



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 14 867 T2 2006.05.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 323 337 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 867.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA01/01234**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 966 898.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/023957**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.08.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H05B 33/14 (2006.01)**

C09K 11/88 (2006.01)

C09K 11/84 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

232549 P 14.09.2000 US

798203 02.03.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**iFire Technology Corp., Fort Saskatchewan,
Alberta, CA**

(72) Erfinder:

**CHEONG, Daeweon, Dan, Mississauga, CA; WU,
Xingwei, Brampton, CA**

(74) Vertreter:

Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(54) Bezeichnung: **MAGNESIUM BARIUM THIOALUMINATE UND ZUGEORDNETE PHOSPHORMATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Das Technische Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen blauen Leuchtstoff hoher Leuchtkraft. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen blauen Leuchtstoff der ohne optischen Filter benutzt werden kann, und dennoch akzeptable Farbkoordinaten für blaue Unterpixel eines mehrfarbigen elektrolumineszenten Displays bereitzustellen. In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet das elektrolumineszente Display dielektrische Dickfilmschichten mit einer hohen dielektrischen Konstante. In Ausführungsformen ist der Leuchtstoff $M'_aBa_{1-a}M''_2M'''_4 \cdot RE$, wobei M' ausgewählt ist aus Magnesium und Calcium, M'' ausgewählt ist aus Aluminium, Gallium und Indium, M''' ausgewählt ist aus Schwefel, Selen und Tellur, und RE ein seltenes Erdelement ist, besonders Europium und Cerium.

Stand der Technik

[0002] Elektrolumineszente Dünnschicht-Displays (TFEL-Displays) sind bekannt und sind typischerweise auf Glassubstraten hergestellt. Elektrolumineszente Displays mit einem Dünnschicht-Leuchtstoff, welche dielektrische Dickfilmschichten verwenden, und auf keramischen Substraten hergestellt sind, wie z.B. in U.S. Patent 5 432 015, dargestellt, liefern erhöhte Leuchtdichte und bessere Zuverlässigkeit.

[0003] EP-A-0667383 offenbart einen Mehrquellen-Reaktivabscheidungsprozess für die Herstellung von blauem Licht emittierenden Leuchtstoffschichten in Wechselstrom-TFEL-Geräten. Der Leuchtstoff hat die Formel $M''M'''_2X_4 \cdot RE$, wobei M'' aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba ist; M''' aus der Gruppe Al, Ga oder In ist, X ausgewählt ist aus der Gruppe S und Se, und RE eine aktivierende Dotiersubstanz aus einem seltenen Erdelement der Gruppe Ce, Eu ist. Die bevorzugte Ausführungsform zeigt eine Leuchtstoffschicht aus $SrGa_2S_4 \cdot Ce$.

[0004] JP07122364 betrifft eine Herstellungsmethode für eine elektrolumineszente Platte enthaltend eine Leuchtstoffschicht der Formel $AB_2C_4 \cdot Re$, bei der A zumindest ein Element ausgewählt aus Mg, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb, und B ausgewählt aus Al, Ga, In ist. C ist ausgewählt aus S, Se, und Re ist ein Additiv aus seltenen Erdelementen.

[0005] Ein elektrolumineszentes Farbdisplay hoher Leuchtkraft erfordert die Verwendung von roten, grünen und blauen Unterpixeln. Optische Filter werden benötigt, um die erforderlichen Farbkoordinaten für jeden Unterpixel zu erhalten. Folglich müssen die für jeden Unterpixel verwendeten Dünnschicht-Leuchtstoffe ein solches Muster aufweisen, dass eine minimale Abschwächung des Emissionsspektrums für jede Pi-

xelfarbe durch die optischen Filter vorliegt. Für Displays mit relativ geringer Auflösung kann die benötigte Musterung durch Abscheidung der Leuchtstoffe durch eine Schattenmaske erreicht werden. Für hochauflösende Displays hingegen, liefert die Schattenmaskenmethode nicht die geforderte Genauigkeit, und photolithographische Methoden müssen angewandt werden. Photolithographische Techniken erfordern die Abscheidung eines Photolacks und das Ätzen oder Abheben von Teilen des Leuchtstofffilms um das erforderliche Muster zu erhalten.

[0006] Ablagerung und Entfernung des Photolackfilms und das Ätzen oder Abheben des Leuchtstofffilms erfordern typischerweise die Verwendung von Lösungsmitteln, die Wasser oder andere protonische Lösungsmittel enthalten. Einige Leuchtstoffe, z.B. Strontiumsulfid, können hydrolysieren und Wasser und nicht-protonische Lösungsmittel können die Eigenschaften der Leuchtstoffe beeinträchtigen.

[0007] Die Unzulänglichkeiten der Leuchtstoffe sind bei den Leuchtstoffmaterial für blaue Unterpixel am schwerwiegendsten, und können zum Teil dadurch ausgeglichen werden, dass die Fläche der blauen Unterpixel relativ zu der Fläche der roten und grünen Unterpixel vergrößert wird. Diese Konstruktionsänderungen erfordern leistungsfähigere Leuchtstoffe der roten und grünen Leuchtstoffe und erfordert höhere Betriebsspannungen beim Display.

[0008] Dielektrische Dickfilmstrukturen liefern überlegenen Schutz vor dielektrischem Durchschlag, und ermöglichen eine niedrigere Betriebsspannung. Ist die dielektrische Dickfilmstruktur auf einem keramischen Träger aufgebracht, dann kann die dielektrische Dickfilmstruktur höhere Verarbeitungstemperaturen aushalten als TFEL Geräte auf Glassubstraten. Die erhöhte Toleranz gegenüber hohen Temperaturen erleichtert das Tempern der Leuchtstofffilme bei hohen Temperaturen, um die Leuchtdichte zu erhöhen. Selbst mit dieser Erhöhung der Leuchtdichte haben elektrolumineszente Dickfilm-Displays nicht die Leuchtstoff-Leuchtdichte und Farbkoordinaten erreicht, die notwendig sind, um vollständig wettbewerbsfähig mit Kathodenstrahlröhren (CRT) zu sein. Außerdem geht der Trend in den CRT-Spezifikationen hin zu höherer Leuchtdichte und höherer Farbtemperatur.

[0009] Traditionell war Cerium-aktiviertes Strontiumsulfid das Leuchtstoffmaterial der Wahl für blaue Elektrolumineszenz. Dieses Material hat eine relativ hohe Umwandlungseffizienz von elektrischer zu optischer Energie von bis zu 1 Lumen pro Watt eingesetzter Energie. Jedoch hat das Emissionsspektrum von Cerium-aktiviertem Strontiumsulfid einen erheblichen Anteil an grüner Emission, zusätzlich zu der geforderten blauen Emission, was zu einer zyanartigen Farbe führt. Dies macht die Verwendung eines

optischen Filters notwendig, um akzeptable blaue Farbkoordinaten zu erreichen. Der Filter schwächt die Leuchtdichte des Leuchtstoffs erheblich ab, und es ist daher schwierig, eine angemessene Display-Helligkeit zu erhalten. Es ist bekannt, dass die spektrale Emission von Cerium-aktiviertem Strontiumsulfid-Leuchtstoff durch Einstellung der Ablagerungsbedingungen und der Aktivatorkonzentration etwas ins Blaue hin verschoben werden kann, jedoch nicht so stark, dass ein optischer Filter unnötig würde.

[0010] Alternative blaue Leuchtstoffe wurden begutachtet. Diese beinhalten Cerium-aktivierte alkalische Erd-Thiogallatverbindungen, welche gute blaue Farbkoordinaten liefern, aber eine relativ geringe Leuchtdichte und Stabilität aufweisen. Blei-aktiviertes Calciumsulfid zeigt ebenfalls ausgezeichnete blaue Farbkoordinaten, wenn der Bleiaktivator als Dimer eingeführt wird, aber dieses Material unterliegt der Zersetzung der Dimere in isolierte Aktivatoratome, welche eine eher ultraviolette als eine blaue Emission hervorrufen. Europium-aktiviertes Barium-Thioaluminat bietet hervorragende blaue Farbkoordinaten und höhere Leuchtkraft, aber muss bei hoher Temperatur getempert werden, um diese Eigenschaften zu erhalten.

[0011] Eine Verbesserung der Leuchtkraft und des Emissionsspektrums von Leuchtstoffen für blaue Unterpixel in elektrolumineszenten Wechselspannungsfarbdisplays mit dielektrischen Dickfilmschichten hoher dielektrischer Konstante wäre wünschenswert. Die dielektrische Dickfilmstruktur würde eine überlegene Sicherheit gegen dielektrischen Durchschlag geben und geringere Arbeitsspannungen im Vergleich mit elektrolumineszenten Dünnschicht-(TFEL)Displays erlauben.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0012] Neue Leuchtstoffe für blaue Unterpixel wurden jetzt gefunden. Solche Leuchtstoffe können ohne optische Filter benutzt werden.

[0013] Dementsprechend ist ein Aspekt der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Leuchtstoffs enthaltend eine Verbindung der Formel $M'_aBa_{1-a}M''_2M'''_4:RE$, wobei M' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Kalzium ist, M'' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Gallium und Indium ist, M''' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur ist, RE zumindest ein seltenes Erdelement ist, und $0 < a < 1$.

[0014] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist der Leuchtstoff getempert.

