

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103289689 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 11

(21) 申请号 201210047875. 8

(22) 申请日 2012. 02. 28

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 陈吉星 黄辉

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/67(2006. 01)

H01L 33/50(2010. 01)

H01L 33/00(2010. 01)

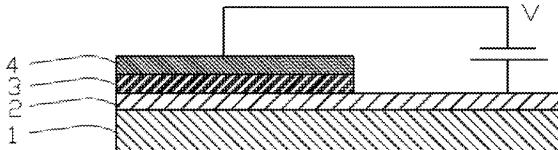
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

锰铬共掺杂氧化锆发光材料、制备方法及其
应用

(57) 摘要

一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料，其化
学式为 $ZrO_2: xMn^{4+}, yCr^{3+}$ ，其中 ZrO_2 是基质，
Mn 和 Cr 元素是激活元素， $0.01 \leq x \leq 0.05$ ，
 $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。该锰铬共掺杂氧化锆发光材
料制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中，在
607nm 和 629nm 波长区都有很强的发光峰，能够应
用于薄膜电致发光显示器中。本发明还提供该锰
铬共掺杂氧化锆发光材料的制备方法及其应用。



1. 一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料,其特征在于:其化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中 ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

2. 一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将衬底装入化学气相沉积设备的反应室,并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$;

调节衬底的温度为 $250^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$,转速为 50 转 / 分钟 ~ 1000 转 / 分钟,根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬,同时向反应室内通入流量为 $10sccm \sim 200sccm$ 的氧气,进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光材料,其中,所述四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

3. 一种锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜,其特征在于,该锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的材料的化学通式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中, ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

4. 一种锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将衬底装入化学气相沉积设备的反应室,并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$;

调节衬底的温度为 $250^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$,转速为 50 转 / 分钟 ~ 1000 转 / 分钟,根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬,同时向反应室内通入流量为 $10sccm \sim 200sccm$ 的氧气,进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜,其中,所述四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的制备方法,其特征在于,将所述衬底装入所述反应室后将所述衬底在 $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 下热处理 10 分钟 ~ 30 分钟。

6. 根据权利要求 4 所述的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的制备方法,其特征在于,还包括步骤:所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜沉积完毕后停止通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰、二苯铬及载气,继续通入氧气使所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 $80^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 。

7. 一种薄膜电致发光器件,该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层,其特征在于,所述发光层的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料,该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

8. 一种薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供具有阳极的衬底;

在所述阳极上形成发光层,所述发光层的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料,该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$;

在所述发光层上形成阴极。

9. 根据权利要求 8 所述的薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述发光层的

制备包括以下步骤：

将所述衬底装入化学气相沉积设备的反应室，并将反应室的真空度设置为 1.0×10^{-2} Pa $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ Pa；

调节衬底的温度为 250 °C \sim 650 °C，转速为 50 转 / 分钟 \sim 1000 转 / 分钟，根据 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬，同时向反应室内通入流量为 10sccm \sim 200sccm 的氧气，进行化学气相沉积得到化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 的发光层，其中，所述四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室， $0.01 \leq x \leq 0.05$ ， $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的薄膜电致发光器件的制备方法，其特征在于，所述发光层的制备还包括步骤：所述发光层沉积完毕后停止通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰、二苯铬及载气，继续通入氧气使所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 80°C \sim 150°C。

锰铬共掺杂氧化锆发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料、其制备方法、锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 薄膜电致发光显示器 (TFELD) 由于其主动发光、全固体化、耐冲击、反应快、视角大、适用温度宽、工序简单等优点, 已引起了广泛的关注, 且发展迅速。目前, 研究彩色及至全色 TFELD, 开发多波段发光的材料, 是该课题的发展方向。但是, 可应用于薄膜电致发光显示器的锰铬共掺杂氧化锆发光材料, 仍未见报道。

【发明内容】

[0003] 基于此, 有必要提供一种可应用于薄膜电致发光器件的锰铬共掺杂氧化锆发光材料、其制备方法、锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜、其制备方法、使用该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的薄膜电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料, 其化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$, 其中 ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0005] 一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0006] 将衬底装入化学气相沉积设备的反应室, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$;

