



F1000100758B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100758 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

H 05B 33/14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 963587

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 11.09.96

(24) Alkupäivä - Löpdag 11.09.96

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 13.02.98

(73) Haltija - Innehavare

1. Planar International Oy Ltd, Olarinluoma 9, 02200 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Soininen, Erkki, Visakoivuntie 21 C, 02130 Espoo, (FI)
2. Härkönen, Gitte, Kaksoiskiventie 7-9 10, 02760 Espoo, (FI)
3. Lahonen, Marja, Joupinmäensyrjä 13 E, 02760 Espoo, (FI)
4. Törnqvist, Runar, Kirkkotie 17 B, 02700 Kauniainen, (FI)
5. Viljanen, Juha, Merivalkama 3-5 F 58, 02220 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy, Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi
ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten
Sätt att bilda ett luminescenskikt av ZnS:Mn för tunnfilmselektroluminescenskomponenter**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten. Menetelmän mukaan ZnS:Mn-loisteainekerros kasvatetaan kasvatusalustan päälle ALE-menetelmällä käyttämällä haihtuvia sinkki-, rikki- ja mangaanilähtöaineita. Keksinnön mukaan sinkin lähtöaineena käytetään organosinkkiyhdistettä, kuten dietyylisinkkiä tai dimetyylisinkkiä, rikin lähtöaineena käytetään rikkivetyä tai organorikkidistettä ja mangaanin lähtöaineena käytetään organomangaanidistettä tai orgaanista mangaanikompleksia. Keksinnön avulla saadaan aikaan näyttökomponentti, jonka valontuotto on symmetrinen ja jonka luminanssitaso ja syttymisjännite ovat stabiileja.

Uppfinningen avser ett förfarande för bildning av ett luminescenskikt av ZnS:Mn för tunnfilmselektroluminescenskomponenter. Enligt förfarandet bildas ZnS:Mn-luminescenskiktet på ett substrat medelst ALE-förfarandet genom användning av flyktiga zink-, svavel- och manganutgångsämnen. Enligt uppfinningen används en organozinkförening, såsom dietylzink eller dimetylzink, som utgångsämne för zink, svavelväte eller en organosvavelförening används som utgångsämne för svavel och en organomanganförening eller ett organiskt mangankomplex används som utgångsämne för mangan. Medelst uppfinningen åstadkoms en bildskärmskomponent, vars ljusproduktion är symmetrisk och vars luminansnivå och antändningsspänning är stabila.

Menetelmä ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten

5 Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi epäorgaanisia ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten.

10 Tällaisen menetelmän mukaan ZnS:Mn-loisteainekerros kasvatetaan substraatin päälle ALE-menetelmällä, jolloin kasvatettavan kerroksen lähtöaineina käytetään haihtuvia (s.o. kaasumaisia tai höyrystettäviä) sinkki-, rikki- ja mangaaniyhdisteitä.

15 Litteitä elektroluminenssinäyttöjä käytetään sovellutuksissa, joissa laaja katselukulma, laaja lämpötila-alue ja värinänkesto ovat tärkeitä. Tärkein elektroluminenssilosteaine on mangaanilla seostettu sinkkisulfidi (ZnS:Mn), jota käytetään kaikissa keltaista valoa emittoivissa yksivärielektroluminenssinäytöissä. Samaan loisteaineeseen perustuvat punavihreät monivärielektroluminenssinäytöt, joissa punainen ja vihreä väri saadaan suodattamalla ZnS:Mn:n emissiospektristä.

20 ZnS:Mn-elektroluminenssi-ohutkalvoja (TFEL) on valmistettu eri menetelmin: höyrystämällä, sputteroimalla, metalliorgaanisella kaasufaasiepitaksialla (MOCVD) ja atomikerrosepitaksialla (Atomic Layer Epitaxy, ALE). Näistä menetelmistä käytetään höyrystystä ja ALE:a kaupallisten TFEL-näyttöjen valmistuksessa. Teollisessa prosessissa sekä menetelmän taloudellisuus että ZnS:Mn-EL-ohutkalvon suorituskyky ovat tärkeitä.

25

Kaasufaasimenetelmistä käytetyimpiä ovat MOCVD ja ALE. MOCVD:ssä lähtöaineet syötetään samanaikaisesti reaktoriin. Kasvumekanismi perustuu paljolti lähtöaineiden pyrolyysiin substraatin pinnalla ja lähtöaineiden massavirrat vaikuttavat oleellisesti kasvunopeuteen. ALE-menetelmässä lähtöaineet pulssitetaan vuorotellen reaktoriin. Kasvumekanismi ei perustu pyrolyysiin vaan vaihtoreaktioihin substraatin pinnalla. Tällöin saavutetaan itserajoittuva kasvu, s.o. kasvunopeus ei ole lähtöaineiden massavirroista riippuvainen. MOCVD:llä onkin vaikeampaa saavuttaa hyvää tasaisuutta eikä tätä mene-

30

telmää ole käytetty ZnS:Mn-EL-ohutkavojen kaupallisessa valmistuksessa. ALE-menetelmä on sen sijaan selvästi erilainen, ja sillä tuotetut ohutkalvot ovat paksuudeltaan ja koostumukseltaan riittävän tasaisia elektroluminenssinäyttöjen kaupalliseen valmistukseen.

5

Tähän asti parhaat ALE-menetelmällä tehdyt ZnS:Mn-EL-ohutkalvot on kasvatettu käyttämällä lähtöaineina sinkkikloridia, mangaanikloridia ja rikkivetyä substraatin lämpötilan ollessa 500 °C - 520 °C (FI-patenttijulkaisu 86995). Tätä prosessia käytetään myös elektroluminenssinäyttöjen teollisessa valmistuksessa. Substraatin pinta altistetaan vuorotellen sinkkikloridille ja rikkivedylle, jolloin pintaan adsorboitunut sinkkikloridimolekyylikerros reagoidessaan rikkivedyn kanssa muodostaa sinkkisulfidia [J. Hyvärinen, M. Sonninen ja R. Törnqvist: Journal of Cryst. Growth, Vol. 86 (1988) 695].

Tähän mennessä on menestyksellisesti valmistettu satoja tuhansia ZnS:Mn-ohutkalvo-EL-näyttöjä ALE-menetelmän avulla, siten että sinkin ja mangaanin lähtöaineina on käytetty klorideja. Kuitenkin tähänkin tunnettuun tekniikkaan liittyy muutamia selviä epäkohtia. Eräs esimerkki on ZnS:Mn-EL-rakenteen valoemission epäsymmetria. Tätä ilmiötä on havainnollistettu oheen liitettyssä kuviossa 1a. Kuten kuvioista käy ilmi, ajojännitteen toisella polariteetilla valoemissio on suurempi kuin toisella polariteetillä. Käytännössä tämä asettaa EL-näytölle rajoituksia käyttäen taajuusmodulaatiota harmaatasojen esittämiseen, koska epäsymmetrinen valoemissio aiheuttaa pienillä taajuuksilla valon välkkymistä.

Lähinnä mangaanikloridin alhaisesta höyrynpaineesta johtuen kloridiprosessi edellyttää substraattilämpötilaa, joka on vähintään 500 °C. Tämä lämpötila on jo lähellä soodalin pehmenemisrajaa. Koska kustannussyistä on tarkoituksenmukaista käyttää edullista soodalisubstraattia, prosessointilämpötila on rajoitettava lähelle 500 °C (500 °C - 520 °C), vaikka parempi suorituskyky saavutettaisiin vielä korkeammassa lämpötilassa. Kuitenkin jo käytetyllä lämpötila-alueella esiintyy soodalin pehmenemistä, josta seuraa ylimääräisiä kustannuksia EL-näyttöjen valmistusprosessissa.