[0015] In weiteren Ausführungsformen ist M'' Aluminium, insbesondere wenn RE Europium und/oder M''' Schwefel ist. Bevorzugt ist M' Magnesium, M'' Schwefel und RE Europium.

[0016] In weiteren Ausführungsformen ist „a“ im Bereich von 0.4 bis 0.8, besonders wenn der Leuchtstoff ein eutektisches Gemisch enthält, oder im Bereich 0.7 bis 0.8.

[0017] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Methode zur Herstellung eines Leuchtstoffs auf einem Substrat, wobei besagter Leuchtstoff eine Verbindung der Formel $M'_aBa_{1-a}M''_2M'''_4:RE$ enthält, wobei

M' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Kalzium ist, M'' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Gallium und Indium ist, M''' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur ist,

RE zumindest ein seltenes Erdelement ist, und $0 < a < 1$,

besagte Methode umfassend die Verwendung einer Verbindung der Formel $M''_2M'''_3$ als eine erste Quelle in einem Doppelquellen-Elektronenstrahlverdampfungsapparat und die Verwendung einer Mischung von Verbindungen der Formeln $M'M'''$ und BaM''' als eine zweite Quelle in besagtem Apparat, wobei besagte Verbindung der ersten Quelle und besagte Verbindungen der zweiten Quelle in Verhältnissen vorliegen die eine Leuchtstoffzusammensetzung ergeben, und zumindest eines der ersten und zweiten Quellen eine Verbindung der Formel REM''' enthält, und das Ausführen einer Elektronenstrahlverdampfung aus besagter ersten und zweiten Quelle auf ein Substrat, welches mit besagtem Leuchtstoff überzogen werden soll.

[0018] In bevorzugten Ausführungsformen wird der Leuchtstoff getempert.

[0019] In weiteren Ausführungsformen stellt die Methode einen Leuchtstoff wie oben beschrieben bereit.

[0020] In weiteren Ausführungsformen wird der Leuchtstoff bei einer Temperatur von mindestens etwa 850°C getempert, oder der Leuchtstoff wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C getempert.

[0021] In weiteren Ausführungsformen, ist RE Europium in einer Menge von nicht mehr als 3 Atomprozent, bezogen auf die Menge M' und Barium, besonders bevorzugt wenn REM''' Europiumsulfid ist. Europiumsulfid kann ganz oder teilweise ersetzt werden durch Europiumoxid.

Kurze Beschreibung der Abbildungen

[0022] Die vorliegende Erfindung wird veranschaulicht durch die in den Abbildungen gezeigten Ausführungsformen, wobei:

[0023] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung eines Querschnitts durch ein elektrolumineszentes Element ist;

[0024] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer Draufsicht auf ein elektrolumineszentes Element ist;

[0025] [Fig. 3](#) eine graphische Darstellung von Daten aus Beispiel V ist;

[0026] [Fig. 4](#) eine graphische Darstellung von Daten aus Beispiel VI ist; und

[0027] [Fig. 5–Fig. 9](#) graphische Darstellungen von Daten aus Beispiel VII sind.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0028] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen in der Leuchtdichte und im Emissionsspektrum von in blauen Unterpixeln verwendeten Leuchtstoffen. Es wird angenommen, dass die Leuchtstoffe der vorliegenden Erfindung breite Verwendung finden werden. Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe werden hauptsächlich im Zusammenhang mit elektrolumineszenten Dickfilm-Displays beschrieben, aber es wird erwartet, dass die Leuchtstoffe auch in Verbindung mit elektrolumineszenten Dünnfilm-Displays verwendet werden können, sowie in weiteren Anwendungen.

[0029] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung der Leuchtstoffe in elektrolumineszenten Wechselstrom-Farb-Displays, welche dielektrische Dickfilmschichten mit hoher dielektrischer Konstante verwenden. Die bevorzugten dielektrischen Dickfilmstrukturen bieten überlegenen Schutz vor dielektrischem Durchschlag und arbeiten bei niedrigeren Arbeitsspannungen als elektrolumineszente Dünnfilm-Displays (TFEL-Displays).

[0030] Ein Aspekt der Erfindung betrifft die Verbesserung der Eigenschaften eines Barium-Thioaluminat-Leuchtstoffs bei niedrigeren Annealingtemperaturen beim Tempern. In einigen binären Verbindungen aus zwei verschiedenen Elementen oder pseudo-binären Verbindungen aus zwei verschiedenen Verbindungen kann eine Mischung erhalten werden, welche eine endliche Konzentration der zwei Elemente oder Verbindungen aufweist, die einer minimalen Schmelztemperatur hat. In der Metallkunde wird eine solche Mischung ein eutektisches Gemisch genannt, aber das Phänomen kann auch auftreten, wenn die Elemente oder Verbindungen nicht Metalle,

sondern keramische Stoffe sind. Zum Beispiel wird bei der Herstellung eines Mangan-aktivierten Zink-Germanium-Silikats ein pseudo-binärer elektrolumineszenter Leuchtstoff aus Zinksilikat und Zinkgermanat erzeugt. Der erhaltene Leuchtstoff hat eine tiefere Annealingtemperatur als beide seiner pseudo-binären Bestandteile.

[0031] Das pseudo-binäre Leuchtstoffmaterial benötigt akzeptable Elektronentransporteigenschaften. Die Matrix oder das Trägermaterial wirkt als Medium in dem Elektronen mit einer minimalen Wahrscheinlichkeit der Streuung durch Unreinheiten, Gittereffekte oder Korngrenzen beschleunigt werden können. Dies maximiert die Wahrscheinlichkeit, dass der Energietransfer von den beschleunigten Elektronen durch Impulsanregung des Aktivatormaterials erfolgt. Licht wird emittiert, wenn die Aktivatoratome in ihren Grundzustand oder nicht-angeregten Zustand zurückkehren. Ohne an die Theorie gebunden zu sein glauben die Erfinder, dass der Elektronentransport in einem pseudo-binären Leuchtstoff dadurch optimiert werden kann, dass Atome in den Gitterpositionen der einen Verbindung mit Atomen der anderen Komponente, die den gleichen Valenzzustand hat, ausgetauscht werden. Dadurch würde die Streuung aufgrund von Austausch der Atome in dem Gitter minimiert, und der dominante Effekt der Energieübertragung von den beschleunigten Elektronen wäre die Impuls-Anregung der Aktivatoratome, welche die Lichtemission hervorruft.

[0032] Bei Barium-Thioaluminat könnten diese Bedingungen erreicht werden, wenn Barium mit einem anderen Element der Gruppe II des Periodensystems ausgetauscht würde, z.B. mit Magnesium oder Kalzium. Die Bedingungen könnten auch erreicht werden wenn Aluminium durch ein anderes Element der Gruppe III des Periodensystems ersetzt würde, z.B. durch Gallium oder Indium; oder wenn Schwefel durch ein anderes Element der Gruppe VI des Periodensystems ersetzt würde, z.B. durch Selen oder Tellur. Der Austausch muss in einer Weise erfolgen, dass eine erhebliche Veränderung der Kristallstruktur des Leuchtstoffmaterials, und die Ablagerung einer zweiten Phase innerhalb des Leuchtstoffmaterials durch den Austausch verhindert wird. Weiterhin muss der Leuchtstoff in dem Träger-Gitter löslich sein, und dementsprechend sollte die Gitterkonstante des pseudo-binären Trägermaterials so beschaffen sein, dass eine angemessene Auflösung der Aktivatorspezies erfolgt.

[0033] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft einen Leuchtstoff aus einer Verbindung der Formel $M'_a Ba_{1-a} M''_2 M'''_4 \cdot RE$, wobei M' ausgewählt ist aus Magnesium und Kalzium, M'' ausgewählt ist aus Aluminium, Gallium und Indium, M''' ausgewählt ist aus Schwefel, Selen und Tellur,

RE ein seltenes Erdelement ist, besonders bevorzugt Europium und Cerium, und $0 < a < 1$.

[0034] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist M', M'', M''' jeweils ein einziges Element. Besonders bevorzugt ist M' Magnesium, M'' Aluminium und M''' Schwefel. Das bevorzugte seltene Erdelement (RE) ist Europium.

[0035] In Ausführungsformen der Erfindung ist der Wert von "a" im Bereich von 0.1 bis 0.9, bevorzugt im Bereich 0.4 bis 0.8. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist der Wert von „a“ so gewählt, dass die Mischung eine pseudo-binäre Mischung ergibt, mit einem Schmelzpunkt der niedriger ist als der Schmelzpunkt des entsprechenden Barium Thioaluminats. In noch mehr bevorzugten Ausführungsformen ist der Wert von „a“ im Bereich von 0.5–0.75 oder im Bereich von 0.7 bis 0.8. Wie beispielhaft hiernach angegeben, wird angenommen, dass Werte von „a“ zwischen 0.4 und 0.8 zu einer Bildung eines eutektischen Gemisches führen, und dass Werte von „a“ in einem Bereich von 0.7 bis 0.8 zur Bildung einer einphasigen Mischung führen.

[0036] In einer besonderen Ausführungsform ist der Leuchtstoff aus einer Zusammensetzung von Magnesium-Barium-Thioaluminat.

