



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03112201.9

[43] 公开日 2003 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 1450142A

[22] 申请日 2003.5.6 [21] 申请号 03112201.9

[71] 申请人 山东宇光电子科技有限公司

地址 250014 山东省济南市山师东路 28 号三
楼

[72] 发明人 朱仲力 张玉军 黄晓薇 吴谟奎

[74] 专利代理机构 济南三达专利事务所

代理人 孙 君

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 晶态电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

晶态电致发光材料及其制备方法,属于电致发光无机材料科学领域。晶态电致发光材料,一般表示式 $\text{ZnS} \cdot x\text{Cu} \cdot y\text{Mn}$, 粒径尺度 $d_{90} = 30 \sim 68 \mu\text{m}$, 制备方法包括激活剂与助剂的混合溶液的配制,激活剂为 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 , MnCl_2 的一种或多种,助剂为 NaCl , MgCl_2 , BaCl_2 的一种或多种,混合溶液与 ZnS 粉体混匀,再加入固体硫粉末,混合料装入高纯氧化铝坩埚内,于 $1100^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 保温 $2.5 \sim 3.5$ 小时,自然冷却,得发光材料半成品,再进行二次烧成,得产品。本发明电致发光材料具有大颗粒圆球状结构,并具有晶格形态完整,发光中心清晰的特点,可用于生产高亮度长寿命交流电致发光器件领域。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种晶态电致发光材料,其特征在于,一般表示式为: $\text{ZnS}:\text{xCu} \cdot \text{yMn}$, 其中, $\text{x}=0.001 \sim 0.010$, $\text{y}=0.000 \sim 0.005$, 粒径尺度 $d_{90}=30 \sim 68 \mu\text{m}$ 。

2. 权利要求1所述晶态电致发光材料的制备方法,包括步骤如下:

(1) 激活剂与助剂的混合溶液的配制,激活剂为 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 , MnCl_2 的一种或多种,按 $\text{ZnS}:\text{xCu} \cdot \text{yMn}$ 摩尔比, $\text{x}=0.001 \sim 0.010$, $\text{y}=0.000 \sim 0.005$, 助剂为 NaCl , MgCl_2 , BaCl_2 的一种或多种,助剂与 ZnS 重量比 $0.005 \sim 0.02:1$;

(2) 将上述混合溶液与 ZnS 粉体混匀,干燥脱水,再加入固体硫粉末,激活剂、助剂与 ZnS 混合粉料与固体硫粉末重量比 $1:0.02 \sim 0.05$, 得混合料;

(3) 混合料装入高纯氧化铝坩埚内,于 $1100^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 保温 $2.5 \sim 3.5$ 小时,自然冷却,得发光材料半成品;

(4) 半成品发光材料球磨、酸洗、水漂洗,干燥,得半成品细粉;

(5) 将 ZnO 或 ZnSO_4 粉料按半成品细粉的 $3\% \sim 7\%$ 重量百分比的比例加入半成品细粉中,并按半成品细粉:激活剂= $1:0.001 \sim 0.002$ 重量比加入 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 , MnCl_2 的一种或多种,混匀,干燥,装入瓷舟,于气氛炉中,在 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气氛下二次烧成;

(6) 二次烧成所得产品用过氧化氢溶液和氨水洗涤,去离子水漂洗后干燥,即得到晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu} \cdot \text{yMn}$ 电致发光材料。

3. 如权利要求2所述的晶态电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中按照 $\text{ZnS}:\text{xCu} \cdot \text{yMn}$, ZnS 为1摩尔 $\text{x}=0.001 \sim 0.010$, $\text{y}=0.000 \sim 0.005$ 摩尔比,先将激活剂制成水溶液,将助剂按照与 ZnS 重量比 $0.005 \sim 0.02:1$ 的比例,加入到激活剂溶液中,或者将助剂制成水溶液加入到激活剂溶液中,均匀混合,形成混合溶液。

4. 如权利要求2所述的晶态电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中是通过喷雾工艺将上述混合溶液均匀喷洒在粒径为 $d_{90}=5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的 ZnS 粉体中,获得一种含有激活剂和助剂的粉料;将该粉料与固体硫(S)粉末加入球磨罐中混合 $10 \sim 13$ 小时,得到含有固体硫(S)的混合料。

5. 如权利要求2所述的晶态电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)在烧成过程中,当温度达到 650°C 时,开始充入 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 与 HCl 或 HBr 混合气氛,并使气氛炉内混合气体压力保持为 $150 \pm 5\text{KPa}$ 。