30

Sekä sinkki- että mangaanikloridille on ALE-kasvatuksessa käytettävä suhteellisen hanka-

lia pulssitettavia sublimaatiolähteitä. Koska sinkkikloridia matriisilähtöaineena käytetään näistä kahdesta runsaammin, tämä on selvä epäkohta sinkkikloridille.

5 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu mangaanilla seostettujen sinkkisulfidi-loisteainekerrosten kasvattamiseksi EL-näyttökomponentteja varten. Etenkin keksinnön tarkoituksena on parantaa ALE-menetelmällä tehtyjen ZnS:Mn-EL-ohutkalvojen suorituskykyä ja helpottaa niiden valmistusprosessia.

10 Esillä oleva keksintö perustuu siihen perusratkaisuun, että höyrystyvinä sinkkiyhdisteinä käytetään orgaanisia sinkkiyhdisteitä ja mangaaniyhdisteinä käytetään organomangaaniyhdisteitä tai orgaanisia mangaanikomplekseja.

15 ZnS:Mn-ohutkalvojen tuottaminen orgaanisesta mangaanikompleksilähtöaineesta ALE-menetelmällä on ennestään tunnettua. Niinpä laboratorio-olosuhteissa ZnS:Mn-ohutkalvoja on kasvatettu käyttämällä sinkkioksiasettaattia, tris(2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatto)mangaani(III):a [Mn(thd)₃] ja rikkivetyä (M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen, M. Leskelä ja L. Niinistö: Growth of ZnS Films Using Zinc Acetate as Zinc Source and Manganese and Lanthanoid β-diketonates as Activator Sources, First
20 Symposium on Atomic Layer Epitaxy, p. 18, VTT, Espoo, Finland, 1984). Julkaisussa kuvatulla menetelmällä on saatu aikaan ohutkalvoja, mutta mitään varsinaisia EL-ohutkalvorakenteita julkaisussa ei kuvata. On osoittautunut, että Tammenmaan julkaisun mukaan valmistettujen ohutkalvojen valontuotto ei ole kovin hyvä ja lisäksi valopulssit ovat epäsymmetrisiä.

25

Seostamattoman sinkkisulfidin (ja sinkkiselénidin) kasvattamista ALE-menetelmällä dimetyylisinkistä tai dietyylisinkistä ja rikkivedystä (seleenivedystä) on selostettu monessa julkaisussa [A. Yoshikawa, T. Okamoto, H. Yasuda, S. Yamaga ja H. Kansai: "MBE-like" and "CVD-like" Atomic Layer Epitaxy of ZnSe in MOMBE System, Journal of
30 Cryst. Growth, Vol. 101 p. 86 (1990); Y. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, Sz. Fujita ja Sg. Fujita: Atomic Layer Epitaxy of ZnS on GaAs Substrates by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy, Japan. Journal of Appl. Phys., Vol. 29, p. L727 (1990); N. Shibata ja A.

Katsui: Monolayer Epitaxy of ZnSe on GaAs Substrates by Alternating Adsorption of Diethylzinc and Hydrogenselenide, *Journal of Cryst. Growth*, Vol. 101, p. 91 (1990); I. Bhat ja S. Akram: Atomic Layer Epitaxial Growth of ZnSe Using Dimethylzinc and Hydrogen Selenide, *Journal of Cryst. Growth*, Vol. 138, p. 127 (1994)]. Näissä tapauksissa ei ole kysymys ZnS:Mn-ohutkalvoista, saati sitten ZnS:Mn-EL-ohutkalvorakenteista.

Nyt on yllättäen huomattu, että kasvatettaessa ALE-menetelmällä mangaaniseostettuja sinkkisulfidi-loisteainekerroksia ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten saadaan aikaan varsin edullinen rakenne, kun sinkin lähtöaineena perinteisen sinkkikloridin tai esim. yllä mainitussa Tammenmaan et al.:n julkaisussa mainitun sinkkioksidasettiin sijasta käytetään organosinkkiyhdistettä. Sopivimmin sinkin lähtöaineena käytetään tällöin yksinkertaista sinkkialkyylilyhdistettä. Dietyylisinkkiä on aikaisemmin käytetty MOCVD-tekniikassa hyvän kiteisyyden omaavien ZnS-kalvojen valmistukseen (Migita, M., Kanehisa, O., Shiiki, M. ja Yamamoto, H. The Preparation of ZnS:Mn Electroluminescent Layers by MOCVD Using New Manganese Sources, *J. Crystal Growth* 93 (1988) 686-691). Tämän keksinnön yhteydessä on yllättäen todettu, että organosinkkiyhdisteillä voidaan ALE-tekniikan avulla tuottaa kalvoja, joilla on erittäin edulliset vanhenemisominaisuudet ja symmetrinen valontuotto. Migitan julkaisussa ei ole mitään mainintaa siitä, että MOCVD-menetelmällä voitaisiin aikaansaada tällaisia ominaispiirteitä dietyylisinkillä.

Rikin lähtöaineena käytetään rikkivetyä tai organorikkilyhdistettä ja mangaanin lähtöaineena orgaanista mangaaniyhdistettä tai orgaanista mangaanikompleksia.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi ohutkalvoelektroluminenssikomponentteja varten on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Tässä keksinnössä kuvataan ratkaisu ZnS:Mn-EL-ohutkalvojen kasvattamiseksi. Prosessin erikoispiirteet ovat seuraavat:

1. ZnS:Mn-kalvon kasvatus tapahtuu ALE-menetelmällä, eli pulssittamalla anioni- ja kationilähtöaineet vuorotellen niin, ettei reaktiotilaan sijoitettu substraatti samanaikaisesti altistu molemmille lähtöaineille. Kalvon kasvatus käsittää sinkkisulfidikerroksen kasvatusvaiheen ja mangaanin seostusvaiheen, joita vaiheita toistetaan peräkkäin vuorotellen, kunnes saavutetaan haluttu kerrospaksuus. ALE-tekniikan osalta viitattakoon FI-patenttijulkaisuihin 52359 ja 57975.

2. Kasvatuslämpötila asetetaan niin korkeaksi, ettei lähtöaine tiivisty substraatin pintaan, mutta kuitenkin niin alhaiseksi, ettei oleellista termistä hajoamista substraatin pinnalla tapahdu. Lähtöaineista riippuen substraatin lämpötila voi tyypillisesti olla 300 °C - 400 °C.

3. Sinkin lähtöaineena käytetään organosinkkiyhdistettä, kuten dimetyylisinkkiä tai dietyylisinkkiä ja rikin lähtöaineena käytetään rikkivetyä tai organorikkiiyhdistettä, kuten merkaptaaneja.

4. Mangaanin lähtöaineena käytetään organomangaaniyhdistettä tai orgaanista mangaanikompleksia, joka ei tiivisty eikä olennaisesti termisesti hajoa substraatille, vaan muodostaa tyypillisesti korkeintaan molekylaarisen kerroksen pintaan. Molekyylit reagoivat seuraavaksi rikkilähtöainetta syötettäessä jättäen substraatin pintaan mangaania ja rikkiä, mutta ei (mainittavasti) muita epäpuhtausatomeja. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi Mn(thd), ja bis(syklopentadienyli)mangaani Mn(cpd),.

