

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 466 497

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 24927**

(54) Nouveaux dépôts luminescents, leur préparation et leurs applications.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 11/475; C 23 C 13/00; H 05 B 33/14.

(22) Date de dépôt..... 5 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 10-4-1981.

(71) Déposant : Etablissement public dit : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA
RECHERCHE (ANVAR), résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Benoit, Paul Benalloul et Joseph Mattler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

L'invention concerne les dépôts luminescents.

Elle a plus particulièrement pour objet de nouveaux dépôts luminescents, notamment cathodo- et surtout électroluminescents, constitués d'une matrice à base de sulfure, de sélénium ou de fluorure de zinc ou de cadmium et renfermant des centres "lumocen", c'est-à-dire des centres capables de fournir, sous excitation, par exemple par bombardement électronique, une luminescence provenant d'un centre complexe de type moléculaire.

10 L'invention a également pour objet un procédé pour la préparation de tels dépôts et des moyens permettant la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention a en outre pour objet l'utilisation de ces dépôts.

15 Les dépôts luminescents suscitent actuellement de nombreuses recherches, compte-tenu des applications multiples et variées qu'ils présentent déjà ou que l'on envisage.

Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne les dépôts en couches présentant des propriétés cathodoluminescentes et encore plus électroluminescentes. Malgré les recherches déjà effectuées, c'est surtout dans le domaine des couches minces électroluminescentes que beaucoup de problèmes restent encore à résoudre. Ces recherches visent l'obtention de dispositifs électroluminescents en couches minces de grande surface et de brillance suffisamment élevée pour permettre des applications telles que par exemple l'obtention d'écrans de télévision en trichromie, d'écrans matriciels en trichromie, par exemple dans les consoles d'ordinateurs, la publicité lumineuse, l'affichage monochrome ou polychrome ou encore l'éclairage en couleur ou en lumière blanche par un système solide.

Jusqu'à présent le problème n'a été résolu que très partiellement. En effet, on a déjà réalisé des écrans plats émettant, en électroluminescence, une couleur orange (à 5800 Å) à partir d'une couche active constituée d'une matrice de sulfure de zinc dopée par des ions Mn^{2+} .

2

On a aussi proposé d'autres solutions devant permettre théoriquement d'obtenir, selon les conditions opératoires, des émissions couvrant tout le domaine visible des longueurs d'ondes, sans toutefois apporter de solution satisfaisante du point de vue pratique.

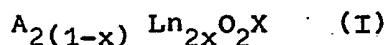
On a ainsi proposé d'introduire, dans la matrice de ZnS, des centres complexes dits "Lumocen" (Luminescence from Molecular Centers), c'est-à-dire des centres moléculaires permettant d'obtenir une luminescence. On a plus précisément proposé d'introduire, dans la matrice de ZnS, des centres luminescents LnF_3 (Ln représentant un lanthanide émettant dans le visible). Grâce au choix judicieux du ou des lanthanides utilisés, on peut ainsi obtenir une luminescence pour chacune des longueurs d'ondes visibles. Malheureusement, les niveaux de brillance obtenus grâce à ce système sont insuffisants pour les applications envisagées.

L'invention a donc pour but d'obtenir des dépôts luminescents en particulier électroluminescents, pour toute la gamme des longueurs d'ondes visibles et présentant un niveau de brillance suffisant pour les applications indiquées précédemment.

Ce but a été atteint grâce à l'invention qui a pour objet un dépôt luminescent comprenant

25 a) une matrice à base de ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF_2 , CdF_2 ou du mélange d'au moins deux de ces composés et

b) 1 à 6 % en mole/mole de matrice d'un oxysulfure ou oxysélénium complexe de formule générale



30 dans laquelle :

A représente un atome d'yttrium, de lanthane ou de gadolinium;

Ln représente un atome de praséodyme, néodyme, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium ou thulium;

X représente un atome de soufre ou de sélénium; et x est un nombre compris entre 0,1 et 0,7.

Le dépôt se présente de préférence sous forme d'une couche mince ayant une épaisseur de 0,2 à 1 μ .

