

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-528465

(P2004-528465A)

(43) 公表日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/00	C09K 11/00 F	3K007
C09K 11/64	C09K 11/64 C P C	4H001
H05B 33/14	H05B 33/14 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2003-501240 (P2003-501240)	(71) 出願人	502296936
(86) (22) 出願日	平成14年5月7日 (2002.5.7)		アイファイア テクノロジー インコーポ
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月1日 (2003.12.1)		レーティッド
(86) 国際出願番号	PCT/CA2002/000690		カナダ, アルベルタ ティー8エル 3ダ
(87) 国際公開番号	W02002/098180		ブリュー4, フォート サスカチュワン,
(87) 国際公開日	平成14年12月5日 (2002.12.5)		10102-114 ストリート
(31) 優先権主張番号	09/867,806	(74) 代理人	100094145
(32) 優先日	平成13年5月30日 (2001.5.30)		弁理士 小野 由己男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100106367
			弁理士 稲積 朋子
		(72) 発明者	ナクア, アブドゥル, エム,
			カナダ, オンタリオ エル4ゼット 1エ
			ム5, ミシソーガ, ビショップストーク
			レーン 4140

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガドリニウム活性化共役因子を含むチオアルミネート蛍光体材料

(57) 【要約】

元素周期表のⅡA族およびⅡB族の元素から選択される少なくとも1つの陽イオンを含むチオアルミネート、チオガレートおよびチオインデートからなる群から選択されるエレクトロルミネセントデバイス用薄膜蛍光体。この蛍光体は、希土類金属で付活され、ガドリニウムと共付活されているため、高輝度が実現されている。この薄膜蛍光体を基板上に含むエレクトロルミネセントデバイスについても記載する。別の態様では、薄膜蛍光体が硫化亜鉛の薄膜に隣接した、好ましくは、硫化亜鉛の薄膜間に挟持されたエレクトロルミネセントデバイスが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素周期表のⅡA族およびⅡB族に含まれる元素から選択された少なくとも1つの陽イオンを有するチオアルミネート、チオガレートおよびチオインデートからなる群から選択される蛍光体であって、希土類金属で活性化され、ガドリニウムで共活性化されるエレクトロルミネセントデバイス用薄膜蛍光体。

【請求項 2】

前記蛍光体がチオアルミネートである、請求項 1 に記載の薄膜蛍光体。

【請求項 3】

前記希土類金属が、ユウロピウムまたはセリウムである、請求項 2 に記載の薄膜蛍光体。 10

【請求項 4】

希土類金属が、ユウロピウムである、請求項 3 に記載の薄膜蛍光体。

【請求項 5】

前記陽イオンがカルシウムである、請求項 4 に記載の薄膜蛍光体。

【請求項 6】

前記蛍光体が、1～10原子%のユウロピウムと1～5原子%のガドリニウムとを含む、請求項 5 に記載の薄膜蛍光体。

【請求項 7】

前記ユウロピウムの含有量が2～8原子%であり、前記ガドリニウムの含有量が2～4原子%である、請求項 6 に記載の薄膜蛍光体。 20

【請求項 8】

基板上に請求項 1 による薄膜蛍光体を含むエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 9】

前記蛍光体がチオアルミネートである、請求項 8 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 10】

前記希土類金属が、ユウロピウムまたはセリウムである、請求項 9 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 11】

前記希土類金属が、ユウロピウムである、請求項 9 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 30

【請求項 12】

前記陽イオンが、カルシウムである、請求項 11 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 13】

前記蛍光体が、1～10原子%のユウロピウムと1～5原子%のガドリニウムとを含む、請求項 12 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 14】

前記ユウロピウムの含有量が2～8原子%であり、前記ガドリニウムの含有量が2～4原子%である、請求項 13 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 40

【請求項 15】

前記薄膜蛍光体が、硫化亜鉛の薄膜に隣接している、請求項 8 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 16】

前記薄膜蛍光体が、硫化亜鉛の薄膜間に挟持されている、請求項 13 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 17】

前記蛍光体がチオアルミネートである、請求項 15 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 18】

前記希土類金属がユウロピウムまたはセリウムである、請求項 17 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 19】

前記希土類金属がユウロピウムである、請求項 18 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 20】

前記陽イオンがカルシウムである、請求項 19 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【請求項 21】

前記蛍光体が、1 ~ 10 原子%のユウロピウムと1 ~ 5 原子%のガドリニウムとを含む、請求項 20 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 10

【請求項 22】

前記ユウロピウムの含有量が2 ~ 8 原子%であり、前記ガドリニウムの含有量が2 ~ 4 原子%である、請求項 21 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガドリニウム (Gadolinium) を活性化共役因子 (co-activator) として含むアルカリ土類チオアルミネート蛍光体材料に関する。特に、本発明は、この種の蛍光体がエレクトロルミネセントディスプレイ内の薄膜として蒸着される場合に、ガドリニウムを活性化共役因子として使用する方法に関する。本発明はまた、フルカラー AC エレクトロルミネセントディスプレイ、特に、誘電率の高い厚膜誘電体層を具備したディスプレイに使用する蛍光体材料の輝度を改良することに関する。 20

【背景技術】

【0002】

米国特許第 5,432,015 号明細書などに例示されているように、薄膜エレクトロルミネセント (TFEL) ディスプレイと比較すると、厚膜誘電体を用いた場合には、絶縁破壊に対する抵抗が高いばかりでなく、動作電圧が低減された構造となる。この厚膜誘電体構造は、セラミック製の基板上に蒸着されると、通常ガラス基板上に製造される TFEL デバイスよりも高い処理温度に耐えるようになる。高温に対する耐性が高いことから、蛍光体膜をより高温にてアニール処理して、その輝度を改良することができる。こうした利点ならびに近年の青色発光蛍光体材料の改良により、ディスプレイは、従来型陰極線管 (CRT) ディスプレイの技術的性能を実現するために必要な輝度および色座標に近づきつつある。しかし、ディスプレイ設計を単純化し、操作電力を低下させてディスプレイの信頼性を高め、ディスプレイ用色温度仕様が高まる傾向に遅れずについていくためには、緑色および青色蛍光体の性能をさらに改良しなければならない。 30

【0003】

従来、フルカラーエレクトロルミネセントディスプレイ用の蛍光体材料として、青色にはセリウム活性硫化ストロンチウムが、赤色および緑色にはマンガン活性硫化亜鉛が選択されてきた。 40

これらの蛍光体材料から放出される光は、赤色、緑色および青色サブ画素に必要な色座標を実現するために、それぞれに適した色フィルタを通過しなければならない。このため、輝度およびエネルギー効率の損失が発生する。マンガン活性硫化亜鉛蛍光体の場合、入力電力に対する光学エネルギー変換効率は約 10 ルーメン/ワットと比較的高く、セリウム活性硫化ストロンチウム蛍光体の場合、そのエネルギー変換効率は、青色発光としては比較的高い 1 ルーメン/ワットである。しかし、これらの蛍光体による発光スペクトルはかなり広域であり、硫化亜鉛系蛍光体材料では、緑色から赤色までを含むカラースペクトルとなり、硫化ストロンチウム系材料では、青色から緑色までを含むカラースペクトルになってしまう。このため、光学フィルタを使用しなければならない。セリウム活性硫化ストロンチウム蛍光体の場合には、その蒸着条件および活性剤濃度を制御すれば、その発光ス 50

ペクトルをある程度青色に向けてシフトさせることができるが、光学フィルタはやはり必要である。

【0004】

発光スペクトルの範囲がこれより狭く、青色サブ画素に必要な色座標となることがわかっている別の青色蛍光体材料も評価されている。こうした材料の例として、セリウム活性アルカリ土類チオ没食子酸塩化合物類が挙げられる。この化合物類では良好な青色色座標が得られるが、輝度および安定性にやや欠けている。そのためこれまでは、ユウロピウムで活性したバリウムチオアルミネート蛍光体材料を用いて、青色画素に対するさらに高い輝度および優れた色座標を実現してきた。また、ユウロピウムで活性したカルシウムチオアルミネート蛍光体材料を用いて、緑色画素に対するさらに高い輝度および優れた色座標を実現してきた。

10

【0005】

薄膜エレクトロルミネセントデバイスにおいて、希土類活性硫化亜鉛蛍光体材料の輝度を高めるためにガドリニウムを活性化共役因子として使用することが知られている。具体的に言えば、米国特許第4,967,251号明細書には、薄膜エレクトロルミネセントデバイスに、赤色を発光するサマリウム活性硫化亜鉛蛍光体層を使用することが教示されている。この蛍光体材料を2原子%未満のガドリニウムで同時ドーピングすると、その輝度は約2倍になった。米国特許第4,967,251号明細書には、青色光放出を目的として、ガドリニウムで共活性し、ツリウムで活性した硫化亜鉛蛍光体を使用することも記載されているが、この活性化共役因子を使用してもその青色輝度は十分ではないため、市販のエレクトロルミネセントディスプレイに使用することはできなかった。

20

【0006】

ガドリニウムは、硫化亜鉛マグネシウム蛍光体材料内にて紫外光発光用活性剤として作用することで知られている。例えば、米国特許第5,670,839号明細書には、ガドリニウム活性 $Zn_{(1-x)}Mg_xS$ 蛍光体層($0.33 < x < 1$)を具備したエレクトロルミネセントデバイスが教示されている。この蛍光体は、310ナノメートル波長の紫外光を発するが、硫化亜鉛マグネシウム材料は、そのバンドギャップが十分に大きいため、ガドリニウム活性剤が発生する紫外光を吸収しないと言われている。そこで、米国特許第5,670,839号明細書には、こうした紫外光発光蛍光体を、紫外光によって可視光帯域の蛍光を生じる第2の蛍光体膜に隣接して使用して可視光を発光させ、ディスプレイを形成することも開示されている。この可視光発光活性剤は、ガドリニウム活性剤とは別の材料に含まれていた。

