

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/77 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480015010.7

[43] 公开日 2006 年 7 月 5 日

[11] 公开号 CN 1798822A

[22] 申请日 2004.4.7

[21] 申请号 200480015010.7

[30] 优先权

[32] 2003. 4. 7 [33] US [31] 60/460,395

[86] 国际申请 PCT/CA2004/000527 2004.4.7

[87] 国际公布 WO2004/090068 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.30

[71] 申请人 麦克马斯特大学

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 艾德里安·基态 蒋志美 肯·库克

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

代理人 王达佐 韩克飞

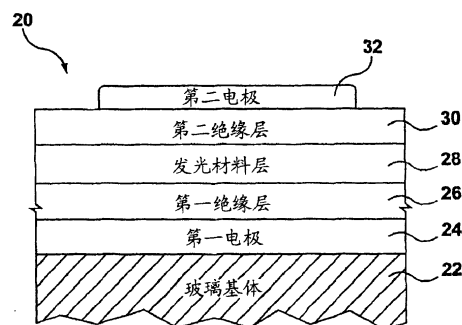
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 9 页

[54] 发明名称

作为发红光的电致发光材料的铕掺杂的镓 - 铟氧化物

[57] 摘要

用作电致发光材料的基于镓 - 铟氧化物的新氧化物发光材料。使用 $Ga_{2-x-y}In_xEu_yO_3$ 获得了明亮的红光放射, 其中 x 的取值范围为 0.1 到 0.4, y 的取值范围为使其可在所述发光材料中溶解。



1. 具有通式 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 的发红光的电致发光材料复合物, 其中 x 为约 0.01 到约 0.4, y 大于 0 且取值范围为使其可在 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 中溶解。
5
2. 如权利要求 1 所述的发红光的发光材料复合物, 其中 y 为约 0.05 到约 0.3。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的发红光的发光材料复合物, 其中 y 为 0.17。
4. 如权利要求 1 所述的发红光的发光材料复合物, 其中所述发光材料是从选自 Ga_2O_3 、 Eu_2O_3 和 In_2O_3 的源溅射的。
- 15 5. 电致发光显示装置(20), 具有:
- a) 具有前表面、后表面的电介质层(30), 及位于其后表面上的导电电极(32);
- b) 具有通式 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 的发红光的电致发光材料膜(28), 其中 x 为 0.01 到 0.4, y 大于 0 且取值范围为使其可在 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 中溶解,
20 所述发光材料膜沉积于所述电介质层(30)的前表面上; 以及
- c) 沉积于所述发光材料膜外表面上的基本透明的电极(24)。
6. 如权利要求 5 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述发光材料膜的公式中包含的 y 为约 0.05 到约 0.3。
25
7. 如权利要求 5 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述发光材料膜的公式中包含的 y 等于 0.17。
8. 如权利要求 5 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述发光材料膜
30 (28)是通过溅射由源材料沉积得到的。

9. 如权利要求 8 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述源材料的配方选自 Ga_2O_3 、 Eu_2O_3 和 In_2O_3 。

5 10. 如权利要求 8 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述发光材料膜(28)是溅射到加热至 450°C - 540°C 的基体上的。

11. 如权利要求 8 所述的电致发光显示装置, 其中所述发光材料膜(28)在空气中于约 600°C 或更低的温度退火约 1 小时。

10

12. 电致发光显示装置(20), 具有:

由复合物 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 制成的发光材料层(28), 其中 x 为 0.01 到 0.4, y 大于 0 且取值范围为使其可在 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 中溶解,

15 接近所述发光材料层(28)沉积的至少一个电介质绝缘层(30, 26), 以及

沉积在所述发光材料层(28)两侧的第一和第二电极(24, 32), 使所述至少一个电介质绝缘层(30, 26)沉积在所述发光材料层(28)与所述第一和第二电极(24, 32)之间, 且至少一个所述电极(24)是基本透明的。

20 13. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中一个所述第一和第二电极(24)是在基本透明的基体(22)上形成的。

14. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 所述装置具有在所述发光材料层(28)两侧形成的两个电介质绝缘层(26, 30)。

25

15. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 所述装置具有用于在所述第一和第二电极(24, 32)之间施加电压的装置。

30 16. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中至少一个所述第一和第二电极(24, 30)是由选自铟-锡氧化物和铝掺杂的氧化物的材料

制成的。

17. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述至少一个电介质绝缘层(26, 30)是基本透明的。

5

18. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述至少一个电介质绝缘层(26, 30)是钛酸锶。

19. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述至少一个电介质绝缘层(26, 30)选自 SiO_2 、 SiON 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 BaTa_2O_6 、 SrTiO_3 、 PbTiO_3 、 PbNb_2O_6 、 Sm_2O_3 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiAlON 。

10

20. 如权利要求 13 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述基本透明的基体(22)选自玻璃、硅和石英。

15

21. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中所述至少一个电介质绝缘层(26, 30)选自 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 。

22. 如权利要求 12 所述的电致发光显示装置(20), 其中一个所述第一和第二电极(24, 32)是在基体(22)上形成的。

20

23. 如权利要求 22 所述的电致发光显示装置, 其中所述基体(22)选自 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 。

24. 产生电致发光的方法, 包括:

25

提供由复合物 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 制成的电致发光材料(28), 其中 x 为 0.01 到 0.4, y 大于 0 且取值范围为使其可在 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 中溶解, 以及施加穿过所述电致发光材料的有效电压从而形成电场。

25. 如权利要求 24 所述的产生电致发光的方法, 其中 y 为 0.05 到

30

0.3。

26. 如权利要求 24 所述的产生电致发光的方法，其中 y 等于 0.17。

作为发红光的电致发光材料的铕掺杂的镓-铟氧化物

5 技术领域

本发明涉及基于金属氧化物的显示电致发光的新发光材料(phosphor)及其生产方法。更特别地,本发明涉及新的铕掺杂(doped)的镓-铟氧化物发光材料及其作为电致发光材料的用途。

10 背景技术

电致发光(EL)是由发光材料对所施加的穿过该发光材料的足够高的电场产生响应发光而发生的。发光材料是指那些对穿过其施加的电场产生响应进而发光的材料。薄层电致发光装置的基本结构包括夹在两个电极之间的发光材料膜或层。

