



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C09K 11/70 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0001167
(43) 공개일자 2007년01월03일

(21) 출원번호 10-2006-7017963

(22) 출원일자 2006년09월04일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/CA2005/000333

(87) 국제공개번호 WO 2005/085493

국제출원일자 2005년03월04일

국제공개일자 2005년09월15일

(30) 우선권주장 60/549,552 2004년03월04일 미국(US)

(71) 출원인 이화이어 테크놀로지 코퍼레이션
캐나다 티8엘 3더블유4 알버타 포트 서스캐치원 10102-114 스트리트

(72) 발명자 유에, 쉰 (헬렌)
캐나다, 엘7엠 4이3 온타리오, 버링턴, 크레센트 케빈 2084
알렉산더, 코스야즈코브
캐나다, 엘4와이 3케이7 온타리오, 미시싸우가, 유닛 135, 아레나로드
1168
리우, 구오
캐나다, 엘6와이 4와이2 온타리오, 브램튼, 크레센트 어썬스 25
우, 썬웨이
캐나다, 엘6알 2씨2 온타리오, 브램튼, 맥킨리 라인 마운트 59
조, 아치오네
캐나다, 엘0엔 1씨0 온타리오, 칼레돈, 알알1 히트 레이크 로드19518

(74) 대리인 허성원
윤창일
서동헌

전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 반응 금속 소오스 및 치오알루미늄네이트 포스포스

(57) 요약

치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법으로서, 중간금속 바리움 알미늄 화합물, 바리움 알미늄 합금 또는 보호된 바리움 금속을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 제공하는 단계; 활성종들을 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 하나 이상의 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 설퍼 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법이 제공되며, 그에 의해, TV에 요구되는 고휘도 및 컬러들을 갖는 청색 박막 전계발광 포스포의 증착이 가능하다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

중간금속 바륨 알루미늄 화합물, 바륨 알루미늄 합금 또는 보호된 바륨 금속을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 제공하는 단계;

활성종들을 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 하나 이상의 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 설퍼 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 소오스 재료들은 스퍼터링 타겟 및 증발 펠릿으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 중간금속 바륨 알루미늄 화합물은 $BaAl_4$, Ba_7Al_{13} 및 Ba_4Al_5 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 4.

제3항에 있어서,

상기 중간금속 바륨 알루미늄 화합물은 $BaAl_4$ 인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 바륨 알미늄 합금은 식 Ba_xAl 의 합금이며, 여기서 x 는 약 0.15 내지 약 0.45의 범위 내인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 6.

제5항에 있어서,

x 는 약 0.20 내지 약 0.35의 범위 내인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 보호된 바륨 금속은 바륨 알미늄 합금 및 알미늄 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 보호된 바륨 금속은 휘발성 보호 막으로 보호된 바륨 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 9.

제8항에 있어서,

상기 휘발성 보호 막은 비양성자성 용매로 된 층인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 10.

제8항에 있어서,

상기 휘발성 보호 막은 바륨 옥사이드, 바륨 설페이트 또는 불활성 바륨 화합물로 된 층인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 소오스 재료들은 알미늄 금속 또는 알미늄 설페이드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 12.

제1항에 있어서,

상기 펠릿 조성물은 바리움 치오알루미늄네이트인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 13.

제1항 또는 제11항에 있어서,

상기 설패 증기 분위기는 H_2S 인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 설패 증기 분위기는 상기 소오스 재료들로부터 원격으로 생성되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 설패 증기 분위기는 폴리설파이드 화합물로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 16.

제1항에 있어서,

상기 증착은 스퍼터링, 열증발 및 전자빔 증발로부터 선택되는 방법에 의해 실행되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 방법은 스퍼터링인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 18.

제16항에 있어서,

상기 방법은 열증발인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 19.

제1항에 있어서,

상기 활성종들은 유리폼 및 세륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 20.

제19항에 있어서,

상기 활성종들은 유리폼인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 21.

제19항에 있어서,

상기 활성종들은 상기 하나 이상의 소오스 재료들인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 22.

제19항에 있어서,

상기 활성종들은 하이드로젠 소오스 재료들과 별개로 제공되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 23.

제3항에 있어서,

상기 방법은 $BaAl_4$ 의 중간금속 화합물의 단일 소오스 재료들을 포함하며, 상기 활성종들은 상기 화합물 내에서 도우핑 제공되며, 설퍼 소오스는 상기 화합물 내에서 혼합되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 24.

제3항에 있어서,

상기 방법은 $BaAl_4$, 활성종들 및 설퍼의 중간금속 화합물의 단일 소오스 재료들을 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 25.

치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

중간금속 바륨 알루미늄 화합물, 바륨 알루미늄 합금 또는 보호된 바륨 금속 및 그들의 조합을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 제공하는 단계;

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 상기 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 선택 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 26.

상기 중간금속 바륨 알루미늄 화합물은 $BaAl_4$, Ba_7Al_{13} 및 Ba_4Al_5 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 27.

제26항에 있어서,

상기 중간금속 바륨 알루미늄 화합물은 $BaAl_4$ 인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 28.

제25항에 있어서,

상기 바륨 알루미늄 합금은 식 Ba_xAl 의 합금이며, 여기서 x는 약 0.15 내지 약 0.45의 범위 내인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 29.

제28항에 있어서,

x는 약 0.20 내지 약 0.35의 범위 내인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 30.

제25항에 있어서,

상기 보호된 바륨 금속은 바륨 알루미늄 합금은 바륨 알루미늄 합금 및 알루미늄 금속의 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 31.

제25항에 있어서,

상기 보호된 바륨 금속은 휘발성 보호 막으로 피복된 바륨 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 32.

제31항에 있어서,

상기 휘발성 보호 막은 비양성자성 용매로 된 층인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 33.

제31항에 있어서,

상기 휘발성 보호 막은 바륨 옥사이드, 바륨 설페이트 또는 불활성 바륨 화합물로 된 층인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 34.

제25항에 있어서,

상기 하나 이상의 소오스 재료들은 알루미늄 금속 또는 알루미늄 설페이드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 35.

제25항에 있어서,

상기 펠릿 조성물은 바륨 치오알루미늄네이트인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 36.

제25항에 있어서,

상기 설페 증기 분위기는 H_2S 인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 37.

제36항에 있어서,

상기 설페 증기 분위기는 상기 소오스 재료들로부터 원격으로 생성되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 38.

제37항에 있어서,

상기 설피 증기 분위기는 폴리설파이드 화합물로부터 생성되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 39.

제25항에 있어서,

상기 증착은 스퍼터링, 열증발 및 전자빔 증발로부터 선택되는 방법에 의해 실행되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 40.

제25항에 있어서,

상기 활성종들은 유리폼 및 세륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 41.

제40항에 있어서,

상기 활성종들은 유리폼인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 42.