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、元素周期表のIIA族およびIIB族に含まれる元素から選択された少なくとも1つの陽イオン(cation)を有するチオアルミネート、チオ没食子酸塩およびチオインデートからなる群から選択される蛍光体であって、希土類金属で活性され、ガドリニウムで共活性されたエレクトロルミネセントデバイス用薄膜蛍光体を提供するものである。

40

本発明の一好適実施形態において、その蛍光体はチオアルミネートである。

別の実施形態において、その希土類金属は、ユウロピウムまたはセリウム、特にユウロピウムである。

【0008】

別の好適実施形態において、その陽イオンはカルシウムである。

別の好適実施形態において、その蛍光体は、1~10原子%のユウロピウムと1~5原子%のガドリニウムとを含有する。好ましくは、ユウロピウム量が2~8原子%であり、ガドリニウム量が2~4原子%である。

本発明の複数の態様はまた、薄膜蛍光体を本明細書に記載するように基板上に含むエレクトロルミネセントデバイスを提供するものである。

50

さらに、本発明の複数の態様は、薄膜蛍光体を硫化亜鉛の薄膜に隣接させて含むエレクトロルミネセントデバイスを提供するものである。好ましくは、その薄膜蛍光体を硫化亜鉛の薄膜間に挟持する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、図面に示した実施形態を参照しながら本発明を説明する。

本発明は、アルカリ土類チオアルミネート蛍光体内において活性化共役因子として機能するガドリニウムに関し、特に、この種の蛍光体がエレクトロルミネセントディスプレイ内に薄膜として蒸着される場合に活性化共役因子としてガドリニウムを組み入れることに関する。実施形態において、また本明細書で例示するように、緑色発光蛍光体であるユウロピウム活性カルシウムチオアルミネートのエレクトロルミネセンスは、約3原子%のガドリニウムと同時ドーピングすると約2倍に増加する。ガドリニウムを活性化共役因子として添加しても、この蛍光体のCIE色座標はあまり変化しない。本発明の別の態様は、性能をさらに高めるため、ガドリニウムを同時ドーピングした薄膜蛍光体を硫化亜鉛の薄膜間に挟持することに関する。例示したように、厚さは同じでも硫化亜鉛層を含まない蛍光体を用いた同様のデバイスに比較すると、この硫化亜鉛層を用いることで、エレクトロルミネセントデバイスの電圧に対するルミネセンス曲線の勾配を増加させることができる。

【0010】

本発明は特に、蛍光体を形成するために、アルカリ土類チオアルミネート母材にガドリニウム活性化共役因子および希土類活性剤を使用することを目的としている。本発明は、元素周期表のIIA族およびIIB族元素から選択された陽イオン（単数または複数）を含む3元、4元およびそれ以上のチオアルミネート蛍光体、チオ没食子酸塩蛍光体、チオインデート蛍光体、およびこれらから合成された複合材料に適用可能であると考えられ、この陽イオンの例として、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウムおよび亜鉛が挙げられる。蛍光体にはガドリニウムと併用してさまざまな希土類活性剤が使用可能であるが、特に、ユウロピウムおよびセリウムがその例として挙げられる。ガドリニウムと併用するのに好適な活性剤はユウロピウムである。本発明の複数の好適実施形態において、ガドリニウムは、緑色の光を発光するカルシウムチオアルミネート（ CaAl_2S_4 ）蛍光体の活性化共役因子として使用される。本発明の複数の実施形態において、蛍光体としてカルシウムチオアルミネートを用いる場合には特に、活性剤は、1～10原子%、好ましくは2～8原子%のユウロピウムであり、活性化共役因子として使用するガドリニウムの量は、1～5原子%、好ましくは2～4原子%である。

【0011】

本発明を、図1および図2に示す実施形態でさらに例示する。図1は、本発明による蛍光体を用いたエレクトロルミネセントデバイスを示す断面図であり、図2は、同じエレクトロルミネセントデバイスを示す平面図である。概して10として示したエレクトロルミネセントデバイスは基板12を有しており、この上に列電極14が配置されている。厚膜誘電体16の上には薄膜誘電体18が設けられて、図ではその上に3行の画素20、22および24が配置されている。3原色、すなわち赤色、緑色および青色を得られるように、この複数の画素列に蛍光体が含まれている。画素列20には、薄膜誘電体18に接触する位置に赤色蛍光体26が含まれ、赤色蛍光体26の上にもう1つの薄膜誘電体28が配置され、薄膜誘電体28の上に列電極30が配置されている。同様に、画素列22には、薄膜誘電体18に接触する位置に緑色蛍光体32が含まれ、その上に薄膜誘電体34および列電極36が配置されている。画素列24には、薄膜誘電体18に接触する位置に青色蛍光体38が含まれ、その上に薄膜誘電体40および列電極42が配置されている。

【0012】

当業者であればわかるように、基板にはさまざまな種類が利用可能であるが、電磁スペクトルの可視および赤外領域において不透明な基板であれば好適である。具体的に言えば、こうした基板は、セラミック基板上に設けられた厚膜誘電体層である。その例として、アルミナおよび金属セラミック複合材料が挙げられる。

10

20

30

40

50

組成の沈着は硫化水素、硫黄又は他の揮発性硫黄化合物の雰囲気中で行われ、これは、沈着化合物の硫黄が不足する傾向がある場合に、その沈着に伴って蛍光体膜を汚染しない。特に、沈着を硫化水素雰囲気中で行うことにより、膜中のスパッタされた種類が、硫化水素から派生した硫化物と化学反応を生じて沈着膜を硫化物で十分に飽和させ、所望の膜組成が得られる。しかし、場合により、 H_2S を含まない低圧不活性ガス内でこの方法を行うことも可能である。

【0013】

この蒸着を、電子ビーム蒸着、具体的に言えば、米国特許仮出願第09/747,315号に例示されている二源電子ビーム蒸着、または、硫化水素含有ガスの注入および排気用の設備があり、蒸着基板に加熱手段が設けられているRFマグネトロンスパッタリング法により行うことができる。

アルカリ土類チオアルミネートは、エレクトロルミネセント蛍光体として利用できるものとして報告されているが、その輝度は低い。この母材の化学量論制御方法を改善することで、エレクトロルミネセント素子の輝度を高められることがわかっている。そして本発明により、ガドリニウムを活性化共役因子として使用することで、さらに輝度の高いエレクトロルミネセント素子が得られることがわかった。

【0014】

本発明の別の態様において、ガドリニウムを同時ドーピングした薄膜蛍光体を硫化亜鉛の薄膜に隣接して配置する。特に好適な実施形態では、ガドリニウムを同時ドーピングした薄膜蛍光体を硫化亜鉛の薄膜で包囲する、または硫化亜鉛の薄膜間に挟持する。例示したように、厚さが同じでも硫化亜鉛層を含まない蛍光体を用いた同様のデバイスに比較すると、硫化亜鉛層を用いることで、エレクトロルミネセントデバイスの電圧に対するルミネセンス曲線の勾配を増加させることができる。

以下に、本発明を、実施例を用いて例示する。

【実施例】

【0015】

実施例 I

硫化カルシウム、硫化マグネシウム、硫化アルミニウム、硫化ユウロピウムおよびフッ化ガドリニウムの粉末をさまざまな比率で配合して、ユウロピウムをドーピングしたマグネシウムカルシウムチオアルミネート粉末セットを調製した。このカルシウムマグネシウムチオアルミネート蛍光体粉末の公称組成は、 $Ca_{0.8}Mg_{0.2}Al_2S_4 : xEu, yGd$ であった。(i) $x = 0.03$ かつ $y = 0.01$ である、(ii) $x = 0.03$ かつ $y = 0.03$ である、(iii) $x = 0.07$ かつ $y = 0.01$ である、および(iv) $x = 0.07$ かつ $y = 0.03$ であるというそれぞれの条件で、複数の試料を調製した。

【0016】

こうして配合した粉末をプレスして、直径1.3cm、高さ0.75cmのペレットを形成した。アルミナ容器の窒素環境内で約900℃にて10分間、このペレットにアニール処理を施した。ただし、アルミナ容器による熱負荷が大きいいため、ペレットの実際の温度は900℃より低かった可能性がある。

こうして得た蛍光体の光ルミネセンススペクトルを、カナダ、オンタリオ、ロンドンのPhoton Technology Internationalが製造しているModel 814光電子増倍管検出系および1010B Arc Lampキセノン閃光ランプを用いて測定した。

【0017】

その光ルミネセンススペクトルを図3に示す。このスペクトルには2つのピークがあり、1つは約520ナノメータのところ、すなわち緑色発光のところであり、もう1つは約660ナノメータ、すなわち赤色発光のところである。 $y = 0.01$ の2試料、すなわち1原子%のガドリニウムを含む2つの試料では、520ナノメータピーク高さの660ナノメータピーク高さに対する比率が約1.5:1である。 $y = 0.03$ の2試料、すなわち3原子%のガドリニウムを含む2試料では、その比率は約9:1に増加している。この結

果から、ガドリニウム含有量が増加したことにより、緑色発光に対して赤色発光が抑制されていることが明らかである。これは2つの点で有利である。第1に、緑色の輝度が高くなったことで、より有効な緑色蛍光体を得られる。第2に、赤色発光を除去するフィルタが不要となるため、可能性としてディスプレイ価格を低く抑えられ、フィルタによる緑色発光の減衰を避けられる。

実施例 I I

ユウロピウムで活性し、ガドリニウムと共活性したカルシウムチオアルミネート蛍光体膜3枚を、1厚膜基板上に形成した。この厚膜基板は、5 cm × 5 cm、厚さ0.1 mmのアルミナ基板であった。この基板上に金電極を蒸着した後、Wuらに付与された国際公開第W000/70917号に例示されている方法にしたがって、誘電率の高い厚膜誘電体層を蒸着した。次に、米国特許仮出願第09/761,971号明細書に記載されているゾル-ゲル技法を用いて、チタン酸バリウムからなる厚さ100~200ナノメートルの薄膜誘電体を、この厚膜誘電体の上に蒸着した。

