

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710171113.8

[43] 公开日 2008 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 101175347A

[22] 申请日 2007.11.28

[21] 申请号 200710171113.8

[71] 申请人 上海广电电子股份有限公司

地址 200060 上海市普陀区长寿路 97 号

[72] 发明人 肖 田 楼均辉 陈晨曦 周团团  
张 羿

[74] 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

代理人 吴宝根

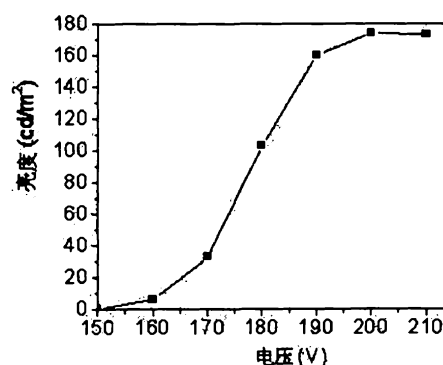
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法

## [57] 摘要

本发明公开了一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法，属于交流驱动无机电致发光显示器的制造技术领域，本发明的方法将相应的氧化物粉末直接喷涂在金属背板上制成陶瓷靶材，并用该靶材溅射镀膜形成氧化物发光薄膜，应用到无机电致发光显示器中。本发明大幅度降低了溅射沉积大面积氧化物发光薄膜所用大尺寸靶材的制作成本，避免了陶瓷靶材制作烧结过程中的开裂，降低了靶材在使用过程中开裂的概率，使靶材成分更容易调整，降低了显示器研发和生产的成本。



1. 一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,包括如下步骤, 一个将制作氧化物发光层需要的氧化物粉末按照所需要的配比混合均匀的步骤; 一个将混合好的粉末用等离子喷涂法喷涂到金属背板上, 制成喷涂靶的步骤; 一个用喷涂靶材在真空室中磁控溅射, 沉积制作氧化物发光层薄膜的步骤; 一个氧化物发光层薄膜在空气中或者真空中退火的步骤。
2. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,所述的粉末为硅酸锌、氧化锌、氧化锆和氧化锰的混合物。
3. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,所述的粉末为氧化钡、氧化镓和氧化铟的混合物。
4. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,将粉末混合均匀后,在高温中预先烧结,使各种成分发生反应。
5. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,对于硅酸锌、氧化锌、氧化锆、氧化锰的混合粉末加热温度在 1000℃~1500℃之间。
6. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,用氩离子喷涂混合好的粉末到金属背板上,背板为金属铜、或者不锈钢。
7. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,将粉末喷涂到金属背板上形成的喷涂层的厚度控制在 0.1~10 毫米之间。
8. 根据权利要求7所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,将粉末喷涂到金属背板上形成的喷涂层的厚度控制在 0.5~3 毫米。
9. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法,其特征是,所述的氧化物发光层的厚度在 100 纳米~1000 纳米之间。

- 
10. 根据权利要求9所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法, 其特征是, 所述的氧化物发光层的厚度在 300~600 纳米之间。
  11. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法, 其特征是, 用射频磁控溅射方法成膜。
  12. 根据权利要求 11 所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法, 其特征是, 在真空室中进行磁控溅射的气氛为氩气、氧气、或者氩气和氧气的混合气体。
  13. 根据权利要求1所述的一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法, 其特征是, 在真空中退火时, 通入氧气。

## 无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法

### 技术领域：

本发明属于平板显示技术领域，特别涉及一种无机电致发光显示器，特别是一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法。