Tässä keksinnössä tarkoitetaan "organoalkuaineilla" tai "organoalkuaineyhdisteillä" tai "orgaanisilla alkuaineyhdisteillä" yhdisteitä, joissa on sellaisia yhdisteitä, joissa ainakin yksi orgaaninen ryhmä on liittynyt kyseiseen alkuaineeseen (Zn, Mn tai S) yhden tai useamman hiilen tai hiilirenkaan välityksellä. "Orgaanisia mangaanikomplekseja" ovat sellaiset yhdisteet, joissa ainakin yksi orgaaninen ryhmä on liittynyt mangaaniin hapen, rikin tai typen välityksellä. Orgaanisissa ryhmissä on hiilivetyryhmä (ainakin yksi hiili ja yksi vety, esim. alkyyli, asyyli, aryyli + halidi jne. johdannaiset) ja siihen liittyneenä mahdollisesti muita alkuaineita, kuten halideja, kalkogeneja tai typpeä. Orgaanisiksi ryhmiksi luetaan tässä myös rikkiin liittynyt vety tai hiili.

Sinkin lähtöaineiksi sopivia organosinkkiyhdisteitä ovat dialkyylilyyhdisteet, esimerkiksi dipentyylisinkki $((C_5H_{11})_2Zn)$, di-isopropyylisinkki $(i-(C_3H_7)_2Zn)$ ja tertiäärinen dibutyylisinkki $(t-(C_4H_9)_2Zn)$ ja muut dialkyylilyyhdisteet, joiden alkyylilihiiliketjussa on 1 - 6 hiiliatomia, ja diaryylilyyhdisteet, esimerkiksi difenyylisinkki $((C_6H_5)_2Zn)$. Erityisen hyvin soveltuvat yksinkertaisimmat dialkyylilyyhdisteet, kuten dimetyylisinkki $((CH_3)_2Zn)$ ja dietyylisinkki $((C_2H_5)_2Zn)$. Lisäksi mahdollisia ovat organosinkkiyhdisteet, joissa on muita alkuaineita (halogeenit, happi, rikki, typpi) sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, kuten esimerkiksi di-3-merkaptopropyylisinkki $((C_3H_7SH)_2Zn)$ ja di-4-metoksibutyylisinkki $((C_4H_9CHO)_2Zn)$ tai dialkyylilyyhdisteiden kompleksit eettereiden tai amiinien kanssa, esimerkiksi dimetyylisinkki-1,4-dioksaani $((CH_3)_2Zn \cdot C_4H_8O_2)$.

Rikin lähtöaineena voidaan vaihtoehtona rikkivedylle käyttää esimerkiksi rikkihiiltä (CS_2) , tai dialkyylirikkiyhdisteitä, kuten esimerkiksi dimetyylirikkiä $(S(CH_3)_2)$ ja dietyylirikkiä $(S(C_2H_5)_2)$, tai merkaptaaneja, kuten esimerkiksi metyylimerkaptaania $(HSCH_3)$ ja t-butyylimerkaptaania $(HSC(CH_3)_3)$, tai rengasmaisia rikkiyhdisteitä, kuten tiofeeni (C_4H_4S) ja propyleenisulfidi (CH_2CHCH_3S) , tai sulfaaneja, H_2S_x , joista esimerkiksi divetydisulfidia (H_2S_2) ja divetytrisulfidia (H_2S_3) ja näiden lähtöaineita, kuten esimerkiksi tritiokarbonihapon eetterikompleksia $(H_2CS_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O)$.

Mangaanin lähtöaineena voidaan käyttää mangaanin organometalliyhdisteitä, kuten hiilivetykomplekseja, esimerkiksi bis(syklopentadienyylimangaania $Mn(C_5H_5)_2$ $[Mn(cpd)_2]$, tai sen alkyyli-, aryyl-, asyyli- tai karbonyylisubstituoituja johdannaisia, esimerkiksi bis(metyylisyklopentadienyylimangaania $Mn(C_5H_4CH_3)_2$ (BCPM), tai alkyyli-, aryyl-, asyyli- ja karbonyylilyyhdisteitä, esimerkiksi trikarbonyylimetyylimangaania $((CO)_3Mn(CH_3)_3)$, tai edellisten sekayhdisteitä ja halidijohdannaisia, esimerkiksi trikarbonyyli(metyylisyklopentadienyylimangaania $((CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3)$ (TCM), bis(pentametyylisyklopentadienyylimangaania $((CH_3)_5C_5)_2Mn$ ja mangaanipentakarbonyylibromidia $(Mn(CO)_5Br)$. Happisidoksellisista yhdisteistä käyttökelpoisia ovat beta-diketonaatit ja niiden johdannaiset kuten esimerkiksi bis(2,4-pentaanidionaatto)mangaani $(Mn(acac)_2)$, tris(2,2,6,6-tetrametyyli-3,5-heptaanidionaatto)mangaani $(Mn(thd)_3)$ ja rikkisidoksellisista karbamaatit kuten esimerkiksi mangaanidibutyyliditiokarbamaatti $(Mn[(C_4H_{11})_2NCS_2]_2)$ tai ksantaatit kuten esimerkiksi mangaani-N-butyylisantaatti $(Mn(C_4H_9OCS_2)_2)$.

Kuten edellä esitetystä käy ilmi, keksinnön erään erityisen edullisen sovellutusmuodon mukaan ZnS:Mn-loisteainekerros kasvatetaan reaktiotilaan sovitettuna alustan päälle käyttämällä orgaanisia sinkkiyhdisteitä, rikkivetyä tai organorikkiiyhdisteitä ja orgaanisia mangaaniyhdisteitä tai orgaanisia mangaanikomplekseja.

5

Keksinnön mukaan voidaan valmistaa ohutkalvo-elektroluminenssikomponentti, joka käsittää

- substraatin,
- substraatin päälle mahdollisesti sovitettuna ionien diffuusionestokerroksen,
- 10 - tämän päälle sovitettuna ensimmäiset elektrodit,
- elektrodien päälle sovitettuna eristekerroksen,
- eristekerroksen päälle kasvatettuna ZnS:Mn-loisteainekerroksen,
- loisteainekerroksen päälle kasvatettuna eristekerroksen, sekä
- eristekerroksen päälle sovitettuna toiset elektrodit.

15

Ohutkalvoelektroluminenssikomponentin substraatti koostuu sopivimmin lasista, Al_2O_3 :sta tai piistä. Ionien diffuusionestokerros voi koostua esim. Al_2O_3 :sta tai piin oksidista. Kasvatusalustan päälle sovitettuna ensimmäiset ja toiset elektrodit koostuvat puolestaan sähköä johtavasta materiaalista, josta erityisen edullisena esimerkkinä mainittakoon in-

20 diumtinaoksidi, sopivasti seostettu sinkkioksidi, Al, W tai Mo. Elektrodit muodostetaan kasvattamalla ja/tai kuvioimalla sinänsä tunnetuilla tavoilla sopiva kerros alustan päälle. Elektrodien päälle sovitettuna eristekerroksen materiaalina voidaan käyttää metallioksidia tai metallioksidiseosta, kuten alumiinioksidia/titaanioksidia. Eristekerroksen päälle muodostetaan varsinainen loisteainekerros, eli ZnS:Mn-kerros, edellä kuvatulla tavalla. Loisteainekerroksen toiselle puolelle kasvatetaan toinen eristekerros, joka koostuu esimerkiksi kerrostetusta alumiinioksidista/titaanioksidista ja jonka päälle toiset elektrodit sitten sovi-

25 tetaan.