40 La matrice est de préférence à base de ZnS.

3
Dans la formule générale I ci-dessus :

- A représente de préférence un atome d'yttrium ou de lanthane;
- Ln représente de préférence un atome d'europtium, de terbium ou de thulium qui, lorsqu'ils sont excités par des électrons accélérés, fournissent les trois couleurs fondamentales à savoir le rouge, le vert et le bleu respectivement;
- 5 X représente de préférence un atome de soufre; et
- 10 x a de préférence une valeur comprise entre 0,2 et 0,5.

L'invention a en outre pour objet en tant que moyens utilisables pour la préparation des dépôts luminescents selon l'invention, les oxysulfures et oxyséléniums de formule générale I telle que définie ci-dessus qui présentent une composition nouvelle par rapport à celle des composés de même type utilisés jusqu'à présent dans lesquels x a une valeur comprise entre 0,05 et 0,1. Ils peuvent être préparés par exemple par co-
20 précipitation des oxalates des éléments A et Ln choisis, présents dans la proportion x, puis calcination pour former l'oxyde de formule :

$A_{2(1-x)} Ln_{2x} O_3$

puis enfin calcination de cet oxyde en présence de H_2S
25 ou d'un dérivé du sélénium selon le cas.

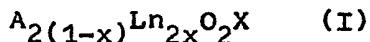
L'invention vise également en tant que matière première pour la préparation des susdits dépôts, les mélanges obtenus à partir de :

- 1°) ZnS , CdS , $ZnSe$, $CdSe$, ZnF_2 , CdF_2 ou les mélanges obtenus à partir d'au moins deux de ces composés et
- 2°) un composé complexe de formule générale I telle que définie plus haut, dans la proportion de 1 à 6 % en mole/mole du composé ou mélange de composés selon 1°).

35 Conformément à l'invention les susdits dépôts peuvent être obtenus par mise en oeuvre d'un procédé relevant de la technique dite de "sputtering", ou pulvérisation cathodique radiofréquence.

40 Ce procédé est caractérisé par le fait qu'à l'intérieur d'une enceinte de pulvérisation sous vide (sputte-

ring), dans laquelle la pression des gaz résiduels est inférieure à 10^{-5} torr et dans laquelle sont disposés d'une part au moins un substrat devant recevoir le dépôt luminescent et d'autre part au moins une cathode compréhendant, éventuellement en mélange, au moins un des composés ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF₂ et CdF₂, et 1 à 6 % exprimés en mole/mole d'un oxysulfure ou oxysélénium complexe de formule générale



10 dans laquelle A, Ln, X et x sont définis comme précédemment

successivement :

- on introduit un mélange gazeux constitué d'un gaz inerte pouvant renfermer jusqu'à 5 % d'oxygène, la pression finale devant être de 10^{-2} à 10^{-4} torr,
- 15 et
- on effectue, par pulvérisation cathodique, le dépôt sur le substrat de la matière constitutive de la ou des cathodes.

20 Pendant la mise en œuvre de ce procédé, la vitesse du dépôt et son épaisseur sont contrôlées par exemple selon la méthode interférentielle, au moyen d'un laser.

Avantageusement on soumet le dépôt ainsi obtenu à un "recuit" sous atmosphère inerte, de préférence d'argon, 25 à une température voisine de 500°C, pendant environ 30 minutes, afin d'augmenter son efficacité lumineuse, c'est-à-dire sa brillance.

Selon un mode particulièrement préféré de mise en œuvre de l'invention, le composé destiné à constituer 30 la matrice (c'est-à-dire ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF₂ ou CdF₂ ou le mélange d'au moins deux de ces composés) et l'oxysulfure ou oxysélénium choisi, sont pulvérisés à partir d'une cathode constituée de leur mélange, dans les proportions désirées et obtenue à partir de leurs pou- 35 dres.

Selon un autre mode de mise en œuvre de l'invention, les composés constituant le dépôt luminescent sont pulvérisés à partir de cathodes séparées.