[0007] 调节衬底的温度为 $250^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$, 转速为 50 转 / 分钟 \sim 1000 转 / 分钟, 根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬, 同时向反应室内通入流量为 $10sccm \sim 200sccm$ 的氧气, 进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光材料, 其中, 所述四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0008] 一种锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜, 该锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的材料的化学通式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$, 其中, ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0009] 一种锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0010] 将衬底装入化学气相沉积设备的反应室, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$;

[0011] 调节衬底的温度为 $250^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$, 转速为 50 转 / 分钟 \sim 1000 转 / 分钟, 根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬, 同时向反应室内通入流量为 $10sccm \sim 200sccm$ 的氧气, 进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜, 其中, 所述四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室,

0.01 ≤ x ≤ 0.05, 0.001 ≤ y ≤ 0.02。

[0012] 在优选的实施例中,将所述衬底装入所述反应室后将所述衬底在 600℃～800℃下热处理 10 分钟～30 分钟。

[0013] 在优选的实施例中,还包括步骤:所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜沉积完毕后停止通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰、二苯铬及载气,继续通入氧气使所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 80℃～150℃。

[0014] 一种薄膜电致发光器件,该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层,所述发光层的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料,该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0015] 一种薄膜电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 提供具有阳极的衬底;

[0017] 在所述阳极上形成发光层,所述发光层的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料,该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$;

[0018] 在所述发光层上形成阴极。

[0019] 在优选的实施例中,所述发光层的制备包括以下步骤:

[0020] 将所述衬底装入化学气相沉积设备的反应室,并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$;

[0021] 调节衬底的温度为 250℃～650℃,转速为 50 转/分钟～1000 转/分钟,根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬,同时向反应室内通入流量为 10sccm～200sccm 的氧气,进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的发光层,其中,所述四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0022] 在优选的实施例中,所述发光层的制备还包括步骤:所述发光层沉积完毕后停止通入四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰、二苯铬及载气,继续通入氧气使所述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 80℃～150℃。

[0023] 上述锰铬共掺杂氧化锆发光材料 ($ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$) 制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中,在 607nm 和 629nm 波长区都有很强的红色发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。

【附图说明】

[0024] 图 1 为一实施方式的薄膜电致发光器件的结构示意图;

[0025] 图 2 为实施例 1 制备的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的电致发光谱图;

[0026] 图 3 为实施例 1 制备的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的 XRD 图。

【具体实施方式】

[0027] 下面结合附图和具体实施例对锰铬共掺杂氧化锆发光材料、其制备方法、锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法进一步阐明。

[0028] 一实施方式的锰铬共掺杂氧化锆发光材料,其化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$, 其中 ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0029] 优选的, x 为 0.03, y 为 0.008。

[0030] 该锰铬共掺杂氧化锆发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 607nm 和 629nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0031] 上述锰铬共掺杂氧化锆发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0032] 步骤 S11、将衬底装入化学气相沉积设备的反应室, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$ 。

[0033] 本实施方式中, 衬底为铟锡氧化物玻璃 (ITO), 可以理解, 在其他实施例中, 也可以为掺氟氧化锡玻璃 (FTO)、掺铝的氧化锌 (AZO) 或掺铟的氧化锌 (IZO); 衬底先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟, 然后用蒸馏水冲洗干净, 氮气风干后送入反应室; 优选的, 反应室的真空度为 $4.0 \times 10^{-3}Pa$ 。

[0034] 步骤 S12、将衬底在 $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 下热处理 10 分钟~30 分钟。