30

Keksinnön mukaan edellä kuvattua rakennetta voidaan modifioida esim. kasvattamalla toinen loisteainekerros ZnS:Mn-loisteainekerroksen ja sitä ennen tai sen jälkeen kasvattettavan eristekerroksen väliin. Mainittu toinen loisteainekerros on edullisesti SrS:Ce tai ZnS:Mn. ZnS:Mn-loisteainekerroksen ja sen alle tai päälle kasvatettavan loisteaineker-

roksen väliin voidaan haluttaessa kasvattaa eristekerros.

Verrattuna sekä tunnettuun ALE-ZnS:Mn-EL-ohutkalvoprosessiin (kloridiprosessi) että sinkkioksidiasetaatin käyttöön keksintö tuo huomattavia etuja.

5

Keksinnön mukaisella ZnS:Mn-EL-rakenteella saavutetaan näytön harmaatasojen esittämisessä tärkeä symmetrinen valontuotto. Verrattaessa esimerkissä 1 kuvattua keksinnön mukaista EL-ohutkalvorakennetta ja esimerkissä 4 esitettyä Tammenmaan julkaisun mukaan valmistettua rakennetta voidaan todeta, että keksinnöllä saavutetaan huomattavasti parempi ja symmetrisempi valontuotto.

10

Keksinnön mukaisella ZnS:Mn-EL-rakenteella näytön kirkkaustaso laskee hitaammin ja näytössä tapahtuu vähemmän kiinnipalamista, s.o. jatkuvasti päällä olleiden pikselien eri kirkkaustasojen luminanssi muuttuu vähemmän käytön aikana.

15

Keksinnön mukaisessa ALE-ZnS:Mn-EL-prosessissa voidaan orgaanisen lähtöaineen ansiosta pitää substraatin lämpötilaa selvästi alle soodalin pehmenemisrajan, jolloin lasin mahdollisesta vääristymisestä ei aiheudu lisäkustannuksia.

20

Useat orgaaniset sinkkiyhdisteet ovat nesteitä huoneenlämpötilassa, ja niiden korkea höyrönpaine mahdollistaa suoran syötön venttiilin kautta reaktoriin ilman ylimääräistä jäähdytystä, lämmitystä tai kuplittajaa. Verrattuna sinkkikloridin vaatimaan korkealämpötila-sulkusysteemiin tämä on selvä etu. Lisäksi nestemäinen lähtöaine on helpompi käsitellä kuin kiinteä, hydroskooppinen lähtöaine, kuten ZnCl₂.

25

Monet yllä esitetyt mangaanin orgaaniset yhdisteet tai kompleksit, kuten Mn(thd), ovat kiinteitä. ALE-menetelmää käytettäessä nämä vaativat korkealämpötilasulkusysteemin, mutta niiden etu mangaanikloridiin verrattuna on selvästi korkeammat höyrönpaineet alhaisissa lämpötiloissa. Toiset yhdisteet, kuten TCM, ovat nesteitä huoneenlämpötilassa, mikä mahdollistaa pulssittamisen suoraan venttiilin läpi.

30

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan muutaman sovellutusesimer-

kin avulla. Oheen liitetyistä piirustuksista
 kuviossa 1a on esitetty valoemission intensiteetti polariteetin ja ajan funktiona, kun
 ZnS:Mn-kerrosrakenne on kasvatettu tunnetun tekniikan mukaisesti käyttämällä lähtöai-
 neina rikkivetyä, sinkkikloridia ja mangaanikloridia; kuviossa on esitetty kaksi tapausta:
 5 luminenssi, kun Al-elektrodi on positiivinen, ja luminenssi, kun Al-elektrodi on negatii-
 vinen,

kuviossa 1b on esitetty valoemission intensiteetti polariteetin ja ajan funktiona, kun
 ZnS:Mn on kasvatettu käyttämällä lähtöaineina rikkivetyä, dietyylisinkkiä ja Mn(thd)₃:a;
 kuviossa on esitetty kaksi tapausta: luminenssi, kun Al-elektrodi on positiivinen, ja lu-
 10 minenssi, kun Al-elektrodi on negatiivinen, molempien tapausten käyrät ovat täysin pääl-
 lekkäiset,

kuviossa 2 on esitetty poikkileikkauskuvana sellaisen EL-komponentin rakenne, jossa on
 seuraavat kerrokset:

lasi/ionien diffuusionestokerros/ITO/Al,Ti,O₂/ZnS:Mn/Al,Ti,O₂/Al;

15 kuviossa 3a on esitetty syttymisjännitteen siirtyminen komponenttia vanhennettaessa, kun
 ZnS:Mn-kerrosrakenne on kasvatettu tunnetun tekniikan mukaisesti käyttämällä lähtöai-
 neina rikkivetyä, sinkkikloridia ja mangaanikloridia,

kuviossa 3b on syttymisjännitteen siirtyminen komponenttia vanhennettaessa, kun
 ZnS:Mn on kasvatettu käyttämällä lähtöaineina rikkivetyä, dietyylisinkkiä ja Mn(thd)₃:a,

20 kuviossa 4a on esitetty kirkkauden lasku komponenttia vanhennettaessa, kun ZnS:Mn-
 kerrosrakenne on kasvatettu tunnetun tekniikan mukaisesti käyttämällä lähtöaineina
 rikkivetyä, sinkkikloridia ja mangaanikloridia, ja

kuviossa 4b on esitetty kirkkauden lasku komponenttia vanhennettaessa, kun ZnS:Mn on
 kasvatettu käyttämällä lähtöaineina rikkivetyä, dietyylisinkkiä ja Mn(thd)₃:a.

25

Esimerkit

Esimerkki 1. TFEL-komponenttien kasvattaminen ALE-menetelmällä käyttämällä
 ZnS:Mn-loisteaineen kasvatukseen rikkivetyä, dietyylisinkkiä ja Mn(thd)₃:a ja ver-
 30 tailun vuoksi rikkivetyä ja klorideja

Valmistettavan TFEL-komponentin kalvorakenne on esitetty kuviossa 2. Niinpä TFEL

komponentin loisteainekerros kasvatetaan soodalasisubstraatille 1, jonka pinnalle on ensin tehty Al_2O_3 ionien diffuusionestokerros 2 ja kuvioitu ITO-johde 3. ITO-johteen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -komposiittieristekerros 4 käyttäen alumiinikloridia, titaanikloridia ja vettä. ZnS:Mn loisteainekerros 5 kasvatetaan kahdella eri menetelmällä: A) käyttämällä rikkivetyä, jauhemaista sinkkikloridia ja MnCl_2 :ta 510 C:n kasvatustilassa ja B) käyttämällä rikkivetyä, nestemäistä dietyylisinkkiä ja $\text{Mn}(\text{thd})_2$:a 350 C:n kasvatustilassa. Sinkkisulfidia tehdään N jaksoa eli substraattilasille pulssitetaan N x (sinkin lähtöainetta + rikkivetyä), minkä jälkeen lasille pulssitetaan M x (manganin lähtöainetta + rikkivetyä). Pulssitusjaksoja jatketaan L kertaa kunnes saavutetaan tarvittava loisteainekerroksen paksuus. Reaktiokammion paine on 1,5 torr. Loisteainekerroksen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ eristekerros 6. Eristekerroksen päälle tehdään kuvioitu Al-johde 7.