15 通常的 EL 装置 20(如图 1 所示)由玻璃基体 22; 第一电极 24, 所述第一电极由沉积于所述玻璃基体上的诸如铟-锡氧化物(ITO)的透明导电性电极组成; 以及沉积于所述 ITO 上的第一绝缘电介质层 26 组成。所述发光材料层 28 随后沉积于所述第一绝缘电介质层 26 上, 且随后第二绝缘电介质层 30 沉积于所述发光材料层上, 然后诸如铝的金属第二电
20 极 32 沉积于所述第二绝缘电介质层 30 上。

通过所述两个电极 24, 32 应用有效电压产生了在所述发光材料 28 中诱导电致发光所需的电场强度。所述电介质层 26, 30 的作用是为了避免所述发光材料的介质击穿, 以及在所述发光材料层的每一面都形成适合的界面。在一些例子, 包括在本发明呈现的结果中, 可以去除所述
25 绝缘层之一, 而 EL 发光依然存在。

在用于可视化显示器、尤其用于制造彩色平板显示器的电致发光材料中获得较宽的光谱范围具有很强的商业需求。硫化物发光材料 ZnS:Mn 是电致发光中公知的有效发光体, 如在 T.井野(T. Inoguchi), M. 竹田(M. Takeda), Y.柿原(Y. Kakihara), Y.中田(Y. Nakata), M.吉田(M. Yoshida), 1974 年 SID 文摘(SID'74 Digest), 第 84-85 页中所讨论的一样。
30

这种发光材料的明显缺点是它是湿度敏感的，并且倾向于和氧气反应，尤其是在电驱动时。研究中的公知电致发光材料包括诸如 SrS:RE (参见 W.A.巴朗(W. A. Barrow), R.E.库弗特(R. E. Coover), C.N.金(C. N. King), 1984 年 SID 国际研讨会文摘(Digest 1984 SID International Symposium), 洛
5 杉矶, 第 249 页), W.A.巴朗(W. A. Barrow), R.C.库弗特(R. C. Coover), E.迪凯(E. Dickey), C.N.金(C. N. King), C.拉克索(C. Laakso), S.S.孙(S. S. Sun), R.T.图恩格(R. T. Tuenge), R.温托斯(R. Wentross)在 1993 年 SID 国际研讨会文摘, 西雅图, 第 761 页; G.穆勒(G. Mueller)编, 电致发光 II. V 65, 半导体和半金属 (Electroluminescence II. V65, Semiconductors and
10 Semimetals), 学术出版社(Academic Press), 圣迭戈, 2000 年, 第 143-145 页所公开的 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:RE}$ 和 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:RE}$ 。尽管这些材料可以发出红色、绿色和蓝色的光, 但所述镓基硫化物还受到低亮度、难制备以及稳定性问题的困扰。

近来在基于镓酸盐的材料族中证明了, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ 可以产生明亮
15 和稳定的电致发光(参见 T.南(T. Minami), S.高田(S. Takata), Y.黑井(Y. Kuroi), T.前野(T. Maeno), 1995 年 SID 国际研讨会文摘, 奥兰多, 第 724 页; 和 T.南, Y.黑井, S.高田, 显示器发光材料研讨会(Display Phosphors Conference), 圣迭戈, 1995 年 11 月 13-16 日, 第 91 页)。通过分别用 Ce 和 Eu 替换 Mn, 他们在 1000Hz 的驱动频率下获得了很好的绿光放射(在
20 60Hz 时 200cd/m^2 , 最高至 0.9lm/W), 但仅获得了 0.5cd/m^2 的蓝色和 11.0cd/m^2 的红色, 这不是可实际用于显示器的亮度值。他们在 1020°C 和氩气中对这些发光材料进行退火。

最近, 南等人将铬掺杂入 ZnGa_2O_4 以产生更好的红色发光材料, 声称在 1000Hz 达到了 120cd/m^2 的亮度, 如 T.南, Y.黑井, S.高田, T.宫田
25 在“亚洲显示器(Asia Display'95)”1995 年 10 月 16-18 日, 滨松, 发表的文献中所公开。然而, 要在 ZnGa_2O_4 中获得全彩色是不可行的, 因为 Zn 或 Ga 与所述稀土元素离子之间的尺寸不匹配, 所以所述稀土元素与这一主晶格也不匹配。

近来还证明了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 也可以产生电致发光, 参见 T.宫田, T.
30 南, Y.本田(Y. Honda)和 S.高田, 1991 年 SID'91 文摘, 286-289 页, 1991

年。使用 T.南, T.宫田, S.高田, I.福田(I. Fukuda), 1992 年 SID 文摘第 162 页所公开的方法, 将薄膜用 RF 磁控管溅射到抛光的 BaTiO₃ 基体上。可以在 60Hz 的条件下得到较好的 200 cd/m² 的亮度以及 0.8lm/W 的效率。这些薄膜的缺点是其必须在 1000°C 退火几小时, 这严重限制了其应用
5 在实际基体上用于显示。

在这一组中, 发现新的氧化物发光材料表现出优异的电致发光性, 该发光材料基于掺杂的镓氧化物、碱土镓酸盐和锗酸锌(zinc germinate)。一系列掺杂或共掺杂有 Eu 和 Tb 的碱土镓酸盐表现出颇有前景的亮度和效率的红色、蓝绿色和白色电致发光。参见美国专利第 5,897,812 和
10 5,788,882 号, 1998 年; 和 A.H.北井(A. H. Kitai), T.肖(T. Xiao), G.刘(G. Liu), H.李(H. Li), 1997 年 SID'97 文摘, 1997 年, 第 419-422 页; 以及 T.肖, A.H.北井, 1997 年 SID'97 文摘, 1997 年, 第 310-313 页。从掺杂 Mn 的 Zn₂Si_{0.5}Ge_{0.5}O₄ 得到了明亮的绿光。在 60Hz 驱动的最大亮度和效率分别为 377cd/m² 和 0.9lm/W, 参见美国专利第 5,897,812 号。

15 最近的研究指出当在 60Hz 驱动时, 所述红色 EL 发光材料 Ga₂O₃:Eu 具有分别为 550 cd/m² 和 0.38 lm/W 的最大亮度和效率。其在陶瓷基体上在 370V 和 650Hz 时于 840 cd/m² 的亮度表现出超过 2500 小时的长期稳定性, 参见 D.斯托蒂尔卡(D. Stodilka), A.H.北井, Z.黄(Z. Huang), K.库克(K. Cook), SID'00 文摘, 2000 年, 第 11-13 页。