### 背景技术：

无机电致发光(EL)平板显示器具有全固态、重量轻、厚度薄、视角大、结构简单等特点，能在低温、震动等恶劣环境中使用，有着很广阔的应用前景。无机电致发光显示器一般使用硫化物或者氧化物作为发光层，其中以氧化物作为发光层，具有膜层制作工艺简单、器件抗潮气能力强、色彩丰富、易于大规模生产等优点。为了得到符合实用要求的发光效率，通常使用多组元成分的氧化物作为发光层。真空磁控脉冲溅射是目前制作氧化物发光层薄膜最常用、最成熟的成膜方法。用相应成分的陶瓷靶材在真空室中溅射，在玻璃基板上成膜。对于小尺寸显示器，可以用小尺寸的靶材，但是大尺寸显示器的制作要求在大尺寸的玻璃基片上成膜均匀、效率高，这就需要相应的提高溅射陶瓷靶材的尺寸。目前传统的多组分氧化物陶瓷靶材的常用制作方法为：先将各种成分按照需要的比例混合后，用冷等静压压紧，再高温烧结成板状的靶材；或者成本更高的直接用热等静压烧结成靶。由于烧结过程中大尺寸的陶瓷靶材很容易因为热应力碎裂，所以烧结的板状靶材尺寸不能太大。为了满足大尺寸显示器的制作要求，只能将多个小尺寸陶瓷靶材拼接成一个大尺寸靶材。同时，为了防止板状靶材在烧结过程中碎裂，还需要有一定的厚度，不能做得太薄。另外，溅射镀膜时为了更好地将靶材固定在底座上（特别当靶材在竖直位置溅射时），同时为了提高冷却效果，通常还需要将靶材绑定在金属背板上，目前成熟的绑定方法是用金属钢绑定，但是钢价格昂贵。

传统的大尺寸电致发光显示器氧化物发光层溅射所用靶材制作方法的不足之处是：陶瓷靶材烧结过程中成本高，周期长，且烧结过程中容易碎裂；大尺寸靶材需要多个靶材拼接，进一步提高成本；烧结制成的板状陶瓷如果厚度太薄，烧结过程中很容易碎裂，但如果太厚，靶材在高功率溅射使用过程中因冷却困难而容易碎裂；烧结好的陶瓷靶固定在靶材底座上时，由于是硬接触，所以很难保证完全接触良好，这会严重影响溅射使用过程中靶的散热，使靶容易碎裂，而如果为了提高冷却效果用金属钎绑定，则成本较高；对竖直使用的靶，为了固定位置，更需要用金属钎将几块小尺寸的靶材绑定在金属背板上，成本较高；当靶材中的成分需要调整时，需要制作新的靶材，但由于新靶材制作成本高，周期长，所以成分调整比较困难。

#### 发明内容：

本发明的目的在于提供一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法，所述的这种方法要解决现有技术中的无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法中的陶瓷靶材烧结过程中成本高、周期长、且烧结过程中容易碎裂的技术问题，同时要解决大尺寸靶材需要多个靶材拼接，成本高的技术问题，还要解决新靶材制作成本高，周期长，成分难调整的技术问题。

本发明提供了一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法，包括如下步骤，一个将制作氧化物发光层需要的氧化物粉末按照所需要的配比混合均匀的步骤；一个将混合好的粉末用等离子喷涂法喷涂到金属背板上，制成喷涂靶的步骤；一个用喷涂靶材在真空室中磁控溅射，沉积制作氧化物发光层薄膜的步骤；一个氧化物发光层薄膜在空气中或者真空中退火的步骤。

进一步的，如果制作的是绿光无机电致发光器件，所述的粉末为硅酸锌、氧化锌、氧化锆和氧化锰的混合物。

进一步的，如果制作的是红光无机电致发光器件，所述的粉末为氧化钪、氧化镱和

氧化铕的混合物。

进一步的，将粉末混合均匀后，在高温中预先烧结，以使各种成分发生反应，使之变得更稳定，从而有效控制喷涂靶材成分偏离原始粉末成分。

进一步的，对于硅酸锌、氧化锌、氧化锆、氧化锰的混合粉末加热温度在  $1000^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$  之间。

