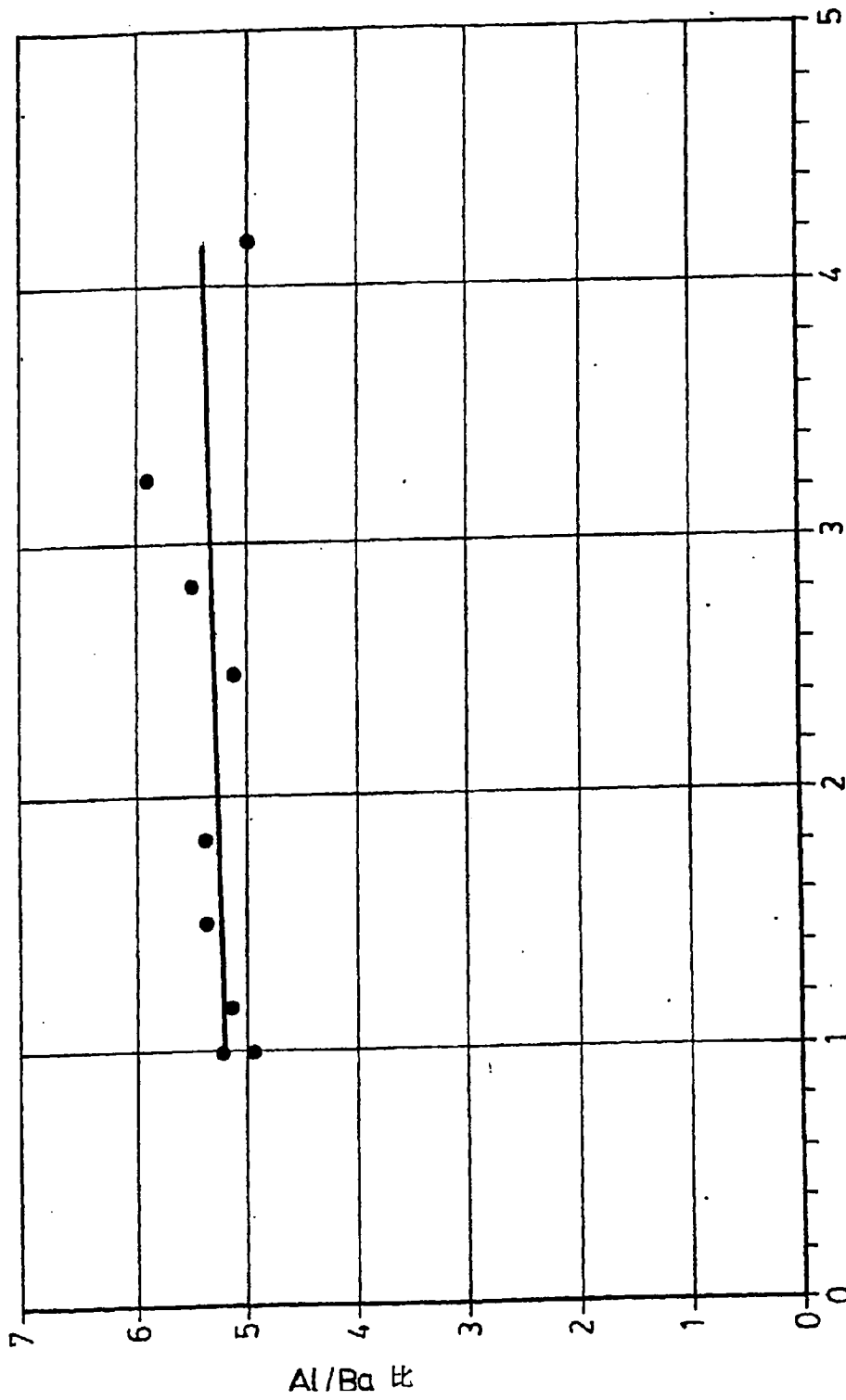


图2

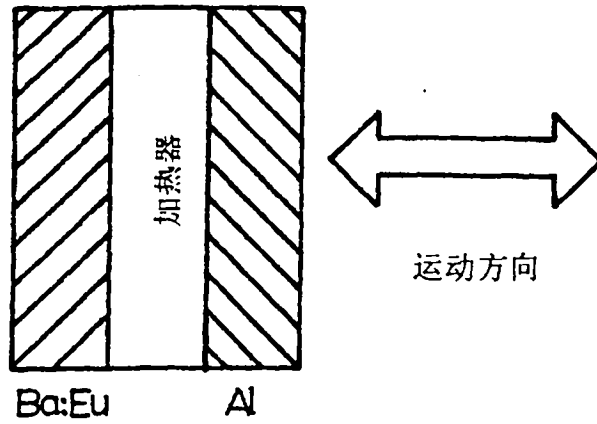


图 3