20 这种发光材料也被整合到使用玻璃基体的 EL 装置中, 在 330V、60Hz 的驱动电压时获得了 290 cd/m² 的最大亮度。最大效率为 0.38 lm/W。参见 A.H.北井, X.邓(X. Deng), D.V.斯泰万诺维奇(D. V. Stevanovic), Z.姜(Z. Jiang), S.李(S. Li), N.彭(N. Peng), B.F.克莱尔(B. F. Collier), SID'02 文摘, 2002 年, 第 380-383 页。

25 近来报道了使用 MgGa₂O₄:Eu 的改造的红色发光材料, 其可以在 300V、120Hz 的驱动电压获得 450 cd/m² 的最大亮度。最大效率为 0.924 lm/W。参见 Y.谷野(Y. Yano), T.尾池(T. Oike), K.长野(K. Nagano), 2002 年放射显示与发光科学和技术国际研讨会(Int'l. Conf. On Science and Technology of Emissive Displays and Lighting)会议论文集, 2002 年 9 月 23-26
30 日, 根特(Ghent), 比利时, 第 225-230 页。

如上所述, 公知电致发光材料的主要缺点在于, 为了产生电致发光性质所述薄膜需要进行高温退火(1000°C 左右)的后制作。对高温处理的需求导致了对基体选择的苛刻限制, 使得在这些条件可用的基体极为有限。高温退火还增加了大规模快速生产 EL 薄膜的难度。对许多电致发光材料的其它限制还有, 它们限制在特定的波长或在较窄的波长范围内发光, 例如黄色的 ZnS:Mn 或蓝绿色的 SrS:Ce, 它们不是需要在可见光谱的红色、绿色和蓝色部分发光的彩色显示器的理想选择。基于硫化物的电致发光材料本身就受到诸如氧化物形成的化学稳定性问题的困扰(因为氧化物通常在热力学上比硫化物更稳定), 所述氧化物形成会随时间改变所述材料的电性质。

典型的 EL 发光材料 ZnS:Mn 是黄色的并具有 580nm 的峰值波长。然而, 当滤去红光和绿光时, 所述光的大部分损失了, 因为所述光只有 10%可以通过红色和绿色滤镜。类似地, 绿蓝色的 SrS:Ce 发光材料的缺陷是只有约 10%的光可以通过蓝色滤镜。

相对于其它 EL 发光材料而言, 发红光的 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 发光材料需要更高的操作电压。在 D.斯托蒂尔卡, A.H.北井, Z.黄和 K.库克, SID'00 文摘, 2000 年, 第 11-13 页中提供的 370V 的驱动电压远远高于所需的电压。优选低于 300V 的电压。然而, 由于其可以发红光并具有较高的效率, $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 是一种很有吸引力的发光材料, 它还拥有仅需要在 600°C 退火的优点。

所以, 提供新的电致发光材料是非常有利的, 该电致发光材料具有比 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 更低的操作电压, 但依然提供了较高效率的红光放射, 并允许在 600°C 或更低的温度进行处理。

同样提供新 EL 材料的制备方法也是有利的, 该新 EL 材料是化学稳定的且基本不与水或氧气反应。在这些方面, 公知的彩色发光材料如 SrS:Ce 和其它硫化物的是不稳定的。

本发明的目的是提供电致发光材料, 该电致发光材料在用于彩色电致发光如平板显示器的电磁光谱红色部分表现出电致发光性能。

30 发明公开

本发明提供了显示电致发光的新的发光材料，所述发光材料基于铕掺杂的镓-铟氧化物材料。

在优选实施方案中，本发明提供了具有式 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 的混合金属氧化物，其中 x 的取值范围为 0.1 到 0.4，y 的取值范围使其可在所述发
5 光材料中溶解。

在本发明的另一方面，任意的这些电致发光材料都可用于提供电致发光显示装置 20，其具有：

- a) 具有前表面、后表面的电介质层 30，及位于其后表面上的导电电极 32；
- 10 b) 在所述前表面上的由任意上述发光材料构成的电致发光材料膜 28；以及
- c) 接近所述电致发光材料 28 形成的基本透明的电极 24。

附图描述

15 以下以示例性的方式参考附图对本发明的优选实施方案进行描述，其中：

图 1 所示为使用玻璃基体的电致发光装置结构的横截面示意图。

图 2 所示为表现 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 发光材料族电致发光光谱的发光强度对波长的典型曲线图。

20 图 3 所示为 450°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.83}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

图 4 所示为 500°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.83}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

25 图 5 所示为 450°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

图 6 所示为 500°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

图 7 所示为 540°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

30 图 8 所示为 500°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.63}\text{In}_{0.2}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压

下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

图 9 所示为 500°C 生长、600°C 退火的 $\text{Ga}_{1.43}\text{In}_{0.4}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 在 60Hz 电压下亮度(最左边纵轴)和效率(最右边纵轴)对电压的曲线图。

5 发明的最佳实施方式

在此使用的术语发光材料指混合金属氧化物,当贯穿该材料施加适合的电场时其表现出电致发光(EL)特性。本文公开的用于生产基于新氧化物的显示 EL 的材料的各种金属元素包括镓(Ga)、铕(Eu)和铟(In)。

10 实验技术

许多如图 1 一般性显示的类型的实验电致发光(EL)装置是按照本发明构建的,其中省略了所述第一绝缘电介质层 26。为了方便参考,所构建的 EL 装置中各层所用的参考编号(reference numeral)与图 1 相一致。

用于验证本发明的发光材料层 28 是通过将高纯度的
15 Ga_2O_3 (99.99921%)(来自 Eagle Picher)、 Eu_2O_3 (99.99%)和 In_2O_3 (99.995%)(来自 Alfa-Aesar)商业粉末以适当的比例混合,然后在空气中于 1100°C 燃烧 6-10 小时制备的。随后将所述发光材料粉末研磨并压成 2-英寸的靶。使用 2-英寸的 RF 磁控管枪向基体上溅射薄膜发光材料层 28。本发明所用的基体 22 是厚度为 1.1mm 的玻璃(Corning 型号 1737),其含有第一电极 24,所
20 述电极包括 0.3 微米的透明铟-锡氧化物涂层,其上溅射有所述发光材料薄膜 28。