进一步的，用氩离子喷涂混合好的粉末到金属背板上，背板为金属铜、或者不锈钢。

进一步的，将粉末喷涂到金属背板上形成的喷涂层的厚度控制在  $0.1\sim 10$  毫米之间，太薄则影响了靶的使用寿命，太厚则影响溅射使用过程中的冷却效果。

进一步的，将粉末喷涂到金属背板上形成的喷涂层的厚度控制在  $0.5\sim 3$  毫米。

进一步的，所述的氧化物发光层的厚度在  $100$  纳米 $\sim 1000$  纳米之间。

进一步的，所述的氧化物发光层的厚度在  $300\sim 600$  纳米之间。

进一步的，用射频磁控溅射方法成膜。

进一步的，在真空室中进行磁控溅射的气氛为氩气、氧气、或者氩气和氧气的混合气体。

进一步的，真空中退火时，通入氧气，以避免发光层、介质层中氧的缺失。

本发明的优点在于：1) 对于大尺寸的陶瓷靶材，不需要多个小尺寸靶材拼接形成，而是可以在大尺寸的金属背板上直接喷涂，一次性制成靶材，这样省却了通常陶瓷靶材制作中粉末压力成型-高温烧结的过程，也避免了烧结过程中靶材易碎的问题，大大节省了时间和材料成本。2) 由于大尺寸金属背板很容易制作，喷涂靶的尺寸能远远大于烧结而成的陶瓷靶，所以在尺寸范围上喷涂靶具有很大的优势。3) 用喷涂法制作的靶材与金属背板的结合很紧密，提高了溅射使用过程中靶材的冷却效果，同时由于很容易控制靶材的厚度，所以溅射使用过程中降低了靶材碎裂的概率。4) 对竖直使用的靶材，不再需要用价格昂贵的铟绑定，进一步降低了成本。5) 如果使用过程中成分需要调整，由于制作新的喷涂靶材成本低，周期短，金属背板还能够重复利用，所以调整靶材的成

分相对容易得多。

本发明和与现有技术相比，大幅度降低了大尺寸氧化物靶材的制作成本，避免了陶瓷靶材制作烧结过程中的开裂，缩短了制作周期；降低了靶材使用过程中碎裂的概率；靶材的成分调整更容易，降低了显示器研发和生产的成本。

#### 附图说明：

图1为本发明实施例1中用喷涂靶材溅射的EL发光层退火后的XRD衍射图。

图2为本发明实施例1中的绿光EL器件在脉冲宽度为30微秒和频率为200赫兹的交流脉冲电压下测得的亮度-电压曲线。

图3为本发明实施例1中的绿光EL器件在240V交流脉冲电压下的电致发光光谱图。

图4为本发明实施例2中的绿光EL器件在脉冲宽度为30微秒、频率为200赫兹的交流脉冲电压下测得的亮度-电压曲线。

图5为本发明实施例2中的绿光EL器件在220V交流脉冲电压下的电致发光光谱图。

图6为本发明实施例3中的绿光EL器件在脉冲宽度为30微秒、频率为200赫兹的交流脉冲电压下测得的亮度-电压曲线。

图7为本发明实施例3中的绿光EL器件在200V交流脉冲电压下的电致发光光谱图。

#### 具体实施方式：

以下结合附图说明对本发明的实施例作进一步详细描述，但本实施例并不用于限制本发明，凡是采用本发明的相似方法及其相似变化，均应列入本发明的保护范围。

本发明提供了一种用喷涂法制作的陶瓷靶材溅射制作氧化物EL发光层薄膜，并将其应用到无机电致发光平板显示器中的方法，大幅度降低了大尺寸氧化物靶材的制作

成本，降低了靶材使用过程中开裂的概率，使靶材成分容易调整，降低了显示器件研发和生产过程中的成本。具体实施例如下：

#### 实施例 1

将掺锰硅酸锌（绿光荧光粉）、氧化锌（纯度 99.99%）、氧化锆（纯度 99.999%）、氧化锰（纯度 99.99%）粉末按照 1：1.92：1：0.08 的摩尔比混合均匀，用氩气等离子喷涂到无氧铜背板上，喷涂完后绿光陶瓷靶材厚度为 1 毫米。

在 TFT-LCD 玻璃基板上的透明下电极 ITO 上溅射沉积下介质层钛酸锶钡，厚度为 300 纳米。然后用上述方法制成的喷涂靶材在下介质层钛酸锶钡上溅射 400 纳米绿光 EL 发光层。发光层溅射条件为：本底真空为  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa，Ar/O<sub>2</sub> 比为 9：1，溅射气压为 0.1 Pa，基片温度 200℃，靶基距为 5 cm，溅射功率密度为 8.8 W/cm<sup>2</sup>。溅射完后在真空退火炉中 730℃退火一小时，退火过程中通入氧气至  $1.2 \times 10^{-2}$  Pa。发光层退完火后的 XRD 测试结果如图 1 所示，其中的部分衍射峰来自基片，部分来自绿光发光层中的硅锆酸锌成分。发光层的 XPS 成分分析结果显示绿光膜的成分为  $\text{Zn}_{4.08}\text{Si}_{5.14}\text{Ge}_{1.82}\text{O}_{35.65}\text{Mn}_{0.34}$ ，其中 Zn 和 Ge 缺失比较多，这是在喷涂制靶和薄膜溅射过程中造成的。然后在发光层上溅射上介质层钛酸锶钡和五氧化二钽，钛酸锶钡厚度为 400 纳米，五氧化二钽厚度为 400 纳米。最后用电子束蒸发 150 纳米铝上电极。图 2 显示的是该绿光器件的亮度-电压曲线，测试的脉冲电压脉冲宽度为 30 微秒，频率为 200 赫兹。图 3 显示的是该绿光 EL 器件在施加 240V 交流脉冲电压时的电致发光光谱图，光谱坐标为 (x=0.490, y=0.501)，光谱图显示除了 540nm 左右的绿光峰外，在 608nm 还有比较明显的红光峰，其中绿光峰来自结晶的硅锆酸锌成分，红光峰来自非结晶的硅酸锌成分，这是由于 Zn 和 Ge 的缺失导致发光层部分结晶困难造成的。