Selon encore un autre mode de mise en œuvre de

l'invention, les cathodes soumises à la pulvérisation comprennent une couche du composé destiné à constituer la matrice, munie à sa surface de petites pastilles de l'oxysulfure ou oxysélénium choisi.

5 Les conditions de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, notamment la température du substrat, dépendent largement des différents paramètres qui interviennent et en particulier des caractéristiques de l'enceinte. Les conditions optimales sont définies grâce à des essais préliminaires.

10 L'enceinte de pulvérisation sous vide [ou "sputtering"] comprend essentiellement :

- un module diode radiofréquence du type de celui commercialisé par exemple par la Société MATHIS ou CVC,
- 15 mais dans lequel la cathode est en position basse;
- un système de chauffage et de refroidissement du porteur substrat; et
- un système optique de contrôle d'épaisseur du dépôt.

20 Le support de cathode peut être réalisé à partir d'un disque métallique, par exemple en aluminium. Selon le mode particulièrement préféré de mise en oeuvre de l'invention, on dépose sur ce disque un mélange, dans les proportions désirées, du composé ou mélange de composés devant constituer la matrice et du composé de formule générale I choisi, par exemple par l'intermédiaire d'une pâte préparée à l'aide d'un solvant inerte volatile, tel que l'acétone, avec évaporation subséquente dudit solvant.

25 La nature du substrat est choisie en fonction des applications envisagées, de l'existence d'un éventuel recuit et des coefficients de dilatation des dépôts effectués.

30 Le gaz inerte que l'on introduit dans l'enceinte est de préférence de l'argon.

35 On utilise une certaine proportion d'oxygène quand on veut compenser les déficits en oxygène éventuellement observés lors d'essais préliminaires effectués en présence d'un gaz inerte seul. La proportion de l'oxygène dans le mélange gazeux dépend des conditions expérimentales,

par exemple des vitesses de pompage et de dépôt.

La pulvérisation cathodique peut être effectuée à l'aide d'un système diode radiofréquence dont le principe est bien connu.

Quel que soit le mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, les centres complexes "Lumocen" s'introduisent dans la matrice sans décomposition et sans former d'agglomérats.

Les dépôts obtenus, notamment lorsqu'ils se présentent sous la forme d'une couche mince, peuvent constituer l'élément actif d'une cellule électroluminescente constituée d'un empilement présentant la succession : "métal-isolant-semi-conducteur-isolant-métal" ou M.I.S.I.M., fonctionnant sous tension alternative.

Les cellules obtenues à partir des couches minces selon l'invention peuvent être alimentées en courant alternatif (sinusoïdal ou pulsé) de 5 kHz, sous des tensions de 50 à 200 volts efficaces.

Les intensités lumineuses émises ont des valeurs d'environ 10 à 20 fois supérieures à celles des cellules "dopées" avec des fluorures de terres rares, mais environ 5 fois inférieures à celles émises par le dispositif au sulfure de zinc "dopé" par des ions magnésie de l'art antérieur. De plus, et c'est là une caractéristique importante remarquable de ces nouvelles cellules, on n'observe pas de "saturation" de la lumière quand la tension appliquée est élevée.

En associant plusieurs dépôts, en particulier en couches minces, comprenant des oxysulfures ou oxyséléniums dans lesquels les éléments Ln sont différents, il est possible de constituer des dispositifs fonctionnant, notamment en électroluminescence, en polychromie.

L'exemple suivant sert à illustrer l'invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE

Réalisation d'une couche mince de ZnS "dopé" par $Y_{2(1-x)}^{3+} Eu_{2x}^{2+} O_2 S$

Confection de la cathode

On mélange dans l'acétone, à l'aide d'un agita-

teur magnétique, 80,5 g de poudre de ZnS de pureté 99,95 % et 5,9 g de poudre de $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}O_2S$ (avec $x = 0,3$). On obtient ainsi un mélange contenant 1,4 % de Eu^{3+} par mole de ZnS.