[0037] Die Elementarzusammensetzung des Leuchtstoffs und der Aktivator können so gewählt werden, dass ein blaues Emissionsspektrum mit akzeptablen Farbkoordinaten für blaue Unterpixel entsteht, ohne dass optische Filter verwendet werden müssen.

[0038] Der Leuchtstoff kann ein elektrolumineszenter Dünnschichtleuchtstoff sein.

[0039] Es wird vorausgesehen, dass Europium-aktiviertes Magnesium-Barium-Thioaluminat weniger zur Hydrolyse neigen wird als Cerium-aktiviertes Strontiumsulfid, und sich daher leichter durch photolithographische Techniken zu Mustern verarbeiten lassen wird.

[0040] Die bevorzugte Methode der Ablagerung des Leuchtstoffs auf dem Substrat ist die Verwendung von Doppelquellen-Elektronenstrahlablagerung. In einer solchen Methode wird eine Verbindung der Formel $M''_2M'''_3$ als erste Quelle in deinem doppelquellen-Elektronenstrahlverdampfungsapparat verwendet, wobei M'' und M''' oben definiert sind. Die Verbindung ist vorteilhaft als Pellet ausgestaltet. Eine Mischung aus Verbindungen der Formeln M'M''' und BaM''', wobei M', M'' und M''' oben definiert sind, wird als zweite Quelle in dem Apparat verwendet. Diese Mischung von Verbindungen wird vorteilhaft auch in Form eines Pellets ausgestaltet. Die verschiedenen Verbindungen der ersten und der zweiten Quelle sind

in Verhältnissen vorgesehen, welche die erforderliche Zusammensetzung des Leuchtstoffs ergeben. Die Verhältnisse in den Pellets können leicht von den Zusammensetzungen des Leuchtstoffs abweichen, um während des Abscheidungsprozesses die verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Verbindungen zu berücksichtigen, und man geht davon aus, dass die Verhältnisse der Verbindungen in den Pellets möglicherweise angepasst werden müssen, um die gewünschte Zusammensetzung im abgelagerten Film zu erhalten. Man geht davon aus, dass in einem Doppelquellen-Elektronenstrahl-Ablagerungsprozess allein die Verbindungen des Leuchtstoffs verwendet werden und dass es keine Nebenprodukte im Prozess gibt. Die Verbindungen werden in den jeweiligen Quellen verdampft und auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden.

[0041] Wenn da seltene Erdmetall Europium ist, dann ist die Verbindung REM''', welche in der Methode zur Herstellung des Leuchtstoffs verwendet wird, bevorzugt Europiumsulfid. In einigen Ausführungsformen ist die Menge des Europiums bis zu 3 Atomprozent, bezogen auf die Gesamtmenge von M', insbesondere Magnesium, und Barium. In Ausführungsformen, in denen die Menge an Europium bis zu 3 Atomprozent beträgt, kann das Europiumsulfid ganz oder teilweise durch Europiumoxid ersetzt werden, besonders durch Eu_2O_3 .

[0042] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird der Leuchtstoff getempert. Das Tempern wird durchgeführt, nachdem der Leuchtstoff auf dem Substrat, auf dem er verwendet werden soll, abgeschieden wurde. Das Tempern muss bei einer Temperatur erfolgen, die niedrig genug ist, um ein Schmelzen und Zersetzen des Substrats zu verhindern. Jedoch sollte die Temperatur oberhalb der Temperatur liegen, bei der das Tempern stattfindet, und bevorzugt oberhalb der Temperatur, bei der die abgeschiedenen Verbindungen einen Film mit einer homogenen Zusammensetzung bilden. Bei in elektrolumineszenten Dickfilmdisplays verwendeten keramischen Materialien ist die Temperatur mindestens ca. 850°C , und bei solchen Temperaturen sollte die Dauer des Temperns kurz sein, z.B. 1–2 Minuten. Längere Zeiten können bei geringeren Temperaturen angewendet werden, z.B. bei Temperaturen von $600\text{--}650^\circ\text{C}$ kann die Zeit auf 10 Minuten oder länger erhöht werden. Die Dauer hängt vom jeweilig verwendeten Substrat ab.

[0043] Das bevorzugte Substrat ist ein keramisches Dickfilmmaterial, wie es in der Technik bekannt ist. In Ausführungsformen der Erfindung enthält das Substrat eine keramische Schicht, typischerweise aus Aluminiumoxid (Tonerde), auf die ein elektrisch leitender Film, typischerweise Gold oder eine Silberlegierung, aufgebracht ist. Eine Dickfilmschicht aus einem ferro-

elektrischem Material, typischerweise enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen Blei-Magnesium-Niobat-Titanat, Blei-Zirkonat-Titanat oder Barium-Titanat, ist auf dem elektrisch leitenden Material aufgebracht. Der Leuchtstoff-Film ist auf der Dickfilmschicht aufgebracht, gefolgt von einem optisch durchlässigen aber elektrisch leitfähigen Film, der die zweite Elektrode des resultierenden Unterpixels darstellt.

[0044] Dielektrische Dünnschichten können auf der Dickfilmschicht aufgebracht sein, um ungewünschte chemische und physikalische Wechselwirkungen zwischen dem aufgetragenen Leuchtstofffilm und der Dickfilmschicht und anderen darunter liegenden Schichten zu vermeiden. Dielektrische Dünnschichten können auch auf dem Leuchtstoff vor dem Aufbringen des optisch durchlässigen und elektrisch leitfähigen Films aufgetragen werden. Solche weiteren dielektrischen Schichten können aus Aluminiumoxid-silizium-oxinitrid, Yttria, Hafnia-Zinksulfid, Bariumtantalat, Bariumtitanat, Tantaloxid, Aluminiumtitanat, Strontiumtitanat oder Ähnlichem bestehen.

[0045] Die vorliegende Erfindung wird näher beschrieben durch die in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigte Ausführungsform. [Fig. 1](#) zeigt einen Querschnitt durch ein elektrolumineszentes Gerät, welches einen Leuchtstoff der vorliegenden Erfindung benutzt. [Fig. 2](#) zeigt eine Draufsicht des elektrolumineszenten Geräts. Das elektrolumineszente Gerät, bezeichnet durch die Nummer **10**, hat ein Substrat **12**, auf welchem eine Reihenelektrode **14** angeordnet ist. Das Dickfilmdielektrikum **16** hat ein Dünnschichtdielektrikum **18** darauf angeordnet. Das Dünnschichtdielektrikum **18** ist mit drei darrüber befindlichen Pixelsäulen dargestellt, welche mit **20**, **22** und **24** bezeichnet sind. Die Pixelsäulen beinhalten Leuchtstoffe die die drei Grundfarben rot, grün und blau liefern. Die Pixelsäule **20** hat roten Leuchtstoff **26** in Kontakt mit dem Dünnschichtdielektrikum **18** angeordnet. Ein weiteres Dünnschichtdielektrikum **28** befindet sich auf dem roten Leuchtstoff **26**, und Säulenelektrode **30** befindet sich auf dem Dünnschichtdielektrikum **28**. In gleicher Weise hat die Pixelsäule **22** einen grünen Leuchtstoff **32** auf dem Dünnschichtdielektrikum **18**, wobei das Dünnschichtdielektrikum **34** und die Säulenelektrode **36** darüber angeordnet sind. Die Pixelsäule **24** hat einen blauen Leuchtstoff **38** auf dem Dünnschichtdielektrikum **18**, mit einem Dünnschichtdielektrikum **40** und einer Säulenelektrode **42** darüber.

[0046] Es ist ersichtlich, dass das elektrolumineszente Gerät **10** keinen mit dem blauen Leuchtstoff **42** assoziierten optischen Filter hat. In [Fig. 1](#) ist der blaue Leuchtstoff ein Leuchtstoff nach der vorliegenden Erfindung und hat die hier beschriebenen Eigenschaften.

[0047] Der Leuchtstoff der vorliegenden Erfindung

liefert blaue Emission mit hoher Leuchtdichte, welche keine optischen Filter erforderlich macht, um verbesserte und akzeptable Farbkoordinaten für das blaue Unterpixelelement eines elektrolumineszenten Farbdisplays zu erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass die Eigenschaften des blauen Unterpixels den Anforderungen an Leuchtdichte und Farbtemperatur heutiger Kathodenstrahlröhren-Displays genügen.

[0048] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel I

[0049] Ein Magnesium-Barium-Thioaluminat-Leuchtstofffilm wurde auf einem Dickfilmsubstrat gebildet und bei einer Temperatur von ungefähr 850°C getempert.

[0050] Der Leuchtstoff zeigte eine relativ hohe Energieumwandlungseffizienz und eine Leuchtdichte von 70 Candela pro Quadratmeter mit ungefilterten CIE Farbkoordinaten von $x = 0.13$ und $y = 0.10$ bei 250 Hz und einer Spannung von 70 Volt über der Grenzspannung von 180 Volt. Diese Leuchtdichte ergibt eine blaue Flächenleuchtdichte von 30 Candela pro Quadratmeter, wenn 50% der aktiven Fläche eines Pixel durch den blauen Unterpixel belegt ist. Die blaue Flächenleuchtdichte ist definiert als die durchschnittliche blaue Leuchtdichte über der nominellen Bildfläche eines Displays.