Käytettäessä klorideihin perustuvaa menetelmää A ja $N=120$, $M=1$, $L=50$ saadaan loisteainekerros, jonka paksuus on 730 nm. Kytettäessä useamman komponentin yli 60 Hz:n vaihtojännite, keskimääräinen luminanssi on $L_{40}=440 \text{ cd/m}^2$ ja valohyötysuhde $\eta_{40}=2.9 \text{ lm/W}$. Luminanssi ja valohyötysuhde on mitattu kiinteällä mittausjännitteellä, joka saatiin kun komponentin syttymisjännitteeseen ensimmäisen 23 h:n, 600 Hz:n vanhennuksen jälkeen lisättiin 40 V ($=V_{40}$). Syttymisjännite on se jännite, jossa loisteaineen luminanssi on 1 cd/m^2 .

Kuvio 1a esittää valontuoton symmetriaa, kuvio 3a syttymisjännitteen siirtymää vanhennuksen aikana ja kuvio 4a luminanssin L_{40} laskua vanhennuksen aikana. Vanhennuksen aikana taajuus oli 600 Hz ja luminanssi L_{40} on mitattu ensimmäisen vanhennuksen perusteella määrättyssä kiinteässä jännitteessä V_{40} (ks. yllä).

Käytettäessä yllä kuvattua keksinnön mukaista menetelmää B ja $N=100$, $M=1$, $L=177$ saadaan loisteainekerros, jonka paksuus on 770 nm. Samalla tavalla kuin yllä vanhennettujen ja mitattujen komponenttien keskimääräinen luminanssi on $L_{40}=430 \text{ cd/m}^2$ ja valohyötysuhde $\eta_{40}=2.9 \text{ lm/W}$. Kuvio 1b esittää valontuoton symmetriaa, kuvio 3b syttymisjännitteen siirtymää vanhennuksen aikana ja kuvio 4b luminanssin L_{40} laskua vanhennuksen aikana.

Tämä esimerkki osoittaa, että eräs keksinnön mukainen ZnS:Mn-prosessi johtaa parempiin tuloksiin kuin tunnettu kloridilähtöaineisiin perustuva prosessi: valontuotto on symmetristä ja näytön luminanssitaso ja syttymisjännite ovat stabiilimpia.

5 **Esimerkki 2. TFEL-komponenttien kasvattaminen ALE-menetelmällä käyttämällä ZnS:Mn-loisteaineen kasvatukseen rikkivetyä, dietyylisinkkiä ja bis(syklopentadienyylimangaania Mn(cpd)₂.**

TFEL-komponentin loisteainekerros kasvatetaan soodalasisubstraatille, jonka pinnalle on
10 tehty Al₂O₃ ionien diffuusionestokerros ja kuvioitu ITO-johde. ITO-johteen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä Al₃Ti₂O₇ -komposiittieristekerros samoin kuin esimerkissä 1 käyttäen alumiinikloridia, titaanikloridia ja vettä. Loisteainekerroksen sisältämä sinkkisulfidi kasvatetaan nestemäisestä dietyylisinkistä ja rikkivedystä 350 C:n substraattilämpötilassa. Mangaaniseostus saadaan pulssittamalla peräkkäin Mn(cpd)₂:a ja rikkivetyä.
15 Sinkkisulfidia tehdään 100 jaksoa eli substraattilasille pulssitetaan 100 x (dietyylisinkkiä + rikkivetyä), jonka jälkeen lasille pulssitetaan 1 x (Mn(cpd)₂ + rikkivetyä). Pulssitusjaksoja jatketaan 122 kertaa kunnes saavutetaan tarvittava loisteainekerroksen paksuus. Loisteainekerroksen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä vastaava Al₃Ti₂O₇ eristekerros kuten esimerkissä 1. Eristekerroksen päälle tehdään kuvioitu Al -johde.
20 Syntyneen TFEL-komponentin kalvorakenne on esitetty kuviossa 2.

Käytettäessä yllä kuvattua menetelmää saadaan loisteainekerros, jonka paksuus on 530 nm. Kytkettäessä kasvatetun komponentin yli 60 Hz:n vaihtojännite, luminanssi on L₄₀=250 cd/m² ja valohyötysuhde η₄₀=2.3 lm/W. Luminanssi ja valohyötysuhde on mitattu kiinteällä
25 mittausjännitteellä, joka saatiin, kun komponentin syttymisjännitteeseen ensimmäisen 7 h:n, 1 kHz:n vanhennuksen jälkeen lisättiin 40 V (=V₄₀). Syttymisjännite on se jännite, jossa loisteaineen luminanssi on 1 cd/m². Kun komponenttia vanhennettiin samoin kuin esimerkissä 1, syttymisjännite muuttui ensimmäisestä 7 h:n vanhennuksesta 250 h:n vanhennukseen alle 2 V ja luminanssi L₄₀ laski 13 %. Valontuotto on yhtä symmetristä kuin
30 kuviossa 1b on esitetty.

Kun tulosta verrataan useisiin vastaaviin EL-komponentteihin, joissa eriste- ja loiste-

ainekerrokset ovat samanpaksuisia kuin tässä esimerkissä, havaitaan tämän esimerkin menetelmällä saavutettavan mittaushajonnan sisällä samat L_{40} - ja η_{40} -arvot kuin esimerkin 1 menetelmillä A ja B. Vanhennuksen aikana syttymisjännite muuttui tämän esimerkin menetelmällä huomattavasti vähemmän kuin esimerkin 1 menetelmällä (10 V). Luminanssi laski saman verran (13%) tämän esimerkin menetelmällä ja esimerkin 1 menetelmällä B, kun esimerkin 1 menetelmällä A luminanssin lasku oli nopeampaa (23%).

Tämä esimerkki osoittaa, että myös toinen keksinnön mukainen ZnS:Mn-prosessi johtaa parempiin tuloksiin kuin tunnettu kloridilähtöaineisiin perustuva prosessi: valontuotto on symmetristä ja näytön luminanssitaso on stabiilimpi.

Esimerkki 3. TFEL-komponenttien kasvattaminen ALE-menetelmällä käyttämällä ZnS:Mn-loisteaineen kasvatukseen t-butyylimerkaptania, dimetyylisinkkiä ja bis(metyylisyklopentadienyli)mangaania (BCPM).

TFEL-komponentin loisteainekerros kasvatetaan soodalisubstraatille, jonka pinnalle on tehty Al_2O_3 ionien diffuusionestokerros ja kuvioitu ITO-johde. ITO-johteen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä Al,Ti,O_x -komposiittieristekerros samoin kuin esimerkeissä 1 ja 2 käyttäen alumiinikloridia, titaanikloridia ja vettä. Loisteainekerroksen sisältämä sinkkisulfidi kasvatetaan nestemäisestä dimetyylisinkistä ja t-butyylimerkaptaanista $300^\circ C$:n substraattilämpötilassa. Mangaaniseostus saadaan pulssittamalla peräkkäin bis(metyylisyklopentadienyli)mangaania ja rikkivetyä. Sinkkisulfidia tehdään 100 jaksoa eli substraattilasille pulssitetaan 100 x (dimetyylisinkkiä + t-butyylimerkaptania), jonka jälkeen lasille pulssitetaan 2 x (BCPM + t-butyylimerkaptania tai rikkivetyä). Pulssitusjaksoja jatketaan 150 kertaa kunnes saavutetaan tarvittava loisteainekerroksen paksuus. Loisteainekerroksen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä vastaava Al,Ti,O_x eristekerros kuten esimerkeissä 1 ja 2. Eristekerroksen päälle tehdään kuvioitu Al -johde. Syntyneen TFEL-komponentin kalvorakenne on esitetty kuviossa 2.