[0035] 本实施方式中, 将衬底在 $700^{\circ}C$ 下热处理 20 分钟。

[0036] 步骤 S13、调节衬底的温度为 $250^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$, 转速为 50 转/分钟~1000 转/分钟, 根据 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆 ($C_{44}H_{76}O_8Zr$)、双 (环戊二烯) 锰 ($C_{10}H_{10}Mn$) 及二苯铬 ($Cr(C_6H_6)_2$), 同时向反应室内通入流量为 $10sccm \sim 200sccm$ 的氧气, 进行化学气相沉积得到化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光材料, 其中, 四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0037] 本实施方式中, 衬底的温度优选为 $500^{\circ}C$, 衬底的转速优选为 300 转/分钟, 氧气的流量优选为 $120sccm$; 载气优选为氩气, 通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆的载气 Ar 气的流量为 $5sccm \sim 15sccm$, 优选为 $10sccm$, 同时调节双 (环戊二烯) 锰相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆的摩尔流量的 $1 \sim 5\%$, 优选为 3% , 以及二苯铬相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆的摩尔流量的 $0.1 \sim 2\%$, 优选为 0.8% ; 优选的, x 为 0.03, y 为 0.008。

[0038] 步骤 S14、锰铬共掺杂氧化锆发光材料沉积完毕后停止通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 锆、双 (环戊二烯) 锰、二苯铬及载气, 继续通入氧气使锰铬共掺杂氧化锆发光材料的温度降至 $80^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 。

[0039] 本实施方式中, 优选的, 使锰铬共掺杂氧化锆发光材料的温度降至 $100^{\circ}C$ 。

[0040] 可以理解, 步骤 S12 和步骤 S14 可以省略。

[0041] 一实施方式的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜, 该锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的材料的化学通式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$, 其中 ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0042] 优选的, x 为 0.03, y 为 0.008。

[0043] 上述锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0044] 步骤 S21、将衬底装入化学气相沉积设备的反应室, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}Pa \sim 1.0 \times 10^{-3}Pa$ 。

[0045] 本实施方式中, 衬底为铟锡氧化物玻璃 (ITO), 可以理解, 在其他实施例中, 也可以

为掺氟氧化锡玻璃 (FTO)、掺铝的氧化锌 (AZO) 或掺铟的氧化锌 (IZO)；衬底先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟，然后用蒸馏水冲洗干净，氮气风干后送入反应室；优选的，反应室的真空度为 4.0×10^{-3} Pa。

[0046] 步骤 S22、将衬底在 $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下热处理 10 分钟～30 分钟。

[0047] 本实施方式中，优选将衬底在 700°C 下热处理 20 分钟。

[0048] 步骤 S23、调节衬底的温度为 $250^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ ，转速为 50 转/分钟～1000 转/分钟，根据 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬，同时向反应室内通入流量为 $10\text{sccm} \sim 200\text{sccm}$ 的氧气，进行化学气相沉积得到化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜，其中，四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室， $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0049] 本实施方式中，形成的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的厚度为 $80\text{nm} \sim 300\text{nm}$ ；衬底的温度优选为 500°C ，衬底的转速优选为 300 转/分钟，氧气的流量优选为 120sccm ；载气优选为氩气，通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的载气 Ar 气的流量为 $5\text{sccm} \sim 15\text{sccm}$ ，优选为 10sccm ，同时调节双 (环戊二烯) 锰相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的摩尔流量的 $1 \sim 5\%$ ，优选为 3% ，以及二苯铬相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的摩尔流量的 $0.1 \sim 2\%$ ，优选为 0.8% ；优选的， x 为 0.03， y 为 0.008。

[0050] 步骤 S24、锰铬共掺杂氧化锆发光材料沉积完毕后停止通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰、二苯铬及载气，继续通入氧气使锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0051] 本实施方式中，优选的，使锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的温度降至 100°C 。

[0052] 可以理解，步骤 S22 和步骤 S24 可以省略。

[0053] 请参阅图 1，一实施方式的薄膜电致发光器件 100，该薄膜电致发光器件 100 包括依次层叠的衬底 1、阳极 2、发光层 3 以及阴极 4。

[0054] 衬底 1 为玻璃衬底。阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氧化铟锡 (ITO)。发光层 3 的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料，该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ ，其中 $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。阴极 4 的材质为银 (Ag)。

[0055] 上述薄膜电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0056] 步骤 S31、提供具有阳极 2 的衬底 1。