Beispiel II

[0051] Eine Reihe von Magnesium-Barium-Thioaluminat-Dünnschicht-Leuchtstoffen wurden durch Mischung von Pudern von Aluminiumsulfid, Bariumsulfid, Magnesiumsulfid und Europiumsulfid in den gewünschten Verhältnissen und durch Herstellung von gepressten Pellets aus den gemischten Pudern erhalten. In der Reihe von Leuchtstoffen wurde ein Anteil „a“ des Bariums durch Magnesium nach der Formel $Mg_aBa_{1-a}Al_2S_4:Eu$ in Schritten von 0.1 über einen Bereich von $a = 0$ bis $a = 0.5$ variiert. Alle Leuchtstoffe hatten eine nominelle Konzentration an Europium von 3 Atomprozent bezogen auf die Summe der Magnesium und Bariumkonzentrationen.

[0052] Die Pellets wurden in ein Tonerdeschiffchen platziert und in einer Stickstoffatmosphäre in einem Bandofen, unter Anwendung eines Temperaturprofils, so gebrannt dass die Filme einer nominellen Spitzentemperatur von 900°C für etwa 7 Minuten ausgesetzt waren. Die tatsächliche Temperatur der Probe mag wegen der Wärmekapazität des Tonerdeschiffchens geringer als 900°C gewesen sein.

[0053] Die gebrannten Pellets ohne Magnesium, d.h. mit $a = 0$, zeigten keine sichtbaren Veränderungen nach dem Brennen. Fotolumineszenzmessun-

gen mit den gebrannten Pellets zeigten, dass dieses Material nicht homogen war, wenn es durch ein Vergrößerungsglas betrachtet wurde, wobei verschiedene Bereiche verschiedenfarbiges Licht emittierten.

[0054] Im Gegensatz dazu zeigten Pellets mit $a = 0.3$ etwas Schrumpfung, was ein Sintern nach dem Brennen anzeigte. Bei $a = 0.5$ wurde eine wesentliche Formänderung des zylindrischen Pellets nach dem Brennen beobachtet, wobei das Pellet an der Unterseite wesentlich verbreitert war, wodurch ein Schmelzen angezeigt wurde. Bei $a = 0.4$ wurde auch eine Formänderung beobachtet, nicht jedoch in dem gleichen Ausmaß wie bei $a = 0.5$.

[0055] Die Fotolumineszenzeigenschaften des Materials enthaltend Magnesium wurden mit einem Vergrößerungsglas untersucht. Es wurde festgestellt, dass alle Proben eine gleichmäßige blaue Emission zeigten. Das zeigt, dass die Materialien bis zu der Auflösung des Vergrößerungsglases homogen waren, ohne dass ein Lumineszenzgebendes Präzipitat einer zweiten Phase nachgewiesen werden konnte.

[0056] Röntgendiffraktionsanalyse (XRD) von Probenmaterial mit $a = 0$, d.h. ohne Magnesium, wies das Vorhandensein einer Reihe von Verbindungen auf, u. a. Barium-Thioaluminat, Bariumsulfid und eine oder mehrere weitere Phasen die möglicherweise $Ba_2Al_2S_5$, $Ba_4Al_2S_7$ oder $Ba_5Al_2S_8$ enthielten.

[0057] Röntgendiffraktionsanalyse einer Materialprobe enthaltend Magnesium mit einem nominellen Wert von $a = 0.2$ zeigte eine Phase mit einer Kristallstruktur, die der von Barium-Thioaluminat sehr ähnlich war, aber mit etwas kleineren Gitterkonstanten. Dies konnte aufgrund des Austauschs von Teilen des Bariums durch Magnesium erwartet werden. Die Probe enthielt außerdem Bariumsulfid, aber in einer niedrigeren Konzentration als bei der Probe ohne Magnesium, d.h. bei $a = 0$. Zusätzliche Phasen traten in der Probe ohne Magnesium nicht auf.

[0058] Röntgendiffraktionsanalyse einer Materialprobe enthaltend Magnesium, mit einem nominellen Wert von $a = 0.5$ zeigte eine Barium-Thioaluminatphase die der der Probe entsprach, bei der $a = 0.2$ betrug. Jedoch war die Konzentration an Bariumsulfid auf ungefähr den halben Wert der Probe mit $a = 0.2$ reduziert. Es waren in der Probe mit $a = 0$ keine zusätzlichen Phasen nachweisbar.

[0059] Die CIE Farbkoordinate der fotostimulierten Lichtemission von Proben, die Magnesium enthielten war $y = 0.10$, verglichen mit $0.13 < y < 0.14$ bei Proben die kein Magnesium enthielten. Dies ist eine Blauverschiebung der Emission des Magnesium enthaltenden Materials und zeigt verbesserte Verwendbarkeit als blaue Leuchtstoffe an. Die geringere Schmelztemperatur der Magnesium enthaltenden

Materialien zeigt dass die Materialien für ein Tempern bei geringeren Temperaturen geeignet sind, als Materialien, die kein Magnesium enthalten. Dies sollte sie für dielektrische Dickfilmsubstrate besser geeignet machen.

Beispiel III

[0060] Magnesium-Barium-Thioaluminat Materialien der Formel $Mg_aBa_{1-a}Al_2S_4:Eu$ mit einem nominellen Wert von $a = 0.5$ und mit einer Europiumkonzentration von 3 Atomprozent bezogen auf die Summe der Magnesium- und Bariumkonzentrationen wurden als Dünnschicht auf dielektrischen Dickfilmstrukturen abgeschieden. Die verwendete Abscheidungsmethode war die Doppelquellen-Elektronenstrahlverdampfung, wobei eine Quelle ein gepresstes Pellet aus Aluminiumsulfid (Al_2S_3) und die andere Quelle ein gepresstes Pellet bestehend aus einer Mischung aus Bariumsulfid, Magnesiumsulfid und Europiumsulfid war. Die Leuchtstofffilme wurden bei einer nominellen Temperatur von $850^\circ C$ unter Stickstoff getempert.

[0061] Es soll hier bemerkt werden, dass sich die genannten Zusammensetzungen der Materialien des vorliegenden Beispiels auf die Ausgangsmaterialien beziehen, und dass die Zusammensetzungen der abgeschiedenen Filme davon abweichen können.

[0062] Die elektrolumineszente Emission des resultierenden Leuchtstoffs zeigte die gleiche Blauverschiebung gegenüber Material ohne Magnesium die auch in den Fotolumineszenzmessungen beobachtet wurde. Die Leuchtdichte des Magnesium enthaltenden Leuchtstoffs in dem hergestellten elektrolumineszenten Pixel betrug etwa 50 cd/m^2 bei einer Spannung, welche 50 Volt über der Grenzspannung von 160 Volt lag, und betrug 90 cd/m^2 bei 100 Volt über der Grenzspannung. Die Anregungsfrequenz betrug 120 Hz.

[0063] Im Gegensatz dazu betrug die Leuchtdichte eines Barium-Thioaluminat-Leuchtstofffilms ohne Magnesium bei der gleichen Anregungsfrequenz, in einer nicht-identischen Struktur, etwa 25 bis 30 cd/m^2 bei 50 Volt über dem Grenzwert von 190 Volt. Die Leuchtdichte war etwa 40 cd/m^2 bei 70 Volt oberhalb der Grenzspannung.

Beispiel IV

[0064] Das Vorgehen von Beispiel III wurde wiederholt, nur dass diesmal Europiumoxid (Eu_2O_3) statt Europiumsulfid verwendet wurde. Die weiteren Verbindungen waren wie in Beispiel III Aluminiumsulfid, Bariumsulfid und Magnesiumsulfid. Der nominelle Wert von „a“ in der Formel aus Beispiel III war 0.5. Die Europium Konzentration betrug 3 Atomprozent bezogen auf die Summe der Magnesium- und Bariumkonzentrationen.

[0065] Es wurde gefunden, dass der erhaltene Leuchtstoff die gleichen Eigenschaften hatte, wie der aus Beispiel III, welcher mit Europiumsulfid hergestellt worden ist. Es wird deshalb angenommen, dass bei Europiumkonzentrationen von bis zu 3 Atomprozent Europiumsulfid ganz oder teilweise durch Europiumoxid ersetzt werden kann.

Beispiel V

[0066] Dieses Beispiel verdeutlicht die Möglichkeit, die elementare Zusammensetzung eines Magnesium-Barium-Thioaluminat-Leuchtstofffilms, der durch die Methode aus Beispiel II auf einer dielektrischen Dickfilmstruktur abgelagert ist, zu steuern. Dieses Beispiel zeigt weiterhin die Abhängigkeit der Farbkoordinaten der Lichtemission des elektrolumineszenten Elements von der elementaren Zusammensetzung.

[0067] Zwei Pellets wurden als Quelle benutzt um den Leuchtstofffilm, nämlich Aluminiumsulfid und Europium-dotiertes Magnesium-Bariumsulfid, abzuscheiden. In diesem Beispiel wurde die Abscheidungs geschwindigkeit von Aluminiumsulfid relativ zu der des Europium-dotierten Magnesium-Bariumsulfids gesteuert durch Variation der Elektronenstrahlenergie für das Aluminiumsulfid-Quell-Pellet. Die Abscheidungsraten der beiden Quellmaterialien wurde durch unabhängige Geschwindigkeitsmessgeräte aufgezeichnet. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Filme wurde durch Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) gemessen.