5 Le mélange obtenu est déposé sur un support en aluminium de 10 cm de diamètre devant servir de support de cathode, puis séché d'abord à l'air à 150°C et ensuite sous vide à 500°C. L'épaisseur de la cathode est alors de 2,5 mm.

10 Réalisation d'une couche.

Dans une enceinte dans laquelle on a préalablement placé face à face, à une distance de 4 cm, la cathode décrite ci-dessus et un substrat en verre résistant à la chaleur désigné par la marque déposée Pyrex ayant une 15 surface de 25 x 35 mm, on réalise un vide moléculaire de 10^{-6} torr. On fait ensuite entrer dans cette enceinte un mélange gazeux constitué d'argon et de 1 % d'oxygène tout en maintenant un pompage secondaire fortement diminué par une vanne de réglage, ceci pendant 30 minutes. La pression 20 dans l'enceinte se stabilise alors à 4.10^{-3} torr.

Parallèlement le substrat est chauffé sous vide durant une heure à 400°C.

Pulvérisation cathodique

La pression étant maintenue à la valeur de 4.10^{-3} 25 torr sous atmosphère d'argon contenant 1 % d'oxygène avec écoulement continu du gaz et pompage, on réalise la pulvérisation cathodique au moyen d'un système diode radio-fréquence sous une tension continue de 1100 V avec une puissance de 60 W, la hauteur de la zone d'accélération 30 des ions ou "espace sombre" étant de 2,7 cm et la température du substrat ayant été ramenée à 180°C.

La vitesse du dépôt est contrôlée optiquement à l'aide d'un laser; elle est comprise entre 30 et 50 Å par minute.

35 On arrête la pulvérisation lorsque la couche obtenue a une épaisseur de 5000 Å.

Le générateur utilisé est un appareil R.D. Mathis S.G. 1250, de 1250 watts et 13,56 MHz.

Le module de "sputtering" réalisé au laboratoire

comprend essentiellement les éléments mentionnés précédemment.

Traitement thermique de la couche mince obtenue.

5 Afin d'augmenter l'efficacité lumineuse de la couche mince, on la soumet à un recuit à 500°C durant 30 minutes, sous atmosphère d'argon.

Résultats :

La couche ainsi obtenue est luminescente dans le rouge (env. 6000 Å).

10 Une cellule préparée à partir de cette couche et fonctionnant sous 155 V et 5 kHz a une luminance (ou "brillance") de 70 cd/m². On n'observe pas de saturation lorsque la tension croît.

15 En procédant de façon analogue on peut réaliser d'autres couches minces luminescentes émettant également dans le rouge (en utilisant une autre matrice ou en remplaçant, dans le composé de formule générale I, l'yttrium par le lanthane ou éventuellement le gadolinium et le soufre par le sélénium). On peut encore, en remplaçant l'euro

20 pium par une autre terre rare émettant dans le visible, obtenir d'autres couleurs visibles, notamment le bleu et le vert en utilisant respectivement le terbium ou le thulium.

25 On peut en particulier réaliser des couches minces émettant dans l'une des couleurs fondamentales en utilisant une matrice en sulfure de zinc "dopée" par :

$Y_{2(1-x)}Eu_{2x}O_2S$ ou $La_{2(1-x)}Eu_{2x}O_2S$ pour le rouge

$Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_2S$ ou $La_{2(1-x)}Tb_{2x}O_2S$ pour le vert; et

$Y_{2(1-x)}Tm_{2x}O_2S$ ou $La_{2(1-x)}Tm_{2x}O_2S$ pour le bleu.

30 Ainsi, on a par exemple préparé, selon le procédé décrit précédemment, une couche mince émettant dans le vert, de ZnS "dopé" par $La_{2(1-x)}Tb_{2x}O_2S$. Une cellule obtenue à partir de cette couche et fonctionnant sous 151 V et 5 kHz a une luminance de 350 cd/m². On n'observe pas de saturation lorsque la tension croît.

