

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410051549. X

[43] 公开日 2006 年 3 月 29 日

[11] 公开号 CN 1752176A

[22] 申请日 2004.9.21

[21] 申请号 200410051549. X

[71] 申请人 肇庆羚华有限责任公司

地址 526020 广东省肇庆市风华路 18 号风华
电子城

[72] 发明人 覃光宗 吴兵生 钟安辉 张深强

[74] 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
代理人 戴建波

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

无机电致发光材料制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种无机电致发光材料制备方法，包括如下步骤：A) 在硫化锌基质中加入激活剂 CuI_2 和/或 CuBr_2 、助熔剂 B_2O_3 和/或 Al_2O_3 ，混合得到半成品 A；B) 在半成品 A 表面覆盖炭粉，然后在 $1050^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ 范围的某温度下保温 2 - 5 小时对之进行烧制，保温结束后进行快速降温得到半成品 B；C) 将半成品 B 进行酸洗、水洗，在洗后半成品 B 中二次掺入激活剂和再激活剂 ZnSO_4 ，混合制得半成品 C；D) 在半成品 C 表面覆盖炭粉，然后在 $650^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ 范围的某温度下保温两小时进行烧制，保温结束后缓慢降温，得到半成品 D；E) 对半成品 D 进行清洗、烘干，得到成品。本发明的无机电致发光材料制备方法对于环境污染小、工艺过程简单、锻烧温度低、能制得优质硫化锌荧光粉。

1、一种无机电致发光材料制备方法，所述无机电致发光材料的基质为硫化锌颗粒，该制备方法包括如下步骤：

A) 在基质中加入激活剂、助熔剂，混合得到半成品 A；其中激活剂为 CuI_2 和/或 CuBr_2 ，助熔剂为 B_2O_3 和/或 Al_2O_3 ；

B) 在半成品 A 表面覆盖炭粉，然后在 1050°C — 1300°C 范围的某温度下保温 2—5 小时对之进行烧制，保温结束后进行快速降温得到半成品 B；

C) 将半成品 B 进行酸洗、水洗，在洗后半成品 B 中二次掺入激活剂和再激活剂，混合制得半成品 C；其中，再激活剂为 ZnSO_4 ；

D) 在半成品 C 表面覆盖炭粉，然后在 650°C — 850°C 范围的某温度下保温两小时对之进行烧制，保温结束后缓慢降温，得到半成品 D；

E) 对半成品 D 进行清洗、烘干，得到成品。

2、如权利要求 1 所述的无机电致发光材料制备方法，其特征在于：所述步骤 A) 中，所述激活剂加入量为 $0.5\sim 1.5\text{m. mol}/100\text{g}$ 基质；所述助熔剂加入量为 $15\sim 80\text{m. mol}/100\text{g}$ 基质。

3、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法，其特征在于：所述步骤 A) 中，还加入有共激活剂，所述共激活剂为 AlF_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 三者的组合或选其中一、二，其总加入量为 $0\sim 0.08\text{mol}/100\text{g}$ 基质。

4、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法，其特征在于：

所述步骤 B) 中, 半成品 A: 炭粉的重量比为 10: 1~4。

5、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于:
所述步骤 B) 中, 所述快速降温的速度范围为 $-10^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。

6、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于:
所述步骤 C) 中, 激活剂加入量为半成品 B 的 0.1%—1.0%(WT), 再激活剂加入量为半成品 B 的 12%—20%(WT)。

7、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于:
所述步骤 D) 中, 半成品 C: 炭粉的重量比为 10: 1~6。

8、如权利要求 1 或 2 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于:
所述步骤 E) 中, 所述清洗过程包括水洗、酸洗及氨与双氧水的混合液洗涤。

9、如权利要求 8 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于: 所述混合液中, 氨水: 双氧水为 10: 0.5~4(WT)。