[0068] [Fig. 3](#) zeigt das Verhältnis von Aluminium zu den vereinten alkalischen Erd-Peaks, d.h. die Summe von Magnesium- und Barium-Peaks in dem SIMS Spektrum, aufgetragen gegen das Verhältnis der relativen atomaren Abscheidungsraten der beiden Quell-Materialien. Wie man sieht, besteht zwischen den Variablen eine lineare Beziehung, wodurch ersichtlich wird, dass das Verhältnis von Aluminium zu alkalischen Erdelementen in dem Leuchtstoff zu den relativen Abscheidungsraten der Quell-Materialien proportional ist.

[0069] [Fig. 3](#) zeigt weiterhin die y-Farbkoordinate der elektrolumineszenten Emission der Leuchtstoffe als Funktion der Elementarzusammensetzung. Es ist deutlich, dass die y-Koordinate im beobachteten Bereich nicht sehr stark von der Elementarzusammensetzung abhängt, obwohl eine Tendenz zu etwas höheren Werten bei Probe mit der niedrigsten Aluminiumkonzentration beobachtet wird. Die beobachtete Variation kann jedoch auch mit anderen Variablen zusammenhängen, die von den verwendeten Materialien und Prozessen für die Herstellung der Pixel zusammenhängen. Obwohl hier nicht dargestellt, zeigten die x-Farbkoordinate und die Leuchtdichte ebenfalls keine systematische Abhängigkeit von der Ele-

mentarzusammensetzung in dem betrachteten Bereich.

Beispiel VI

[0070] Eine Reihe von Europium-dotierten Barium-Thioaluminat-Leuchtstofffilmen mit einer Dicke von etwa 420 Nanometern wurde mittels Elektronenstrahlabscheidung mit einer doppelten Aluminiumsulfid und Europium-dotierten Bariumsulfid-Quelle auf ein sauberes 2 mal 2 Zoll (5 mal 5 cm) Aluminiumoxid-Substrat abgeschieden, und dann bei 800°C getempert. Die Europiumkonzentration wurde so variiert, dass das atomare Verhältnis von Europium zu Barium im Bereich von 4 bis 25 Prozent lag. Die Filme wurden in einer Atmosphäre von bis zu 0.2 Millitorr (0.266 Pascal) Schwefelwasserstoff abgeschieden.

[0071] Die Fotolumineszenz der Filme bei einer Bestrahlung mit UV Licht von 365 nm erhöhte sich annähernd lineare bis zu einen Wert von 20 Atomprozent Europium, und fiel dann, wie in [Fig. 4](#) gezeigt, bei höheren Konzentrationen von 25 Atomprozent Europium wieder ab. Dementsprechend war die CIE x-Koordinate konstant bei $x = 0.15$. Die CIE y-Koordinate blieb bis zu einem Wert von 20 Atomprozent Europium relativ konstant bei $y = 0.15$ und vergrößerte sich dann deutlich auf $y = 0.23$ bei 25 Atomprozent Europium.

[0072] Es wurde keine signifikante Abhängigkeit der Fotolumineszenz-Intensität oder der Farbkoordinaten vom Schwefelwasserstoffdruck beobachtet, was die Vermutung nahe legt, dass die Filme weitgehend mit Schwefel gesättigt waren.

[0073] Die Messwerte zeigen eine Änderung in den Fotolumineszenzeigenschaften bei Europiumkonzentrationen oberhalb von 20 Atomprozent, wobei aus diesem Beispiel nicht geschlossen werden kann, dass diese Änderung direkt mit der Erhöhung der Europiumkonzentration zusammenhängt.

Beispiel VII

[0074] Puder für die Herstellung von Magnesium-Barium-Thioaluminat wurden nach der Methode aus Beispiel II hergestellt, nur dass die Puder bei einer Temperatur von 1000°C unter Stickstoff für 10 Minuten getempert wurden, und nicht bei 900°C. Außerdem wurde der Anteil „a“ des durch Magnesium ersetzten Bariums in der Formel $Mg_aBa_{1-a}Al_2S_4:Eu$ in einem Bereich von 0.10, 0.30, 0.50, 0.70 und 0.90 variiert.

[0075] Augenscheinlich waren die Proben mit $a = 0.5$ und $a = 0.7$ nach dem Tempern in einem flüssigen Zustand, wohingegen die Probe mit $a = 0.3$ offensichtlich nur auf ihrer Oberfläche geschmolzen war.

Die Probe mit $a = 0.9$ zeigte mindestens zwei Kristallphasen, welches jeweils unter 365 nm UV-Anregung ein grünes und blaues Licht emittierten. Die Probe mit $a = 0.7$ war nicht erkennbar mehrphasig.

[0076] Die CIE x-Koordinate der Fotolumineszenz war unabhängig vom Wert „a“ gleich 0.14. Die CIE y-Koordinate war nur leicht abhängig von „a“, wobei sie sich von etwa 0.11 bei $a = 0.1$ auf 0.13 bei $a = 0.9$ vergrößerte.

[0077] Röntgendiffraktionsanalyse der Proben zeigte, dass bei den Proben mit $a = 0.1$ und $a = 0.3$ die dominante Kristallphase eine Kristallstruktur hatte, die der von Barium-Thioaluminat sehr ähnlich war, und weiterhin, dass eine beträchtliche Menge Bariumsulfid vorhanden war. Das Mengenverhältnis dieser beiden Phasen war dem der Probe mit $a = 0.2$ aus Beispiel II, die bei 900°C getempert war (nicht bei 1000°C, wie in diesem Beispiel), sehr ähnlich. Dies lässt darauf schließen, dass das Verhältnis der Kristallphasen in den Pellets sehr nahe dem Gleichgewicht für diese Elementarzusammensetzungen ist. Die Phase, welche eine Kristallstruktur hat, die der von Barium-Thioaluminat sehr ähnlich ist („die Barium-Thioaluminat-artige Phase“) könnte eine Gitterkonstante haben, die etwas kleiner ist als die von reinem Barium-Thioaluminat; möglicherweise aufgrund des Austausches von Teilen des Bariums durch Magnesium im Kristallgitter.

[0078] In der Probe mit $a = 0.5$ war die Barium-Thioaluminat-artige Phase die dominante Phase. Es gab keine messbare Menge an Bariumsulfid. Dies steht im Gegensatz zum Beispiel II mit $a = 0.5$, wo bei einer niedrigeren Temperatur getempert wurde, und wo noch eine nachweisbare Menge Bariumsulfid vorhanden war. Dementsprechend scheint das Phasenverhältnis bei dieser nominellen Zusammensetzung kein Gleichgewichtsverhältnis zu sein, zumindest bei der tieferen Annealingtemperatur. Die Proben mit $a = 0.5$ zeigten eine zusätzliche Phase mit einer Kristallstruktur, die der von Mangan-Thioaluminat sehr ähnlich war (obwohl diese Verbindung nicht vorliegen konnte, da kein Mangan in der Probe war). Das Kristall unterscheidet sich von dem Mangan-Thioaluminats durch einen XRD-Peak, der einem Kristallgitterabstand von 11.99 Angström entspricht, was möglicherweise einer Gitterverzerrung im Vergleich zu einer Mangan-Thioaluminat-Struktur entspricht.

[0079] Die Probe mit $a = 0.7$ hatte die Mangan-Thioaluminat-artige Phase mit dem 11.99 Angström-Peak als dominante Phase. Es waren jedoch auch andere Phasen anwesend, u.a. die Barium-Thioaluminat-artige Phase und geringe Mengen anderer Phasen, die nicht in den Proben mit niedrigeren Werten von „a“ gefunden wurden. Von allen untersuchten Proben scheint diese Probe die einzige zu sein, die größtenteils aus einer einzigen Kristallstruktur aufge-

baut ist. Ein weitgehend einphasiger Leuchtstofffilm in einem elektrolumineszenten Display könnte vorteilhaft sein, weil Elektronen, die in den Leuchtstofffilm eintreten möglicherweise eine geringere Tendenz haben, an den Korngrenzen der verschiedenen Kristallphasen zu streuen, und dadurch weniger zu solchen Energieverlusten neigen, die keine Emission von nützlichem Licht erzeugen. Dies würde die Effizienz der Umwandlung von elektrischer Energie in Licht des Displays verbessern. Es ist möglich, dass die einphasige Verbindung einem Wert von $a = 0.75$ entspricht, und dass die Kristallstruktur der Verbindung eine Kristallzelle hat, die ein integrales Vielfaches der Atomanzahl einer Einheitszelle von Barium-Thioaluminat aufweist. Ein solches Vielfaches könnte für den großen Kristallgitterabstand von 11.99 Angström, welcher in einigen Proben beobachtet wurde, verantwortlich sein.

[0080] Die Probe mit $a = 0.9$ hatte ebenfalls eine Kristallphase, die den 11.99 Angström-Peak zeigte, aber in wesentlich geringerem Ausmaß. Die Probe zeigte weiterhin die zusätzlichen Phasen, die auch in der $a = 0.7$ Probe sichtbar waren, in größerer Menge, sowie weitere Kristallphasen, die in anderen Proben nicht auftraten. Die zusätzlichen Phasen stehen im Einklang mit dem Vorhandensein eines zweiten Emissionssignals kurzer Wellenlänge in den Fotolumineszenz-(PL-)Spektren. Man sieht auch eine leichte Verschiebung des Haupt-Peaks im PL Spektrum hin zu längeren Wellenlängen, was eine Veränderung der atomaren Umgebung des Europium-Aktivators in der Hauptphase anzeigt, wenn die nominelle Zusammensetzung geändert wird. Dies könnte einen Bereich für die Elementarzusammensetzung der Hauptphase andeuten.