제40항에 있어서,

상기 활성종들은 상기 하나 이상의 소오스 재료들 내에 혼합되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 43.

제40항에 있어서,

상기 활성종들은 하이드로젠 소오스 재료들과 별개로 제공되는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 44.

치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

BaAl₄ 및 활성종들을 포스포 소오스를 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 상기 소오스 재료들 및 상기 활성층들의 증착을 설퍼 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

청구항 45.

제44항에 있어서,

상기 설퍼 증기 분위기는 H₂S인 것을 특징으로 하는 치오알루미늄네이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법.

명세서

기술분야

본 발명은 전색 ac 후막 유전 전계발광 디스플레이에서 포스포 재료의 증착에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 발명은 바륨을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 사용하여 치오알루미늄네이트 박막 포스포 조성물을 증착하는 신규한 증착방법이다.

배경기술

미국특허 제5,432,015호 (이 내용을 전체적으로 여기에 참고로 반영한다)에 개시된 바와 같은 후막 유전 전계발광 디스플레이는 유전 파괴에 대하여 우수한 내성을 제공할 뿐만 아니라 박막 유전 전계발광 (TFEL) 디스플레이에 비하여 감소된 동작전압을 제공한다. 세라믹기관상에 증착된 바와 같은 후막 유전 구조는 통상적으로 유리기관상에 제조되는 TFEL 장치들보다 어느 정도 더 높은 처리온도를 견딜 것이다. 이 증가된 고온 허용성으로 인해 고온에서 포스포 막의 어닐링을 손쉽게 해주므로 그들의 발광효율이 향상된다. 그러나, 이러한 향상에도 불구하고, 특히, CRT 사양에서 요구되는 더 높은 휘도와 더 높은 색 온도에 대한 최근 성향 때문에 음극선관 (CRT) 디스플레이에 대하여 진행되고 있는 지속적인 개선에 보조를 맞추도록 디스플레이 휘도 및 색 좌표의 개선이 여전히 요구되고 있다.

전계발광 컬러 디스플레이에서는 적절한 발광효율을 달성하기 위해 고휘도 청색발광 (blue-emitting) 전계발광 포스포가 요망되고 있다. 전통적으로 전색 컬러 전계발광 디스플레이용 청색광 발광 포스포 재료로서 세륨 활성화된 스트론튬염 설퍼이드가 선택되고 있다. 그러나, 이 포스포 재료로부터의 광 방출은 청색 부화소들에 대하여 필요한 컬러 좌표들을 얻기 위해 적절한 색 필터를 통과해야만 하므로 휘도 및 에너지 효율이 손실되는 결과를 초래한다. 세륨 활성화된 스트론튬염 설퍼이드 포스포들은 와트 (W)당 1루멘 (lumen)의 청색 방출에 대하여 비교적 높은 에너지 변환 효율을 갖지만, 그들의 스펙트럼 발광은 광 필터의 사용을 필요로 하는 청색에서 녹색까지 그 범위가 아주 넓다. 그러한 포스포들의 스펙트럼 발광은 증착 조건 및 활성제의 농도를 제어함으로써 청색 쪽으로 어느 정도까지는 변이시킬 수는 있지만, 광 필터의 필요성을 제거할 정도는 아니다.

대안으로, 세륨 활성화된 알카리토 치오갈레이트 화합물들과 같은 청색 포스포 재료는 청색 부화소들에 필요한 색 좌표를 제공하도록 조정되는 더 좁은 방출 스펙트럼을 갖는다. 이들 화합물들은 양호한 청색 색 좌표를 제공하지만 비교적 불량한 휘도와 안정성을 갖는다. 주재료들이 3급 화합물들이기 때문에, 포스포 막들의 화학량론을 제어하기가 비교적 어렵다. 유리표 활성화된 바륨 치오알루미늄네이트는 우수한 색 좌표 및 더 높은 휘도를 제공하지만, 3급 화합물로서 그의 화학량론을 제어하기가 어느 정도는 어렵다. 스퍼터링 또는 전자빔 증발을 사용하여 단일 설퍼이드 소오스 펠릿으로부터 이 재료를 포함하는 바륨 치오알루미늄네이트 포스포 막들의 증기 증착은 적절하게 높은 휘도를 갖는 막을 산출하지 못한다. 바륨 치오알루미늄네이트 포스포들의 개선된 휘도는 2 소오스 펠릿으로부터 막들을 증착하도록 널뛰는 전자빔 증착 기술을 사용하여 달성되었다. 그 증착된 막의 화학량론은 2 소오스 재료의 각각에 대해 충돌하는 전자빔의 상대적인 체재시간을 제어함으로써 제어된다. 그러나, 이 기술은 대면적 디스플레이의 상업적인 제조를 용이하게 하도록 쉽게 비례 축소하는 것이 가능하지 않고 또한 그 방법은 증착이 진행하여 소오스 펠릿이 공핍될 때 2 소오스들로부터 증발물의 변동을 보상하도록 적절하게 제어할 수 없다.

치오알루미늄네이트 포스포의 화학량론은 증착용 각 소오스에 충돌하는 하나 이상의 전자빔을 사용하여 개선될 수 있다. 이 방법은 상이한 소오스들의 상대적인 증착률들에 걸쳐 추가된 제어를 필요로 한다. 더욱이, 요구된 상대적인 증발률은 증착

장비의 각각의 특정 부분마다 교정되어야 하며, 또한 다중 소오스에 대한 요건이 증착 장비의 설계를 구속하므로 일반적으로 그 장비의 코스트가 추가된다. 마지막으로 어떤 공지된 증발 방법은 벽걸이 텔레비전 어플리케이션과 같은 대형 전자 디스플레이의 제조에 요구되는 바와 같은 대면적 막들의 증착에 적합하지 않다.

미국 특허 제6,447,654호는 청색 발광 바륨 마그네슘 치오알루미늄에이트 포스포를 증착하도록 알미늄 셀파이드 및 바륨 셀파이드를 포함하는 단일 타겟으로부터 바륨 치오알루미늄에이트 포스포 막들을 스퍼터링하는 것에 대하여 개시하고 있다. 그 증착된 막의 화학량론은 포스포 막 기관상에 타겟 요소들의 미분축합률 (differential condensation rate)을 고려하도록 타겟 조성물을 조정함으로써 조정된다. 그러나, 이 방법은 디스플레이 동작하는 동안 안정한 포스포 막을 제공하는 문제점을 완전하게 해결하지 못할 뿐만 아니라 대면적에 걸쳐 포스포 막들의 경제적인 증착을 위해 사용될 수 있는 방법을 제공하지 못한다.