35 Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Dépôt luminescent comprenant
a) une matrice à base de ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF₂,
CdF₂ ou du mélange d'au moins deux de ces composés
et

5 b) 1 à 6 % en mole/mole d'un composé complexe de
formule

$A_2(1-x)Ln_{2x}O_2X$ (I)
dans laquelle :

10 A représente un atome d'yttrium, de lanthane ou de
gadolinium;

Ln représente un atome de praséodyme, néodyme, sama-
rium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium
ou thulium;

15 X représente un atome de soufre ou de sélénium; et
x est un nombre compris entre 0,1 et 0,7.

2. Dépôt luminescent selon la revendication 1, ca-
ractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une cou-
che mince ayant une épaisseur de 0,2 à 1 μ .

3. Dépôt luminescent selon la revendication 1 ou 2,
20 caractérisé en ce que la matrice est à base de ZnS.

4. Dépôt luminescent selon l'une quelconque des re-
vendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans le com-
posé de formule générale I, A représente un atome d'yt-
trium ou de lanthane.

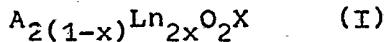
25 5. Dépôt luminescent selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, caractérisé en ce que Ln repré-
sente un atome d'europium, de terbium ou de thulium.

6. Dépôt luminescent selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, caractérisé en ce que X repré-
30 sente un atome de soufre.

7. Dépôt luminescent selon l'une quelconque des
revendications 1 à 6, caractérisé en ce que x est
compris entre 0,2 et 0,5.

35 8. Procédé pour préparer le dépôt luminescent se-
lon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caracté-
risé par le fait qu'à l'intérieur d'une enceinte de
pulvérisation sous vide (sputtering), dans laquelle la
pression des gaz résiduels est inférieure à 10⁻⁵ torr
et dans laquelle sont disposés d'une part au moins un

substrat devant recevoir le dépôt luminescent et d'autre part au moins une cathode comprenant, éventuellement en mélange, au moins un des composés ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF₂ et CdF₂, et 1 à 6 % exprimés en mole/mole d'un oxy-
sulfure ou oxysélénium complexe de formule générale



dans laquelle A, Ln, X et x sont définis comme précédemment

successivement :

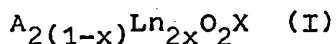
10 - on introduit un mélange gazeux constitué d'un gaz inerte pouvant renfermer jusqu'à 5% d'oxygène, la pression finale devant être de 10⁻² à 10⁻⁴ torr, et
- on effectue, par pulvérisation cathodique, le dépôt sur le substrat de la matière constitutive de la ou
15 des cathodes.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de recuit sous atmosphère inerte, de préférence d'argon, à une température voisine de 500°C, pendant environ 30 minutes.
20 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la matrice et l'oxysulfure ou oxysélénium choisis sont pulvérisés à partir de leur mélange, dans les proportions désirées, constituant à partir de leurs poudres, la ou les cathodes.

25 11. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que les composés destinés à constituer le dépôt luminescent sont pulvérisés à partir de cathodes séparées.

12. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la cathode comprend une couche du composé destiné à constituer la matrice, munie à sa surface de petites pastilles de l'oxysulfure ou oxysélénium choisi.
30

13. Composé complexe destiné à la préparation du dépôt luminescent selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale



dans laquelle

A représente un atome d'yttrium, de lanthane ou de gadolinium;

Ln représente un atome de praséodyme, néodyme, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium ou thulium;

X représente un atome de soufre ou de sélénium; et

5 x est un nombre compris entre 0,1 et 0,7.

14. Mélange destiné à la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend de la poudre de ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnF₂, CdF₂ ou un mélange des poudres d'au moins deux de ces composés et

10 1 à 6 % en mole/mole de poudre du composé complexe selon la revendication 13.

15. Cellule électroluminescente, caractérisée en ce qu'elle comprend, en tant qu'élément actif, au moins un dépôt selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

15 16. Utilisation des dépôts luminescents selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication d'écrans de télévision en trichromie, d'écrans matriciels en trichromie, de panneaux de publicité lumineuse ou d'affichage mono ou polychrome, ou de panneaux d'éclairage en couleur ou en lumière blanche par un système solide.