[0081] Die Proben mit $a = 0.5$ und $a = 0.7$ schmolzen beide als sie bei 1000°C getempert wurden, wohingegen die anderen Proben bei dieser Temperatur entweder überhaupt nicht schmolzen, oder nur leicht an der Oberfläche. Es könnte sein, dass ein eutektischer Punkt für solche Zusammensetzungen als Funktion des Magnesium zu Barium-Verhältnisses existiert, wenn „a“ zwischen 0.4 und 0.8 liegt. Für die Herstellung von elektrolumineszenten Displays ist die Möglichkeit, bei tieferen Temperaturen zu tempern vorteilhaft, denn die Verringerung der Prozesstemperatur vermindert oder verhindert Temperatur-induzierte Schäden an der hergestellten Display-Struktur.

[0082] Die Fotolumineszenzspektren der Proben bei 365 nm Anregungswellenlänge wurden ebenfalls aufgezeichnet. Um feststellen zu können ob kleinere Emissionspeaks vom Hauptpeak verdeckt wurden, wurden die Spektren mittels Dekonvolution bearbeitet. Die Mitte der Emissionspeaks wurde ausgewählt. Ein Spiegelbild derjenigen Hälfte des Emissionspeaks, die am steilsten von der Mitte her abfiel wurde

um die Mitte des Peaks gespiegelt, und der so konstruierte symmetrische Peak wurde von dem gemessenen Emissions-Peak abgezogen.

[0083] Der resultierende dekonvolvierte Peak machte kleinere Peaks sichtbar, die in ihrer Wellenlänge gegenüber dem Hauptpeak verschoben waren. Die kleinen Peaks waren bei $a = 0.1$, $a = 0.3$ und $a = 0.5$ in Richtung längerer Wellenlängen verschoben, wie jeweils in [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) gezeigt. Bei $a = 0.7$ war die Amplitude des kleinen Nebenpeaks deutlich kleiner, obwohl er nicht in Bezug auf seine Wellenlänge verschoben war, wie in [Fig. 8](#) gezeigt. Bei $a = 0.9$ war der Nebenpeak verschwunden, jedoch ersetzt durch einen weiteren kleinen Nebenpeak, der vom Hauptpeak, wie in [Fig. 9](#) gezeigt, in Richtung kürzerer Wellenlänge verschoben war. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine kleine emittierende Phase bei „a“ kleiner als ungefähr 0.7 auftritt, und dass eine andere kleine emittierende Phase bei „a“ ungefähr gleich 0.9 auftritt. Man sah auch, dass der größere Peak bei $a = 0.9$ in Richtung größerer Wellenlängen verschoben war. Dies zeigte, dass eine Änderung der kristallinen Umgebung des Europiums in der dominanten Phase bei diesem Magnesiumgehalt zur Emission beitrug. Diese Verschiebung steht mit der beobachteten Erhöhung der CIE y-Koordinate im Einklang.

[0084] Die erhaltenen Daten korrespondieren gut mit den XRD-Daten, welche bei niedrigen „a“-Werten das Vorhandensein einer Barium-Thioaluminat-artigen Phase andeuten, und eine Vielzahl von anderen Phasen, wenn „a“ ungefähr 0.9 ist. Die Ergebnisse stimmen auch mit der sichtbaren mehrfarbigen Lichtemission von Proben mit „a“ ungefähr 0.9 überein, wenn die Probe mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird.

Patentansprüche

1. Ein Leuchtstoff enthaltend eine Verbindung der Formel $M'_aBa_{1-a}M''_2M'''_4:RE$, wobei M' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Kalzium ist, M'' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Gallium und Indium ist, M''' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur ist, RE zumindest ein seltenes Erdelement ist, und $0 < a < 1$.

2. Der Leuchtstoff gemäß Anspruch 1, wobei der Leuchtstoff getempert wurde.

3. Der Leuchtstoff gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, in Form eines Leuchtstoffs in einem elektrolumineszenten Dickfilm-Display.

4. Eine Methode zur Herstellung eines Leuchtstoffs auf einem Substrat, wobei besagter Leuchtstoff

eine Verbindung der Formel $M'_aBa_{1-a}M''_2M'''_4:RE$ enthält, wobei

M' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Kalzium ist,

M'' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Gallium und Indium ist,

M''' zumindest ein Element ausgewählt aus der Gruppe Schwefel, Selen, Tellur ist,

RE zumindest ein seltenes Erdelement ist, und $0 < a < 1$,

besagte Methode umfassend die Verwendung einer Verbindung der Formel $M''_2M'''_3$ als eine erste Quelle in einem Doppelquellen-Elektronenstrahlverdampfungsapparat und die Verwendung einer Mischung von Verbindungen der Formeln $M'M'''$ und BaM''' als eine zweite Quelle in besagtem Apparat, wobei besagte Verbindung der ersten Quelle und besagte Verbindungen der zweiten Quelle in Verhältnissen vorliegen die einen Leuchtstoff ergeben, und zumindest eines der ersten und zweiten Quellen eine Verbindung der Formel REM''' enthält, und das Ausführen einer Elektronenstrahlverdampfung aus besagter ersten und zweiten Quelle auf ein Substrat, welches mit besagtem Leuchtstoff überzogen werden soll.

5. Methode nach Anspruch 4, wobei der erhaltene Leuchtstoff getempert wird.

6. Methode nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, wobei das Substrat für ein elektrolumineszentes Dickfilm-Display vorgesehen ist.

7. Der Leuchtstoff oder die Methode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei M'' Aluminium ist.

8. Der Leuchtstoff oder die Methode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei RE Europium ist.

9. Der Leuchtstoff oder die Methode nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei M''' Schwefel ist.

10. Der Leuchtstoff oder die Methode nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei M' Magnesium ist, M''' Schwefel ist und RE Europium ist.

11. Der Leuchtstoff oder die Methode nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei „a“ im Bereich von 0.4 bis 0.8 liegt.

12. Der Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 10, wobei „a“ im Bereich von 0.1 bis 0.9 liegt.

13. Der Leuchtstoff nach Anspruch 12, wobei „a“ im Bereich von 0.5 bis 0.75 oder 0.7 bis 0.8 liegt.

14. Der Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 13, als ein Dünnschicht in einem elektrolumineszenten Display.

15. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei „a“ in einem Bereich von 0.4 bis 0.8 liegt, und der erhaltene Leuchtstoff eine eutektische Mischung enthält.

16. Methode nach Anspruch 11 oder Anspruch 15, wobei „a“ in einem Bereich von 0.7 bis 0.8 liegt.

17. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 11, 15 und 16, wobei der Leuchtstoff bei einer Temperatur von mindestens etwa 850°C getempert wird.

18. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 11, 15 und 16, wobei der Leuchtstoff bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C getempert wird.

19. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 11 und 15 bis 18, wobei RE Europium in einer Menge von nicht mehr als 3 Atomprozent, bezogen auf die Menge von M' und Barium ist.

20. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 11 und 15 bis 19, wobei REM^{III} Europiumsulfid ist.

21. Methode nach Anspruch 20, wobei das Europiumsulfid ganz oder teilweise durch Europiumoxid ersetzt ist.

22. Methode nach einem der Ansprüche 4 bis 11 und 15 bis 21, wobei das Substrat für ein elektrolumineszentes Dünnfilm-Display vorgesehen ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