10

【0018】

このチタン酸バリウム層上に、米国特許仮出願第09/747,315号明細書に記載されている方法に従い、二源電子ビーム蒸着法を用いて、蛍光体膜を電子ビーム蒸着した。この2蒸着源を、硫化アルミニウムと、硫化カルシウム、硫化ユウロピウムおよびフッ化ガドリニウムの溶融混合物との2種類とした。どちらの供給源もペレットの形態であり、実施例 I で概略を述べた方法を用いて調製したものである。

この蛍光体蒸着を、基板の温度を200℃として、0.1ミリの硫化水素低圧雰囲気内で行った。その方法は電子ビーム蒸着であり、硫化アルミニウム供給源と、蛍光体材料の残りの成分を含む供給源とを二源として用いた。硫化アルミニウムの蒸着速度は、他成分のない状態で水晶モニタで測定したところ、6オングストローム/秒であり、他成分の蒸着速度は、硫化アルミニウムのない状態でやはり水晶モニタで測定したところ、3オングストローム/秒であった。蒸着された蛍光体膜の厚さは4000オングストロームであった。

20

【0019】

第1の蛍光体膜(試料A)におけるユウロピウム濃度は7原子%であり、ガドリニウム濃度は0原子%であった。第2の蛍光体膜(試料B)におけるユウロピウム濃度は3原子%であり、ガドリニウム濃度は3原子%であった。第3の蛍光体膜(試料C)におけるユウロピウム濃度は7原子%であり、ガドリニウム濃度は3原子%であった。

30

蒸着後、窒素雰囲気下において、650℃にて5分間、蛍光体をコーティングした基板にアニール処理を施したところ、50ナノメートル厚さのアルミナ薄膜と、酸化インジウムスズからなる透明な導体とが蛍光体上に蒸着され、第2の電極が得られた。

【0020】

こうして得たデバイスを、交互極性32マイクロ秒幅方形波パルスおよび240Hz周波数を用いて試験した。このパルス振幅を10ボルトずつ変化させて260ボルトまで上昇させた。得られた結果を図4に示す。

7原子%のユウロピウムを含み、ガドリニウムを含まない蛍光体膜によるデバイスでは、CIE色座標の値が $x = 0.185$ 、 $y = 0.634$ であり、最大輝度約1000カンデラ/ m^2 の緑色発光が見られた。3原子%のユウロピウムおよび3原子%のガドリニウムを含む蛍光体膜によるデバイスでは、CIE色座標の値が同様に $x = 0.180$ 、 $y = 0.605$ であり、最大輝度が約1400カンデラ/ m^2 であった。7原子%のユウロピウムおよび3原子%のガドリニウムを含む蛍光体膜による第3の基板の場合にも、CIE色座標の値は $x = 0.193$ 、 $y = 0.632$ であった。しかし、図4でわかるように、その最高輝度は1700カンデラ/ m^2 であった。いずれのデバイスも、光を発する約120ボルトの最適閾値以上の電圧を有し、その閾値電圧を超えたところで輝度が急激に上昇している。

40

【0021】

つまり、7原子%のユウロピウムで活性された蛍光体に3原子%のガドリニウムを添加す

50

ると、輝度を約 70 % 上昇させることができる。3 原子 % のガドリニウムが含まれている場合、ユウロピウム量を 3 原子 % から 7 原子 % に増加させると、輝度は約 20 % 上昇した。

実施例 I I I

実施例 I I の場合と同様のデバイス 4 種を作製して試験した。ただし、この実施例では、ドーピング処理を施していない硫化亜鉛層の複数層を追加して蛍光体膜とこれを包囲する誘電体層との間に挿置した。2 種のデバイス (試料 D および試料 E) には、3 原子 % のユウロピウムおよび 3 原子 % のガドリニウムでドーピングした蛍光体膜を具備し、残りの 2 種デバイス (試料 F および試料 G) には、7 原子 % のユウロピウムおよび 3 原子 % のガドリニウムでドーピングした蛍光体膜を具備した。厚膜層に隣接する下方硫化亜鉛層の厚さは 1000 オングストロームであった。もう一方の層 (上方) 硫化亜鉛層の厚さは 500 オングストロームであった。どちらも、電子ビーム蒸着法を用いて 10 オングストローム / 秒の速度で蒸着した。得られた蛍光体層の厚さは、実施例 I I と同様に 4000 オングストロームであった。

10

【 0 0 2 2 】

こうして得られたデバイスを、実施例 I I の手順で試験した。その結果を図 5 に示す。見かけ上同一であるデバイス 2 セットは、ほぼ同様の反応であったが、ユウロピウム濃度の高いデバイスでは、低いデバイスより輝度が約 20 % 上昇した。この結果は、実施例 I I で説明した同様の蛍光体組成を含むデバイスに見られた比例上昇と一致している。

実施例 I I I によるデバイスでは、実施例 I I によるデバイスの場合より輝度が全体的に上昇していることに特に留意されたい。実施例 I I のデバイスには、蛍光体層を挟持する硫化亜鉛層を具備しなかった。

20

【 0 0 2 3 】

図 4 および図 5 の結果を比較すると、硫化亜鉛層を具備するデバイスの場合、特定電圧および蛍光体組成における輝度がそれぞれ約 60 % 上昇していることがわかる。硫化亜鉛層をデバイスに具備すると、閾値電圧を超えたところで輝度がより急峻に上昇していることもわかる。したがって、グレースケールをより簡単に実行でき、ディスプレイパネルの電力消費量を削減することができる。いずれの理論にも束縛されるものではないが、こうした改良が得られたことは、硫化亜鉛層が、蛍光体層に注入される電子の密度およびエネルギーを上昇させて、蛍光体内における、光放出に必要なエネルギーを備えた電子の密度が不十分なために光を発しないデッド層の厚さを最小限に抑える加速層として作用していることに関連すると考えられる。

30

実施例 I V

処理または製造条件において発生する不規則なまたは制御できないばらつきによる性能変動の影響を取り除くため、見かけ上は同一である多数のガドリニウム活性化共役因子含有および非含有デバイスに対して印加した電圧と輝度との関係を示す曲線を再検討した。この輝度は、本明細書に記載した通りに測定した。

【 0 0 2 4 】

活性化共役因子としてガドリニウムを含有したデバイスおよび含有していないデバイスに見られた最高輝度を、図 6 にグラフとして示す。

40

この結果から、ガドリニウム活性化共役因子により、特定の動作電圧にて輝度が大幅に上昇することがわかる。

実施例 V

上記実施例の場合と同様のデバイスについて、入力電気エネルギーに対する効率 (単位はルーメン / ワット) を測定した。

【 0 0 2 5 】

図 7 は、(i) 7 原子 % のユウロピウムを含み、ガドリニウムを含まない蛍光体 (試料 H) 、(i i) 3 原子 % のユウロピウムおよび 3 原子 % のガドリニウムを含む蛍光体 (試料 I) 、および (i i i) 7 原子 % のユウロピウムおよび 3 原子 % のガドリニウムを含む蛍光体 (試料 J) をそれぞれ具備するデバイスに関する効率データを示している。このデー

50

タから、7原子%のユウロピウムを含む蛍光体を備えたデバイスに3原子%のガドリニウムを添加すると、効率が2倍になることがわかる。このように効率が上がるということは、輝度が上昇することを意味している。

【0026】

この実施例では、光ルミネセンス最高強度が3原子%のユウロピウムで得られたのに対して、エレクトロルミネセント最高強度が7原子%のユウロピウムの場合で得られていることに留意されたい。このことから、光ルミネセンスのメカニズムがエレクトロルミネセンスのメカニズムとは異なることがわかる。光ルミネセンスは試料の表面構造に大きく依存しがちであり、この差異は驚くべきこととは考えられないため、重要事項として解釈してはならない。

10

図8は、これらのデバイスに対する電荷注入データである。32マイクロ秒幅および240Hzの繰返し率を有する方形波電圧信号をデバイスに印可し、得られた電流を、デバイスと直列に接続したTektronix P6022電流プローブを用いて測定することで、注入された電荷を測定した。

【0027】

このデータから、このエネルギー効率の上昇は、特定の動作電圧において、輝度の上昇のみではなく、デバイスへの注入電荷量の低下により発生したことがわかる。

エネルギー効率の上昇が観測された。これは、この実施例における複数試料で輝度の上昇が見られることを意味している。

20

実施例VI

比較試験として、実施例IIの場合と同様のデバイスを作製した。ただし、(i)ガドリニウムは添加せず、(ii)3原子%のユウロピウムを、硫化ユウロピウムではなくフッ化ユウロピウムの形態で添加した。

【0028】

すると、ユウロピウムを硫化ユウロピウムとして添加した同様のデバイスの輝度と比較して、輝度の上昇は見られなかった。

この実施例から、本発明による輝度上昇が、蛍光体内に含まれるフッ化物ではなく、ガドリニウムの共活性によるものであることがわかる。

実施例VII

7原子%のユウロピウムおよび3原子%のガドリニウムを含む蛍光体を備えた、実施例IIの場合と同様のデバイスを作製した。ただし、蛍光体層の厚さを4000オングストロームではなく6000オングストロームとした。このように層の厚さを4000オングストロームと6000とで違えた比較試験の結果を、図9に示す。

30

【0029】

厚い層を備えたデバイスで、閾値電圧はより高くなっている。しかし、このデバイスにおける電圧に対する輝度曲線の勾配は、より直線状で実質的により急な傾きになっているため、薄い層を備えたデバイスに比較して、最終的な輝度は高くなっている。どちらのデバイスの場合も、約225ボルトでは同じ輝度であるが、厚い層を備えたデバイスの特徴により、マトリクスアドレス指定式ディスプレイの操作に、より低い列電圧を使用することができる。米国特許仮出願第09/504,472号明細書で説明されているように、より低い列電圧を使用すると、マトリクスアドレス指定式エレクトロルミネセントディスプレイのエネルギー効率を上昇させることができると同時に、このディスプレイのコントラスト比を確実に高くすることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の典型である、厚膜誘電体層および蛍光体組成を含むエレクトロルミネセント素子の一部を示す概略図である。