[0057] 本实施方式中，衬底 1 为玻璃衬底，阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氧化铟锡 (ITO)，可以理解，在其他实施例中，阳极 2 也可以为掺氟氧化锡 (FTO)、掺铝的氧化锌 (AZO) 或掺铟的氧化锌 (IZO)。具有阳极 2 的衬底 1 先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟，然后用蒸馏水冲洗干净，氮气风干。

[0058] 步骤 S32、在阳极 2 上形成发光层 3，发光层 3 的材料为锰铬共掺杂氧化锆发光材料，该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的化学式为 $\text{ZrO}_2 : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ ，其中 ZrO_2 是基质，Mn 和 Cr 元素是激活元素， $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。

[0059] 本实施方式中，发光层 3 由以下步骤制得：

[0060] 首先，将衬底 1 装入化学气相沉积设备的反应室，并将反应室的真空度设置为 1.0×10^{-2} Pa～ 1.0×10^{-3} Pa。

- [0061] 该步骤中,优选的,反应室的真空度为 4.0×10^{-3} Pa。
- [0062] 其次,将衬底 1 在将衬底在 $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 下热处理 10 分钟~30 分钟。
- [0063] 该步骤中,优选的,将衬底在 700°C 下热处理 20 分钟。可以理解,该步骤可以省略。
- [0064] 然后,调节衬底 1 的温度为 $250^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$,转速为 50 转 / 分钟~1000 转 / 分钟,根据 $\text{ZrO}_2: x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 各元素的化学计量比向反应室内通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬,同时向反应室内通入流量为 $10\text{sccm} \sim 200\text{sccm}$ 的氧气,进行化学气相沉积在阳极 2 表面形成化学式为 $\text{ZrO}_2: x\text{Mn}^{4+}, y\text{Cr}^{3+}$ 的发光层 3,其中,四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰及二苯铬通过载气通入反应室, $0.01 \leq x \leq 0.05, 0.001 \leq y \leq 0.02$ 。
- [0065] 该步骤中,形成的发光层 3 的厚度为 $80\text{nm} \sim 300\text{nm}$,优选为 150nm ;衬底的温度优选为 500°C ,衬底的转速优选为 300 转 / 分钟,氧气的流量优选为 120sccm ;载气优选为氩气,通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的载气 Ar 气的流量为 $5\text{sccm} \sim 15\text{sccm}$,优选为 10sccm ,同时调节双 (环戊二烯) 锰相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的摩尔流量的 $1 \sim 5\%$,优选为 3% ,以及二苯铬相对于四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇的摩尔流量的 $0.1 \sim 2\%$,优选为 0.8% ;优选的, x 为 0.03 , y 为 0.008 。
- [0066] 最后、停止通入四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰、二苯铬及载气,继续通入氧气使发光层 3 的温度降至 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。
- [0067] 优选的,使发光层 3 的温度降至 100°C 。可以理解,该步骤可以省略。
- [0068] 步骤 S33、在发光层 3 上形成阴极 4。
- [0069] 本实施方式中,阴极 4 的材料为银 (Ag),由蒸镀形成。
- [0070] 下面为具体实施例。
- [0071] 实施例 1
- [0072] 衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 20 分钟,然后温度降为 500°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转 / 分,通入三种有机源 (四 (2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酸) 钇、双 (环戊二烯) 锰和二苯铬) 载气氩气,流量为 10sccm ,同时调节 Mn 源相对于 Zr 源 mol 流量 3% ,和 Cr 源相对于 Zr 源 mol 流量 0.8% ,通入氧气,流量为 120sccm ,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm ,关闭有机源和载气,继续通氧气,温度降到 100°C 以下,取出样品。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。
- [0073] 本实施例中得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的化学通式为 $\text{ZrO}_2: 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.008\text{Cr}^{3+}$,其中 ZrO_2 是基质, Mn 和 Cr 元素是激活元素。
- [0074] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的电致发光谱 (EL)。由图 2 可以看出,电致发光谱中,在 607nm 和 629nm 波长区都有很强的红色发光峰,能够应用于薄膜电致发光显示器中。
- [0075] 请参阅图 3,图 3 为实施例 1 制备的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。从图 3 中可以看出,衍射峰所示为单斜二氧化锆和四方的二氧化锆的晶向。
- [0076] 实施例 2