6. 如权利要求2所述的晶态电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中球磨后的半成品用 $0.5\% \sim 1\%$ 稀盐酸洗涤,再用去离子水漂洗。

7. 如权利要求2所述的晶态电致发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(5)中烧成制度为:室温至 500°C 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min} \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$, 500°C 至最高温度 $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min} \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 $1 \sim 1.5$ 小时,最高温度至 500°C 的温度范围内以 $20^\circ\text{C}/\text{min} \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度快速冷却,随后以 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢冷却。

晶态电致发光材料及其制备方法

(一) 技术领域

本发明属于无机材料科学领域，特别涉及电致发光器件所使用的 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Mn}$ 发光材料及其制备方法。

(二) 背景技术

交流电致发光显示器件 (ACEL) 和直流电致发光显示器件 (DCEL) 是一类新型的固体平面电光显示器件。这种固体平面电光显示器件采用 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Mn}$ 材料为发光体在不同电场条件下实现电致发光，也称之为粉末电致发光器件。由于这种电光显示器件为固体平面冷光发射的物理特性，具有低功耗，尺寸薄，重量轻等显著优点而得到日益广泛的应用。制备结晶形态完整和粒径较大的 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Mn}$ 材料是提高电致发光器件光电转换效率，延长器件有效发光寿命的主要途径。美国发明专利 US4859361 采用二次混合二次烧成的工艺方法获得较大结晶颗粒的 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Mn}$ 材料；美国发明专利 US5110499 提出了对二次烧成获得的发光材料中粒径小于 $25\mu\text{m}$ 的部分进行再加工处理以提高成品获得率的方法。这些方法仅从配料方法和烧成温度条件而提出，并未涉及烧成气氛和压力以及材料表面状态对 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Mn}$ 发光材料结晶过程的影响。

(三) 发明内容

本发明针对现有技术的缺点，从结晶过程控制条件出发，提供一种晶态电致发光材料及其制备方法。制备具有良好结晶形态和粒径尺度的铜离子或铜-锰离子激活的具有较高光电转换效率和较长有效发光寿命的 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光材料。

本发明的晶态电致发光材料，一般表示式为： $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ ，其中， $\text{x}=0.001\sim0.010$ ， $\text{y}=0.000\sim0.005$ ，粒径尺度 $d_{90}=30\sim68\mu\text{m}$ 。

本发明晶态电致发光材料的制备方法，包括步骤如下：

(1) 激活剂与助剂的混合溶液的配制，激活剂为 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 , MnCl_2 的一种或多种，按 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 摩尔比， $\text{x}=0.001\sim0.010$ ， $\text{y}=0.000\sim0.005$ ，助剂为 NaCl , MgCl_2 , BaCl_2 的一种或多种，助剂与 ZnS 重量比为 $0.005\sim0.02:1$ ；

(2) 将上述混合溶液与 ZnS 粉体混匀，干燥脱水，再加入固体硫粉末，激活剂、助剂与 ZnS 的混合粉料与固体硫粉末重量比 $1:0.02\sim0.05$ ，得混合料；

(3) 混合料装入高纯氧化铝坩埚内，于 $1100^\circ\text{C}\sim1150^\circ\text{C}$ 保温 $2.5\sim3.5$ 小时，自然冷却，得发光材料半成品；

(4) 半成品发光材料经球磨、酸洗、水漂洗，干燥，得半成品细粉；

(5) 将 ZnO 或 ZnSO_4 粉料按半成品细粉的 $3\%\sim7\%$ 重量百分比的比例加入到半成品细粉

中,并按半成品细粉:激活剂=1:0.001-0.002重量比加入 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 , MnCl_2 的一种或多种,均匀混合,干燥,装入瓷舟,于气氛炉中,在 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气氛下二次烧成;

(6)二次烧成所得产品用过氧化氢溶液和氨水洗涤,去离子水漂洗后干燥,即得到晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光材料。

步骤(1)中按照 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$, ZnS 为1摩尔 $\text{x}=0.001\sim0.010$, $\text{y}=0.000\sim0.005$ 摩尔比,先将激活剂制成水溶液,随后,将助剂按照与 ZnS 重量比0.005-0.02:1的比例,加入到激活剂溶液中,或者将助剂制成水溶液加入到激活剂溶液中,均匀混合,形成混合溶液。

步骤(2)中是通过喷雾工艺将上述混合溶液均匀喷洒在粒径为 $d_{90}=5\sim10\mu\text{m}$ 的 ZnS 粉体中,干燥脱水,获得一种含有激活剂和助剂的粉料;将该粉料与固体硫(S)粉末加入球磨罐中混合10~13小时,得到含有固体硫(S)的混合料。