Esimerkki 4. TFEL-komponentin kasvattaminen ALE-menetelmällä käyttämällä ZnS:Mn-loisteaineen kasvatukseen rikkivetyä, sinkkioksidiasetaattia ja Mn(thd),:a

TFEL-komponentin loisteainekerros kasvatetaan soodalasisubstraatille, jonka pinnalle on tehty Al_2O_3 ionien diffuusionestokerros ja kuvioitu ITO-johde. ITO-johteen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä Al,Ti,O_2 -komposiittieristekerros samoin kuin esimerkeissä 1-3 käyttäen alumiinikloridia, titaanikloridia ja vettä. Loisteainekerroksen sisältämä sinkkisulfidi kasvatetaan jauhemaisesta, kiteisestä sinkkioksidiasetaatista (Zn,OAc) ja rikkivedystä. Mangaaniseostus saadaan pulssittamalla peräkkäin Mn(thd),:a ja rikkivetyä. Sinkkisulfidia tehdään N jaksoa eli substraattilasille pulssitetaan N x (sinkkioksidiasetaattia + rikkivetyä), minkä jälkeen lasille pulssitetaan M x (Mn(thd), + rikkivetyä). Pulssitusjaksoja jatketaan L kertaa kunnes saavutetaan tarvittava loisteainekerroksen paksuus. Loisteainekerroksen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä samanlainen Al,Ti,O_2 eristekerros kuin esimerkeissä 1-3. Eristekerroksen päälle tehdään kuvioitu Al-johde. Syntyneen TFEL-komponentin kalvorakenne on esitetty kuviossa 2.

Substraattilämpötilan ollessa $350\text{ }^\circ\text{C}$, reaktiokammion paineen 1,5 torr ja $N=15$, $M=1$, $L=100$ saadaan loisteainekerros, jonka paksuus on 480 nm. Valontuotto on selvästi heikompa kuin esimerkkien 1 ja 2 kasvatusmenetelmissä. Samoin mitattaessa kuin esimerkeissä 1 ja 2, maksimiluminanssi on nyt $L_{40}=100\text{ cd/m}^2$ ja valohyötysyhte $\eta_{40}=0.8\text{ lm/W}$. Valopulssit ovat huomattavasti epäsymmetrisempiä (Al+ 35-45 %, Al- 55-65 %) kuin esimerkin 1B ja 2 tapauksissa käytettäessä tämän keksinnön mukaisia lähtöaineita.

Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön mukaiset poikkeuksellisen edulliset loisteainelvon ominaisuudet eivät ole saavutettavissa tunnetulla ZnS:Mn:n kasvatusmenetelmällä käyttämällä rikkivetyä, sinkkioksidiasetaattia ja Mn(thd),:a.

Esimerkki 5. TFEL-komponentin kasvattaminen ALE-menetelmällä käyttämällä ZnS:Mn-loisteaineen kasvatukseen rikkivetyä, sinkkikloridia ja Mn(thd),:a.

TFEL-komponentin loisteainekerros kasvatetaan soodalisubstraatille, jonka pinnalle on tehty Al₂O₃-ionien diffuusionestokerros ja kuvioitu ITO-johde. ITO-johteen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä Al,Ti,O₂-komposiittieristekerros samoin kuin esimerkeissä 1-4 käyttäen alumiinikloridia, titaanikloridia ja vettä. Loisteainekerroksen sisältämä sinkkisulfidi kasvatetaan samoin kuin esimerkissä 1 jauhemaisesta, kiteisestä sinkkikloridista ja rikkivedystä. Mangaaniseostus saadaan pulssittamalla peräkkäin Mn(thd),:a ja rikkivetyä. Sinkkisulfidia tehdään N jaksoa eli substraattilasille pulssitetaan N x (sinkkikloridia + rikkivetyä), jonka jälkeen lasille pulssitetaan M x (Mn(thd), + rikkivetyä). Pulssitusjaksoja jatketaan L kertaa kunnes saavutetaan tarvittava loisteainekerroksen paksuus. Loisteainekerroksen päälle kasvatetaan ALE-menetelmällä vastaava Al,Ti,O₂ eristekerros kuten esimerkeissä 1-4. Eristekerroksen päälle tehdään kuvioitu Al -johde. Syntyneen TFEL-komponentin kalvorakenne on esitetty kuviossa 2.

Substraattilämpötilan ollessa 450 °C, reaktiokammion paineen 1,5 torr ja N=120, M=10, L=29 saadaan loisteainekerros, jonka paksuus on 450 nm. Valontuotto on selvästi heikompaa kuin esimerkkien 1 ja 2 kasvatusmenetelmissä. Samoin mitattuna maksimiluminanssi on nyt $L_{40}=75 \text{ cd/m}^2$.

Tämä esimerkki osoittaa, että keksinnön mukaiset poikkeuksellisen edulliset loisteainekalvon ominaisuudet eivät ole saavutettavissa tunnetulla sinkkikloridia käyttävällä ZnS:n kasvatusmenetelmällä käyttäen MnCl₂:n asemasta Mn(thd),:a.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä ZnS:Mn-loisteainekerroksen kasvattamiseksi ohutkalvoelektroluminenssi-komponentteja varten, jonka menetelmän mukaan

- 5 - ZnS:Mn-loisteainekerros kasvatetaan kasvatusalustan päälle ALE-menetelmällä käyttämällä haihtuvia sinkki-, rikki- ja mangaanilähtöaineita,

t u n n e t t u siitä, että

- sinkin lähtöaineena käytetään organosinkkiyhdistettä,
- rikin lähtöaineena käytetään rikkivetyä tai organorikkiiyhdistettä ja
10 - mangaanin lähtöaineena käytetään organomangaaniyhdistettä tai orgaanista mangaanikompleksia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sinkin lähtöaineena käytetään yksinkertaista alkyylilyhdistettä, kuten dietyylisinkkiä tai dimetyylisinkkiä.

15

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mangaanin lähtöaineena käytetään Mn(thd)₃, TCM:ää, Mn(cpd)₃ tai BCPM:ää.