10、如权利要求 8 所述的无机电致发光材料制备方法, 其特征在于: 所述步骤 E) 中, 所述清洗过程依次为水洗、酸洗、混合液洗涤、再水洗。

无机电致发光材料制备方法

【技术领域】

本发明涉及一种无机电致发光材料，更具体地说，本发明涉及一种硫化锌系列的电致发光材料的制备方法。

【背景技术】

自人类发现“硫化锌：铜”具有受激发光的特性后的百多年来，硫化锌类材料就在工业上和民用领域被采用作为光致发光的夜光材料，其利用了“硫化锌：铜”特异的轨道电子在受到外来光子激发后，容易跃迁至高能态，然后再返回低能态并放出光子而发光的特点。但是，“硫化锌：铜”光致发光的最大缺点是余辉时间较短，只有3小时左右。为了延长硫化锌类材料的发光时间，人们一度在硫化锌类材料中添加一些放射性元素，意图利用放射性元素的射线来刺激“硫化锌：铜”持续发光。但是放射性元素对人体健康存在危害，因此“硫化锌：铜”夜光材料的应用逐渐受到限制，以致近年来已很难看到硫化锌类的光致发光材料的踪迹。但是，硫化锌类的发光材料除了具有光致发光的特点，还具有电致发光的特点：即被外来电子激发或加速后，材料内部的轨道电子跃迁至高能态，再返回低能级时发光，又名场致发光，即所谓的EL（Electro luminescent的简称），它是电能转换为光能的一种形式，EL场致发光具有如下特点：1、EL发光是一种短波光，聚光性强，而光波衰减慢，因而在近距离看光亮柔和，在夜间远距离上观看比同等距离的霓虹灯更显明亮和醒目；2、EL发光不同于传统的点或线的发光，是一种

平面整体发光的新光源，对视觉不会造成刺激，是没有伤害性的光源；3、EL 发光耗电量低，可以用轻便的电池来供应电源，可制成轻薄柔软的光片，不占空间；4、EL 冷光源不同于传统光源，即使经过相当长周期的使用，超过了规定的使用寿命后，其亮度也只是进入平衰期，不会一瞬间终结发光功能。5、EL 在电光转换过程中没有热量损失，不会发热，所以，一般俗称“冷光”。因为上述诸多优点，所以近年来，随着相关科技的进步，EL 电致发光材料又逐步发展成为一种绿色环保、安全、节能的高科技的新型发光产品。

目前，电致发光材料（EL）制做的数字信息产品的显示器业已兴起。由于EL显示器具有发光效率高，响应快，能耗低，造价低廉等优点，因而在大中型显示屏幕的应用方面，有着十分广阔的发展前景。与薄膜式电致发光显示器（TFEL）和液晶显示器（LCD）相比，EL显示器具有无需背景光源、发光强度高、响应速度快等优点；与阴极射线显示器（CRT）相比，EL显示器具有能耗低、且发光效率高、视角广等优点；与等离子体显示器（PDP）相比，EL显示器又具有造价低廉、使用安全、寿命长等优点。此外，电致发光器件可用于LCD液晶显示器的背景光源，还可作为时钟手表、广告艺术招牌及标示牌等产品的发光显示体。而ZnS为基质的无机发光材料制成的电致发光器件具有视角宽、超薄平整、重量轻、可曲面发光、防震性强、可制成交流电致发光显示器件等优点，市场前景十分广阔。

随着电致发光器件应用的增长，人们对于更高亮度、更长寿命、更高性能、更低价格的电致发光材料的需求迅速增加，对电致发光材料相应提出更高的要求。

在上述领域内，有中国专利申请文件03112201.9公开了一种晶态电致发光材料及其制备方法，该晶态电致发光材料的一般表示式 $\text{ZnS} : x\text{Cu} \cdot y\text{Mn}$,

粒径尺度 d_{90} : 30—68 μm , 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—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。据称该工艺产得的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。但是, 其一, 因为其激活剂与助剂中总是采用有含氯的盐类, 含氯盐类经高温烧结后容易凝结在发光材料颗粒表面而难以除去, 导致产生的废品率高、产品收率低等缺点, 此外, 其工艺过程中采用了机械球磨操作, 这种剧烈的机械作用将会对发光材料的立方晶型产生破坏作用, 影响到发光材料的发光强度和寿命。