【図2】フルカラーエレクトロルミネセント画素およびその構成要素であるサブ画素を示す概略平面図である。

【図3】ユウロピウムでドーピングし、ガドリニウムとも同時ドーピングした数種類のカ

50

ルシウムマグネシウムチオアルミネート粉末による光ルミネセンススペクトルを示すグラフである。

【図 4】ユウロピウム活性剤およびガドリニウム活性化共役因子の濃度を変化させたカルシウムチオアルミネート蛍光体を含む数種類のエレクトロルミネセントデバイスに印可した電力とその輝度との関係を示すグラフである。

【図 5】ドーピングされていない硫化亜鉛フィルム間に蛍光体層を挟持させた点を除き、図 4 と同様のエレクトロルミネセントデバイスに印加した電圧とその輝度との関係を示すグラフである。

【図 6】ガドリニウム活性化共役因子を用いたエレクトロルミネセントデバイスと用いなかったエレクトロルミネセントデバイスとの輝度の違いを示すグラフである。

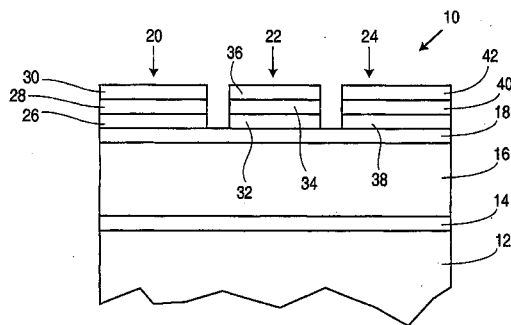
【図 7】活性剤および活性化共役因子の濃度を変化させたエレクトロルミネセントデバイスにおけるエネルギー効率の違いを示すグラフである。

【図 8】活性剤および活性化共役因子の濃度を変化させたエレクトロルミネセントデバイスに印加した電圧とその電荷注入との関係を示すグラフである。

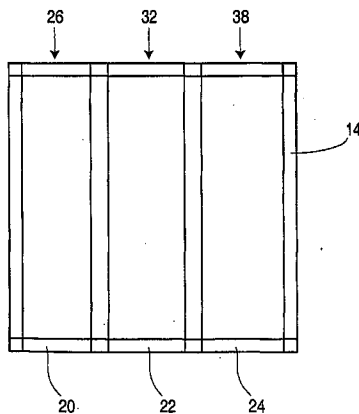
【図 9】蛍光体の厚さを変化させたエレクトロルミネセントデバイスにおける輝度の違いを示すグラフである。