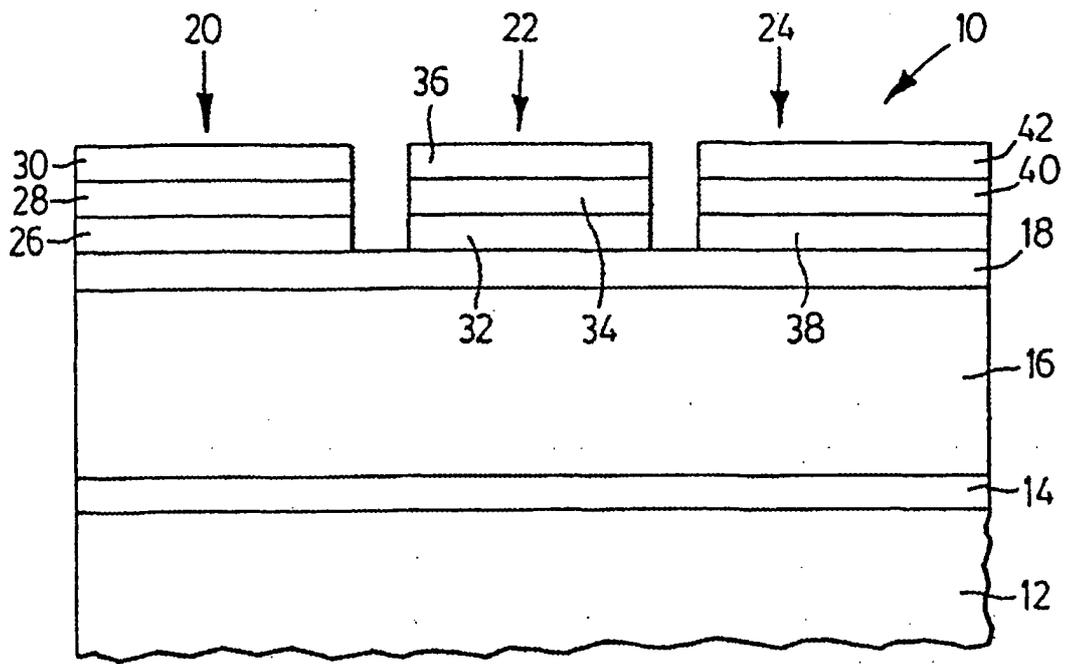


FIG. 1

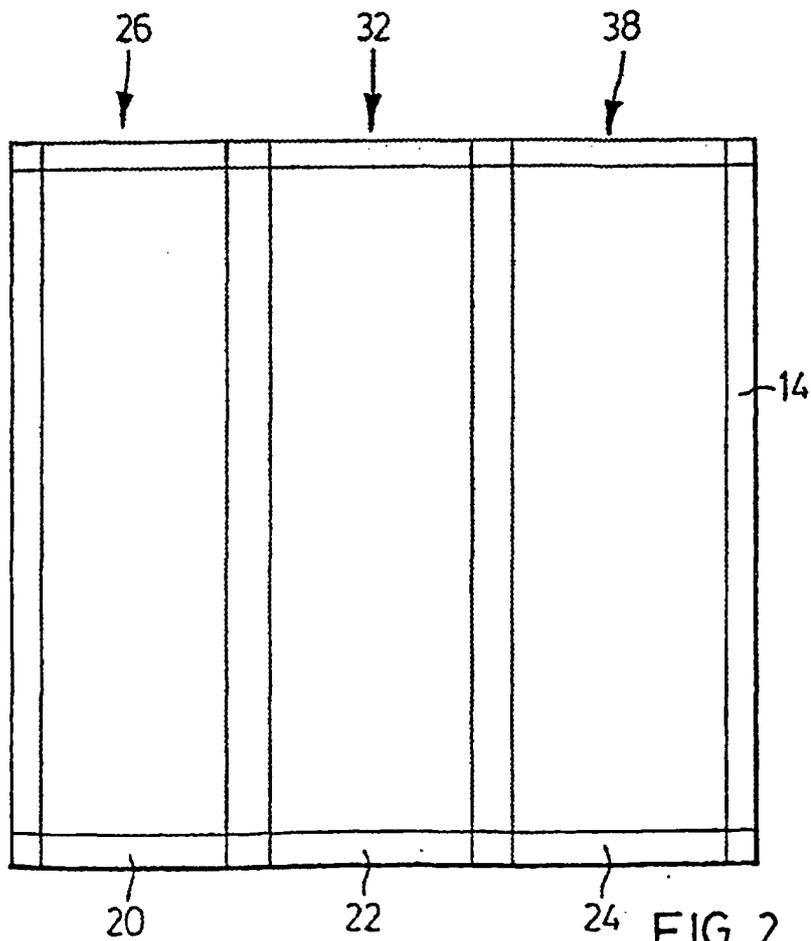


FIG. 2

KALIBRIERUNG VON $(Mg,Ba)Al_2S_4$:EU

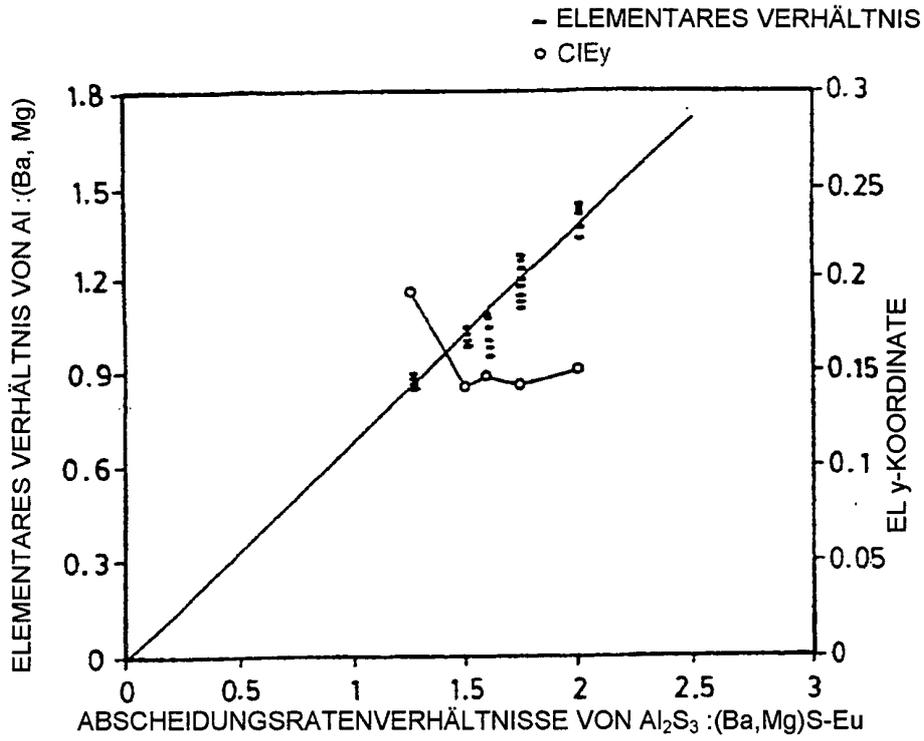


FIG. 3

Mol% EuS IN $BaAl_2S_4$ AUF BLANKER KERAMIK

- ◇ $H_2S = \text{KEINES}$
- $H_2S = 1E-4\text{TORR}$
- △ $H_2S = 2E-4\text{TORR}$