본 출원인의 공동 계류중인 미국특허출원 제10/036,559호는 희토류 활성화된 바륨 치오알루미늄에이트 포스포 막을 증착하도록 2 타겟들을 스퍼터링하는 것에 대하여 개시하고 있다. 그 스퍼터링 타겟들 중 하나는 알미늄을 포함하는 반면 다른 스퍼터링 타겟은 유러퓴 도우핑된 바륨 셀파이드를 포함한다. 스퍼터링은 증착된 막 내에 충분한 황 함량을 제공하도록 저기압의 수소 셀파이드에서 수행된다. 2 스퍼터링 타겟의 사용은 각 소오스로부터 상승하는 재료들의 상대적인 증착률의 변조를 용이하게 하며, 그에 의해 주기율표 내의 조성물이 알미늄 내에 교대로 풍부하게 그리고 빈약하게 함유하는 적층 막의 증착을 용이하게 한다. 그 변화는 각 타겟으로부터 스퍼터된 원자종들의 플럭스 내에 교호로 위치되는 회전 또는 발전하는 기관을 사용하여 달성될 수 있다. 2 소오스들로부터의 원자 플럭스가 서로간에 공간적으로 분리되는 범위까지 그리고 수소 셀파이드가 스퍼터링 챔버 내에 존재하는 범위까지, 알미늄 셀파이드와 희토류 도우핑된 바륨 셀파이드가 교호로 된 조성물로 막을 증착할 수 있다. 그 층들의 두께는 기관의 회전률 또는 발전률을 변경함으로써 변경될 수 있다. 그러나, 이 방법에서 증착된 층의 두께를 가로지르는 조성물 변조는 증착된 재료의 다음 반응 동안 문제를 야기하여 단일 상의 포스포 재료를 형성한다. 그 이유는 원자 종들이 원자 축소시에 동질의 조성물을 달성하도록 증착된 막 내에서 확산될 필요가 있기 때문이다.

그러므로, 종래의 방법의 하나 이상의 단점들을 제거하는 후막 유전 전계발광 디스플레이용 박막 포스포 조성물들의 증착을 위한 효율적인 방법을 개발하는 것이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 치오알루미늄에이트 포스포 조성물들의 증착을 위한 물리적 증착 방법에 관한 것이며, 특히, 고유전 상수를 갖는 후막 유전층들을 사용하는 것들로서 전색 ac 전계발광 디스플레이용 바륨 치오알루미늄에이트 박막 포스포 조성물의 증착을 위한 물리적 증착 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 그 증착을 위한 소오스 재료의 순도를 보존하는데 필요한 제어를 감소시키면서도 전색 ac 전계발광 디스플레이용으로 사용될 때 이들 포스포 재료들의 휘도 및 발광 스펙트럼을 개선해준다. 그와 같이, 본 발명의 방법은 높으면서도 균일한 휘도와 적당한 발광색을 제공하는 전색 ac 전계발광 포스포에 대한 대면적 다중 요소 박막의 증착을 허용한다.

본 발명의 일 양상에 의하면,

치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

중간금속 바륨 알미늄 화합물, 바륨 알미늄 합금 또는 보호된 바륨 금속을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 제공하는 단계;

활성종들을 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 하나 이상의 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 선택 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법이 제공된다.

본 발명의 양상들에 의하면, 물리적 증착방법은 선택증기 증기 분위기 중에서 실행된다. 본 발명의 다른 양상들에 의하면, 이 방법에서 상이한 소오스 재료들의 조합이 사용될 수도 있다.

본 발명의 다른 양상에 의하면,

치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

중간금속 바리움 알미늄 화합물, 바리움 알미늄 합금 또는 보호된 바리움 금속 및 그들의 조합을 포함하는 하나 이상의 소오스 재료들을 제공하는 단계;

활성종들을 하나 이상의 소오스 재료들에 또는 개별적으로 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 상기 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 선택 함유 증기 분위기에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법이 제공된다.

본 발명의 일 양상에 의하면,

바리움 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

바리움 알미늄 중간금속 화합물을 포함하는 소오스 재료들을 제공하는 단계;

활성종들을 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 상기 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 선택 함유 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법이 제공된다.

본 발명의 또 다른 양상에 의하면,

바리움 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법에 있어서,

BaAl₄ 및 활성종들을 포함하는 소오스 재료를 제공하는 단계; 및

선택된 기관상에 포스포 조성물로서 상기 소오스 재료들 및 상기 활성종들의 증착을 선택 증기 분위기 중에서 실행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위한 물리적 증착방법이 제공된다.

본 발명의 다른 특징 및 장점들을 이하에 상세히 설명한다. 그러나 이는 본 발명을 설명하기 위한 실시예들을 나타내는 특정 실시예일 뿐 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 본 분야의 숙련자는 본 발명의 범위 내에서 여러 수정 변경가능함을 이해할 것이다.

이하 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

실시예

실시예 1

바리움 47.5 원자%, 알미늄 47.5 원자% 및 유러퓴 5 원자%의 조성을 갖는 두께 6 mm, 직경 7.6 cm의 원통형 바리움 알미늄 스퍼터링 타겟들을 제조하였다 (캘리포니아 조세의 ACI 합금).

그 타겟들을 0.2 내지 0.5 파스칼의 가스압력하에서 유러퓴 도우핑된 치오알루미늄에이트 막을 반응적으로 스퍼터링하도록 바리움, 알미늄 및 유러퓴의 단독 소오스로서 에드워드 모델 FL400 rf 마그네트론 스퍼터링 시스템 내에서 사용하였다.

상술한 스퍼터링 시스템을 사용하여 증착된 포스포 막들을 갖는 여러 가지 전계발광 장치들을 제조하였다. 스퍼터링 공정 가스로는 아르곤 하이드로젠 설파이드 혼합물을 스퍼터링 실 내로 도입하였으며, 막을 증착하는 동안 가스 혼합물 중의 아르곤 대 하이드로젠 설파이드의 비를 1:1 내지 4:1로 하였다. 증착하는 동안 스퍼터링 타겟들에 가해지는 rf 파워는 200 와트이었다.

증착기관은 미국특허출원 제10/326,777호 (여기에 그 내용을 전체적으로 반영한다)에 개시된 것들과 유사한 5 cm x 5 cm 크기의 유리기관이었으며, 그 위에 금 전극패드들이 증착되었다. 금 증착에 뒤이어, 미국특허출원 제09/540,288호 (여기에 그 내용을 전체적으로 반영하였다)에 예시된 바와 같은 후막 유전구조를 증착하였으며, 스퍼터링에 의해 증착된 바리움 탄탈레이트 층의 두께는 100 nm이었다.

유리폼 도우핑된 바리움 치오알루미네이트 포스포 막을 약 400 nm의 두께까지 증착한 다음, 약 10 분 동안 750 °C의 벨트화로 내에서 피이크 온도의 질소하에서 소성하였다. 그 다음, 그 포스포 막을 스퍼터링된 알미늄 니트라이드의 50 nm 두께의 층으로 덮은 후, 인듐 주석 옥사이드 투명전극 층으로 덮었다.