10

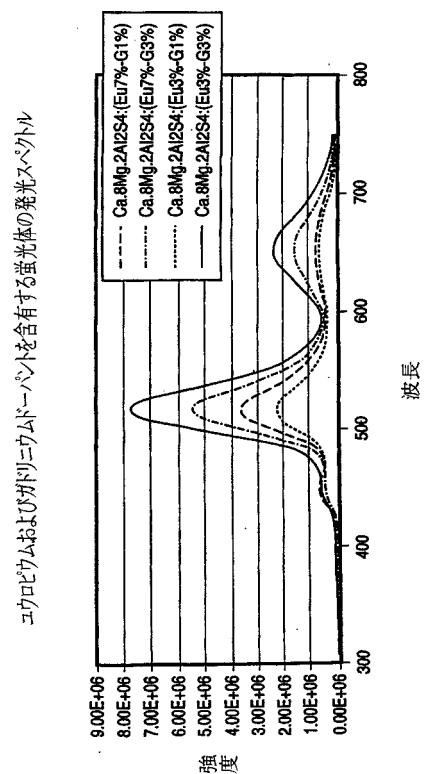
【図 1】



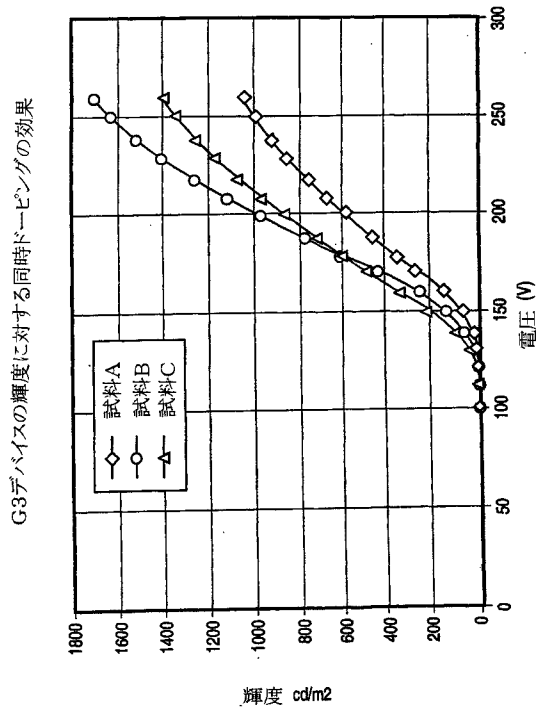
【図 2】



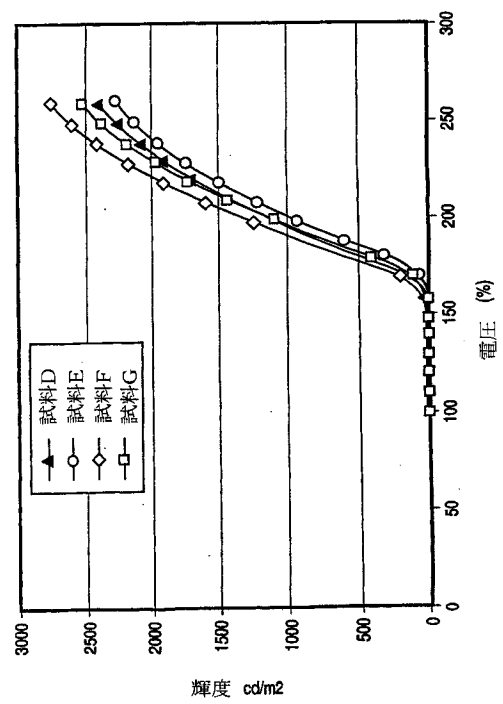
【図 3】



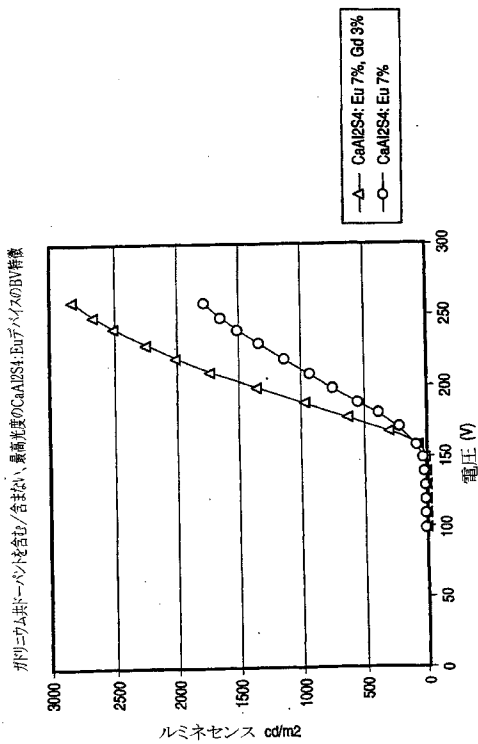
【図 4】



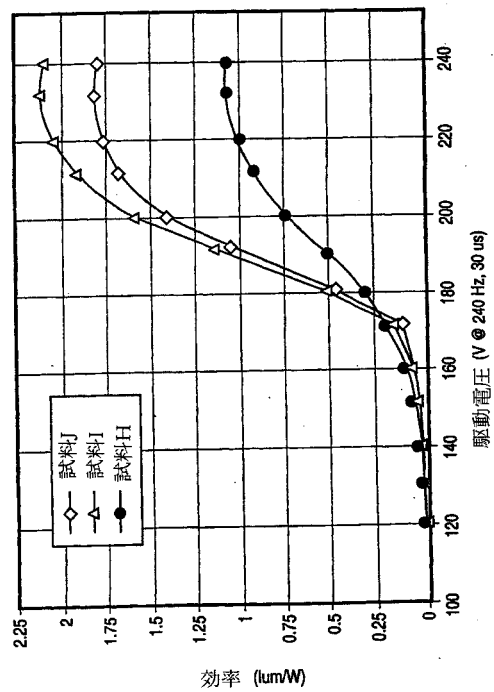
【図 5】



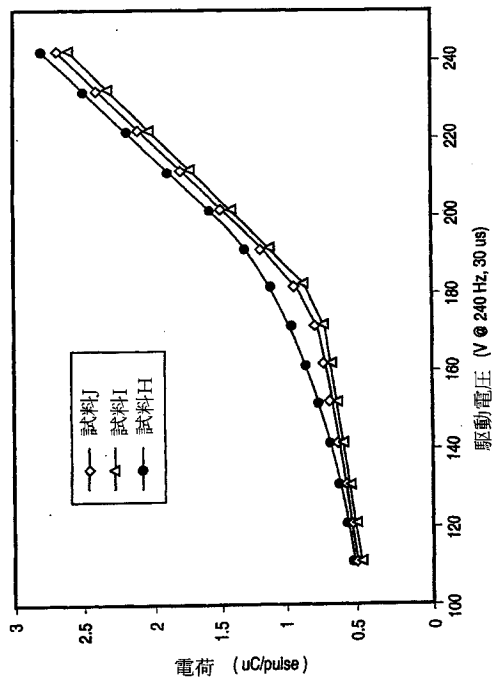
【図 6】



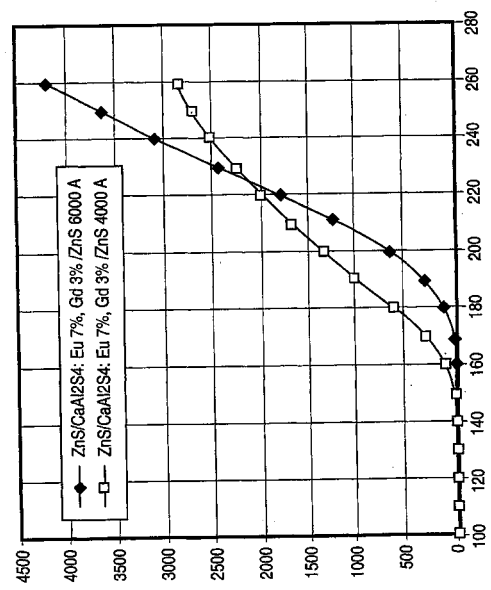
【図 7】



【 図 8 】



【 図 9 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/098180 A1

- (51) International Patent Classification: **H05B 33/14**,
C09K 11/84
- (21) International Application Number: PCT/CA02/00690
- (22) International Filing Date: 7 May 2002 (07.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/867,806 30 May 2001 (30.05.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **IFIRE TECHNOLOGY INC.** [CA/CA]; 10102-114 Street, Fort Saskatchewan, Alberta T8J 3W4 (CA).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **CHEONG, Dan**,
Daewoon [CA/CA]; 806 Crawford Mill Avenue, Mississauga, Ontario L5W 1B5 (CA); **NAKUA, Abdul, M.**
[CA/CA]; 4140 Bishopstoke Lane, Mississauga, Ontario
L4Z 1M5 (CA).
- (74) Agents: **BARTOSZEWICZ, Lola, A.** et al.; Sim &
McBurney, 330 University Avenue, 6th Floor, Toronto,
Ontario M5G 1R7 (CA).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,
GM, GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MY, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 02/098180 A1

(54) Title: THIOALUMINATE PHOSPHOR MATERIAL WITH A GADOLINIUM CO-ACTIVATOR

(57) Abstract: A thin film phosphor for an electroluminescent device, in which the phosphor is selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements. The phosphor is activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium. The phosphor provides improved luminance. An electroluminescent device comprising the thin film phosphor on a substrate is also described. Further aspects provide an electroluminescent device in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide, preferably sandwiched between thin films of zinc sulphide.

WO 02/098180

PCT/CA02/00600

1

TitleThioaluminate Phosphor Material with a Gadolinium Co-activator5 Field of the Invention

The present invention relates to alkaline earth thioaluminate phosphor materials that contain gadolinium as a co-activator. In particular, the present invention relates to the use of gadolinium as co-activator for such phosphors when deposited as thin films in electroluminescent displays. The present
10 invention also relates to improving the luminance of phosphor materials used for full colour ac electroluminescent displays, particularly those employing thick film dielectric layers with a high dielectric constant.

Background to the Invention

15 Thick film dielectric structures provide for superior resistance to dielectric breakdown, as well as a reduced operating voltage, compared to thin film electroluminescent (TFEL) displays e.g. as exemplified by U.S. patent 5,432,015. The thick film dielectric structure when it is deposited on a ceramic substrate will withstand higher processing temperatures than TFEL
20 devices, which are typically fabricated on glass substrates. This increased high temperature tolerance facilitates annealing of phosphor films at higher temperatures to improve their luminosity. With these advantages and with recent advances in blue-emitting phosphor materials, displays have approached the luminosity and colour coordinates required to achieve the
25 technical performance of traditional cathode ray tube (CRT) displays. Nevertheless, further improvement in green and blue phosphor performance is required to simplify display design, to improve display reliability by lowering operating voltages and to keep pace with a trend towards higher colour temperature specifications for displays.

30 Traditionally, the phosphor materials of choice for full colour electroluminescent displays have been cerium-activated strontium sulphide for blue and manganese-activated zinc sulphide for red and green colours.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

2

The optical emission from these phosphor materials must be passed through an appropriate chromatic filter to achieve the necessary colour coordinates for red, green and blue sub-pixels, resulting in a loss of luminance and energy efficiency. The manganese-activated zinc sulphide phosphor has a relatively high electrical to optical energy conversion efficiency of up to about 10 lumens per watt of input power. Cerium-activated strontium sulphide phosphor has an energy conversion efficiency of 1 lumen per watt, which is relatively high for blue emission. However, the spectral emission for these phosphors is quite wide, with spectral emission for the zinc sulphide-based phosphor material spanning the colour spectrum from green to red and that for the strontium sulphide-based material spanning the range from blue to green. This necessitates the use of the optical filters. The spectral emission of the cerium-activated strontium sulphide phosphor can be shifted to some degree towards the blue by controlling the deposition conditions and activator concentration, but not to the extent required to eliminate the need for an optical filter.

Alternate blue phosphor materials that have narrower emission spectra tuned to provide the colour coordinates required for a blue sub-pixel have been evaluated. The materials include cerium-activated alkaline earth thiogallate compounds, which give good blue colour coordinates, but have relatively poor luminosity and stability. Higher luminosity and excellent colour coordinates for blue pixels have been achieved with europium-activated barium thioaluminate phosphor materials. Higher luminosity and excellent colour coordinates for green pixels have been achieved with europium-activated calcium thioaluminate phosphor materials.

The use of gadolinium as a co-activator to enhance the luminosity of rare earth-activated zinc sulphide phosphor materials in thin film electroluminescent devices is known. In particular, U.S. Patent 4,967,251 teaches the use of a red light emitting samarium-activated zinc sulphide phosphor layer in a thin film electroluminescent device. Co-doping of the phosphor material with less than 2 atomic percent of gadolinium resulted in the luminosity being increased by about two-fold. Use of a gadolinium co-

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

3

activated thulium-activated zinc sulphide phosphor for blue light emission was also described. However, even with the co-activator, the blue luminance was insufficient for use in commercial electroluminescent displays.

Gadolinium is known to function as an activator for the emission of
5 ultraviolet light in a zinc magnesium sulphide phosphor material. For instance, U.S. Patent 5,670,839 teaches an electroluminescent device with a gadolinium-activated $Zn_{1-x}Mg_xS$ phosphor layer where $0.33 < x < 1$. The phosphor emits ultraviolet light with a wavelength of 310 nanometers. The zinc magnesium sulphide material is said to have a sufficiently large band gap
10 that it does not absorb the ultraviolet light generated by the gadolinium activator. Use of such an ultraviolet emitting phosphor in conjunction with a second adjacent phosphor film that can be photostimulated by the ultraviolet light to emit visible light and thereby create a display is also disclosed. The visible light emitting activators were in a different material from the gadolinium
15 activators.

Summary of the Invention

One aspect of the present invention provides a thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group
20 consisting of thioaluminates, thioallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium.

In a preferred embodiment of the present invention, the phosphor is a
25 thioaluminate.

In another embodiment, said rare earth metal is europium or cerium, especially europium.

In another preferred embodiment, the cation is calcium.

In further embodiments, the phosphor contains europium in an amount
30 in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent. Preferably, the amount of europium is between

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

4

two and eight percent and the amount of gadolinium is between two and four atomic percent.

Aspects of the present invention also provide an electroluminescent device comprising a thin film phosphor as described herein on a substrate.

- 5 Further aspects of the present invention provide an electroluminescent device in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide. Preferably, the thin film phosphor is sandwiched between thin films of zinc sulphide.

10 **Brief Description of the Drawings**

The present invention will be described with reference to the embodiments shown in the drawings, in which:

Fig. 1 is a schematic representation of a section of an electroluminescent element comprising a thick film dielectric layer and a phosphor composition

- 15 typical of the present invention;

Fig. 2 is a schematic representation of a plan view of a full colour electroluminescent pixel and its constituent sub-pixels;

Fig. 3 is a graphical representation of photoluminescence spectra for several calcium magnesium thioaluminate powders doped with europium and co-

- 20 doped with gadolinium;

Fig. 4 is a graphical representation of luminosity as a function of applied voltage for several electroluminescent devices with calcium thioaluminate phosphors having different europium activator and gadolinium co-activator concentrations;

- 25 Fig. 5 is a graphical representation of luminosity of similar electroluminescent devices where the phosphor layer is sandwiched between un-doped zinc sulphide films;

Fig. 6 is a graphical representation of luminosity of electroluminescent devices made with and made without gadolinium co-activator;

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

5

Fig. 7 is a graphical representation of energy efficiency of electroluminescent devices having different activator and co-activator concentrations;

Fig. 8 is a graphical representation of charge injection as a function of applied voltage across electroluminescent devices having different activator and co-

5 activator concentrations; and

Fig. 9 is a graphical representation of the luminosity of electroluminescent devices having phosphors of different thickness.

Detailed Description of the Invention

10 The present invention relates to gadolinium as a co-activator in alkaline earth thioaluminate phosphors, and especially to the incorporation of gadolinium as a co-activator in such phosphors when they are deposited as thin films in electroluminescent displays. In embodiments, and as exemplified herein, the electroluminescence of europium-activated calcium thioaluminate, a
15 green emitting phosphor, is increased by a factor of about two when it is co-doped with about three atomic percent of gadolinium. The CIE colour coordinates of the phosphor are relatively unaffected by the addition of gadolinium as co-activator. Further aspects of the invention relate to the encapsulation of the gadolinium co-doped thin film phosphors between thin
20 films of zinc sulphide to further improve performance. As exemplified, the zinc sulphide layers increase the slope of the luminescence versus voltage curve for electroluminescent devices as compared to similar devices having the same phosphor at the same thickness but without the zinc sulphide layers.

