



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103289691 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201210047759. 6

(22) 申请日 2012. 02. 28

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道  
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 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 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司  
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

CN 102391867 A, 2012. 03. 28,

JP 2001308382 A, 2001. 11. 02,

US 2003094597 A1, 2003. 05. 22,

李敏等. 激活剂 Pr2O3 对 CaWO4 发光性能的影响. 《稀有金属材料与工程》. 2008, 第 37 卷  
臧竞存等. 掺铬锰钨酸锌单晶及其激光特性. 《科学通报》. 1994, 第 39 卷 (第 2 期), 1149-1151.

审查员 刘维舟

(51) Int. Cl.

C09K 11/68(2006. 01)

H01L 33/26(2010. 01)

H01L 33/00(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101023498 A, 2007. 08. 22,

CN 101070471 A, 2007. 11. 14,

CN 101180380 A, 2008. 05. 14,

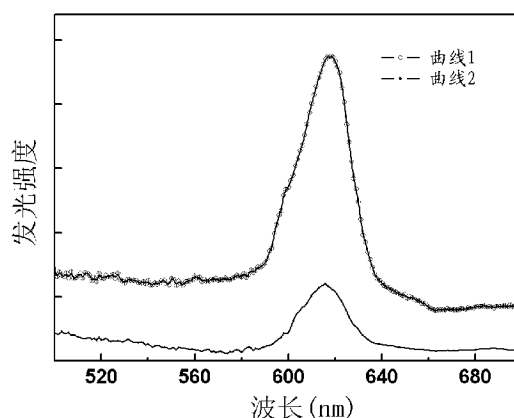
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

铜铈双掺杂钨酸盐发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了铜铈双掺杂钨酸盐发光材料、发光薄膜和薄膜电致发光显示器件及它们的制备方法。该铜铈双掺杂钨酸盐发光材料的化学结构式为  $\text{MeWO}_4 \cdot x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$ , 其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。该铜铈双掺杂钨酸盐发光材料可用于制备铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜。该铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜可用于制备薄膜电致发光显示器件。该铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜电致发光谱在 620nm 附近处具有强的发光峰。



1. 铜铱双掺杂钨酸盐发光材料,其特征在于,化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$ , 其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。

2. 铜铱双掺杂钨酸盐发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:称取  $\text{MeO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1:1:x:y/2 均匀混合后,在 900 ~ 1300℃ 下烧结 3 ~ 10 小时,得到化学式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$  的发光材料,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。

3. 铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其特征在于,化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$ , 其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。

4. 铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备发光材料:称取  $\text{MeO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1:1:x:y/2 均匀混合后,在 900 ~ 1300℃ 下烧结 3 ~ 10h,制成发光材料, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08;

(2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,清洗后烘干,制得洁净的衬底;

(3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将所述发光材料和所述洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,所述发光材料和所述衬底之间的距离为 45 ~ 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ,将所述衬底加热至 250 ~ 750℃,所述过程中通入氧气,所述氧气的流量为 10 ~ 40sccm,所述氧气的压强为 0.5 ~ 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80 ~ 300W,制得化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中所述烧结的温度为 1250℃。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 中所述发光材料和衬底之间的距离为 60mm,所述真空度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ,所述衬底加热至 500℃。

7. 薄膜电致发光显示器器件,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,其特征在于,所述发光层的材质为铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,所述铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$ , 其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08。

8. 薄膜电致发光显示器器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

制备具有阳极的衬底;

在所述阳极上形成发光层,所述发光层的材质为化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素, Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种, x 值为 0.01 ~ 0.05, y 值为 0.01 ~ 0.08,

在所述发光层上蒸镀金属层形成阴极。

9. 如权利要求 8 所述的薄膜电致发光显示器器件的制备方法,其特征在于,所述铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的制备包括以下步骤:

(1) 制备发光材料:称取  $\text{MeO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1:1:x:y/2 均匀混合