将所述铟-锡氧化物包被的基体 22 放置于所述枪上方的旋转支架上,并用基体加热器加热到 450-540°C。溅射过程是在压力为 20 毫托,含有 30%-45%氧气的 Ar 气中进行的。所述沉积膜 28 的厚度在 2000-5000 埃之
25 间。将所述膜 28 在空气中于 600°C 退火 1 小时。在所述发光材料层 28 顶端沉积 2 微米厚的钛酸锶电介质层 30。生长是通过三个阶段实现的。第一个 0.9 微米是由 RF 溅射方法溅射的。第二个 0.2 微米是通过溶胶-凝胶生长的。最后的 0.9 微米也是由 RF 溅射方法溅射的。

最终,将铝(Al)蒸发到约 1000 埃的厚度作为顶电极 32。

30 使用 Ocean Optics S-2000 分光计得到了 EL 发射光谱,使用 OOIColor

Excel Template (Ocean Optics, Inc.)得到了颜色坐标。使用 Minolta Luminance Meter LS-100 对 EL 装置的亮度进行测量。通过 Sawyer-Tower 方法测得效率(efficiency)。

5 结果

本文研究的所述发光材料 28 表现出明亮的红色电致发光。图 2 所示的光谱代表了所述发光材料系统 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{In}_x\text{Eu}_y\text{O}_3$ 的所有 EL 结果, 并且几乎观察不到与 x 值的关联性。测得的所述红光放射的典型 CIE 颜色坐标为 $a=0.64$ 和 $b=0.36$ 。

图 3 所示为检测的亮度和效率对使用 $\text{Ga}_{1.83}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料组分参考装置的电压的关系。所述发光材料层的生长温度是 450°C , 退火温度为 600°C 。在驱动电压为 260V 时的最大效率为 0.38 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.27\mu\text{m}$ 。

图 4 所示为使用 $\text{Ga}_{1.83}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的另一参考装置的情况, 其生长温度为 500°C , 退火温度为 600°C , 在驱动电压为 210V 时最大效率为 0.28 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.23\mu\text{m}$ 。

图 3 和图 4 说明需要很高的驱动电压。尽管在图 4 中仅使用了 $0.23\mu\text{m}$ 的薄发光材料层, 依然需要 210V 电压以获得最大效率。

图 5 所示为使用 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的装置的情况, 其生长温度为 450°C , 退火温度为 600°C , 在驱动电压为 230V 时最大效率为 0.36 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.315\mu\text{m}$ 。

图 6 所示为使用 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的装置的情况, 其生长温度为 500°C , 退火温度为 600°C , 在驱动电压为 250V 时最大效率为 0.32 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.42\mu\text{m}$ 。

图 7 所示为使用 $\text{Ga}_{1.73}\text{In}_{0.1}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的装置的情况, 其生长温度为 540°C , 退火温度为 600°C , 在驱动电压为 195V 时最大效率为 0.32 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.255\mu\text{m}$ 。

图 8 所示为使用 $\text{Ga}_{1.63}\text{In}_{0.2}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的装置的情况, 其生长温度为 500°C , 退火温度为 600°C , 在驱动电压为 200V 时最大效率为 0.31 Im/W 。发光材料厚度为约 $0.37\mu\text{m}$ 。

最后,图9所示为使用 $\text{Ga}_{1.43}\text{In}_{0.4}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 发光材料成分的装置的情况,其生长温度为 500°C ,退火温度为 600°C ,在驱动电压为 180V 时最大效率为 0.175 lm/W 。发光材料厚度为约 $0.32\mu\text{m}$ 。

对图3、图4、图5、图6、图7、图8和图9的分析可以清楚地得出操作电压降低的趋势。然而,因为所述操作电压也依赖于发光材料层的厚度,所以所述趋势不如所有装置都使用相同发光材料厚度进行生长时明显。但这是不可行的,因为我们的实验技术仅提供了对厚度的大致控制。

通过计算出每一装置中发光材料层发光所需的临界电场(threshold electric field),可以克服所述困难。对电场的计算校正了所述发光材料层的厚度。对图3和图4而言,临界电场约为 $4.27\times 10^8\text{V/m}$ 。对图5、图6和图7而言,临界电场约为 $3.97\times 10^8\text{V/m}$ 。对图8而言,临界电场约为 $3.4\times 10^8\text{V/m}$ 。对图9而言,临界电场约为 $3.26\times 10^8\text{V/m}$ 。

现在,这一趋势就更明显了。来自更多生长于类似条件下的样本的结果证实了所述的电场降低,显示 $\text{Ga}_{1.43}\text{In}_{0.4}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 成分样本的电场比 $\text{Ga}_{1.83}\text{Eu}_{0.17}\text{O}_3$ 成分样本降低了 $\sim 25\%$ 。

工业应用

低电场的优点包括驱动电压较低,且所述EL装置的绝缘层上的电应力较低。熟悉EL装置的技术人员公知地,所述绝缘层上施加的电场依赖于施加在所述发光材料上的电场。如果所述绝缘层中的电场降低,则可以获得更好的驱动可靠性。

而且,所述EL装置还表现出电容性。如果降低所述发光材料层中EL操作所必需的电场,则可以提高发光材料层的厚度,从而降低所述EL装置的电容。通常情况下都希望获得尽可能小的装置电容,这可以降低EL显示器装置中的电流和功率损耗。

还应该意识到,尽管本文公开的新电致发光材料的制造是使用作为膜制备方法的溅射来说明的,也可以采用其它本领域所属技术人员公知的方法来制造。其它制造方法包括电子束沉积(electron beam deposition)、激光烧蚀(laser ablation)、化学蒸汽沉积(chemical vapor deposition)、真空蒸发(vacuum evaporation)、分子束外延(molecular beam epitaxy)、溶胶-凝胶沉积

(sol gel deposition)以及等离子体增强的真空蒸发, 上述仅为几个例子。

用于电致发光应用中的各种薄膜电介质层 26, 30 包括 SiO_2 、 SiON 、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 BaTa_2O_6 、 SrTiO_3 、 PbTiO_3 、 PbNb_2O_6 、 Sm_2O_3 、 Ta_2O_5 - TiO_2 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiAlON 。可用作本发明中的绝缘体的电介质可从上述列表中
5 选择, 并可沉积于玻璃、硅或石英基体 22 上, 上述仅为几个例子。