20 4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ohutkalvoelektroluminenssikomponentti koostuu

- substraatista (1), kuten lasista, Al₂O₃:sta tai piistä,
- substraatin päälle mahdollisesti kasvatetusta ionien diffuusionestokerroksesta (2),
- diffuusionestokerroksen tai substraatin päälle kasvatetuista ja kuvioituista elektrodeista (3), jotka on valmistettu esim. indiumtinaoksidista, seostetusta sinkkioksidista, Al:sta, W:stä tai Mo:sta,
25 - elektrodien päälle kasvatetusta eristekerroksesta (4), joka koostuu esim. kerrostetusta alumiinioksidi/titaanioksidista,
- eristekerroksen päälle kasvatetusta ZnS:Mn-loisteainekerroksesta (5),
30 - loisteainekerroksen päälle kasvatetusta eristekerroksesta (6), joka koostuu esim. kerrostetusta alumiinioksidi/titaanioksidista, sekä
- eristekerroksen päälle kasvatetuista ja kuvioituista sopivista elektrodeista (7),

jotka esim. koostuvat indiumtinaoksidista, sopivasti seostetusta sinkkioksidista tai Al:sta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ZnS:Mn-loiste-
5 ainekerroksen (5) ja sitä ennen tai sen jälkeen kasvatettavan eristekerroksen (4; 6)
väliin kasvatetaan toinen loisteainekerros.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ZnS:Mn-loiste-
10 ainekerroksen (5) ja sen alle tai päälle kasvatettavan loisteainekerroksen väliin kasvate-
taan eristekerros.
7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu
toinen loisteainekerros on SrS:Ce tai ZnS:Mn.

Patentkrav:

1. Förfarande för bildning av ett luminiscensskikt av ZnS:Mn för tunnfilmselektroluminiscenskomponenter, enligt vilket förfarande
 - 5 - luminiscensskiktet av ZnS:Mn bildas på ett substrat medelst ALE-förfarandet genom användning av flyktiga zink-, svavel- och manganutgångsämnen,
k ä n n e t e c k n a t av att
 - en organozinkförening används som utgångsämne för zink,
 - svavelväte eller en organosvavelförening används som utgångsämne för svavel och
 - 10 - en organomanganförening eller ett organiskt mangankomplex används som utgångsämne för mangan.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man som utgångsämne för zink använder en enkel alkylförening, såsom dietylzink eller dimetylzink.
15
3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man som utgångsämne för mangan använder Mn(thd)₃, TCM, Mn(cpd)₃ eller BCPM.
4. Förfarande enligt något av kraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att tunnfilmselektroluminiscenskomponenten består av
 - 20 - ett substrat (1), såsom glas, Al₂O₃ eller kisel,
 - ett på substratet möjligen bildat jondiffusionshinderskikt (2),
 - på diffusionshinderskiktet eller substratet bildade mönstrade elektroder (3) framställda av t.ex. indiumtennoxid, legerad zinkoxid, Al, W eller Mo,
 - 25 - ett på elektroderna bildat isoleringsskikt (4) bestående av t.ex. skiktad aluminiumoxid/titanoxid,
 - ett på isoleringsskiktet bildat ZnS:Mn-luminiscensskikt (5),
 - ett på luminiscensskiktet bildat isoleringsskikt (6) bestående av t.ex. skiktad aluminiumoxid/titanoxid, samt
 - 30 - på isoleringsskiktet bildade mönstrade och lämpliga elektroder (7), som t.ex. består av indiumtennoxid, lämpligt legerad zinkoxid eller Al.

5. Förfarande enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a t av att ett andra luminiscensskikt bildas mellan ZnS:Mn-luminiscensskiktet (5) och isolationsskiktet (4; 6) bildat före eller därefter.

6. Förfarande enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t av att isolationsskiktet bildas mellan
5 ZnS:Mn-luminiscensskiktet (5) och luminiscensskiktet bildat under eller ovanpå detsamma.

7. Förfarande enligt krav 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t av att det nämnda andra luminiscensskiktet bildas av SrS:Ce eller ZnS:Mn.