类似地有中国专利申请文件02138536. X公开了一种硫化锌荧光粉的制备方法, 该法是采用氯化亚铜作为激活剂、富硫碱金属作助熔剂, 经低于硫化锌相变温度煅烧得初步荧光粉; 再经高于硫化锌相变温度短时间煅烧; 然后在相变温度以下煅烧, 处理得成品荧光粉。据称该方法不仅可显著降低初步荧光粉的煅烧温度, 而且可直接得到具有较高立方晶形含量及有利发光的晶格和堆积缺陷的电致荧光粉。通过掺加多种卤素及铝、钛、锂、金、铈、锡、锆、铋和稀土化合物等增效添加剂, 更显著提高了荧光亮度和效率、延长半衰期。采用镓和 / 或镉和 / 或硒化合物呈色剂, 还可得到能发红光的硫化锌电致荧光粉。但是该法除了氯化盐的缺点外, 由于在烧制过程中完全不添加保护性气氛, 高温下含硫及氯的氧化物容易挥发出来, 对环境带来极大污染; 而且生产的荧光粉颗粒偏于细小, 络合铜离子容易逸出造成发光半衰期缩短。

还有中国专利申请文件02138536. X公开了一种细颗粒硫化锌电致发光体及其生产方法, 其包括下述步骤: 1. 通过在合适的含强酸根锌盐溶液中通入硫化氢而使硫化锌沉淀生产细颗粒硫化锌。2. 所得到的硫化锌晶体与生成发光材料所必需的活化剂和共活化剂混合。3. 在1000℃以下的温度下, 在所加入的氟化物和 / 或溴化物和 / 或碘化物熔剂的存在下, 煅烧所获得的混合物。4. 在酸浴中用有机酸和 / 或无机酸搅拌下处理在第3步所获得的颗粒状电致发光体。5. 洗涤, 中和和干燥得到的电致发光体。该方法为了获得颗粒细小且集中的发光材料, 以强酸锌盐溶液作为起始原料通入硫化氢气体以沉析得到粒度分布集中的硫化锌颗粒, 但是, 其一, 其产品的专用性太强, 不适应目前的大多数信息产品显示器的市场需求, 其二, 硫化氢气体在溶液中的气液界面传质和反应很难达到完全, 残余硫化氢气体的再处理以及对环境空气均会带来复杂的问题。

【发明内容】

针对现有技术的上述缺点, 本发明所要达到的技术目的是要提供一种对于环境污染小、工艺过程简单、煅烧温度低、能制得优质硫化锌荧光粉的无机电致发光材料制备方法。

为此, 本发明的技术方案是一种无机电致发光材料制备方法, 所述无机电致发光材料的基质为硫化锌颗粒, 该制备方法包括如下步骤:

A) 在基质中加入激活剂、助熔剂, 混合得到半成品 A; 其中激活剂为 CuI_2 和/或 CuBr_2 , 助熔剂为 B_2O_3 和/或 Al_2O_3 ;

B) 在半成品 A 表面覆盖炭粉, 然后在 1050℃—1300℃范围的某温度下保温 2—5 小时对之进行烧制, 保温结束后进行快速降温得到半成品 B;

C) 将半成品 B 进行酸洗、水洗, 在洗后半成品 B 中二次掺入激活剂和再激活剂, 混合制得半成品 C; 其中, 激活剂优选为 CuI_2 或 CuBr_2 , 再激活剂为 ZnSO_4 ;

D) 在半成品 C 表面覆盖炭粉, 然后在 650°C — 850°C 范围的某温度下保温两小时对之进行烧制, 保温结束后缓慢降温, 得到半成品 D;

E) 对半成品 D 进行清洗、烘干, 得到成品。

传统技术中, 激活剂离不了添加氯化铜盐, 甚至助熔剂也采用氯化盐, 而经过实验和分析得知: 煅烧过程中, 在硫化锌荧光粉颗粒表面, 氯化盐容易凝结形成难以分离去除的结块, 影响硫化锌荧光粉的发光效果。针对这样的弊病, 本发明的工艺方法在煅烧前, 仅添加活性较弱的卤素的铜盐作为激活剂, 助熔剂也不采用传统的氯化盐, 而开发出碱土元素氧化物作为助熔剂, 这样在不影响烧结晶体质量情况下, 避免了传统结块的弊病, 更利于后续生产处理。针对传统技术中, 高温烧制下, 硫化盐会产生氧化硫气体而导致工厂环境空气污染问题, 而且可能对产品质量产生不利影响的问题, 本发明的工艺方法在待烧物料中添加炭粉, 炭粉在高温条件下会率先氧化起到还原保护作用, 既能大大减少氧化硫污染气体的产生, 还能烧结晶体表面起到还原保护作用, 有利提高荧光粉的微观质量。因为烧结过程, 客观存在不良结块, 在步骤 B) 后期采用急冷方法处理荧光粉晶体, 利用了不同晶型的结块物具有不同冷却速度和收缩率, 使结块一体的不同晶体发生自然脆裂分离, 既简化了分离操作, 还避免了采用剧烈机械作用对晶型的破坏, 提高了荧光粉晶体的完美程度和质量。此外, 加入的共激活剂和再激活剂能够改善发光荧光粉的频率和色调, 增强发光效率和寿命。