尽管本文公开的结果是使用薄膜电介质 26, 30 得到的, 在陶瓷或玻璃基体 22 上的厚膜也可使用。所述陶瓷基体 22 可以是氧化铝(Al_2O_3)或是与所述厚层本身使用相同的陶瓷制成。还可以使用 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 PbZrO_3 、 PbTiO_3 的厚电介质膜, 上述仅为几个例子。

10 所述 EL 薄片装置 20 结构的变化对本领域所属技术人员而言是显而易见的。这样的变化部分依赖于所述 EL 装置的预期商业用途。当所述 EL 装置是平板显示器时, 所述基体 22 由玻璃制成且相关的电极层 24 必须是透明的或近乎透明的。通过使用非常薄的电极层 24, 使用诸如上述例子中的铟-锡氧化物 ITO 就可以达到几乎透明。一种可用作透明电极材料的替代材料是薄层 ZnO:Al (铝掺杂的锌氧化物)。可选择地, 可以使用氧化铝基体 22,
15 其上沉积有导电性较低的电极 24, 然后是高介电常数的材料 26, 发光材料 28 以及随后的外层透明电极 32。可选择地, 可以将导电的电极接触材料 24 沉积于玻璃或石英基体 22 上, 然后是电介质层 26, 发光材料 28, 另一电介质层 30 以及第二电极 32。

20 所述发光材料的 EL 性质可在主晶格内的掺杂物的溶解度范围内变化。掺杂物离子之间的电相互作用可用于确定最大亮度和效率的优选掺杂物离子浓度。这一现象称为浓度猝灭现象, 其导致当掺杂浓度超出了所述溶解度限制范围内某点时亮度和效率降低, 因而存在获得最佳 EL 性能的优选掺杂物浓度。所以, 所述掺杂物含量可在其在主晶格中的溶解度范围内变化。

25 还应理解, 本文使用的为标识所述新发光材料的命名或符号不应解释为限制性的。例如, 不必使 Eu 稀土掺杂物在所述镓酸盐的主晶格中替换 Ga 或在所述镓-铟氧化物中替换镓和铟。本领域所属技术人员可以理解, 本文公开的不同新发光材料中掺杂物的容许浓度范围部分依赖于所述掺杂物在所述氧化物中的溶解度范围。

30 还应该意识到, 由于所述溅射过程, 在所述发光材料中可能存在阳

离子浓度的偏差。这些化学计量的偏差可能会对所得的 EL 性能有所影响，然而，这样的偏差并不会危及本文所呈现的结果的有效性。

上述对本发明优选实施方案的描述仅是示例性地说明本发明的原理，而并非将本发明限制于所描述的特定实施方案。应当理解，本发
5 明的范围应该定义为本领域所属技术人员显而易见的所有实施方案。