#### 实施例 2

喷涂靶制备方式与实施例 1 相同，但是在喷涂前绿光粉末混合均匀后预先在空气中 1200℃预先烧结 4 小时，这是为了使其中的各个组分发生反应，使之变得更均匀稳

定。制作的绿光 EL 器件的结构与实施例 1 相同。发光层厚度为 400 纳米，溅射条件：本底真空为  $2.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，Ar/O<sub>2</sub> 比为 9: 1，溅射气压为 2Pa，基片温度 200℃，靶基距为 5cm，溅射功率密度为  $8.8 \text{W/cm}^2$ 。溅射镀膜后实施退火，退火条件与实施例 1 相同。图 4 显示的是该绿光 EL 器件的亮度-电压曲线，测试条件与实施例 1 相同，图 5 显示的是该绿光 EL 器件在施加 220V 交流脉冲电压时的电致发光光谱图，光谱坐标为 (x=0.305, y=0.647)。

### 实施例 3

喷涂靶制备方式与实施例 2 相同，制作的绿光器件的结构和发光层的溅射条件与实施例 2 相同。发光层在真空退火炉中 700℃退火一小时，退火过程中通入氧气至  $1.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。图 6 显示的是该绿光 EL 器件的亮度-电压曲线，测试条件与实施例 1 相同，图 7 显示的是该绿光 EL 器件在施加 200V 交流脉冲电压时的光谱图，相应的色坐标为 (x=0.428, y=0.550)。