그렇게 만든 장치들을 40 마이크로 초의 펄스 폭, 120 내지 240 볼트 범위의 진폭 및 240 Hz의 펄스 반복률을 갖는 반복하는 교호 극성의 펄스 전압 파형을 가하면서 테스트하였다. 테스트한 장치들은 전계발광을 나타내지 않는 것으로 밝혀졌다. 에너지 분산 x-레이 분석 (EDX)은 샘플 두께 영향에 대해 정확하지 않았으며, 증착된 막들이 약 1 : 3.5의 알미늄 대 바리움의 비로 하여 바리움이 풍부한 것으로 나타났다. 이 비는 소망하는 치오알루미네이트 포스포 재료들을 형성할 수 없을 정도로 지나치게 낮았으며, 합성 바리움 알미늄 타겟들의 행태에 관하여 위에서 논의한 것을 근거로 예상되는 바와 같이 포스포 스퍼터링 타겟들로부터 바람직하게 스퍼터링된 것으로 나타났다.

실시예 2

포스포 증착을 위한 타겟들 조성이 바리움 17 원자%, 알미늄 81 원자% 및 유리폼 2 원자%인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 전계발광 장치들을 제조하였다. 이 장치들은 실시예 1의 테스트 조건하에서 전계발광을 나타냈다. 포스포 스퍼터링을 위한 공정가스 내의 아르곤 대 하이드로젠 설파이드의 비의 함수로서 EL 장치에 바로 인접하여 위치된 실리콘 웨이퍼들 상에 증착된 막들상의 에너지 분산 x-레이 분석 (EDX)에 의해 측정된 바와 같은 증착된 포스포 막들내의 원소들의 농도는 도 2에 나타난다. 실리콘 웨이퍼 상에 증착된 막들상에 EDX를 사용하여 측정된 포스포 막들의 완전한 화학 분석은 표 1 내의 후막 유전층들을 일체화시킨 여러 장치들에 대하여 나타난다. 표 1은 또한 실시예 1에서 개시한 테스트 조건들 하에서 측정된 문턱전압이상의 60 볼트에서 측정된 장치들의 문턱전압 및 휘도 및 CIE y 색 좌표를 나타낸다.

데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 샘플 두께를 교정하지 않은 EDX에 의해 측정된 바와 같은 포스포 샘플들 내의 알미늄 대 바리움의 비는 타겟들 조성의 비에 가까운 1:4.9 내지 1:5.4의 범위 내이었다. 마찬가지로 유리폼 대 바리움의 비는 타겟들 조성의 비와 유사하다. 그 장치들의 휘도는 그중에서도 최고의 알미늄 대 바리움 비를 갖는 실행 번호 1 및 2를 제외하고 자승 메터당 170 내지 210 칸델라스 (candelas)의 범위 내이었다. 그 관측된 휘도의 변동은 포스포 막들의 화학 조성에서 관측된 차이에 관계될 수도 있다.

실시예 3

후막 유전층 및 포스포 증착간에 50 nm 두께의 바리움 탄탈레이트 층을 갖는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 전계발광 장치들을 제조하였다. 그 다음, 유리폼 6 원자%와 합금된 근사 칫수 2 내지 5 mm의 금속 바리움의 펠릿들로 구성되는 바리움 및 유리폼을 위한 열 소오스 및 근사 칫수 2 내지 10 mm의 알미늄 설파이드 편들로 구성되는 제2 열 소오스 펠릿들을 사용하여 다이낙 박스 코우터 (Dynavac box coater)에서 열증발에 의해 포스포를 증착하였다. 증착하기 전에 증착실의 기압을 7×10^{-3} Pa의 기본 압력까지 낮추었다. 그 다음, 증착공정동안 3×10^{-2} Pa의 작업압력을 유지하도록 150 sccm의 속도로 하이드로젠 설파이드를 주입하여 증착실에 보충 설퍼를 제공하였다. 바리움 소오스 펠릿들을 가열하여 이 소오스 재료들을 용융시켰다. 증착하는 동안 진공실로부터 수분과 산소함유 증기종들을 제거하도록 증착실을 미국임시특허출원 제60/443,540호 (여기에 그 내용을 전체적으로 반영한다)에 개시된 바와 같은 질소 냉각 트랩과 결합하였다. 포스포 막을 초당 6 옴스트롬의 속도로 400nm의 두께로 증착하였다. 증착에 뒤이어, 그 위에 증착된 포스포 막을 갖는 장치를 720 °C의 피이크 온도로 -60 °C의 이슬점을 갖는 건조된 공기하에서 2분 동안 열처리 한 다음, 770 °C의 피이크 온도의 질소하에서 5분 동안 열처리하였다. 그 다음, 그 장치에 50 nm 두께의 알미늄 니트라이드 상부 박막 유전층 및 인듐 텅 옥사이드 (ITO) 광투과성 도체층을 증착하였다.

이 장치 및 유사 장치들을 실시예 2에 개시된 방법을 사용하여 테스트하였으며, 그 결과, 제곱 메터당 400 내지 800 칸델라스의 휘도를 나타냈다.

실시예 4

이 실시예는 하나는 유러퓌 도우핑된 바리움 금속으로 그리고 다른 하나는 알미늄 금속으로 된 2개의 금속 타겟들로부터 스퍼터링에 의해 바리움 치오알루미늄에이트 포스포 막을 증착하는 용이성을 실행하였다.

실시에 1과 유사한 여러 가지 전계발광 장치들을 160 내지 170 nm의 바리움 티탈레이트의 제1층과 50 nm의 바리움 탄탈레이트의 제2층으로 된 2층으로 구성되는 포스포 증착이전에 후막의 유전층상에 박막 유전층을 증착하는 것을 제외하고 유리기관상에 구성하였다. 포스포를 증착한 다음 하기 공정에 따라 열처리하였다.