后,在 900 ~ 1300℃下烧结 3 ~ 10h,制成发光材料,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,x 值为 0.01 ~ 0.05,y 值为 0.01 ~ 0.08;

(2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,清洗后烘干,制得洁净的衬底;

(3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将所述发光材料和所述洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,所述发光材料和所述衬底之间的距离为 45 ~ 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  Pa,将所述衬底加热至 250 ~ 750℃,所述过程中通入氧气,所述氧气的流量为 10 ~ 40sccm,所述氧气的压强为 0.5 ~ 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80 ~ 300W,制得化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,x 值为 0.01 ~ 0.05,y 值为 0.01 ~ 0.08。

10. 如权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (3) 中所述发光材料和衬底之间的距离为 60mm,所述真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,所述衬底加热至 500℃。

## 铜铱双掺杂钨酸盐发光材料、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电致发光材料领域,具体涉及铜铱双掺杂钨酸盐发光材料、发光薄膜和薄膜电致发光显示器器件及它们的制备方法。

### 背景技术

[0002] 薄膜电致发光显示器(TFELD)因具有主动发光、全固体化、耐冲击、反应快、视角大、适用温度宽和工序简单等优点,已引起了广泛的关注且发展迅速。目前,彩色及至全色TFELD的研究开发(开发多波段发光材料)是该领域的重要发展方向。

[0003] 在LED荧光粉的研究中,已出现稀土掺杂钨酸盐荧光粉的报道,其激发光谱能够较好地匹配现有的近紫外LED的发射光谱得到良好的绿光到蓝光的激发。但是,用钨酸盐类发光材料制备成电致发光薄膜至今仍未见报道。

### 发明内容

[0004] 为克服上述现有技术的缺陷,本发明提供了铜铱双掺杂钨酸盐发光材料、铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜和薄膜电致发光显示器器件及它们的制备方法。该铜铱双掺杂钨酸盐发光材料可用于制备铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜。该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜可用于制备薄膜电致发光显示器器件。该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜电致发光谱(EL)在620nm附近处具有强的发光峰。

[0005] 本发明提供了铜铱双掺杂钨酸盐发光材料,其化学结构式为 $\text{MeWO}_4 \cdot x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$ ,其中, $\text{MeWO}_4$ 是基质, $\text{Cu}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 离子是激活元素,Me选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn中的一种或几种,x值为0.01~0.05,y值为0.01~0.08。

[0006]  $\text{Eu}^{3+}$ 离子在铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜中充当主要的发光中心。优选地,x值为0.02,y值为0.05。该铜铱双掺杂钨酸盐发光材料可用于制备铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜。

[0007] 本发明提供了铜铱双掺杂钨酸盐发光材料的制备方法,包括以下步骤:称取 $\text{MeO}$ , $\text{WO}_3$ , $\text{CuO}$ 和 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 粉体,按摩尔比为1:1:x:y/2均匀混合后,在900~1300℃下烧结3~10小时,得到化学式为 $\text{MeWO}_4 \cdot x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$ 的发光材料,其中, $\text{MeWO}_4$ 是基质, $\text{Cu}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 离子是激活元素,Me选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn中的一种或几种,x值为0.01~0.05,y值为0.01~0.08。

[0008]  $\text{Eu}^{3+}$ 离子在铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜中充当主要的发光中心。优选地,x值为0.02,y值为0.05。

[0009] 本发明提供了铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其化学结构式为 $\text{MeWO}_4 \cdot x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$ ,其中, $\text{MeWO}_4$ 是基质, $\text{Cu}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 离子是激活元素,Me选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn中的一种或几种,x值为0.01~0.05,y值为0.01~0.08。

[0010]  $\text{Eu}^{3+}$ 离子在铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜中充当主要的发光中心。优选地,x值为0.02,y值为0.05。该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜采用脉冲激光沉积法(PLD)制得,其电致发光谱(EL)在620nm附近处具有强的发光峰。