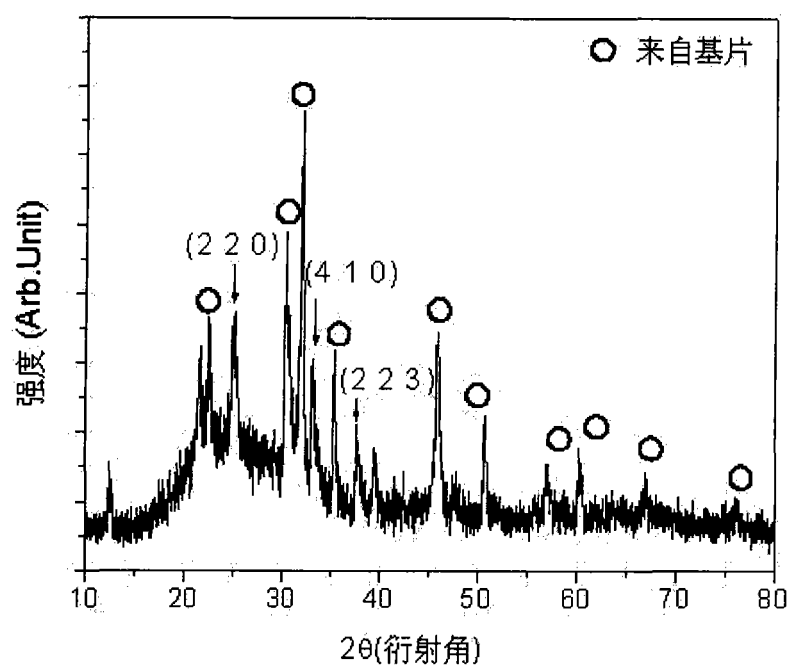


图 1

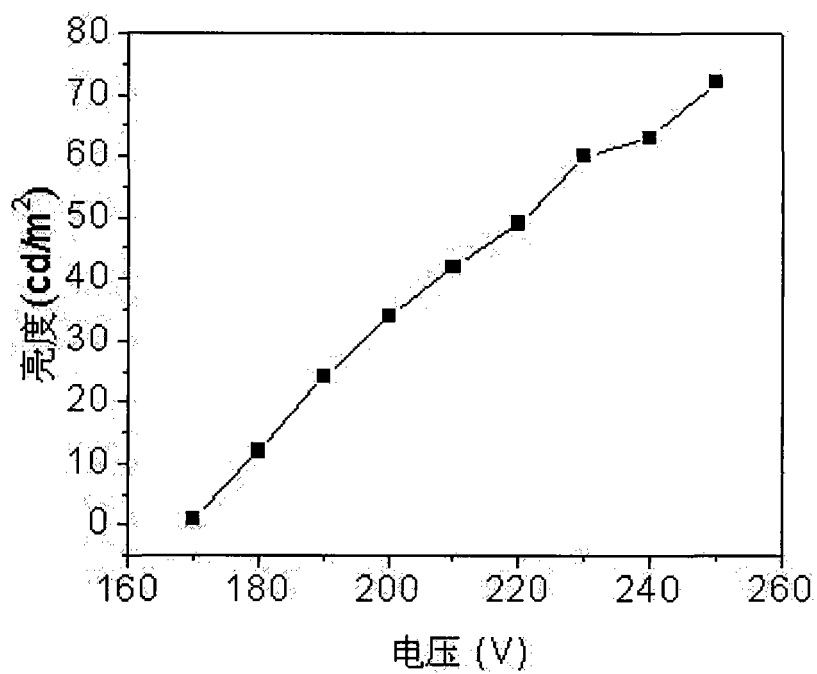


图 2

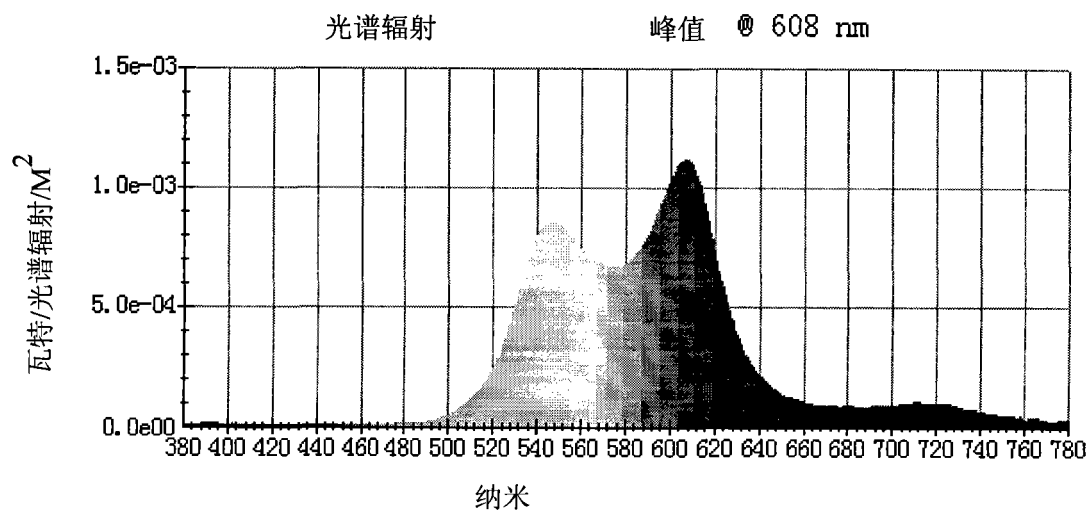


图 3

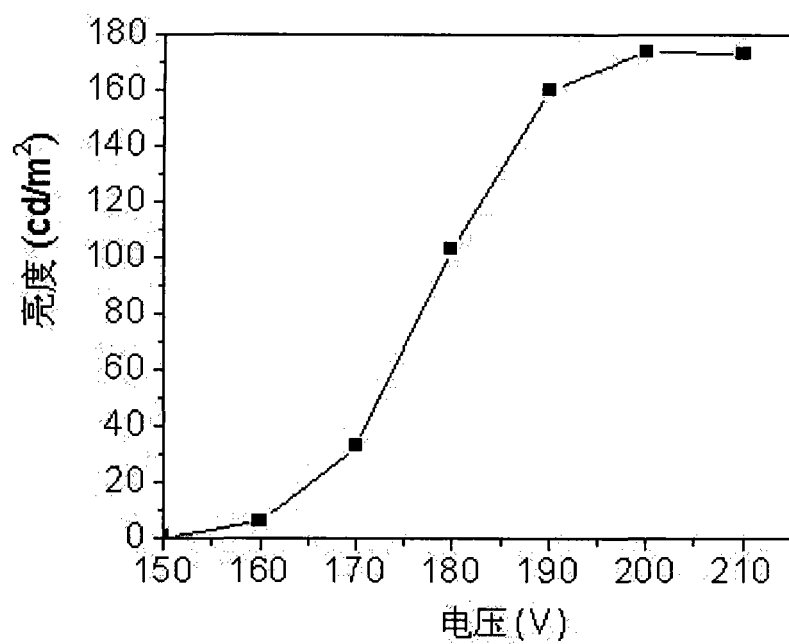


图 4

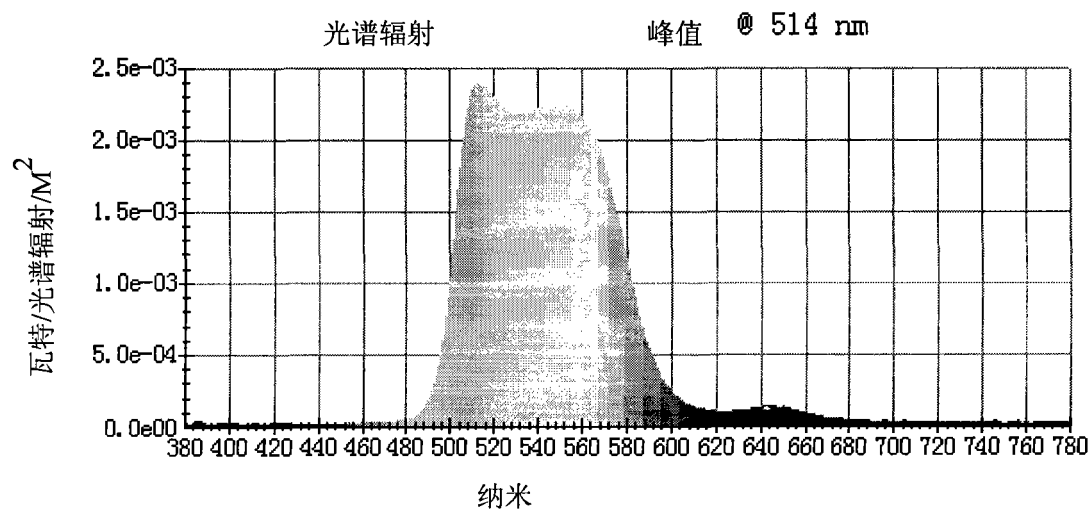


图 5

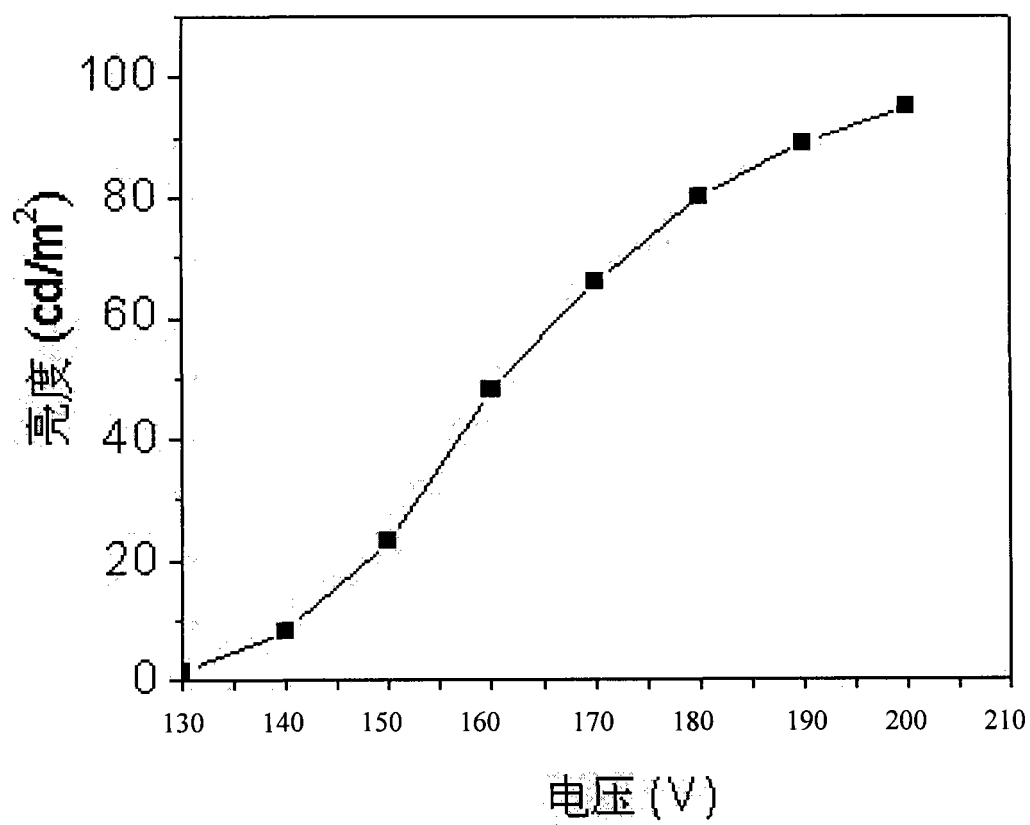


图 6

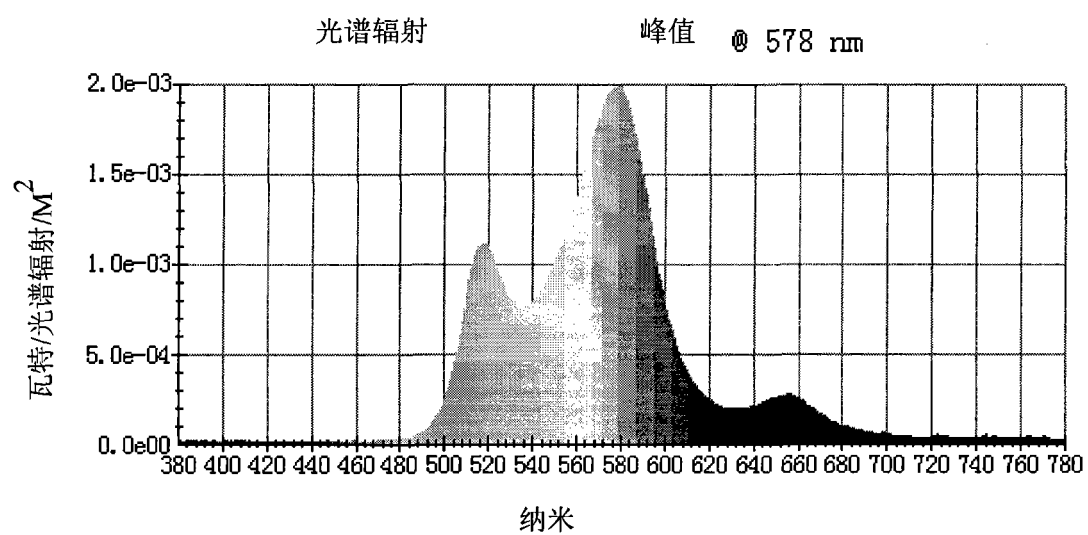


图 7

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN101175347A</a>                   | 公开(公告)日 | 2008-05-07 |
| 申请号            | CN200710171113.8                               | 申请日     | 2007-11-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 上海广电电子股份有限公司                                   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 上海广电电子股份有限公司                                   |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 上海广电电子股份有限公司                                   |         |            |
| [标]发明人         | 肖田<br>楼均辉<br>陈晨曦<br>周团团<br>张羿                  |         |            |
| 发明人            | 肖田<br>楼均辉<br>陈晨曦<br>周团团<br>张羿                  |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/10 H05B33/14                            |         |            |
| 代理人(译)         | 吴宝根                                            |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明公开了一种无机电致发光显示器中氧化物发光层的制作方法，属于交流驱动的无机电致发光显示器的制造技术领域，本发明的方法将相应的氧化物粉末直接喷涂在金属背板上制成陶瓷靶材，并用该靶材溅射镀膜形成氧化物发光薄膜，应用到无机电致发光显示器中。本发明大幅度降低了溅射沉积大面积氧化物发光薄膜所用大尺寸靶材的制作成本，避免了陶瓷靶材制作烧结过程中的开裂，降低了靶材在使用过程中开裂的概率，使靶材成分更容易调整，降低了显示器研发和生产的成本。