参考编号清单

20	EL 装置
22	玻璃基体
24	第一电极
26	电介质层
28	发光材料层
30	第二电介质层
32	第二电极

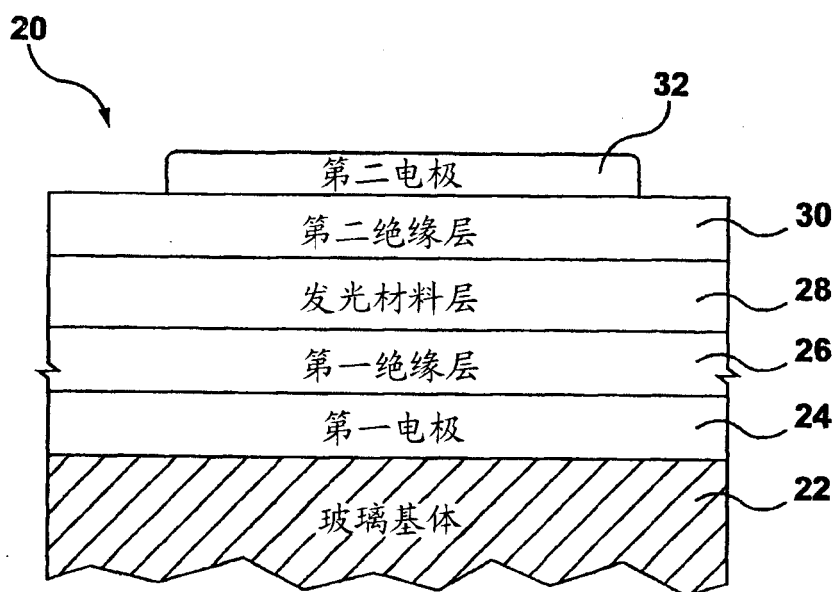


图 1

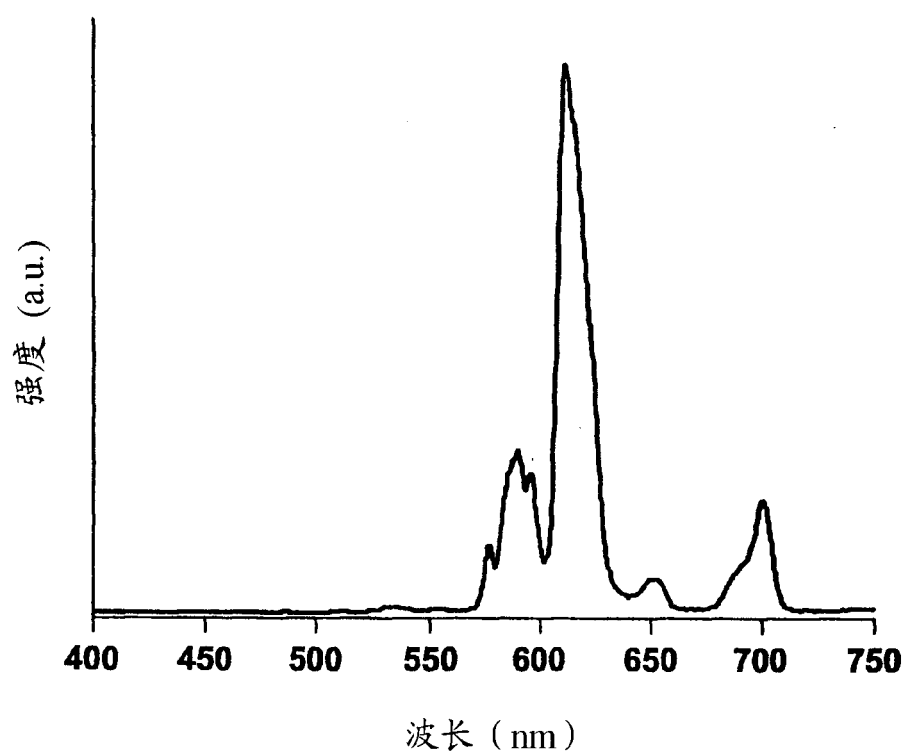


图 2

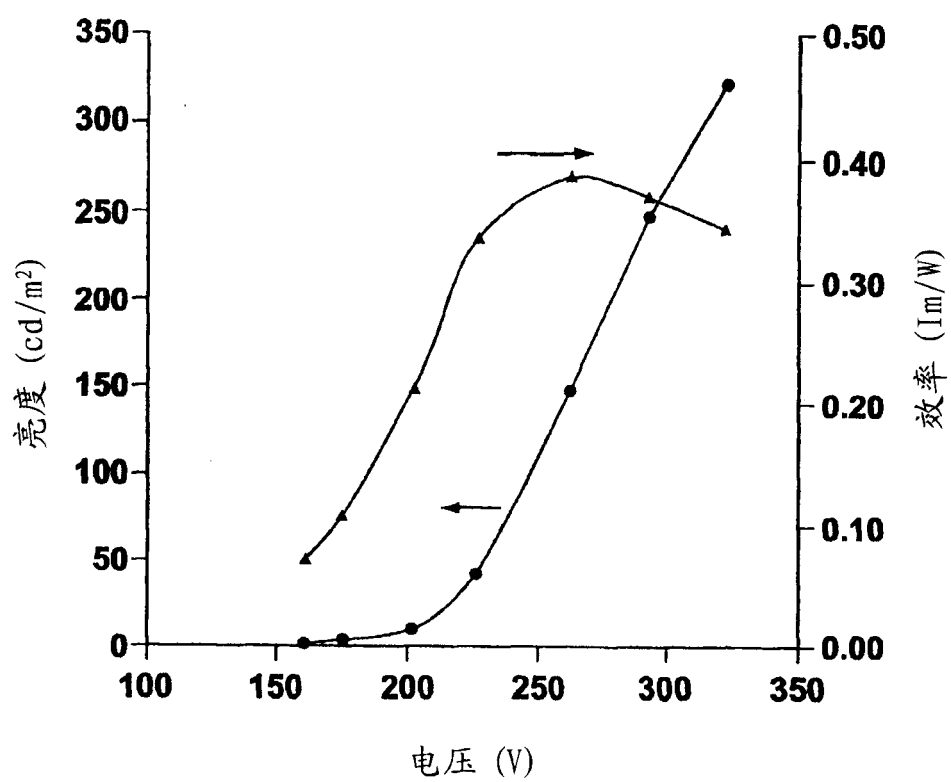


图 3

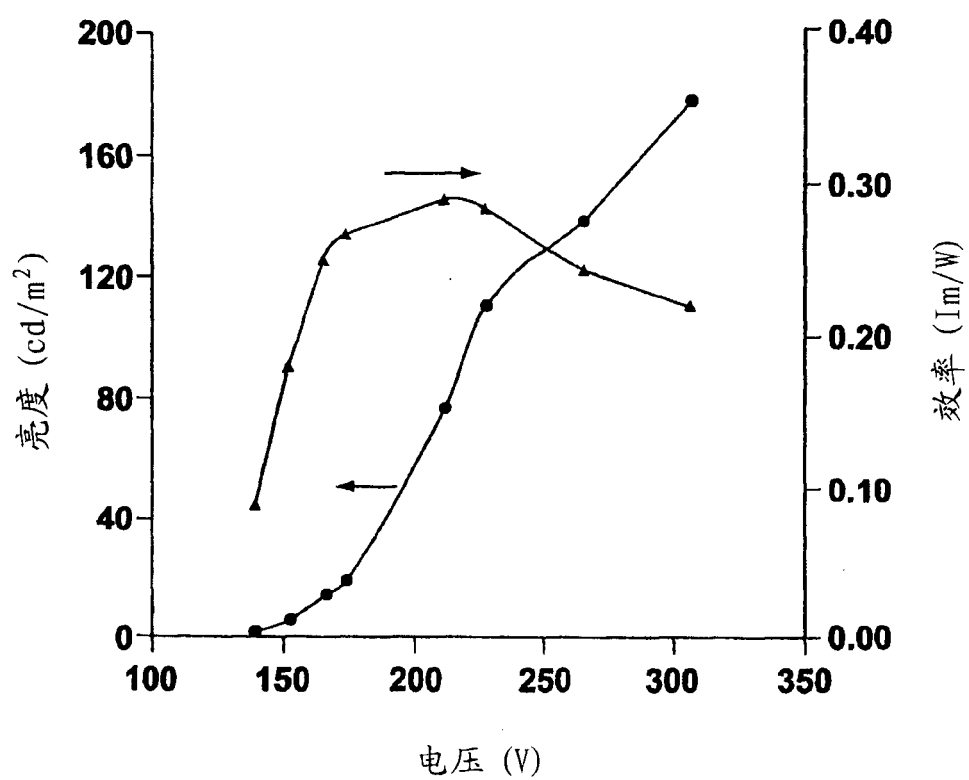


图 4

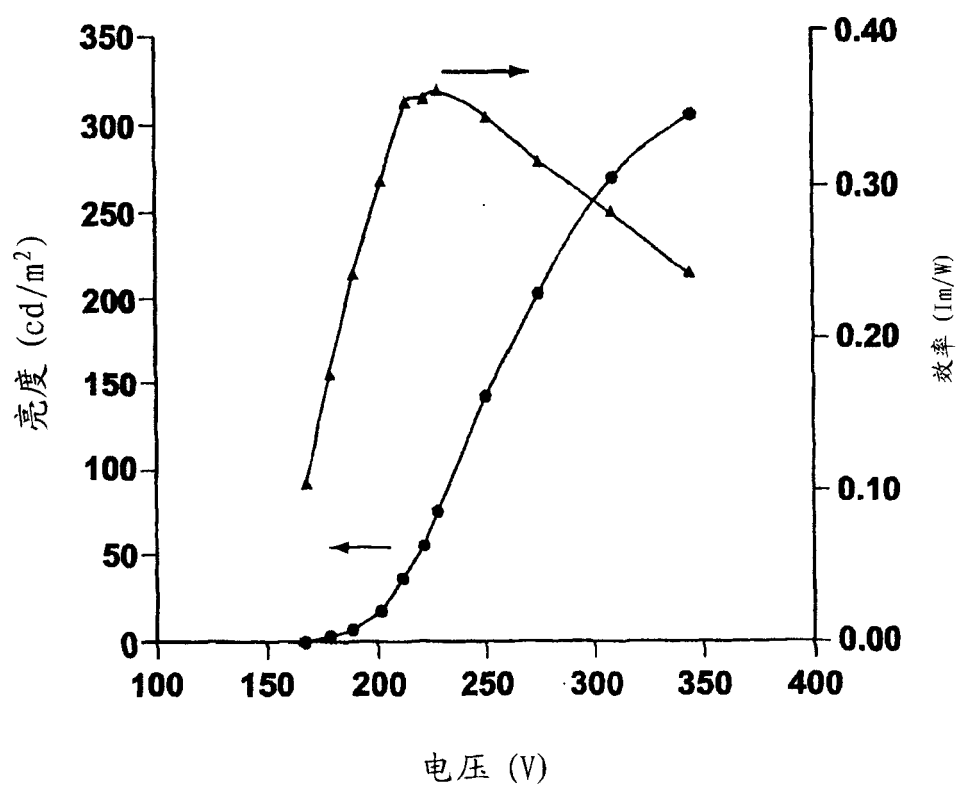


图 5