[0011] 本发明提供了铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 制备发光材料:称取  $\text{MeO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为  $1:1:x:y/2$  均匀混合后,在  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  下烧结  $3 \sim 10\text{h}$ ,制成发光材料,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,  $x$  值为  $0.01 \sim 0.05$ ,  $y$  值为  $0.01 \sim 0.08$ ;

[0013] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,清洗后烘干,制得洁净的衬底;

[0014] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将所述发光材料和所述洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,所述发光材料和所述衬底之间的距离为  $45 \sim 95\text{mm}$ ,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ,将所述衬底加热至  $250 \sim 750^\circ\text{C}$ ,所述过程中通入氧气,所述氧气的流量为  $10 \sim 40\text{sccm}$ ,所述氧气的压强为  $0.5 \sim 5\text{Pa}$ ,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为  $80 \sim 300\text{W}$ ,制得化学结构式为  $\text{MeWO}_4:x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,  $x$  值为  $0.01 \sim 0.05$ ,  $y$  值为  $0.01 \sim 0.08$ 。

[0015]  $\text{Eu}^{3+}$  离子在铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜中充当主要的发光中心。优选地,  $x$  值为  $0.02$ ,  $y$  值为  $0.05$ 。

[0016] 步骤 (1) 为通过高温烧结制备发光材料。优选地,步骤 (1) 中所述烧结的温度为  $1250^\circ\text{C}$ 。

[0017] 步骤 (2) 为清洗衬底,制备洁净的衬底。优选地,清洗过程为依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理。

[0018] 步骤 (3) 为采用脉冲激光沉积系统制备铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜。优选地,步骤 (3) 中所述发光材料和衬底之间的距离为  $60\text{mm}$ ,所述真空度为  $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,所述衬底加热至  $500^\circ\text{C}$ 。优选地,通入氧气的流量为  $20\text{sccm}$ ,氧气的压强为  $3\text{Pa}$ 。优选地,激光的能量为  $150\text{W}$ 。

[0019] 该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜采用脉冲激光沉积法 (PLD) 制得,其电致发光谱 (EL) 在  $620\text{nm}$  附近处具有强的发光峰。

[0020] 本发明提供了薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层的材质为铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,所述铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的化学结构式为  $\text{MeWO}_4:x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$ ,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,  $x$  值为  $0.01 \sim 0.05$ ,  $y$  值为  $0.01 \sim 0.08$ 。

[0021] 本发明提供了薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0022] 制备具有阳极的衬底;

[0023] 在所述阳极上形成发光层,所述发光层的材质为化学结构式为  $\text{MeWO}_4:x\text{Cu}^{2+}, y\text{Ir}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,  $x$  值为  $0.01 \sim 0.05$ ,  $y$  值为  $0.01 \sim 0.08$ ,

[0024] 在所述发光层上蒸镀金属层形成阴极。

[0025] 优选地,所述铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的制备包括以下步骤:

[0026] (1) 制备发光材料:称取  $\text{MeO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为  $1:1:x:y/2$

均匀混合后,在 900 ~ 1300℃ 下烧结 3 ~ 10h,制成发光材料,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,x 值为 0.01 ~ 0.05,y 值为 0.01 ~ 0.08;

[0027] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,清洗后烘干,制得洁净的衬底;

[0028] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将所述发光材料和所述洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,所述发光材料和所述衬底之间的距离为 45 ~ 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  Pa,将所述衬底加热至 250 ~ 750℃,所述过程中通入氧气,所述氧气的流量为 10 ~ 40sccm,所述氧气的压强为 0.5 ~ 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80 ~ 300W,制得化学结构式为  $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$  的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜,其中,  $\text{MeWO}_4$  是基质,  $\text{Cu}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{3+}$  离子是激活元素,Me 选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中的一种或几种,x 值为 0.01 ~ 0.05,y 值为 0.01 ~ 0.08。