유러퓌 도우핑된 바리움 금속 쉬트들을 완전히 건조하여 접합하기 전에 보호용제를 제거하였다. 전체 56 cm x 12 cm x 0.63 cm의 크기를 갖는 바리움 타일들의 배열을 니켈 도금된 이면 동판에 접합함으로써 건조 아르곤이 충전된 글로브 박스 (glove box) 내에서 타겟들을 구성한 다음 증착 시스템내에 설치하기 전에 진공을 해제하였다. 바리움 금속을 3 내지 6 원자% 유러퓌으로 도우핑하였다. 동일한 칫수의 순수 알미늄 금속 타겟을 일 편 만들어서 도 3에 나타난 바와 같이 니켈도금된 이면동판에 접합하였다. 그 타겟들을 20%이하의 상대 습도를 갖는 CPA2000 스퍼터링 시스템 내에 설치한 다음, 증착실을 확산을 포함하는 다중 펌프 시스템과 카이어 펌프 (cryo pump)를 사용하여 10⁻⁴Pa이하의 압력으로 감압하였다. 취급하는 동안 생성된 축적된 부식층을 포스포 막 증착 이전에 수 시간 동안 타겟들의 사전 스퍼터링에 의해 바리움 및 알미늄 타겟들로부터 제거하였다. 그 다음, 확산 펌프를 사용하여 1 내지 3Pa의 범위 내의 압력에서 아르곤 및 수소로젠 설파이드 공정분위기하에서 반응성 스퍼터링 하여 장치 기관상에 포스포 막을 증착하였다. 아르곤은 99.999 % 순도이었고, 수소로젠 설파이드는 99.9 % 순도이었다. 아르곤 대 수소로젠 설파이드의 비는 1.5:1이었다. 유러퓌 도우핑된 바리움 타겟들에 가해지는 rf 파워는 1250 과 1500 와트 사이였으며, 알미늄 타겟들에 가해진 rf 파워는 2500 내지 5000 와트이었다. 그 장치 기관을 200 °C와 400 °C 사이의 온도로 가열한 다음, 그 위에 유러퓌 도우핑된 바리움 및 알미늄의 교호층들이 증착되도록 2개의 타겟들로부터 스퍼터링되는 플럼들 (plume)을 통과한 9와 12 사이의 완전 사이클 동안 분당 42 cm의 속도의 발전형태로 전후로 통과시켰다. 증착된 펠릿들의 두께는 350과 450 nm 사이였다. 증착에 뒤이어, 펠릿들 막을 가열시간과 냉각시간을 포함하여 25분 동안 770 °C의 피크 온도의 질소하의 벨트 화로 내에서 열처리하였다.

완성된 장치를 실시예 1의 공정을 사용하여 테스트하였다. 도 4는 한 장치에 대하여 240 Hz의 펄스 반복속도의 인가 전압의 함수로서 휘도를 나타내며, 도 5는 그의 전계발광 문턱전압 이상의 전압 60 볼트로 구동되는 다른 장치에 대해 200 시간까지의 동작시간의 함수로서의 휘도를 나타낸다. 이 시간 동안 휘도는 아주 적은 감쇄를 나타내었다.

지금까지 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하였으나, 첨부된 청구범위 또는 발명의 정신으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 수정 변경이 가능하다는 것을 본 분야의 숙련자는 이해할 것이다.

표 1

실행 번호	Ar /H2S	조성, %						휘도 (cdm ²)	CIE Y	문턱 전압
		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	14.20	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	38.33	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

도면의 간단한 설명

도 1은 바리움 및 알미늄에 대한 바이너리 상 다이어그램을 나타내는 도면.

도 2는 상이한 공정가스 조성물을 사용하여 바리움 치오알루미늄에이트 포스포 막을 스퍼터링하여 만든 전계발광 장치의 휘도 의존성을 나타낸 도면.

도 3은 니켈 도금 구리 소성판에 접합된 유리폼 도우핑된 바리움 금속 및 알루미늄 금속 쉬트로 구성되는 이중 타겟 스퍼터링 조립체의 상면도.

도 4는 구동전압의 함수로서 본 발명에 의해 증착된 포스포 막을 포함하는 후막 전계발광 장치의 휘도를 나타내는 그래프.

도 5는 동작시간의 함수로서 본 발명의 방법에 의해 증착된 포스포 조성물을 혼합하는 후막 유전 전계발광 장치의 휘도를 나타내는 그래프.

발명의 상세한 설명

본 발명은 전계발광 디스플레이, 특히, 후막 유전층들을 채용하는 전계발광 디스플레이에 사용하기 위한 치오알루미늄에이트 포스포 조성물의 증착을 위한 신규한 방법이다. 본 발명의 방법은 물리적 증착법으로서, 희토류 활성화된 바리움 치오알루미늄에이트와 같은 청색발광 포스포들을 증착하기에 적합하다. 이 방법은 전계발광 디스플레이에서 사용되는 개선된 휘도 및 발광 스펙트럼을 갖는 포스포 증착을 위해 제공된다. 이 방법은 또한 비교적 간단하며 대면적 위에 포스포 막들을 경제적으로 증착하기 위해 적용가능하다.

본 발명의 방법은 물리적인 증착법으로서, 스퍼터링 또는 열증발 방법 중에서 선택할 수 있으며, 치오알루미늄에이트 포스포 조성물을 증착하기 위해 하나 이상의 소오스 재료를 사용한다. 스퍼터링 방법에서는, 소오스 재료로서, 하나 이상의 금속 스퍼터링 타겟을 채용한다. 열증발 방법에서는, 소오스 재료로서, 하나 이상의 증발 펠릿을 채용한다. 스퍼터링 타겟 또는 증발 펠릿은 바리움 알루미늄 합금, 바리움 알루미늄 중간금속 화합물, 보호된 바리움 금속 또는 그들의 조합을 포함한다. 또한 이 방법에서는 원하는 발광색을 제공하기 위해 선택된 활성화종들을 하나 이상의 소오스 재료에 첨가한다. 대안적으로, 활성화종들은 하나 이상의 소오스 재료로부터 개별적으로 제공될 수 있다. 적합한 활성화종들은 유리폼 및 세륨과 같은 희토류 금속을 포함한다.

본 발명의 제1 양상에 의하면, 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 소오스 재료는 스퍼터링 타겟 또는 증발 펠릿으로서 사용되는 바리움 알루미늄 합금이다. 바리움 알루미늄 합금을 사용하면 그들의 간단한 화학 조성으로 인하여 타겟들 또는 펠릿들로부터 제거되는 증기종들을 제어하기가 간단하다. 유리폼 활성화된 치오알루미늄에이트 조성물을 증착하기 위한 종래의 방법은 유리폼으로 도우핑된 알루미늄 설파이드 및/또는 바리움 설파이드를 포함하는 타겟들 또는 펠릿들을 사용한다. 유리폼 도우핑된 바리움 설파이드의 펠릿들 또는 타겟들로부터 발산하는 증기종들은 증발 온도 또는 스퍼터링 조건에 따라 EuS , Eu , BaS , Ba 또는 S_2 를 포함할 수도 있다. 마찬가지로, 알루미늄 설파이드로부터 발산하는 증기종들은 AlS , AlS_2 , Al_2S_2 , Al 또는 S_2 를 포함할 수도 있다. 발산하는 이러한 여러가지 종들의 타입과 상대적인 플럭스는 여러 가지 증기종들에 대한 상이한 점착계수로 인하여 증착된 막의 조성 변동을 조장하는 열증발을 위한 스퍼터링 파워, 스퍼터링 기압 또는 펠릿 온도의 변동에 따라 변화할 수도 있다. 이와 대조적으로, 본 발명에서는 펠릿들 또는 타겟들로부터 발산할 수 있는 종들만은 바람직하게 원소로 Ba , Al 및 Eu 증기들이다. 바리움 알루미늄 합금은 화학식 Ba_xAl 에 의해 표시되는 조성물이며, 여기서 x 는 약 0.15 내지 약 0.45의 범위 내이며, 본 발명의 어떤 양상에서는 약 0.20 내지 약 0.35의 범위 내이다. 추가의 스퍼터링 타겟들 또는 증발 펠릿 및 하이드로젠 설파이드와 같은 설퍼함유 공정가스도 또한 증착된 포스포 막 조성물의 조성 평형을 만들기 위해 증착실 내에서 사용될 수도 있다. 추가의 소오스 재료들(타겟들/펠릿들)은 알루미늄 금속 또는 알루미늄 설파이드 화합물을 포함할 수도 있다. 활성화종들은 유리폼 또는 세륨과 같은 희토류 원소로부터 선택되며 증착된 포스포 막 조성물의 원하는 조성을 만들기 위해 사용되는 추가의 소오스 재료들 중 어떤 것에 또는 바리움 알루미늄 합금 소오스 재료에 혼합될 수도 있다. 바리움 알루미늄 합금 소오스 재료는 본출원인의 공동계류중인 임시출원 제60/433,576호(여기에 그 내용을 전체적으로 반영한다)에 개시된 방식으로 알루미늄 금속에 혼합에 의한 합성 소오스 재료로 제조될 수도 있다.