The present invention is particularly directed to use of gadolinium co-
25 activator and a rare earth activator in an alkaline earth thioaluminate host material to form a phosphor. It is believed that the invention is applicable to ternary, quaternary and higher thioaluminate, thiogallate and thioindate phosphors, and composites thereof synthesized, with cation(s) for these compounds selected from Groups IIA and IIB of the Periodic Table of
30 Elements. Examples of such cations include barium, calcium, strontium, magnesium and zinc. A variety of rare earth activators may be used in conjunction with gadolinium in the phosphors, especially europium and

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

6

cerium. The preferred activator used in conjunction with gadolinium is europium. In preferred embodiments of the invention, gadolinium is used as co-activator of calcium thioaluminate (CaAl_2S_4) phosphors, which emit green light. In embodiments of the invention, the activator is europium in amounts of 5 1-10 atomic percent, preferably 2-8 atomic percent, and the amount of gadolinium used as co-activator is 1-5 atomic percent and preferably 2-4 atomic percent, especially with calcium thioaluminate as the phosphor.

The present invention is further illustrated by the embodiment shown in Figures 1 and 2. Figure 1 shows a cross-section of an electroluminescent 10 device utilizing a phosphor of the present invention. Figure 2 shows a plan view of the electroluminescent device. The electroluminescent device, generally indicated by 10, has a substrate 12 on which is located row electrode 14. Thick film dielectric 16 has thin film dielectric 18 thereon. Thin film dielectric 18 is shown with three pixel columns, referred to as 20, 22 and 15 24, located thereon. The pixel columns contain phosphors to provide the three basic colours viz. red, green and blue. Pixel column 20 has red phosphor 26 located in contact with thin film dielectric 18. Another thin film dielectric 28 is located on red phosphor 26, and column electrode 30 is located on thin film dielectric 28. Similarly, pixel column 22 has green 20 phosphor 32 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 34 and column electrode 36 thereon. Pixel column 24 has blue phosphor 38 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 40 and column electrode 42 thereon.

A variety of substrates may be used, as will be understood by persons skilled in the art. The preferred substrate is a substrate that is opaque in the 25 visible and infrared regions of the electromagnetic spectrum. In particular, the substrate is a thick film dielectric layer on a ceramic substrate. Examples of such substrates include alumina, and metal ceramic composites.

The deposition of the composition may be carried out in an atmosphere of H_2S , sulphur or other volatile sulphur bearing compounds that will not 30 contaminate the phosphor film as it is deposited if there is a tendency for the deposited compound to be deficient in sulphur. In particular, the deposition is done in a hydrogen sulphide atmosphere so that deposited species in the film

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

7

can react with sulphide derived from the hydrogen sulphide to adequately saturate the deposited film with sulphide and achieve the desired film composition. However, in some instances, it may be possible to operate the method in a low pressure inert gas atmosphere without H₂S.

5 The deposition can be done by electron beam evaporation, particularly dual source electron beam evaporation as exemplified by U.S. patent application 09/747,315 or by rf magnetron sputtering wherein there is a facility for injecting and exhausting gases including hydrogen sulphide and wherein the deposition substrate has a heating means.

10 Alkaline earth thioaluminates have been reported to have utility as electroluminescent phosphors, but with low luminosity. It has been found that improved control of the stoichiometry of the host material facilitates an electroluminescent element with higher luminance. It has now been found that the use of gadolinium as a co-activator facilitates an electroluminescent

15 element with still higher luminance.

— In further aspects of the invention, the gadolinium co-doped thin film phosphor is located adjacent to a thin film of zinc sulphide. In particularly preferred embodiments, the gadolinium co-doped thin film phosphor is encapsulated or sandwiched between thin films of zinc sulphide. As

20 exemplified, the zinc sulphide layers increase the slope of the luminescence versus voltage curve for electroluminescent devices as compared to similar devices having the same phosphor at the same thickness but without the zinc sulphide layer

The present invention is illustrated by the following examples.

25

Example I

A series of europium-doped magnesium calcium thioaluminate powders were prepared by blending powders of calcium sulphide, magnesium sulphide, aluminum sulphide, europium sulphide and gadolinium fluoride in

30 various ratios. The calcium magnesium thioaluminate phosphor powders had the nominal composition $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{x Eu, y Gd}$. Samples were

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

8

prepared with (i) $x = 0.03$ and $y = 0.01$, (ii) $x = 0.03$ and $y = 0.03$, (iii) $x = 0.07$ and $y = 0.01$ and (iv) $x = 0.07$ and $y = 0.03$.

The blended powders were pressed to form pellets with a diameter of 1.3 cm and a height of 0.75 cm. The pellets were annealed in an alumina boat in a nitrogen environment at about 900°C for 10 minutes. However, the actual temperatures of the pellet may have been lower due to the large thermal loading introduced by the alumina boat.

The photoluminescence spectra of the resultant phosphors were measured using a Model 814 photomultiplier detection system and an A-1010B Arc Lamp xenon flash lamp from Photon Technology International of London, Ontario, Canada.

The photoluminescence spectra are shown in Fig. 3. The spectra have two peaks, one at about 520 nanometers i.e. a green emission, and the other at about 660 nanometers i.e. a red emission. For the two samples with $y = 0.01$ i.e. 1 atomic % gadolinium, the ratio of the height of the 520 nanometer peak to that of the 660 nanometer peak is about 1.5:1. For the samples with $y = 0.03$ i.e. 3 atomic % gadolinium, the ratio of these peaks is increased to about 9:1. Thus, it is evident that an increased gadolinium content causes a suppression of the red emission relative to the green emission. This is beneficial in two respects. First, the green luminosity is increased, thereby providing a more efficient green phosphor. Secondly, a filter would not be required to eliminate red emission, thereby potentially reducing the cost of a display and eliminating attenuation of the green emission by the filter.

25

Example II

Three europium-activated and gadolinium co-activated calcium thioaluminate phosphor films were formed on a thick film substrate. The thick film substrate was comprised of a 5 cm by 5 cm alumina substrate having a thickness of 0.1 cm. A gold electrode was deposited on the substrate, following which a thick film high dielectric constant dielectric layer was deposited in accordance with the methods exemplified by WO 00/70917 of Wu et al. A thin film dielectric consisting of barium titanate, with a thickness of

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

9

100-200 nanometers, was deposited on top of the thick film dielectric using the sol gel technique described in U.S. Patent Application 09/761,971.

The phosphor film was electron beam evaporated on top of the barium titanate layer using dual source electron beam evaporation according to the methods described in U.S. Patent Application 09/747,315. The two evaporation sources were aluminum sulphide and a fused mixture of calcium sulphide, europium sulphide and gadolinium fluoride. Both evaporation sources were in the form of pellets, which were prepared using the method outlined in Example I.

The phosphor deposition was carried out in a low pressure atmosphere of hydrogen sulphide at a pressure of 0.1 millitorr, and with the substrate at a temperature of 200°C. The deposition was carried out by electron beam evaporation using dual sources, one of aluminum sulphide, and the other containing the remaining constituents of the phosphor material. The deposition rate of the aluminum sulphide, as measured in the absence of the remaining constituents using a quartz crystal monitor, was 6 Angstroms per second and the deposition rate of the remaining constituents in the absence of aluminum sulphide, also as measured using a quartz crystal monitor, was 3 Angstroms per second. The deposited phosphor film thickness was 4000 Angstroms.

The first of the phosphor films had (Sample A) a europium concentration of seven atomic percent and a gadolinium concentration of zero atomic percent. The second phosphor film (Sample B) had a europium concentration of three atomic percent and a gadolinium concentration of three atomic percent. The third phosphor film (Sample C) had a europium concentration of 7 atomic percent and a gadolinium concentration of 3 atomic percent.

Following deposition, the phosphor-coated substrate was annealed under a nitrogen atmosphere at a temperature of 650°C for 5 minutes. A 50 nanometer thick alumina thin film and an indium tin oxide transparent conductor were deposited over the phosphor to provide a second electrode.

The resultant devices were tested using alternating polarity 32 microsecond wide square-wave pulses and a frequency of 240 Hz. The pulse amplitude was varied in increments of 10 volts up to 260 volts. The results are shown in Fig. 4.

5 The device with the phosphor film having seven atomic percent europium and no gadolinium showed a green emission with CIE colour coordinates of $x = 0.185$ and $y = 0.634$ and a maximum luminosity of about 1000 candelas per square meter. The device with the phosphor film having 10 three atomic percent europium and three atomic percent gadolinium had similar CIE coordinates of $x = 0.180$ and $y = 0.605$, and a maximum luminosity of about 1400 candelas per square meter. The third substrate with a phosphor film having seven atomic percent of europium and three atomic percent of gadolinium again had similar CIE coordinates of $x = 0.193$ and $y = 0.632$. However, as seen in Fig. 4, the highest maximum luminosity was 1700 15 candelas per square meter. All devices had an optical threshold voltage, above which light is emitted, of about 120 volts and a fairly gradual onset of luminosity above the threshold voltage.

In summary, the addition of 3 atomic percent of gadolinium to a phosphor activated with seven atomic percent of europium yielded an 20 increase in luminosity of about 70 percent. Increasing the concentration of europium from three atomic percent to seven atomic percent in the presence of three atomic percent gadolinium gave rise to a luminosity increase of about 20 percent.

25 **Example III**

Four devices similar to those in Example II were fabricated and tested except that additional un-doped zinc sulphide layers were interposed between the phosphor film and the encapsulating dielectric layers. Two of these devices (Samples D and E) had phosphor films doped with three atomic 30 percent europium and three atomic percent gadolinium and the remaining two devices (Samples F and G) had phosphor films doped with seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium. The lower zinc

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

11

5 sulphide layer, which was adjacent to the thick film layer, had a thickness of 1000 Angstroms thick. The other (upper) zinc sulphide layer was 500 Angstroms thick. Both were deposited at a rate of 10 Angstroms per second using electron beam evaporation. The thickness of the phosphor layer was 4000 Angstroms, as in Example II.

10 The resultant devices were tested using the procedure of Example II, and the results obtained are shown in Fig. 5. The two sets of nominally identical devices had very similar behaviour. The devices with the higher europium concentration had a luminance that was about 20 percent greater than the devices with the lower europium concentration. This is consistent with the proportional improvement noted for devices with similar phosphor compositions described in Example II.