[0029] 更优选地,步骤 (3) 中所述发光材料和衬底之间的距离为 60mm,所述真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,所述衬底加热至 500℃。

[0030] 本发明提供的铜铱双掺杂钨酸盐发光材料、铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜和薄膜电致发光显示器器件及它们的制备方法。该铜铱双掺杂钨酸盐发光材料可用于制备铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜。该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜可用于制备薄膜电致发光显示器器件。该铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜电致发光谱 (EL) 在 620nm 附近处具有强的发光峰。

## 附图说明

[0031] 图 1 是本发明实施例 1 制得的薄膜电致发光显示器器件;

[0032] 图 2 是本发明实施例 1 制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜与对照组发光薄膜的电致发光谱图;

[0033] 图 3 为本发明实施例 1 制备的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的 XRD 曲线。

## 具体实施方式

[0034] 以下所述是本发明的优选实施方式。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和调整,这些改进和调整也视为在本发明的保护范围内。

[0035] 实施例 1:

[0036] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0037] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{CaO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.02 : 0.025 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.02, y 值为 0.05) 均匀混合后,在 1250℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0038] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0039] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 60mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,将衬底加热至 500℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 20sccm,氧气的压强为 3Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 150W,制得铜铱双

掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{CaWO}_4:0.02\text{Cu}^{2+}, 0.05\text{Ir}^{3+}$ )。

[0040] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag, 作为阴极, 即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0041] 图 1 是本发明实施例 1 制得的薄膜电致发光显示器器件, 如图 1 所示, 1 为玻璃衬底, 2 为 ITO, 作为阳极, 3 为铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜, 4 为 Ag 层, 作为阴极。

[0042] 图 2 是本发明实施例 1 制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜与对照组发光薄膜的电致发光谱图, 其中, 曲线 1 为实施例 4 制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜的 EL 光谱图, 曲线 2 为同样条件下, 不掺杂铜元素的对照组制得的发光薄膜的 EL 光谱图。从图 2 中可以看出, 实施例 1 制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 620nm 处具有强的发光峰。

[0043] 图 3 为本发明实施例 1 制备的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜的 XRD 曲线。测试对照标准 PDF 卡片。从图 3 中可以看出, 是钨酸盐的结晶峰, 没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰; 说明该制备方法得到的产品具有良好的结晶质量。

[0044] 实施例 2:

[0045] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0046] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体, 按摩尔比为 1 : 1 : 0.02 : 0.025 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.02, y 值为 0.05) 均匀混合后, 在 1250℃ 下烧结, 制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0047] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底, 依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗, 随后进行氧等离子处理, 烘干, 制得洁净的衬底;

[0048] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法, 将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内, 发光材料和衬底之间的距离为 60mm, 随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 将衬底加热至 500℃, 所述过程中通入氧气, 氧气的流量为 20sccm, 氧气的压强为 3Pa, 同时打开激光开始沉积薄膜, 激光的能量为 150W, 制得铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{MgWO}_4:0.02\text{Cu}^{2+}, 0.05\text{Ir}^{3+}$ )。

[0049] 其中, 脉冲沉积系统主要包括脉冲激光器、光路系统 (光阑扫描器、会聚透镜、激光窗等), 沉积系统 (真空腔、抽真空泵、充气系统、靶材-基材加热器); 辅助设备 (测控装置、监控装置、电极冷却系统) 等。

[0050] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag, 作为阴极, 即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0051] 本发明实施例制得的铜铈双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 615nm 处具有强的发光峰。

[0052] 实施例 3:

[0053] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0054] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体, 按摩尔比为 1 : 1 : 0.01 : 0.005 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.01, y 值为 0.01) 均匀混合后, 在 900℃ 下烧结, 制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0055] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底, 依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗, 随后进行氧等离子处理, 烘干, 制得洁净的衬底;