[0077] 衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700℃热处理 10 分钟,然后温度降为 250℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入三种有机源(四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰和二苯铬)载气 Ar 气,流量为 5sccm。同时调节 Mn 源相对于 Zr 源 mol 流量 1%,和 Cr 源相对于 Zr 源 mol 流量 0.1%,通入氧气,流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氧气,温度降到 100℃以下,取出样品。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0078] 本实施例中得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的化学通式为 $ZrO_2:0.01Mn^{4+}, 0.001Cr^{3+}$ 。

[0079] 实施例 3

[0080] 衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700℃热处理 30 分钟,然后温度降为 650℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入三种有机源(四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰和二苯铬)载气 Ar 气,流量为 15sccm。同时调节 Mn 源相对于 Zr 源 mol 流量 5%,和 Cr 源相对于 Zr 源 mol 流量 2%,通入氧气,流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氧气,温度降到 100℃以下,取出样品。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0081] 本实施例中得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的化学通式为 $ZrO_2:0.05Mn^{4+}, 0.02Cr^{3+}$ 。

[0082] 实施例 4

[0083] 衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 3.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 600℃热处理 30 分钟,然后温度降为 350℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 400 转 / 分,通入三种有机源(四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰和二苯铬)载气 Ar 气,流量为 10sccm。同时调节 Mn 源相对于 Zr 源 mol 流量 3.5%,和 Cr 源相对于 Zr 源 mol 流量 1.5%,通入氧气,流量为 150sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm,关闭有机源和载气,继续通氧气,温度降到 100℃以下,取出样品。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0084] 本实施例中得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的化学通式为 $ZrO_2:0.035Mn^{4+}, 0.015Cr^{3+}$ 。

[0085] 实施例 5

[0086] 衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 800℃热处理 30 分钟,然后温度降为 700℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入三种有机源(四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)锆、双(环戊二烯)锰和二苯铬)载气 Ar 气,流量为 15sccm。同时调节 Mn 源相对于 Zr 源 mol 流量 2%,和 Cr 源相对于 Zr 源 mol 流量 2%,通入氧气,流量为 150sccm,开始薄膜的沉

积。薄膜的厚度沉积至 200nm, 关闭有机源和载气, 继续通氧气, 温度降到 100℃以下, 取出样品。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0087] 本实施例中得到的锰铬共掺杂氧化锆发光薄膜的化学通式为 $ZrO_2:0.02Mn^{4+}, 0.02Cr^{3+}$ 。