본 발명의 다른 양상에 의하면, 소오스 재료는 BaAl_4 , $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ 또는 Ba_4Al_5 와 같은 중간금속 바리움 화합물이다. 그러한 중간금속 화합물은 바리움이 중간금속 화합물의 결정 구조 내에서 격리될 때 바리움 옥사이드, 바리움 하이드록사이드 또는 바리움 카보네이트를 형성하도록 공기 중에서 신속하게 반응하는 것을 방지한다. 원하는 발광색을 제공하기 위해 선택된 활성화종들은 또한 중간금속 화합물에도 첨가된다. 바리움 알루미늄 중간금속 화합물은 BaAl_4 , $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ 또는 Ba_4Al_5 를 포함할 수도 있다. 반응성 열증발 공정을 위한 추가의 소오스 재료 및 설퍼함유 공정가스를 사용하여 증착된 막의 조성 평형을 만든다. 그 증착된 막의 조성을 만들기 위해 필요한 추가의 소오스 재료는 알루미늄 금속 또는 알루미늄 설파이드를 포함할 수도 있다.

본 발명의 다른 양상에 의하면, 소오스 재료는 바륨 옥사이드, 바륨 하이드록사이드 또는 바륨 카보네이트를 형성하도록 공기 중에서 바륨이 신속하게 반응하는 것을 방지하는 보호된 바륨 금속이다. 보호 메카니즘은 바륨 알미늄 합금 및 알미늄 금속이 본출원인의 공동계류중인 임시특허출원 제60/433,576호에 개시된 것과 유사한 합성 소오스 재료를 형성하도록, 위에서 논의된 바와 같이, 알미늄과 같은 비반응성 매트릭스로 바륨 금속을 캡슐화할 수도 있다. 이 방식에서, 단일 소오스 재료는 반응성 스퍼터링에 의해 치오알루미네이트 막을 증착하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 이 경우에, 증착 공정 동안 침식될 때 타겟들 조성이 변동하는 것을 방지할 수 있고, 그 결과로서 증착된 막의 조성의 변동을 방지할 수 있도록 바륨이 알미늄과 다른 속도로 스퍼터링 또는 증발되지 않도록 보장되어야 한다.

보호된 바륨 금속은 바륨 금속을 휘발 보호막으로 피복하여 줌으로써 펠릿들을 증발/증착실 내에 위치시키기 전에 공기 중에서 취급될 수 있다. 보호막은 본 기술분야에서 숙련자에 의해 이해되는 바와 같이 증발될 때 진공실에서 증발 제거될 수 있는 비양성자성 용매 (non-protic solvent) 혼합물 층일 수도 있다. 그 보호 비양성자성 용매의 증기압은 소오스 재료들의 취급을 용이하게 하도록 공기 중에서 적당한 작업시간을 제공하도록 충분히 낮아야 하지만, 증착실이 바륨과의 반응 없이 진공 및 가열될 때 증발제거될 수 있을 정도로 충분히 높아야 한다. 보호막은 또한 공기 중에서 취급하는 동안 바륨을 적절하게 보호하지만, 바륨의 증착 이전에 소오스 재료들의 가열에 의해 제거될 수 있는 바륨 옥사이드, 바륨 셀레이트 또는 기타 불활성 바륨 화합물의 밀집 층을 포함할 수도 있다. 그 층은 바륨을 대기 중에 또는 기능성 보호층을 생성하기에 충분한 시간 동안 옥시젠, 실리카이드 디옥사이드 및/또는 하이드로젠 실리카이드를 저농도로 함유하는 불활성 분위기에 노출함으로써 형성될 수 있다. 보호층의 두께는 보호층의 소망하는 기능 특성과 증착실 내에 증발되기 전에 바륨이 취급되는 조건에 따라 수 원자 다이아미터에서 마이크로미터 이상까지 변화될 수도 있다. 만일 바륨 금속이 상대 습도가 가능한 한 낮게 유지되는 주위 환경에서 취급될 경우, 보호층은 얇게 만들어질 수도 있다. 일반적인 습도제어 기술에서 공지된 바와 같이 최종 탈습 단계에서 순환시켜 만들어진 공기로부터 습기를 흡수하는 화학 흡수 휠들을 채용하는 특수 탈습 시스템을 갖는 건조실을 사용함으로써 약 1% 정도로 낮은 습도까지 작업분위기를 제어하는 것이 가능하다.

본 발명의 방법은 희토류 활성화된 치오알루미네이트 염기성 포스포들을 증착하고 또한 여러 양상들에서 청색광을 방출하는 희토류 활성화된 바륨 치오알루미네이트 박막 포스포들의 증착하기 위해 적합하다. 증착된 포스포 막의 조성에서 바륨의 양인 x 값은 바륨 합금 소오스 재료들이 조성을 변화시킴으로써, 바륨 알미늄 소오스 재료들로부터 상대적인 증착물을 변화시킴으로써, 그리고 이 방법에서 사용되는 바륨 알미늄 또는 알미늄 셀파이드 소오스 재료들의 존재에 의해, 공칭 조성 $Ba_7Al_{13}S_{26.5}$ 에 상응하여 약 0 내지 0.53의 범위에 걸쳐 변화될 수 있다. 본 발명의 방법에 의하면 증착될 수도 있는 포스포 조성물들이 포함될 수 있지만 혼합되는 활성화층들을 갖는 $BaAl_4S_7$ 및 $BaAl_2S_4$ 로 제한되지는 않는다.