本发明经过大量实验, 确定了添加剂的比例数量如下: 以 m.mol (毫摩

尔)计量,在所述步骤A)中,所述激活剂加入量为 $0.5\sim 1.5\text{m.mol}/100\text{g}$ 基质;所述助熔剂加入量为 $15\sim 80\text{m.mol}/100\text{g}$ 基质。所述步骤A)中,还加入有共激活剂,共激活剂为 AlF_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 三者的组合或选其中一、二,其总加入量为 $0\sim 0.08\text{mol}/100\text{g}$ 基质。所述步骤B)中,半成品A:炭粉的重量比为 $10:1\sim 4$ 。所述步骤B)中,所述快速降温的速度范围为 $-10^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。所述步骤C)中,激活剂加入量为半成品B的 $0.1\%\sim 1.0\%(\text{WT})$,再激活剂加入量为半成品B的 $12\%\sim 20\%(\text{WT})$ 。所述步骤D)中,半成品C:炭粉的重量比为 $10:1\sim 6$ 。

为增加清洗效果,步骤E)中,清洗过程包括水洗、酸洗及氨与双氧水的混合液洗涤。其中,采用氨与双氧水的混合液,利用反应热力学倾向很大的铜氨络合反应生成铜氨络离子,可以将游离的铜元素从荧光粉晶体表面较为彻底地洗下来,还能中和掉残余酸根,从而获得更加完美的荧光粉晶体。具体而言,所述步骤E)中,所述混合液中,氨水:双氧水为 $10:0.5\sim 4(\text{WT})$ 。为保证洗干净和最终晶体产品质量,所述步骤E)中,所述清洗过程依次为水洗、酸洗、混合液洗涤、再水洗。

总之,本发明的工艺改进具有操作简便、环境污染小、产品质量高的优点。以下,结合具体实施例对本发明的技术解决方案作进一步说明。

【具体实施方式】

实施例 1

100gZnS ,加入 0.16gCuBr_2 、 $2.0\text{g B}_2\text{O}_3$,在混料机中混合均匀。将上述混合均匀的物料放入石英坩埚内,表面覆盖 20g 炭粉, 1100°C 烧结,保温三小时。以 $-9^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度快速降温,待上述物料冷却后用 $10\%\text{HCl}$ 进行洗涤,

再用去离子水洗涤后掺入 0.8g CuBr_2 、20g ZnSO_4 。将上述得到的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 10g 炭粉，780℃烧结，保温 1.5 小时。待上述物料冷却后用去离子水洗涤，10% HCl 洗涤，氨与双氧水混合液洗涤，再用去离子水洗涤，最后放入烘箱 120℃烘 6 小时，过 325 目筛后即得到成品。所得硫化锌电致发光粉亮度可达 $100\text{cd}/\text{cm}^2$ ，半衰期 2000 小时。

实施例 2

100g ZnS ，加入 0.16g CuBr_2 、5.0g Al_2O_3 、3.0g AlF_3 在混料机中混合均匀。将上述混合均匀的物料放入石英坩埚内，表面覆盖，20g 炭粉，1100℃烧结，保温三小时。以-11℃/分钟的速度快速降温，待上述物料冷却后用 10% HCl 进行洗涤，再用去离子水洗涤后掺入 0.8g CuBr_2 、15. g ZnSO_4 。将上述得到的物料放入石英坩埚内，表面覆盖，12g 炭粉，780℃烧结，保温 1.5 小时。待上述物料冷却后用去离子水洗涤，10% HCl 洗涤，氨与双氧水混合液洗涤，再用去离子水洗涤，最后放入烘箱 120℃烘 6 小时，过 325 目筛后即得到成品。所得硫化锌电致发光粉亮度可达 $140\text{cd}/\text{cm}^2$ ，半衰期 2200 小时。