步骤(3)在烧成过程中,当温度达到 650°C 时,开始充入 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 与 HCl 或 HBr 混合气氛,并使气氛炉内混合气体压力保持为 $150\pm5\text{KPa}$ 。

步骤(4)中球磨后的半成品用0.5%-1%稀盐酸洗涤,再用去离子水漂洗,干燥,获得半成品细粉。

步骤(5)中烧成制度为:室温至 500°C 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}\sim20^\circ\text{C}/\text{min}$, 500°C 至最高温度 $650^\circ\text{C}\sim800^\circ\text{C}$ 的升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}\sim40^\circ\text{C}/\text{min}$,保温1~1.5小时,最高温度至 500°C 的温度范围内以 $20^\circ\text{C}/\text{min}\sim40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度快速冷却,随后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}\sim10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢冷却。

本发明通过选择合适的组分和工艺方法成功地制备了一种新型的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光材料。本发明晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光材料具有大颗粒圆球状结构,颗粒尺寸范围为: $30\mu\text{m}\sim68\mu\text{m}$,并具有晶格形态完整,发光中心清晰的特点,可用于生产高亮度长寿命交流电致发光器件领域。

(四)具体实施方式

实施例1:

晶态电致发光材料 $\text{ZnS}:\text{xCu}$,表示式 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 中, $\text{x}=0.0055$, $\text{y}=0$,粒径尺度 $d_{90}=30\sim68\mu\text{m}$ 。

(1)激活剂溶液的制备:称取17克 CuSO_4 溶解于100克去离子水中,再称取4.5克 CuCl_2 溶解于上述溶液中;助剂溶液的制备:分别称取1克 NaCl 和1.5克 BaCl_2 共同溶解于20克纯水中,两种溶液混合。

(2)称取1000克 ZnS 粉末置于混料装置内。将 ZnS 粉末加热至 60°C 后将上述混合溶液缓慢喷雾加入。上述配合料脱水干燥后与40克固体硫(S)粉末共同装入球磨罐中混合12小时待用。

(3)将上述干燥后的配合料装入高纯氧化铝瓷舟内送入真空气氛炉,抽真空至

10^{-1} Pa 后开始升温, 温度至 650°C 时通入混合比为 8:1 的 N_2 和 H_2S 混合气体, 当温度升至 1150°C 时保温 3 小时, 保压为 150KPa, 炉冷后即进行交流电致发光粉的半成品。这种半成品平均粒径为 $30\sim 50\mu\text{m}$ 且 $16\mu\text{m}$ 以下的细粉比例低于 10%; 结晶形态良好, Cu^{2+} 浓度为 10^{-4} , 具有明显的光致发光现象, 发射光主峰为 $510\text{nm}\sim 520\text{nm}$ 。

(4) 将上述半成品装入球磨罐中球磨 2 小时, 取出后用 1%稀盐酸洗涤并用去离子水漂洗, 干燥。

(5) 称取 50 克 ZnSO_4 粉料和 20 克硫 (S) 与步骤 (1) 中配制的激活剂溶液 80 克, 加入上述干燥的半成品细粉混合, 并按装入瓷舟, 于气氛炉中, 在 $650^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度, 保温 1 小时, $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气氛下热处理。在最高温度至 500°C 的温度范围内以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度快速冷却, 随后以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢冷却。

(6) 将上述烧制好的发光粉用过氧化氢溶液和氨水洗涤, 并用去离子水漂洗后干燥, 完成制备过程。得到的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}$ 电致发光材料中含有 5.5×10^{-3} 摩尔比的铜离子, 具有 $510\text{nm}\sim 520\text{nm}$ 的交流电致发射主峰。其测试亮度达到 $240\text{cd}/\text{m}^2$, 半寿命 高于 100 小时。

实施例 2:

晶态电致发光材料 $\text{ZnS}:\text{xCu}$, 表示式 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 中, $\text{x}=0.0035$, $\text{y}=0$, 粒径尺度 $d_{90}=30\sim 68\mu\text{m}$ 。

(1) 称取 10 克 CuSO_4 溶解于 100 克去离子水中, 再称取 3.5 克 CuCl_2 和 2.5 克 CuBr_2 溶解于上述溶液中; 分别称取 1 克 NaCl , 和 1.5 克 BaCl_2 共同溶解于 20 克纯水中。