[0056] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法, 将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系

统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 45mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,将衬底加热至 250℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 10sccm,氧气的压强为 0.5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{MgWO}_4:0.01\text{Cu}^{2+},0.01\text{Ir}^{3+}$ )。

[0057] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0058] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 623nm 处具有强的发光峰。

[0059] 实施例 4:

[0060] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0061] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.05 : 0.04 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.05, y 值为 0.08) 均匀混合后,在 1300℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0062] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0063] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa,将衬底加热至 750℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 40sccm,氧气的压强为 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 300W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{MgWO}_4:0.05\text{Cu}^{2+},0.08\text{Ir}^{3+}$ )。

[0064] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0065] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 610nm 处具有强的发光峰。

[0066] 实施例 5:

[0067] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{CaO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.01 : 0.005 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.01, y 值为 0.01) 均匀混合后,在 900℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0069] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0070] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 45mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,将衬底加热至 250℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 10sccm,氧气的压强为 0.5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{CaWO}_4:0.01\text{Cu}^{2+},0.01\text{Ir}^{3+}$ )。

[0071] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0072] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 620nm 处具有

强的发光峰。

[0073] 实施例 6：

[0074] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤：

[0075] (1) 制备发光材料：取纯度为 99.99% 的  $\text{CaO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.05 : 0.04 (即 1 : 1 :  $x$  :  $y/2$ ,  $x$  值为 0.05,  $y$  值为 0.08) 均匀混合后,在  $1300^\circ\text{C}$  下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料；

[0076] (2) 制备衬底：取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底；

[0077] (3) 镀膜：按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ,将衬底加热至  $750^\circ\text{C}$ ,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 40sccm,氧气的压强为 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 300W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{CaWO}_4:0.05\text{Cu}^{2+},0.08\text{Ir}^{3+}$ )。

[0078] (4) 制备阴极：在步骤 (3) 中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0079] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 622nm 处具有强的发光峰。

[0080] 实施例 7：

[0081] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤：

[0082] (1) 制备发光材料：取纯度为 99.99% 的  $\text{SrO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.02 : 0.025 (即 1 : 1 :  $x$  :  $y/2$ ,  $x$  值为 0.02,  $y$  值为 0.05) 均匀混合后,在  $1250^\circ\text{C}$  下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料；

[0083] (2) 制备衬底：取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底；

[0084] (3) 镀膜：按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 60mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,将衬底加热至  $500^\circ\text{C}$ ,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 20sccm,氧气的压强为 3Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 150W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{SrWO}_4:0.02\text{Cu}^{2+},0.05\text{Ir}^{3+}$ )。

[0085] (4) 制备阴极：在步骤 (3) 中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0086] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 625nm 处具有强的发光峰。

[0087] 实施例 8：

[0088] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤：

[0089] (1) 制备发光材料：取纯度为 99.99% 的  $\text{SrO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.01 : 0.005 (即 1 : 1 :  $x$  :  $y/2$ ,  $x$  值为 0.01,  $y$  值为 0.01) 均匀混合后,在  $900^\circ\text{C}$  下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料；

[0090] (2) 制备衬底：取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO

的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0091] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 45mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,将衬底加热至 250℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 10sccm,氧气的压强为 0.5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{SrWO}_4:0.01\text{Cu}^{2+}, 0.01\text{Ir}^{3+}$ )。

[0092] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0093] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 610nm 处具有强的发光峰。

[0094] 实施例 9:

[0095] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0096] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{SrO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.05 : 0.04 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.05, y 值为 0.08) 均匀混合后,在 1300℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0097] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0098] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa,将衬底加热至 750℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 40sccm,氧气的压强为 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 300W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{SrWO}_4:0.05\text{Cu}^{2+}, 0.08\text{Ir}^{3+}$ )。

[0099] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器 (TFELD) 器件。

[0100] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 630nm 处具有强的发光峰。

[0101] 实施例 10:

[0102] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0103] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.02 : 0.025 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.02, y 值为 0.05) 均匀混合后,在 1250℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0104] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0105] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 60mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,将衬底加热至 500℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 20sccm,氧气的压强为 3Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 150W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{ZnWO}_4:0.02\text{Cu}^{2+}, 0.05\text{Ir}^{3+}$ )。

[0106] (4) 制备阴极:在步骤(3)中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,

作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0107] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 620nm 处具有强的发光峰。

[0108] 实施例 11:

[0109] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0110] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.01 : 0.005 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.01, y 值为 0.01) 均匀混合后,在 900℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0111] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0112] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 45mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,将衬底加热至 250℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 10sccm,氧气的压强为 0.5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 80W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{ZnWO}_4:0.01\text{Cu}^{2+}, 0.01\text{Ir}^{3+}$ )。

[0113] (4) 制备阴极:在步骤 (3) 中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0114] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 615nm 处具有强的发光峰。

[0115] 实施例 12:

[0116] 一种薄膜电致发光显示器器件的制备方法,包括以下步骤:

[0117] (1) 制备发光材料:取纯度为 99.99% 的  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  粉体,按摩尔比为 1 : 1 : 0.05 : 0.04 (即 1 : 1 : x : y/2, x 值为 0.05, y 值为 0.08) 均匀混合后,在 1300℃ 下烧结,制成  $\Phi 50 \times 2\text{mm}$  的发光材料;

[0118] (2) 制备衬底:取带 ITO 的玻璃衬底,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水对带 ITO 的玻璃衬底进行超声波清洗,随后进行氧等离子处理,烘干,制得洁净的衬底;

[0119] (3) 镀膜:按照脉冲激光沉积法,将发光材料和洁净的衬底安装在脉冲激光系统的真空腔内,发光材料和衬底之间的距离为 95mm,随后用机械泵和分子泵将真空腔抽真空至真空度为  $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ,将衬底加热至 750℃,所述过程中通入氧气,氧气的流量为 40sccm,氧气的压强为 5Pa,同时打开激光开始沉积薄膜,激光的能量为 300W,制得铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜 ( $\text{ZnWO}_4:0.05\text{Cu}^{2+}, 0.08\text{Ir}^{3+}$ )。

[0120] (4) 制备阴极:在步骤 (3) 中制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜表面蒸镀一层 Ag,作为阴极,即制得薄膜电致发光显示器(TFELD)器件。