实施例 3

100g ZnS ，加入 0.22g CuI_2 、4.0g B_2O_3 、4.0g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，在混料机中混合均匀。将上述混合均匀的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 16g 炭粉，1120℃烧结，保温三小时。以-11℃/分钟的速度快速降温，待上述物料冷却后用 10% HCl 进行洗涤，再用去离子水洗涤后掺入 1.0g CuI_2 、12.0g ZnSO_4 。将上述得到的物料放入石英坩埚内，表面覆盖，15g 炭粉，800℃烧结，保温 1.5 小时。待上述物料冷却后用去离子水洗涤，10% HCl 洗涤，氨与双氧水混合液

洗涤，再用去离子水洗涤，最后放入烘箱 120℃烘 8 小时，过 325 目筛后即得到成品。所得硫化锌电致发光粉亮度可达 150cd/cm²，半衰期 2000 小时，

实施例 4

100gZnS，加入 0.3gCuI₂、6.0g B₂O₃、6.0gAl(SO₄)₃，在混料机中混合均匀。将上述混合均匀的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 20g 炭粉，1160℃烧结，保温三小时。以-9℃/分钟的速度快速降温，待上述物料冷却后用 10%HCl 进行洗涤，再用去离子水洗涤后掺入 0.8g CuBr₂、15.0g ZnSO₄。将上述得到的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 10g 炭粉，780℃烧结，保温 1.5 小时。待上述物料冷却后用去离子水洗涤，10%HCl 洗涤，氨与双氧水混合液洗涤，再用去离子水洗涤，最后放入烘箱 120℃烘 8 小时，过 325 目筛后即得到成品。所得硫化锌电致发光粉亮度可达 150cd/cm²，半衰期 2200 小时。

实施例 5

100gZnS，加入 0.15gCuBr₂、0.20gCuI₂、2.0g B₂O₃、2.0g Al₂O₃、1.0g AlF₃、3.0gAl(NO₃)₃、6.0gAl(SO₄)₃，在混料机中混合均匀。将上述混合均匀的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 20g 炭粉，1160℃烧结，保温三小时。以-10℃/分钟的速度快速降温，待上述物料冷却后用 10%HCl 进行洗涤，再用去离子水洗涤后掺入 1.0g CuI₂、18.0g ZnSO₄。将上述得到的物料放入石英坩埚内，表面覆盖 10g 炭粉，780℃烧结，保温 1.5 小时。待上述物料冷却后用去离子水洗涤，10%HCl 洗涤，氨与双氧水混合液洗涤，再用去离子水洗涤，最后放入烘箱 120℃烘 10 小时，过 325 目筛后即得到成品。所得硫化锌电致发光粉亮度可达 150cd/cm²，半衰期 2000 小时。

在上述各项实施例所得的硫化锌电致发光粉的测试过程中，测试电源的电压为 110 伏、频率 400 赫兹。

专利名称(译)	无机电致发光材料制备方法		
公开(公告)号	CN1752176A	公开(公告)日	2006-03-29
申请号	CN200410051549.X	申请日	2004-09-21
[标]发明人	覃光宗 吴兵生 钟安辉 张深强		
发明人	覃光宗 吴兵生 钟安辉 张深强		
IPC分类号	C09K11/56		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种无机电致发光材料制备方法，包括如下步骤：A)在硫化锌基质中加入激活剂CuI₂和/或CuBr₂、助熔剂B₂O₃和/或Al₂O₃，混合得到半成品A；B)在半成品A表面覆盖炭粉，然后在1050°C - 1300°C范围的某温度下保温2 - 5小时对之进行烧制，保温结束后进行快速降温得到半成品B；C)将半成品B进行酸洗、水洗，在洗后半成品B中二次掺入激活剂和再激活剂ZnSO₄，混合制得半成品C；D)在半成品C表面覆盖炭粉，然后在650°C - 850°C范围的某温度下保温两小时进行烧制，保温结束后缓慢降温，得到半成品D；E)对半成品D进行清洗、烘干，得到成品。本发明的无机电致发光材料制备方法对于环境污染小、工艺过程简单、锻烧温度低、能制得优质硫化锌荧光粉。