15 It is to be particularly noted that the devices of Example III show an overall higher luminance than the devices in Example II. The latter devices did not have zinc sulphide layers sandwiching the phosphor layer.

20 Comparison of the results in Fig.s 4 and 5 reveals an increase in luminance at a specified voltage and phosphor composition of about 60 percent for devices that have the zinc sulphide layers. The devices with the zinc sulphide layers also show a sharper onset of luminance above the threshold voltage, thus facilitating easier gray scale control and reduced power consumption for the display panel. While not being bound by any theory, these improvements may be related to the zinc sulphide layers acting as acceleration layers to increase the density and energy of electrons injected into the phosphor layer, thereby minimizing the thickness of the dead layer in the phosphor that does not emit light due to an insufficient density of electrons with the energy required to cause light emission.

Example IV

30 In order to separate effects of performance variations caused by random or uncontrolled variation in process or fabrication conditions, luminance versus applied voltage curves for a large number of nominally

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

12

identical devices with and without gadolinium co-activation were reviewed.
The measurement of luminance was as described herein.

The highest luminance performance observed for the devices with and without gadolinium as co-activator is shown graphically in Fig. 6.

- 5 The results show that gadolinium co-activation provides a significant increase in luminance for a specified operating voltage.

Example V

- 10 The efficiency, in lumens per watt of input electrical energy, was measured for devices similar to those in the previous examples.

- Fig. 7 shows efficiency data for devices having phosphors with (i) seven atomic percent europium and no gadolinium (Sample H) (ii) three atomic percent europium and three atomic percent gadolinium (Sample I) and (iii) seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium
15 (Sample J). The data shows that addition of three atomic percent gadolinium to devices with phosphors containing seven atomic percent europium resulted in a two fold increase in efficiency. The increase in efficiency is a reflection of the increase in luminance.

- It will be noted that in this example the highest electroluminescent
20 intensity is obtained for 7 atomic percent europium, whereas the highest photoluminescent intensity was obtained for 3 atomic percent europium. It is to be understood that the mechanisms for photoluminescence are different from those for electroluminescence. Photoluminescence likely depends significantly on the surface morphology of the samples, so this observed
25 difference is not believed to be surprising and therefore should not be interpreted as being significant.

- Fig. 8 shows the associated charge injection data for these devices.
 The injected charge was measured by applying a square-wave voltage signal having a 32 microsecond pulse width and a repetition rate of 240 Hz to the
30 device, and measuring the resulting current using a Tektronix P6022 current probe in series with the device.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

13

The data shows that the efficiency increase is due not only to an increase in luminance, but also to a reduction in the charge injected into the devices at a specified operating voltage.

5 An increase in efficiency was observed, which is a reflection of the observed increase in luminance for the samples in this example.

Example VI

10 In a comparative test, a device similar to that in Example II was constructed, except that (i) gadolinium was not added and (ii) three atomic percent europium was added in the form of europium fluoride rather than europium sulphide.

It was found that there was no increase in luminosity over that for a similar device where the europium was added as europium sulfide.

15 This example shows that the luminosity enhancement according to the present invention is due to co-activation with gadolinium, rather than the inclusion of fluoride in the phosphor.

Example VII

20 A device with a phosphor having seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium and similar to that in Example III was constructed, except that the thickness of the phosphor layer was 6000 Angstroms rather than 4000 Angstroms. The comparative test results for the devices with layers with thicknesses of 6000 Angstroms and 4000 Angstroms are shown in Figure 9.

25 The device with the thicker layer has a higher threshold voltage. However, the slope of the luminance against voltage curve for this device is more linear and substantially steeper, facilitating a higher ultimate luminance, compared to the device with the thinner layer. Both devices show the same luminance at about 225 volts, but the characteristics of the device with the thicker layer facilitates the use of a lower column voltage to operate a matrix addressed display. As explained in U.S. patent application 09/504,472, the use of lower column voltages increases the energy efficiency of matrix

30

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

14

addressed electroluminescent displays, while ensuring that the display exhibits a high contrast ratio.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

15

CLAIMS:

1. A thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium.
2. The thin film phosphor of Claim 1 in which the phosphor is a thioaluminate.
3. The thin film phosphor of Claim 2 in which said rare earth metal is europium or cerium.
4. The thin film phosphor of Claim 3 in which the rare earth metal is europium.
5. The thin film phosphor of Claim 4 in which the cation is calcium.
6. The thin film phosphor of Claim 5 in which the phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.
7. The thin film phosphor of Claim 6 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.
8. An electroluminescent device comprising a thin film phosphor of Claim 1 on a substrate.
9. The electroluminescent device of Claim 8 in which the phosphor is a thioaluminate.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

16

10. The electroluminescent device of Claim 9 in which said rare earth metal is europium or cerium.

5 11. The electroluminescent device of Claim 9 in which the rare earth metal is europium.

12. The electroluminescent device of Claim 11 in which the cation is calcium.

10

13. The electroluminescent device of Claim 12 in which phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.

15 14. The electroluminescent device of Claim 13 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.

20 15. The electroluminescent device of Claim 8 in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide.

16. The electroluminescent device of Claim 13 in which the thin film phosphor is sandwiched between thin films of zinc sulphide.

25 17. The electroluminescent device of Claim 15 in which the phosphor is a thioaluminate.

18. The electroluminescent device of Claim 17 in which said rare earth metal is europium or cerium.

30

19. The electroluminescent device of Claim 18 in which the rare earth metal is europium.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

17

20. The electroluminescent device of Claim 19 in which the cation is calcium.

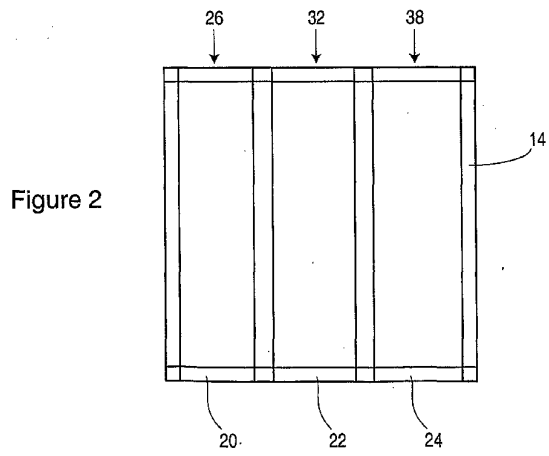
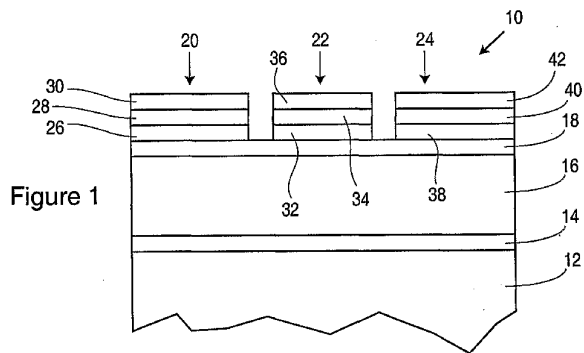
5 21. The electroluminescent device of Claim 20 in which phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.

10 22. The electroluminescent device of Claim 21 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

1/8



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

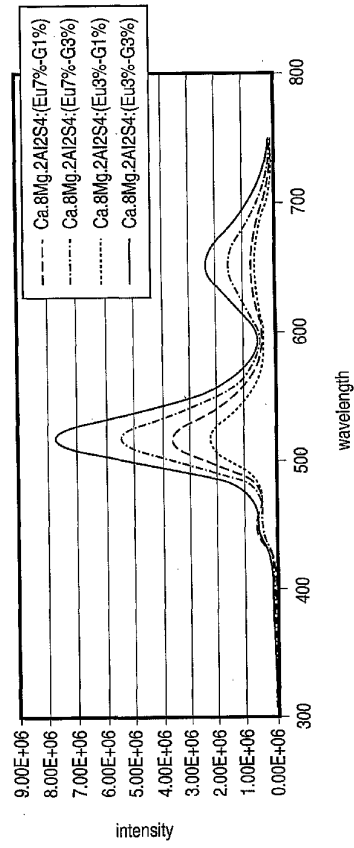
WO 02/098180

PCT/CA02/00690

2/8

Figure 3

Emission Spectra for Phosphor with Europium and Gadolinium Dopant



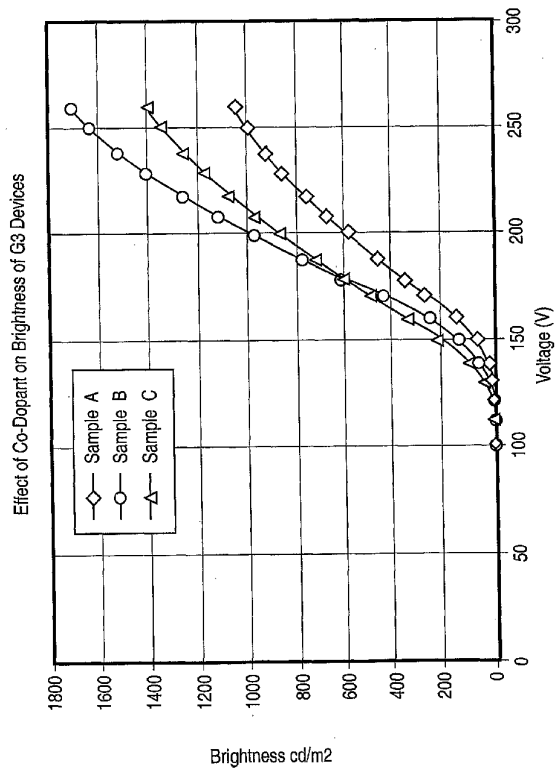
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