[0121] 本发明实施例制得的铜铱双掺杂钨酸盐发光薄膜的电致发光谱在 611nm 处具有强的发光峰。

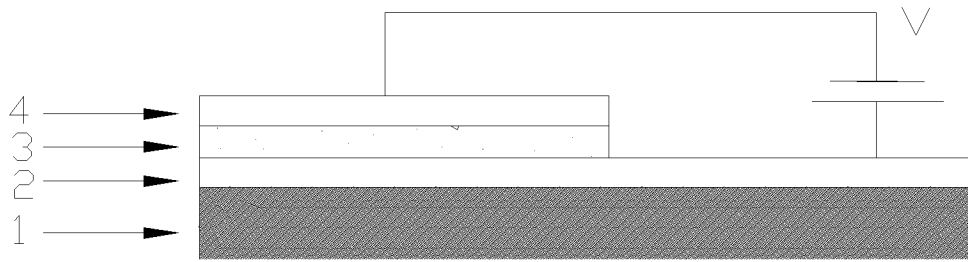


图 1

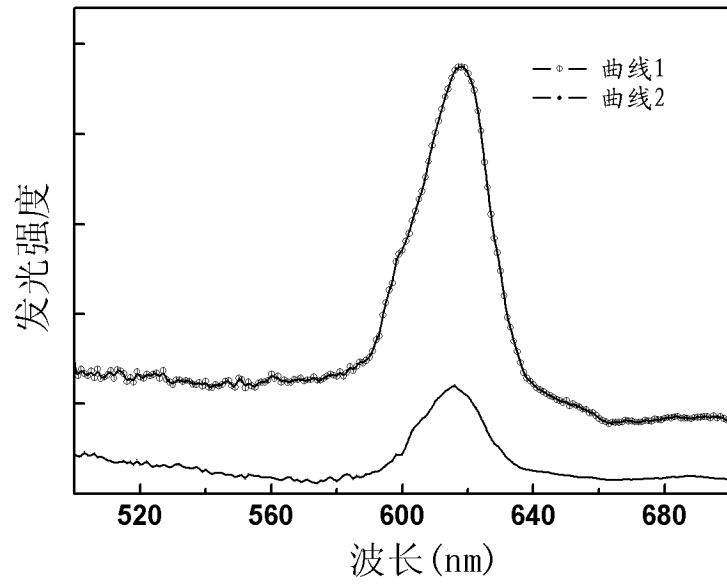


图 2

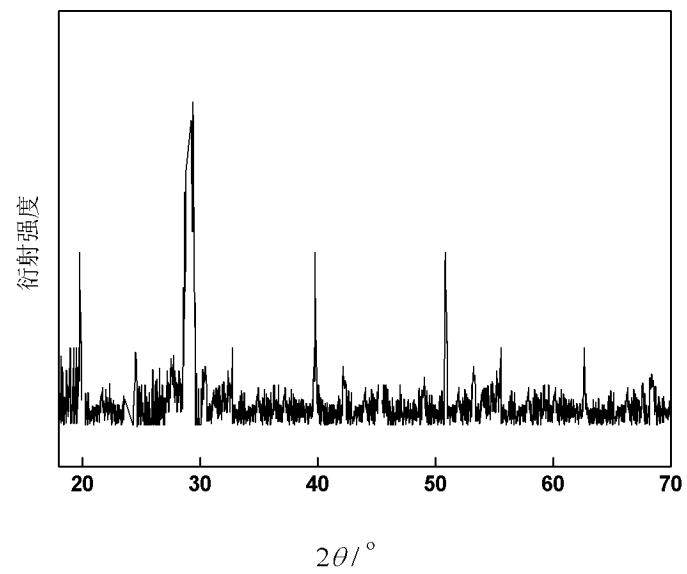


图 3

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 铜铟双掺杂钨酸盐发光材料、制备方法及其应用                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN103289691B</a>                   | 公开(公告)日 | 2015-11-04 |
| 申请号            | CN201210047759.6                               | 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<br>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<br>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<br>深圳市海洋王照明技术有限公司                |         |            |
| [标]发明人         | 周明杰<br>王平<br>陈吉星<br>钟铁涛                        |         |            |
| 发明人            | 周明杰<br>王平<br>陈吉星<br>钟铁涛                        |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/68 H01L33/26 H01L33/00                  |         |            |
| 代理人(译)         | 熊永强                                            |         |            |
| 其他公开文献         | CN103289691A                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供了铜铟双掺杂钨酸盐发光材料、发光薄膜和薄膜电致发光显示器件及它们的制备方法。该铜铟双掺杂钨酸盐发光材料的化学结构式为 $\text{MeWO}_4:\text{xCu}^{2+}, \text{yIr}^{3+}$ ，其中， $\text{MeWO}_4$ 是基质， $\text{Cu}^{3+}$ 和 $\text{Ir}^{3+}$ 离子是激活元素，Me选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn中的一种或几种，x值为0.01~0.05，y值为0.01~0.08。该铜铟双掺杂钨酸盐发光材料可用于制备铜铟双掺杂钨酸盐发光薄膜。该铜铟双掺杂钨酸盐发光薄膜可用于制备薄膜电致发光显示器件。该铜铟双掺杂钨酸盐发光薄膜电致发光谱在620nm附近处具有强的发光峰。