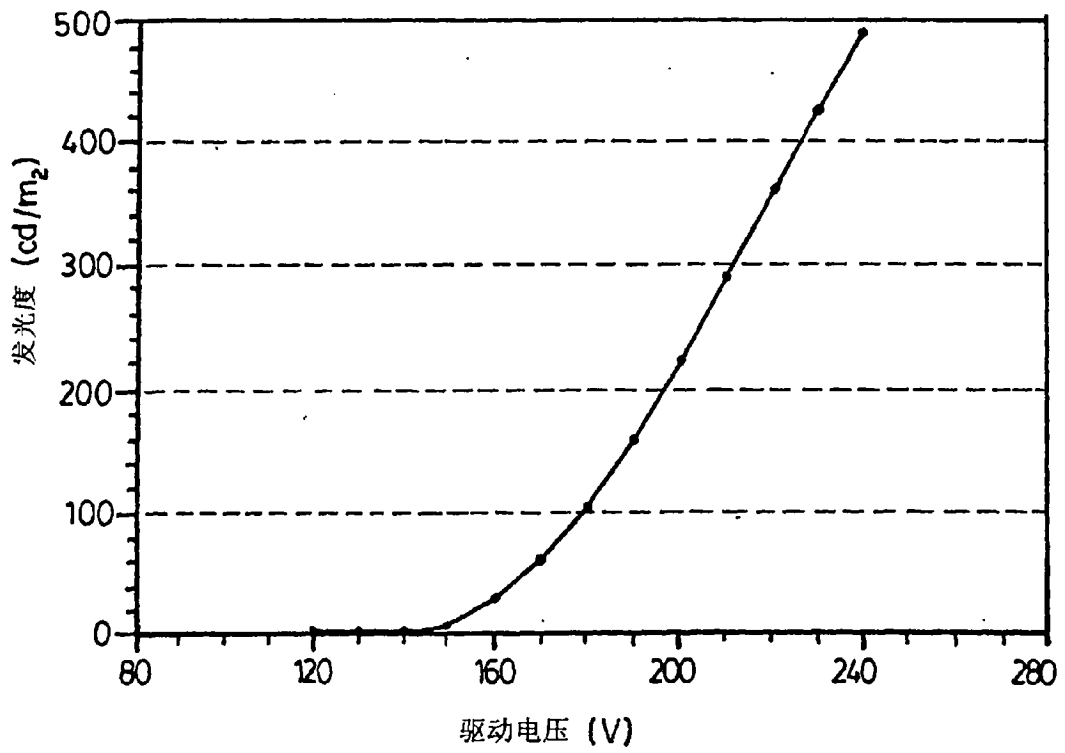


图 4

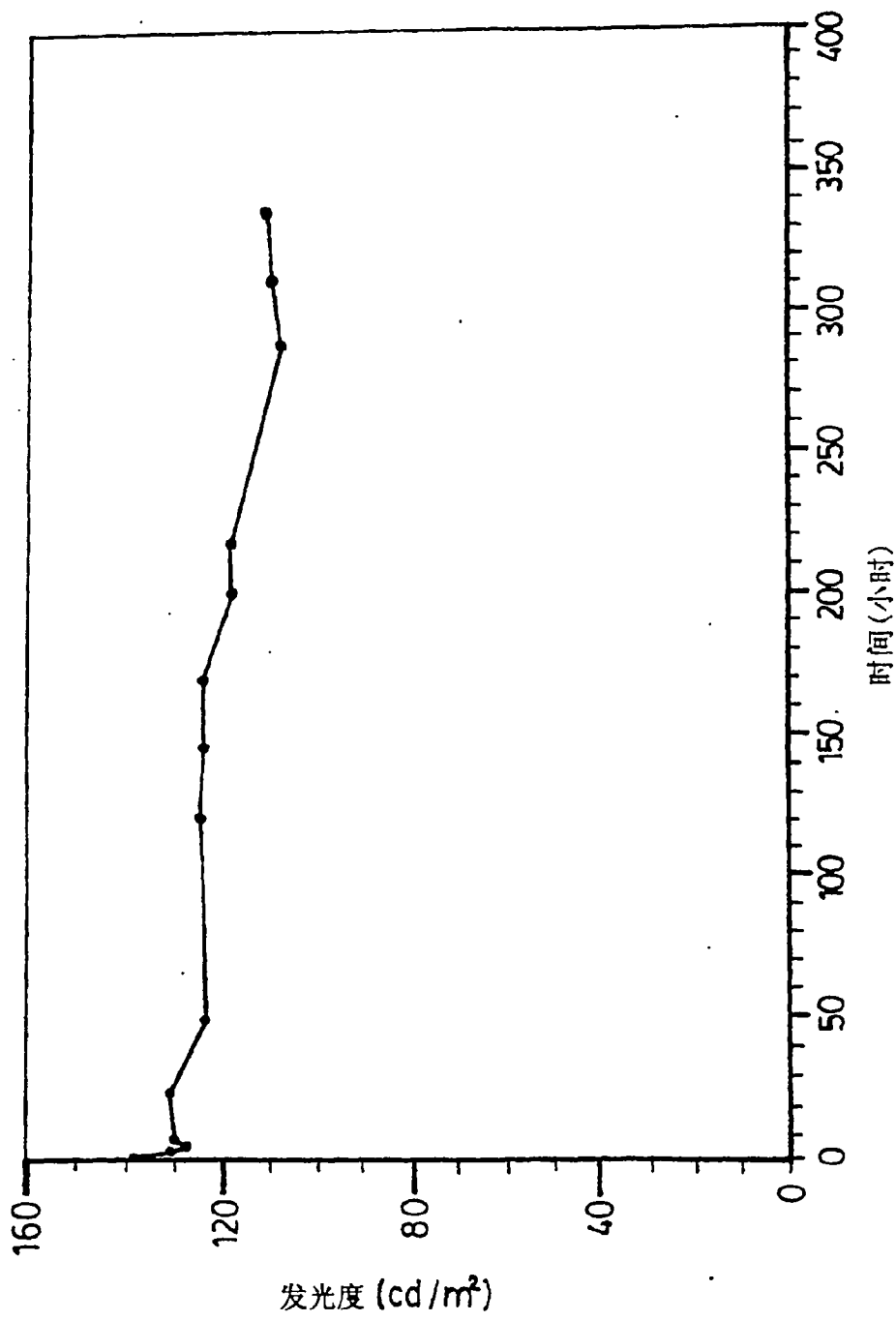


图5