3/8

Figure 4

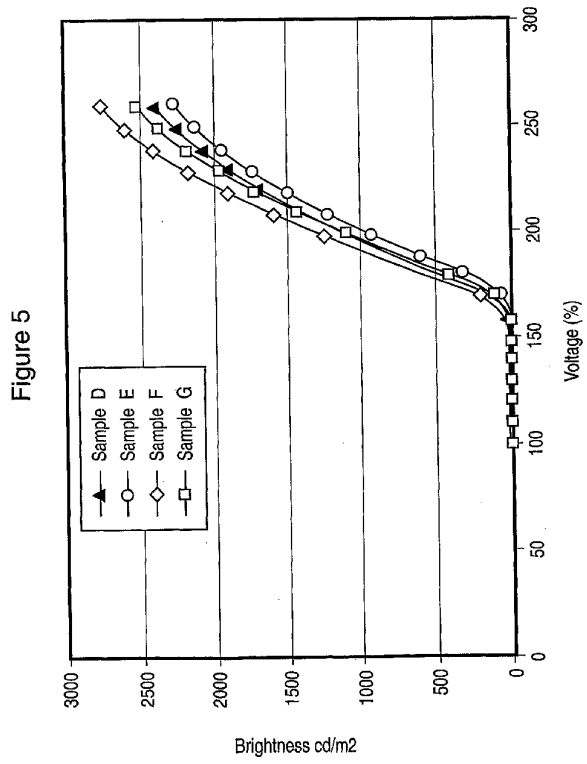


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

4/8

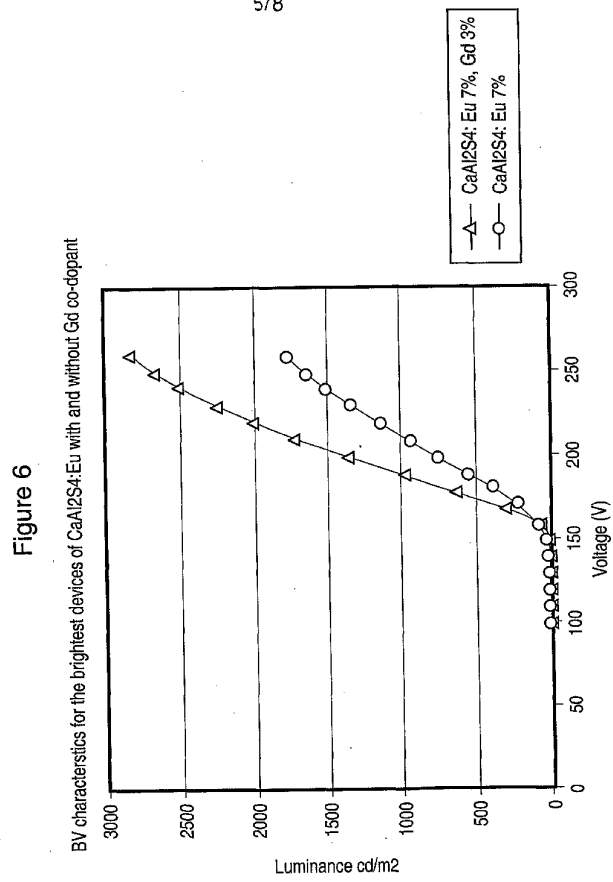


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

5/8



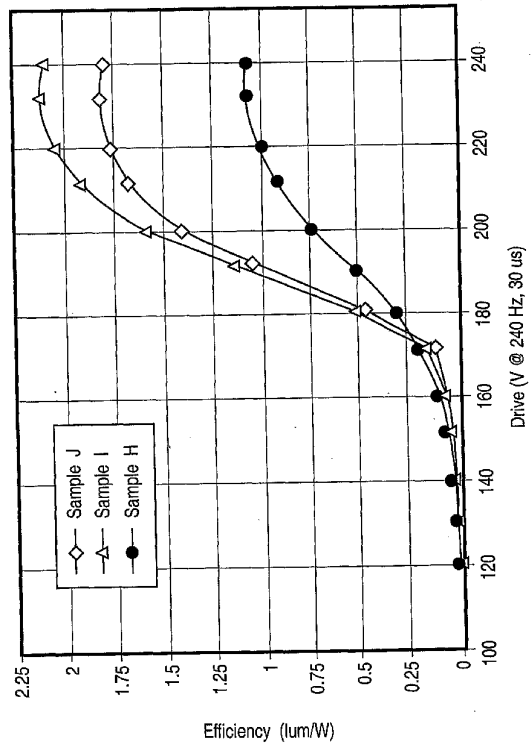
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

6/8

Figure 7

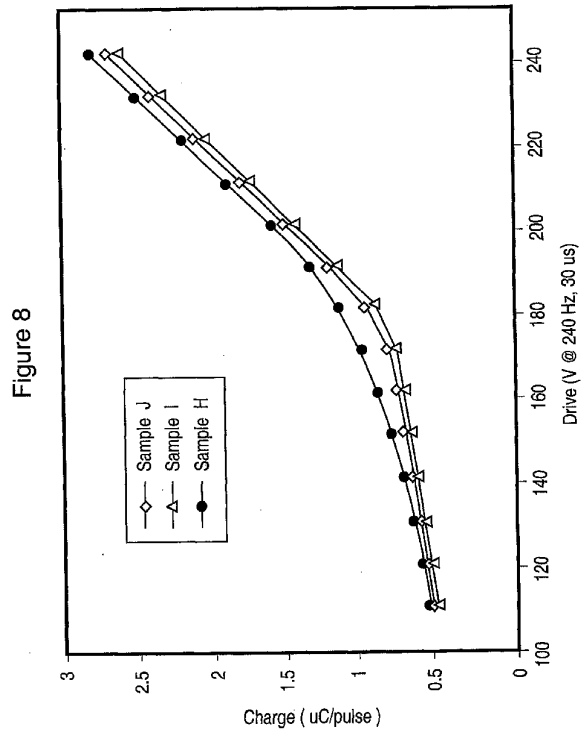


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

7/8



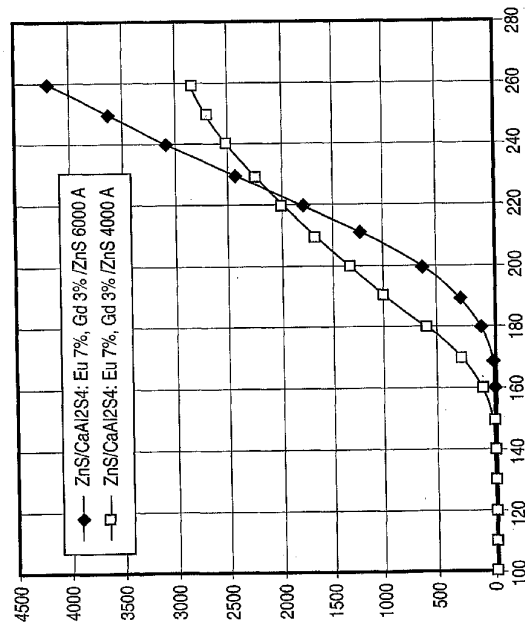
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/098180

PCT/CA02/00690

8/8

Figure 9



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 02/00690
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H05B33/14 C09K11/84		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	WO 02 23957 A (WU XINGWEI ;CHEONG DAN DAEWON (CA); IFIRE TECHNOLOGY INC (CA)) 21 March 2002 (2002-03-21) the whole document	1-14
A	US 6 025 677 A (MOSS III THOMAS S ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) the whole document	1,8,15
A, P	DE 100 28 266 A (PATRA PATENT TREUHAND ;OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH (DE)) 13 December 2001 (2001-12-13) the whole document	1,8
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2002		Date of mailing of the international search report 04/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Drouot-Onillon, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersIn International Application No.
PCT/CA 02/00690

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0223957	A	21-03-2002	AU WO	8744201 A 0223957 A1	26-03-2002 21-03-2002
US 6025677	A	15-02-2000	NONE		
DE 10028266	A	13-12-2001	DE WO	10028266 A1 0195400 A1	13-12-2001 13-12-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チョン, ダン, デウオン

カナダ, オンタリオ エル5 ダブリュー 1 ビー5, ミシソーガ, クローフォード ミル アベニ
ュー 806

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 CA02 CB01 DA02 DA05 DA06 DB00 DB01
DB02 DC02 DC04 EA02 EC01 FA01
4H001 CA04 XA12 XA13 XA16 XA20 YA58 YA63 YA64

专利名称(译)	含有钆活化偶联因子的硫铝酸盐磷光体材料		
公开(公告)号	JP2004528465A	公开(公告)日	2004-09-16
申请号	JP2003501240	申请日	2002-05-07
[标]申请(专利权)人(译)	眼消防科技股份有限公司Retiddo		
申请(专利权)人(译)	眼消防科技股份有限公司Retiddo		
[标]发明人	ナクアアブドゥルエム チョンダンデウォン		
发明人	ナクア,アブドゥル,エム. チョン,ダン,デウォン		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/64 C09K11/77 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/7767 C09K11/7768 C09K11/7774 C09K11/7784 C09K11/7786 C09K11/7792		
FI分类号	C09K11/00.F C09K11/64.CPC H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA02 3K007/CB01 3K007/DA02 3K007/DA05 3K007/DA06 3K007/DB00 3K007/DB01 3K007/DB02 3K007/DC02 3K007/DC04 3K007/EA02 3K007/EC01 3K007/FA01 4H001/CA04 4H001/XA12 4H001/XA13 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/YA58 4H001/YA63 4H001/YA64		
优先权	09/867806 2001-05-30 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种用于电致发光器件的薄膜荧光体，选自硫代铝酸盐，硫代镓酸盐和硫代铟酸盐，其含有至少一种选自元素周期表第IIA族和第IIB族元素的阳离子。由于该荧光体用稀土金属活化并与钆共活化，因此实现了高亮度。还描述了在基板上包括该薄膜荧光体的电致发光器件。在另一个实施方案中，获得电致发光器件，其中薄膜磷光体夹在硫化锌薄膜，优选硫化锌薄膜之间。

2