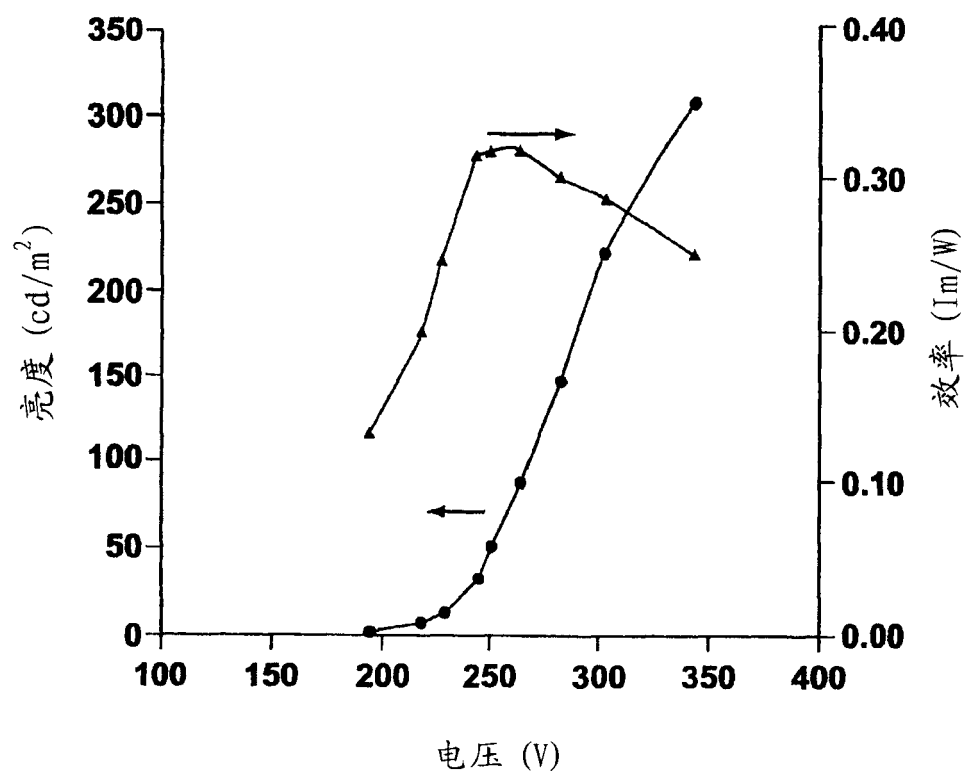


图 6

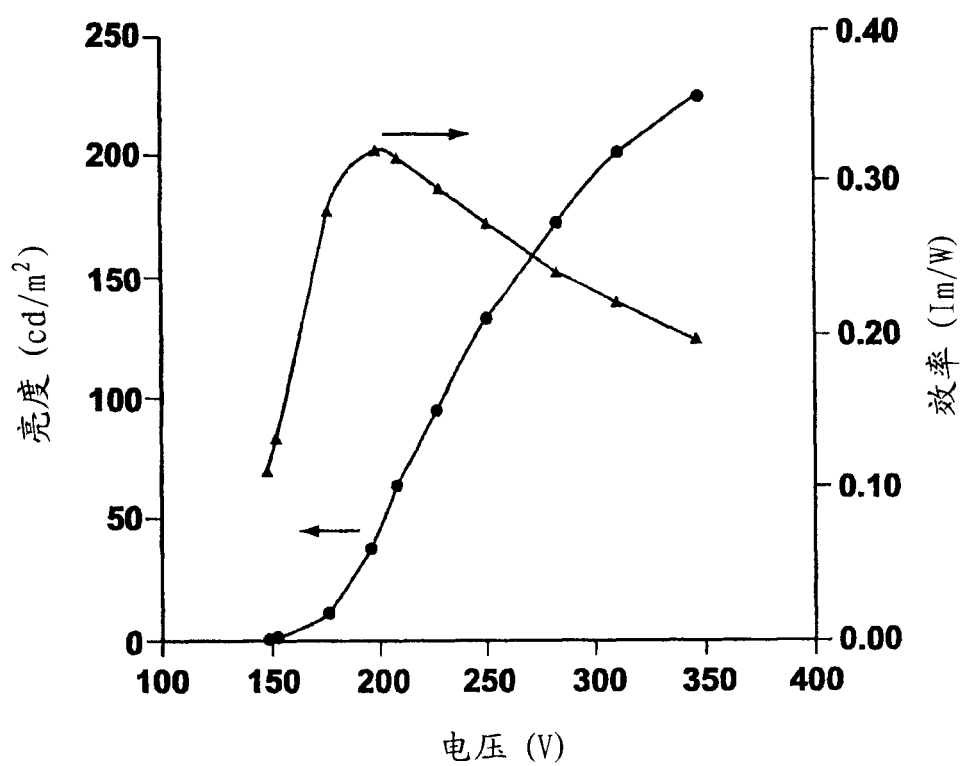


图 7

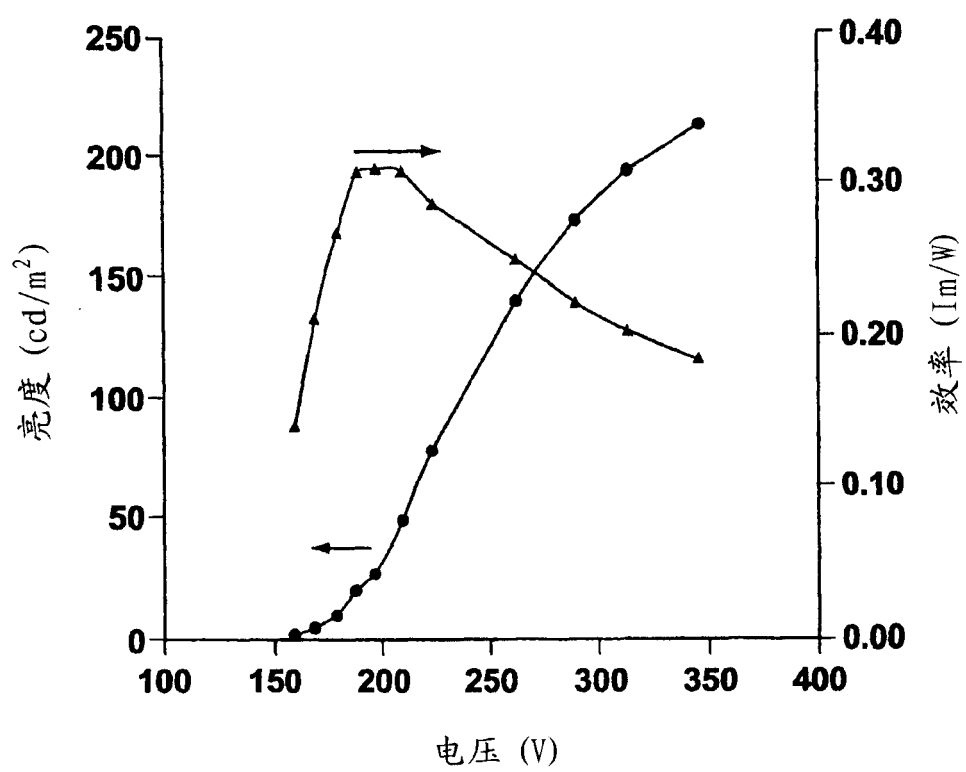


图 8

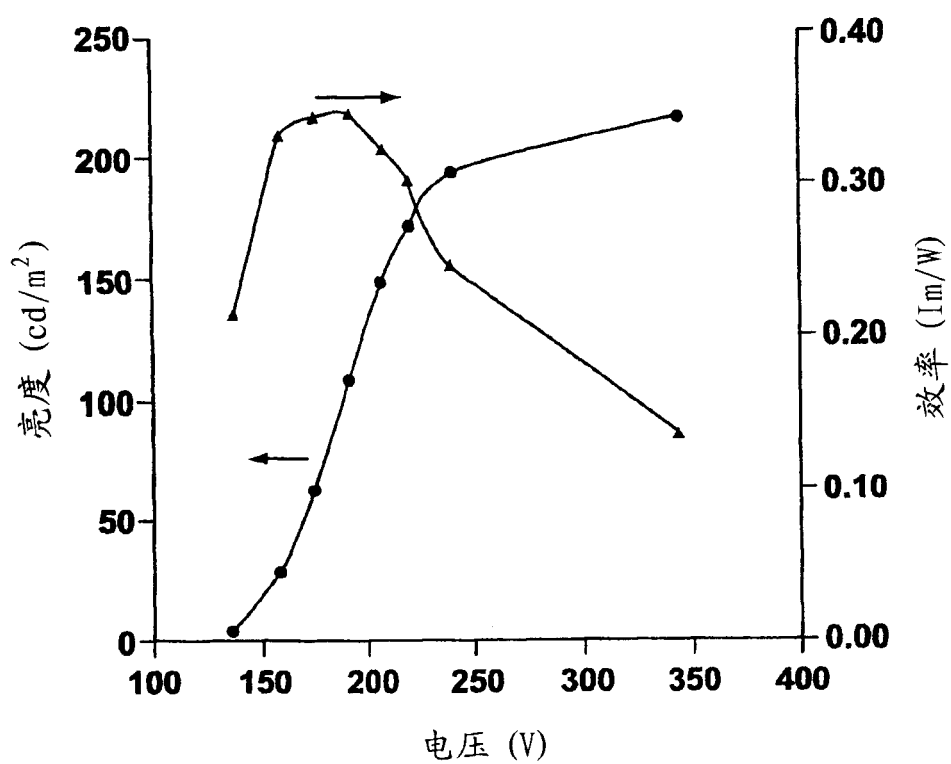


图 9

专利名称(译)	作为发红光的电致发光材料的镉掺杂的镓 - 铟氧化物		
公开(公告)号	CN1798822A	公开(公告)日	2006-07-05
申请号	CN200480015010.7	申请日	2004-04-07
申请(专利权)人(译)	麦克马斯特大学		
当前申请(专利权)人(译)	麦克马斯特大学		
[标]发明人	艾德里安基态 蒋志美 肯库克		
发明人	艾德里安·基态 蒋志美 肯·库克		
IPC分类号	C09K11/77		
CPC分类号	C09K11/7729 H05B33/14		
代理人(译)	韩克飞		
优先权	60/460395 2003-04-07 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

用作电致发光材料的基于镓 - 铟氧化物的新氧化物发光材料。使用 $\text{Ga}_{2-x-y}\text{InxEu}_y\text{O}_3$ 获得了明亮的红光放射，其中x的取值范围为0.1到0.4，y的取值范围为使其可在所述发光材料中溶解。