본 발명의 방법은 반응성 스퍼터링 증착법으로서 하이드로젠 셀파이드 또는 기타 선택적 함유 증기를 취급할 수 있는 가스주입 및 배기 시스템에 꼭 맞으며 증착 기관 가열 수단을 갖는 에드워드, 울박, 레이볼드 등에 의해 시판되는 것들과 같은 당시의 rf 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 실행될 수 있다. 스퍼터링은 cm^2 당 약 3 내지 5 와트의 전력레벨에서 실행될 수도 있다. 본 발명의 방법은 또한 본 기술분야에서 숙련된자에 의해 이해되는 바와 같이 열증발법으로 실행될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 증착된 바와 같은 포스포는 다양한 기관구조를 혼용할 수 있는 전계발광 장치 내에서 혼합된다. 그러한 장치는 예를 들어, 미국특허출원 제2003/0224221호 (여기에 그 내용을 전체적으로 반영한다)에 개시되어 있다. 특히, 기관구조는 전기 도전막이 증착된 후 그 막 상에 후막 유전층이 증착된 세라믹 쉬트인 베이스 기관을 갖는 후막 세라믹 재료를 포함한다. 적합한 베이스 기관을 예로 들면, 알루미늄, 금속 세라믹 복합체, 유리 세라믹 및 고온 유리재를 포함하는 세라믹 쉬트재들이 있지만 그들로 제한되지는 않는다. 적합한 전기 도전막들은 금 및 은 합금과 같은 본 기술에 숙련자에게 공지된 것들이지만 그들로 제한되지는 않는다. 후막층은 강유전체를 포함한다. 적합한 강유전체들로는 리드 마그네슘 니오베이트 티타네이트, 리드 지르코네이트 티타네이트, 바륨 티타네이트 및 그들의 혼합물 등이 있다. 후막층은 본출원인의 동시계류중인 PCT/CA02/01932 (여기에 그 내용을 전체적으로 반영한다)에 개시된 것일 수도 있다. 후막층은 또한 그 위에 하나 이상의 박막층을 더 포함할 수도 있다.

그 조성물의 증착은 증착된 포스포 조성에 선택이 결핍되지 않는 것이 보장되도록 폴리셀파이드 화합물의 사용하는 것과 같은 H_2S , 선택 또는 기타 휘발성 선택적 함유 화합물의 분위기 중에서 수행될 수도 있다. 하이드로젠 셀파이드 분위기 내에서 실행되는 증착은 막 내이 증착되는 종들이 하이드로젠 셀파이드로부터 유도되는 셀파이드와 반응하여 증착된 막을 셀파이드로 적절하게 포화시킬 수 있고 또한 소망하는 막 조성이 성취되는 것을 보장한다. 그러나, H_2S 없는 저압 선택적 함유 분위기 중에서 그 방법을 실행하는 것도 가능할 수 있다. 무산소 분위기가 필요 없을 수도 있다.

본 발명의 대표적인 실시예에 의하면, 그 방법은 바리움 치오알루미늄네이트 포스포의 증착을 위한 반응성 스퍼터링 증착방법이다. 소오스 재료들은 바리움 알미늄을 포함하며 조성 Ba_xAl 을 갖는 단일 스퍼터링 타겟들이다. 여기서, x 는 약 0.15 내지 약 0.45의 범위 내이고, 어떤 양상에서는 약 0.20 내지 0.35의 범위 내로서 중간금속 화합물들 $BaAl_4$ 및/또는 Ba_7Al_{13} 을 포함하는 것들이다. 도 1의 바이너리 상 다이어그램을 참조하면, 바리움 알미늄 시스템의 경우, x 의 최소값이 $BaAl_4$ 의 것에 상응하며, 따라서, 단일 펠릿들 또는 타겟들이 동질성일 경우, 그것은 공기를 향하여 비반응성 기능을 갖도록 결정면이 알미늄 원자로 구성되는 결정구조를 갖는 중간금속 화합물을 필수성분으로 하여 구성될 수 있다. 단일 x 값이 약 0.20 및 약 0.35 사이의 범위로 증가될 경우, 스퍼터링 타겟들의 조성은 $BaAl_4$ 및 Ba_7Al_{13} 및/또는 Ba_5Al_4 의 상 혼합(phase mixture)일 수 있다. 이 상 혼합은 또한 그 혼합물의 조직이 Ba_7Al_{13} 상을 $BaAl_4$ 의 매트릭스로 캡슐화시키는 그러한 것일 경우, 대기하에서 중간금속 화합물 Ba_7Al_{13} 이 공기 중에서 상대적으로 안정되지 않음에도 불구하고 하고 안정될 수 있다. 통상적으로, 이는 타겟들의 조직이 Ba_7Al_{13} 상이 $BaAl_4$ 를 포함하는 매트릭스 상으로 분산된 미분할된 봉입 상으로서 존재하는 그러한 것이면 성취될 수 있다. 이는 평균조성을 위한 공식 Ba_xAl 에서 x 가 약 0.25 및 약 0.3 사이의 값일 경우 실행될 수 있다.

단일 x 값이 0.20 이하일 경우, 소오스 재료들은 $BaAl_4$ 의 매트릭스 상의 알미늄 입자의 혼합물일 수 있다. 이 조성은 x 의 더 높은 값을 갖는 것들보다 어느 정도 낮은 것이 바람직하다. 왜냐하면, 알미늄의 증기압은 알미늄 봉입물이 펠릿들 또는 타겟들 표면에 노출될 때 알미늄의 버스트(burst)가 스퍼터링되거나 또는 증발될 수 있도록 $BaAl_4$ 의 증기압보다 훨씬 더 높기 때문이다. 이는 증착막의 조성중에 불균일성 및 과잉 알미늄을 야기한다.

본 발명의 다른 대표적인 실시예에 의하면, 그 방법은 바리움 치오알루미늄네이트 포스포 막의 열증발방법이다. 그러한 방법에서 소오스 재료들은 중간금속 화합물 $BaAl_4$ 를 포함하는 증발 펠릿들이다. 바리움이 이 화합물의 결정구조 내에서 격리되기 때문에, 그것은 공기 중에서 취급할 수 있다.

$BaAl_4$ 소오스 재료들은 펠릿들 내의 바리움 대 알미늄의 비를 보존하기 위한 그러한 방식으로 증발되므로 안정된 소오스 재료들을 제공할 수 있다. 이 안정성은 $BaAl_4$ 조성으로부터 편차가 있을 경우, 재료들의 행태에 의해 설명될 수 있다. 단일 조성에서 알미늄이 약간 풍부할 경우, 펠릿들은 봉입 상으로서 소량의 알미늄 금속을 함유하는 $BaAl_4$ 로 구성될 것이다. 알미늄이 산화되지 않을 경우, 펠릿들의 조성을 $BaAl_4$ 의 것 뒤까지 이끄는 그의 더 높은 증기압으로 인하여 $BaAl_4$ 보다 신속하게 증발할 것이다. 마찬가지로, 단일 조성에서 바리움이 약간 풍부할 경우, 펠릿들은 봉입상으로서 소량의 Ba_7Al_{13} 을 함유하는 $BaAl_4$ 로 구성될 것이다. 이 역시 $BaAl_4$ 보다 신속하게 증발할 것이며, 펠릿 조성을 $BaAl_4$ 의 뒤까지 이끌 것이다.