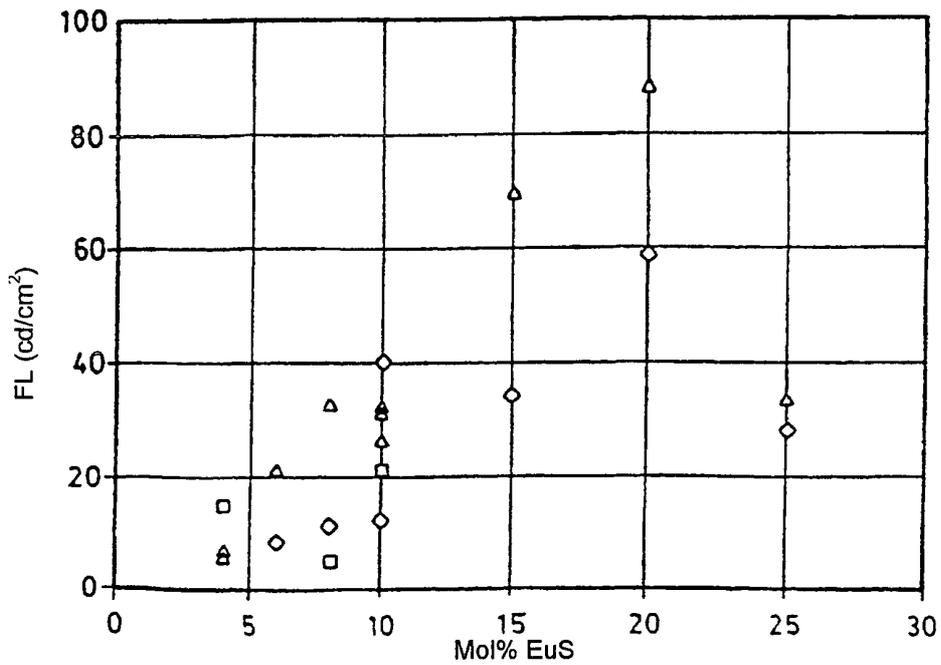


FIG. 4

DEKONVOLUTION VON FL-SPEKTRUM: 10% Mg

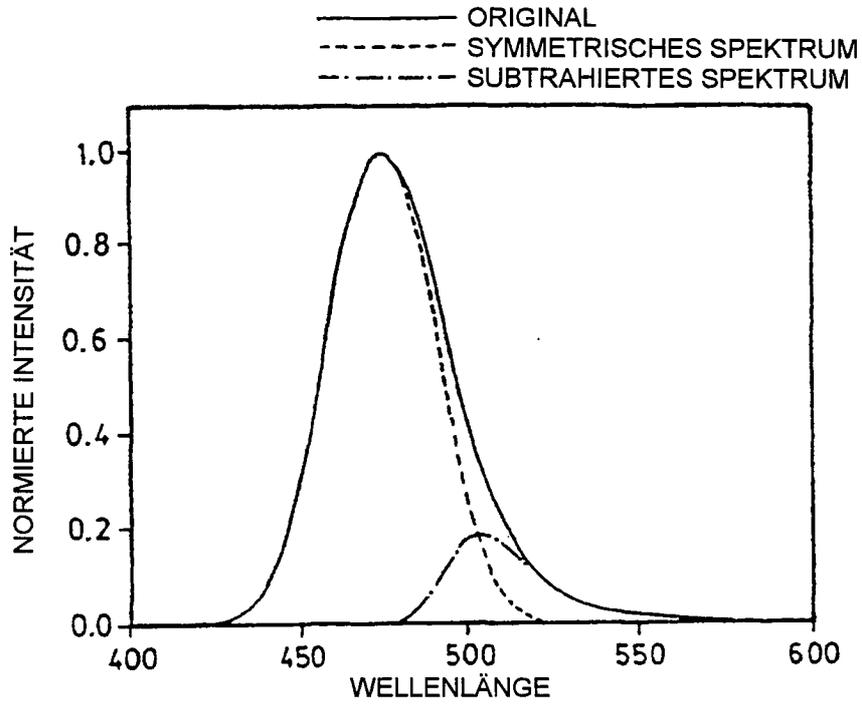


FIG. 5

DEKONVOLUTION VON FL-SPEKTRUM: 30% Mg

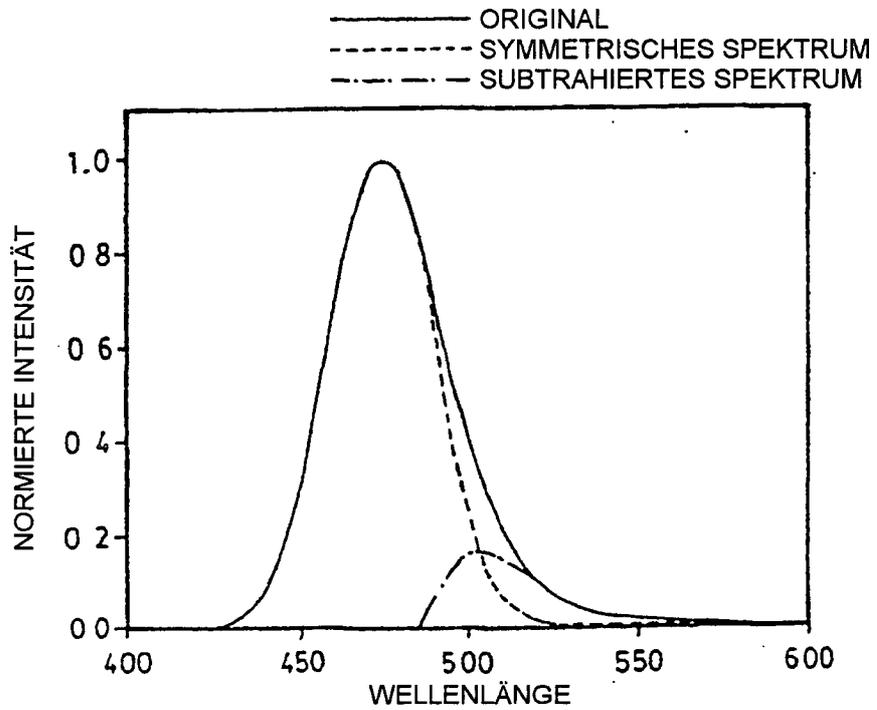


FIG. 6

DEKONVOLUTION VON FL-SPEKTRUM: 50% Mg

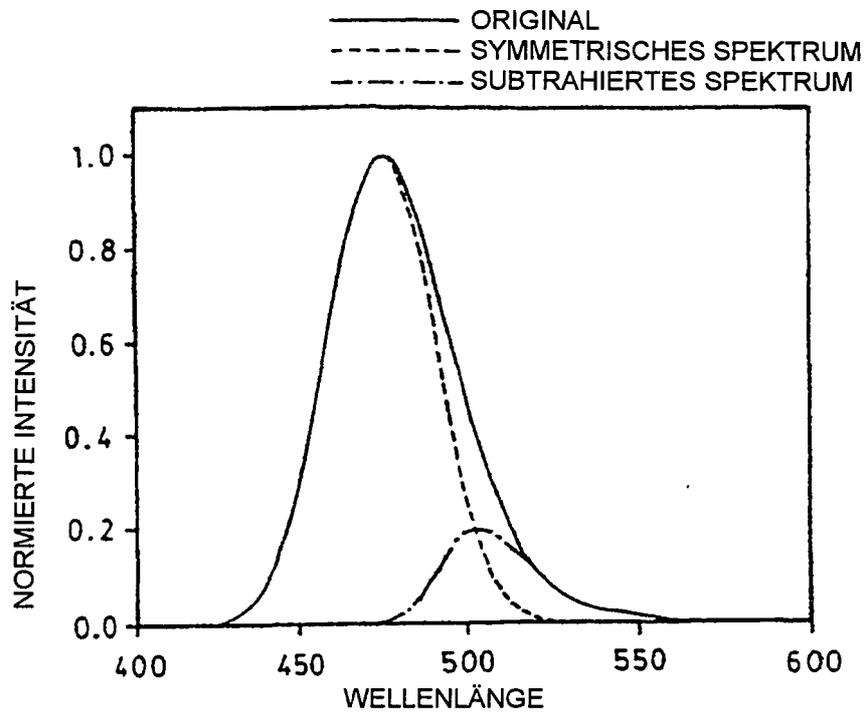


FIG. 7

DEKONVOLUTION VON FL-SPEKTRUM: 70% Mg

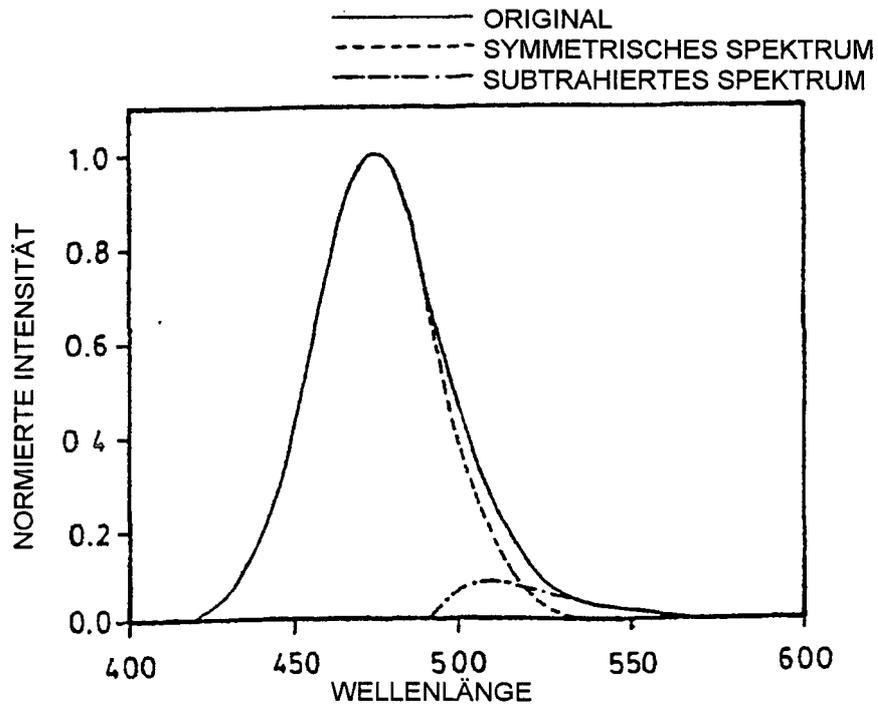


FIG. 8

DEKONVOLUTION VON FL-SPEKTRUM: 90% Mg

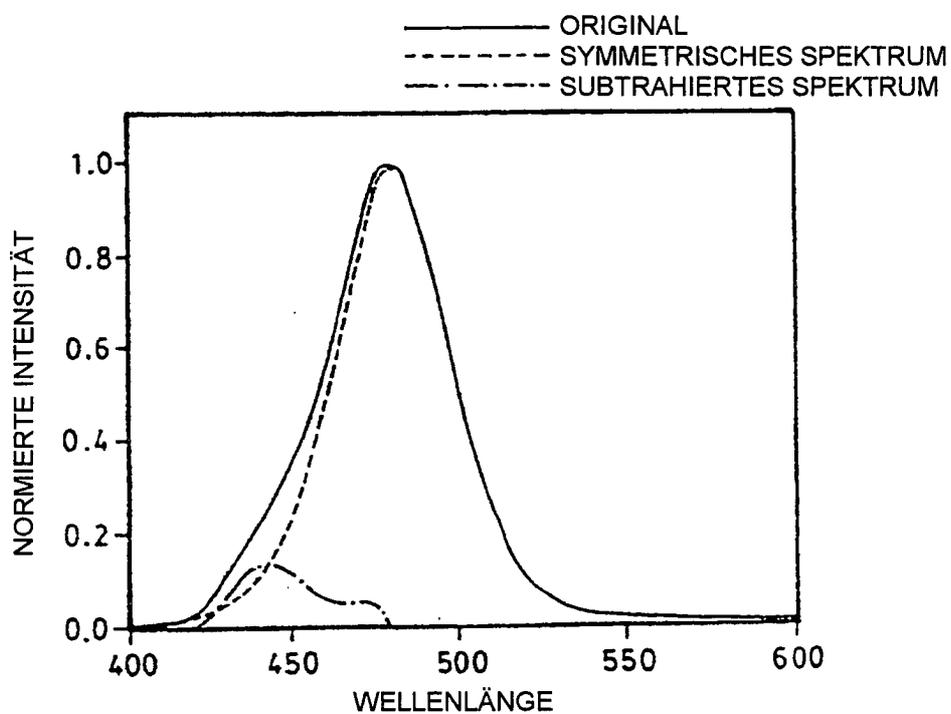


FIG. 9