(2) 称取 1000 克 ZnS 粉末置于混料装置内。其它同实施例 1。

(3) 将上述干燥后的配合料装入高纯氧化铝瓷舟内送入真空气氛炉, 抽真空至 10^{-1} Pa 后缓慢升温。温度至 650°C 时通入混合比为 8:1 的 N_2 和 H_2S 及 HBr 混合气体, 当温度升至 1100°C 时保温 3 小时, 保压为 150KPa, 炉冷后即进行交流电致发光粉的半成品。这种半成品平均粒径为 $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$, 且 $16\mu\text{m}$ 以下的细粉比例低于 10%; 结晶形态良好, Cu^{2+} 浓度为 10^{-4} , 具有明显的光致发光现象, 发射光主峰为 $490\text{nm}\sim 510\text{nm}$ 。

(4) 将上述半成品按实施例 1 球磨 2 小时, 取出后用 0.5%稀盐酸洗涤并用去离子水漂洗后干燥。

(5) 称取 20 克 ZnO 和 20 克 ZnSO_4 粉料和 10 克 S 与与步骤 (1) 中配制的激活剂溶液 60 克, 加入上述干燥的半成品细粉混合, 之混合后按实施例 1 方法进行烧制和热处理。

(6) 将上述烧制好的发光粉按实施例 1 洗涤并干燥, 完成制备过程。得到的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}$ 电致发光材料含有 3.5×10^{-3} 摩尔比的铜离子, 具有 $490\text{nm}\sim 510\text{nm}$ 的交流电致发射主峰。其测试亮度达到 $220\text{cd}/\text{m}^2$, 半寿命 高于 100 小时。

实施例 3:

晶态电致发光材料 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$, 表示式中, $\text{x}=0.001$, $\text{y}=0.004$, 粒径尺度 $d_{90}=30\sim 68\mu\text{m}$ 。

(1) 称取 10 克 CuSO_4 溶解于 80 克去离子水中, 再称取 3.5 克 CuCl_2 溶解于上述溶液中; 分别称取 6.5 克的 MnCl_2 和 1.5 克 BaCl_2 共同溶解于 40 克纯水中。

(2) 同实施例 1。

(3) 如实施例 1, 不同的是当温度升至 1120°C 时保温 3 小时, 保压为 150KPa, 炉冷后即为交流电致发光粉的半成品。这种半成品平均粒径为 $30\text{--}50\mu\text{m}$ 且 $20\mu\text{m}$ 以下的细粉比例低于 10%; 结晶形态良好, Cu^{2+} 浓度和 Mn^{2+} 为 10^{-4} 数量级, 具有明显的光致发光现象, 发射光主峰为 520–530nm。

(4) 同实施例 1。

(5) 称取 20 克 ZnO 和 12 克 ZnSO_4 粉料与与步骤 (1) 中配制的铜激活剂溶液 40 克, 加入上述干燥的半成品细粉混合, 以及 10 克 MnCl_2 和 10 克 S 与之混合后按实施例 1 方法进行二次烧制和热处理。

(6) 将上述烧制好的发光粉按实施例 1 洗涤并干燥, 完成制备过程。得到的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光材料含有含有 10^{-3} 摩尔比的铜离子和锰离子, 具有 520–530nm 的交流电致发射主峰。其测试亮度达到 $200\text{cd}/\text{m}^2$, 半寿命 高于 80 小时。

专利名称(译)	晶态电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1450142A	公开(公告)日	2003-10-22
申请号	CN03112201.9	申请日	2003-05-06
[标]发明人	朱仲力 张玉军 黄晓薇 吴谟奎		
发明人	朱仲力 张玉军 黄晓薇 吴谟奎		
IPC分类号	C09K11/56		
代理人(译)	孙君		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

晶态电致发光材料及其制备方法，属于电致发光无机材料科学领域。晶态电致发光材料，一般表示式 $\text{ZnS} : x\text{Cu}-y\text{Mn}$ ，粒径尺度 $d_{90} = 30 \sim 68\mu\text{m}$ ，制备方法包括激活剂与助剂的混合溶液的配制，激活剂为 CuCl_2 ， CuSO_4 ， CuBr_2 ， MnCl_2 的一种或多种，助剂为 NaCl ， MgCl_2 ， BaCl_2 的一种或多种，混合溶液与 ZnS 粉体混匀，再加入固体硫粉末，混合料装入高纯氧化铝坩埚内，于 $1100^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 保温 $2.5 \sim 3.5$ 小时，自然冷却，得发光材料半成品，再进行二次烧成，得产品。本发明电致发光材料具有大颗粒圆球状结构，并具有晶格形态完整，发光中心清晰的特点，可用于生产高亮度长寿命交流电致发光器件领域。