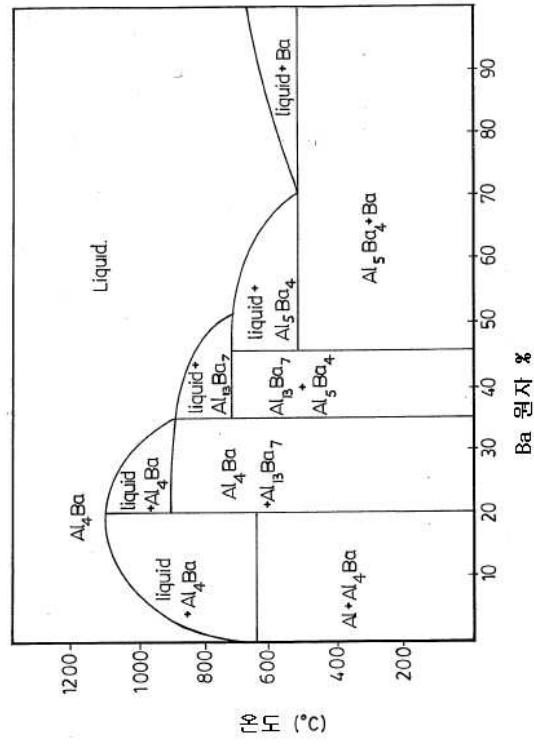
본 발명의 실시예들 중 어느 것에 의하면, 증착된 바리움 치오알루미늄네이트 포스포 막의 소망하는 조성을 성취하기 위해 반응성 증착 공정을 위한 선택적 공정가스 및 추가의 소오스 재료들을 사용하여 증착막의 조성의 평형을 완성한다. 추가의 타겟들은 좀더 알미늄이 풍부한 막을 원할 경우 알미늄 금속 또는 알미늄 설파이드를 또는 좀더 바리움이 풍부한 막을 원할 경우 보호된 바리움 금속 또는 바리움 설파이드를 포함할 수도 있다.

요약하면, 본 발명은 포스포가 높으면서 휘도가 균일하고 발광색이 적합한 전계발광 디스플레이를 위한 다중 원소 포스포 박막 조성을 증착하기 위한 신규한 물리적 증착법이다. 이 방법은 하나 이상의 소오스 재료들로서 중간금속 바리움 알미늄 화합물, 바리움 알미늄 합금 또는 보호된 바리움 알미늄 금속을 포함하는 것들을 사용하는 것을 반영한다.

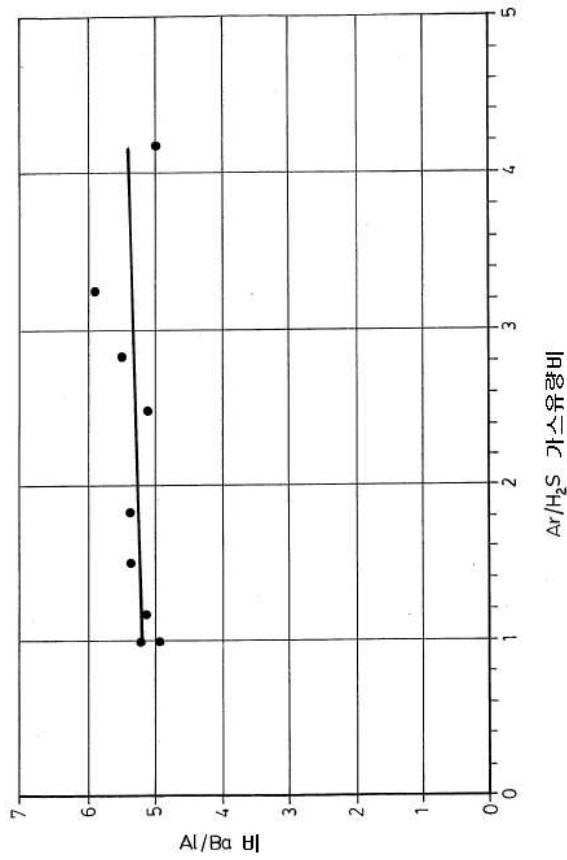
상기 내용은 일반적으로 본 발명을 개시한 것이다. 좀더 완성된 이해를 위해 하기의 구체적인 실시예들을 설명한다. 이 실시예들은 예시 목적으로 개시된 것으로 본 발명의 범위를 한정시키기 위한 것이 아니다. 형태의 변화 및 등가물의 치환은 환경에 따라 제안 및 고려될 수 있다. 여기서 특정한 용어를 사용하였지만 그러한 용어는 설명을 위한 것이며 제한을 위한 것이 아니다.

도면

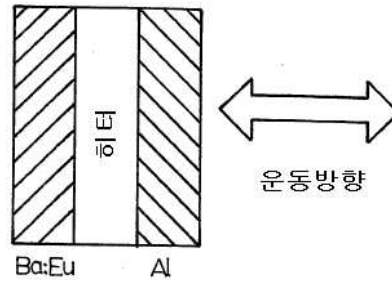
도면1



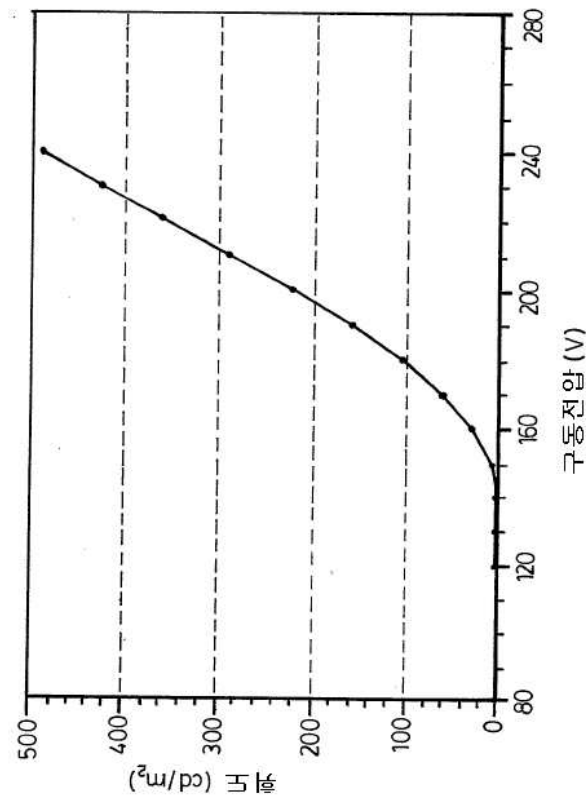
도면2



도면3



도면4



도면5