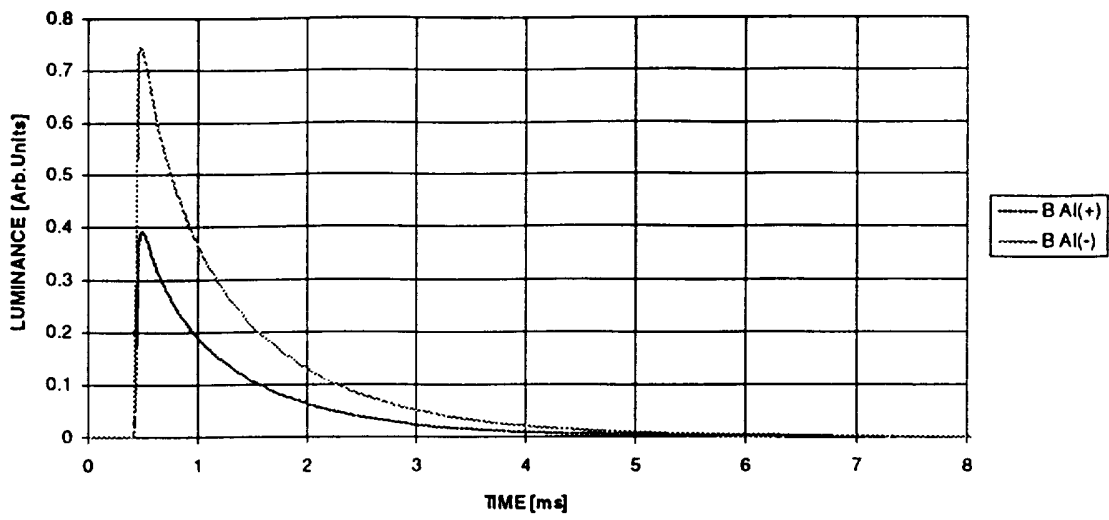


Fig. 1a

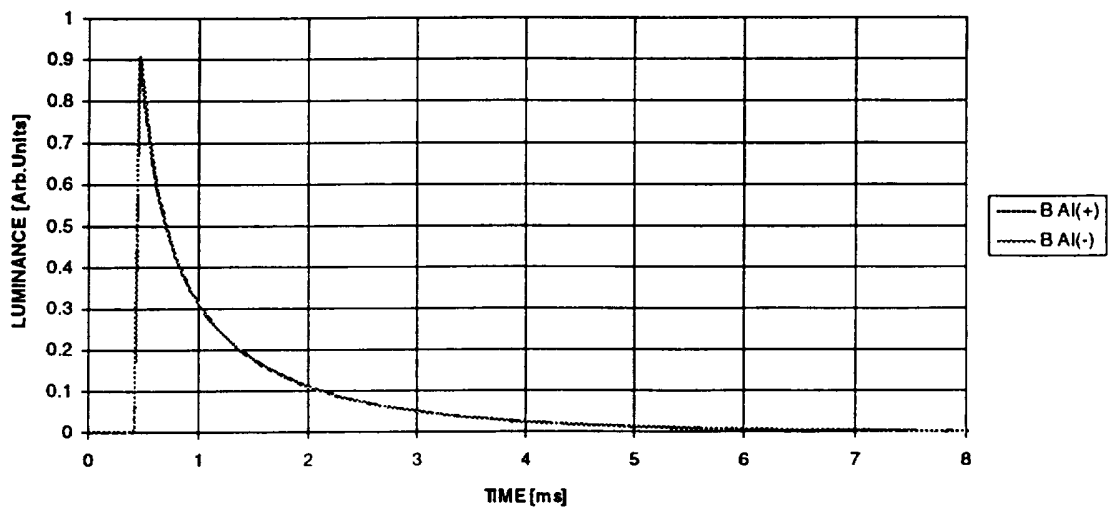


Fig. 1b

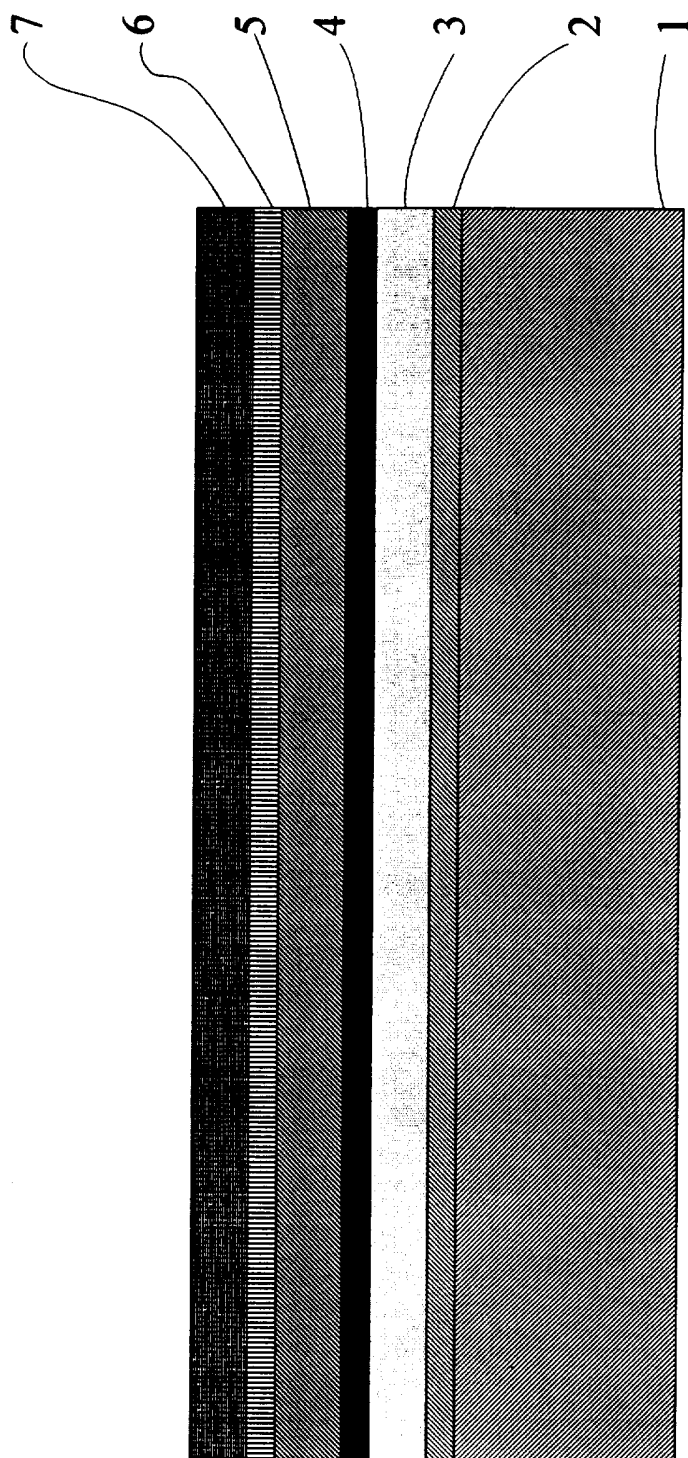


Fig: 2

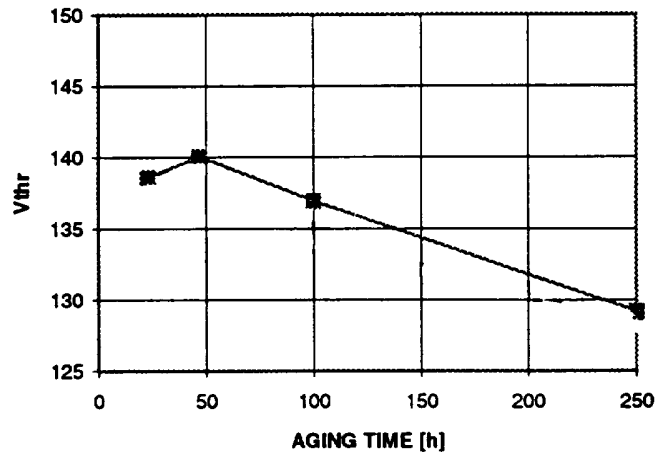


Fig. 3a

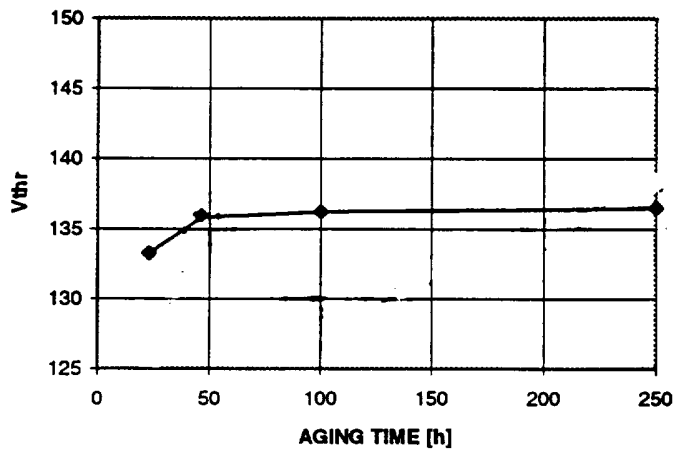


Fig. 3b

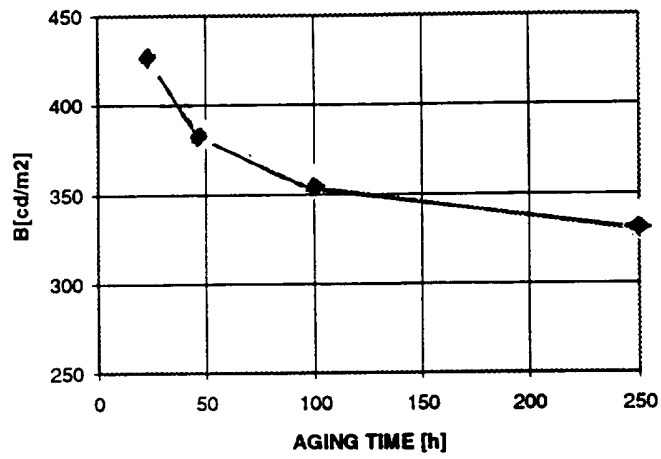


Fig. 4a

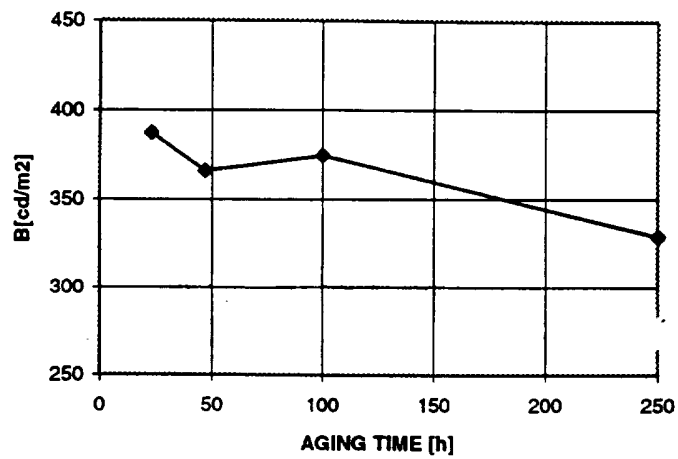


Fig. 4b