[0088] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

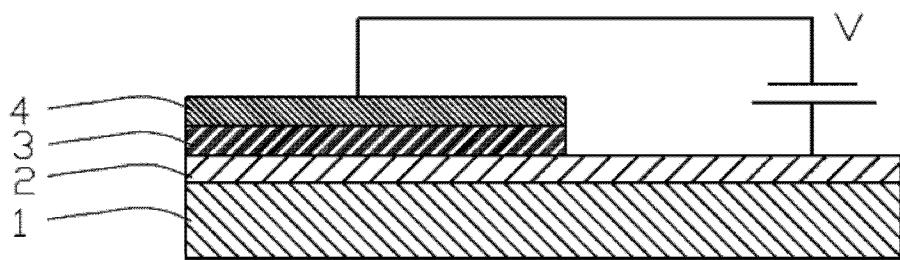


图 1

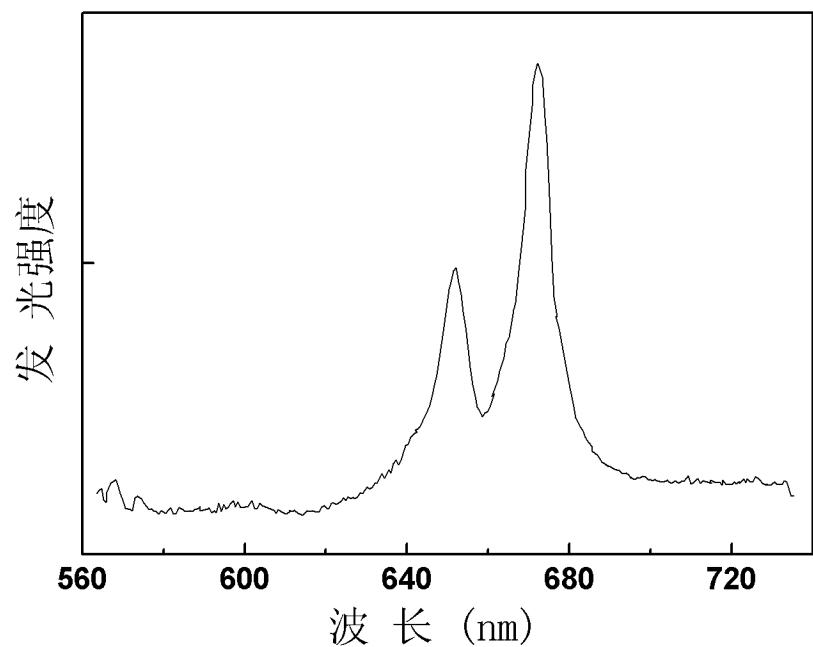


图 2

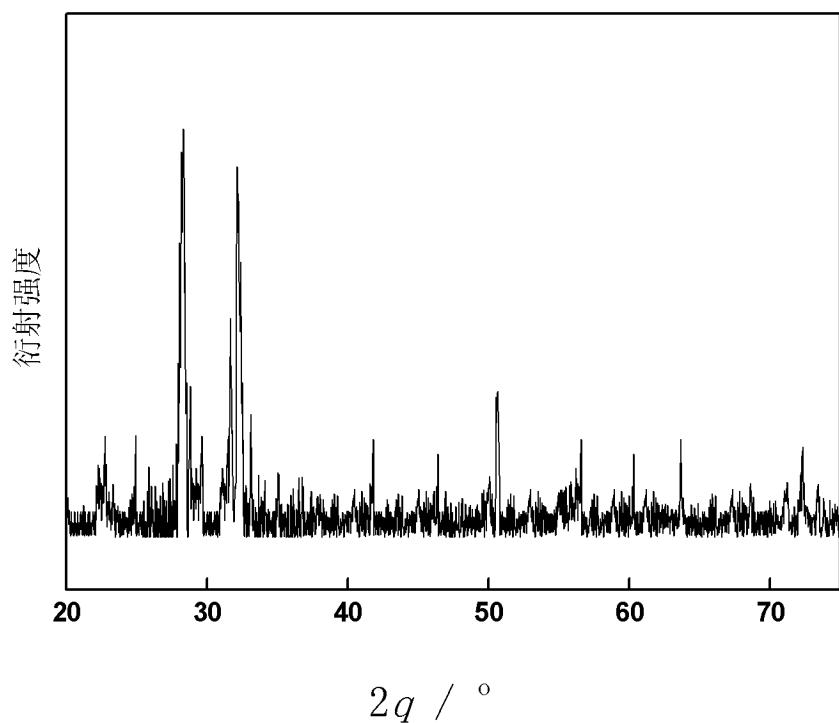


图 3

专利名称(译)	锰铬共掺杂氧化锆发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN103289689A	公开(公告)日	2013-09-11
申请号	CN201210047875.8	申请日	2012-02-28
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 陈吉星 黄辉		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 黄辉		
IPC分类号	C09K11/67 H01L33/50 H01L33/00		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN103289689B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

一种锰铬共掺杂氧化锆发光材料，其化学式为 $ZrO_2:xMn^{4+}, yCr^{3+}$ ，其中 ZrO_2 是基质，Mn和Cr元素是激活元素， $0.01 \leq x \leq 0.05$ ， $0.001 \leq y \leq 0$ 。该锰铬共掺杂氧化锆发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中，在607nm和629nm波长区都有很强的发光峰，能够应用于薄膜电致发光显示器中。本发明还提供该锰铬共掺杂氧化锆发光材料的制备方法及其应用。

