

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/84

C09K 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03112412.7

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1468936A

[22] 申请日 2003.6.10 [21] 申请号 03112412.7

[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 复合包裹型 ZnS : Cu/Cu. Mn 电致发
光材料及其制备方法

[57] 摘要

复合包裹型 ZnS : Cu/Cu. Mn 电致发光材料及其制备方法, 属于无机材料科学领域。电致发光材料是在粒径为 $15\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的球型晶态 ZnS : xCu. yMn 电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝致密包裹层。氧化铝包裹层的重量为 ZnS : xCu. yMn 电致发光材料重量的 4% ~ 8%。氧化铝包裹量的 60% ~ 80% 由液相化学沉积包覆方法完成, 20% ~ 40% 由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成。本发明采用液相包覆和气相包覆相结合的工艺, 对电致发光材料表面液相包覆, 气相封闭, 以获得成本低的多重致密包覆的 ZnS : Cu/Cu. Mn 电致发光材料, 减少因水分子作用导致的 ZnS : Cu/Cu. Mn 电致发光材料发光失效。

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

1. 复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}.\text{Mn}$ 电致发光材料, 其特征在于, 是在粒径为 $15\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的球型晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝(Al_2O_3)致密包裹层, 其中 $\text{x}=0.001\sim 0.010$, $\text{y}=0.000\sim 0.005$, 氧化铝(Al_2O_3)包裹层的重量为 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光材料重量的 $4\%\sim 8\%$ 。

2. 如权利要求 1 所述的复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}.\text{Mn}$ 电致发光材料, 其特征在于, 所述氧化铝(Al_2O_3)包裹量的 $60\%\sim 80\%$ 是由液相化学沉积包覆方法完成的, $20\%\sim 40\%$ 是由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成的。

3. 权利要求 1 所述复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}.\text{Mn}$ 电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括如步骤下:

(1) 晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光粉表面预处理

将憎水性的有机硅偶联剂按 $0.5\%\sim 2\%$ 的重量比溶解于无水乙醇或丙酮中, 再加入溶剂重量的 $2\%\sim 3\%$ 的紫外线吸收剂于该溶液中搅拌, 使其溶解得到一种含有偶联剂和紫外线吸收剂的溶液; 将经过充分干燥的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光粉与上述溶液按 $0.3\sim 0.6:1$ 的重量比混合搅拌 $15\sim 30$ 分钟后, 离心固液分离, 随后用真空干燥机在 $40^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 温度干燥;

(2) 液相化学沉积包覆

将经过予处理的 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光粉按 $2\%\sim 5\%$ 的重量百分比与去离子水在反应釜中混合, 形成均匀的悬浮液, 用浓度为 $3\%\sim 8\%$ 的醋酸和醋酸钠配制成 $\text{pH}=5.1\sim 5.4$ 的缓冲溶液, 并加入上述反应釜中, 混合, 缓冲溶液与悬浮液的体积比为 $0.7\sim 1:1$; 然后, 滴加浓度为 $15\%\sim 25\%$ 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 缓冲溶液与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液的体积比为 $10\sim 11:1$, 搅拌均匀后, 用浓度 $8\%\sim 15\%$ 的 $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液调节上述混合液体的 pH 值 $7\sim 7.5$; 继续搅拌 $25\sim 35$ 分钟, 静置后将上清液分离, 然后装入离心机脱水并于 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 干燥;

(3) 气相化学沉积包覆

将上述预包覆的 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 电致发光粉装入到带有回转重力流化床的气相沉积装置的反应室内, 由分别流经装有金属铝有机化合物和过氧化氢溶液的鼓泡瓶的氮气将金属铝有机化合物和过氧化氢蒸汽带入反应室进行气相化学沉积包覆; 反应室温度为: $40^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$, 氮气流量为 $600\text{ ml/min}\sim 1000\text{ ml/min}$, 气相沉积包覆时间为 $6\sim 10$ 小时, 得包覆层为 $\text{ZnS}:\text{xCu}.\text{yMn}$ 发光粉重量比 $4\%\sim 8\%$ 的致密包裹型电致发光材料。

4. 如权利要求 3 所述的复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}.\text{Mn}$ 电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述的有机硅偶联剂为: 三甲氧基硅烷, 紫外线吸收剂为: Tinuvin-P 或 Tinuvin-327 紫外线吸收剂。

5. 如权利要求 3 所述的复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}.\text{Mn}$ 电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述气相沉积中所用的金属铝有机化合物为三甲基铝或三异丁基铝。

复合包裹型 ZnS:Cu/Cu. Mn 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包裹型 ZnS:Cu 或 ZnS:Cu. Mn 发光材料及其制备方法。

(二) 背景技术

以 ZnS:Cu 或 ZnS:Cu. Mn 为发光材料的交流电致发光显示器件具有固体平面冷光发射、低功耗、尺寸薄、重量轻等显著特点而得到日益广泛的应用。但是，这类材料在交变电场激发工作时，由于外部环境中水分子和紫外线的作用，容易从晶格中析出硫或锌，致使电致发光功能减弱，甚至失效。采用包覆技术，在 ZnS:Cu 或 ZnS:Cu. Mn 颗粒表面形成致密包裹层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有效途径。美国发明专利 US5958591 采用金属有机化合物三甲基铝化学气相沉积的工艺方法对 ZnS:Cu 或 ZnS:Cu. Mn 材料获得了透光率较高的致密性表面包覆效果；美国发明专利 US5593782 介绍了采用金属有机化合物三甲基铝水解反应气相沉积制备包裹型电致发光材料的方法。上述技术方法由于采用价格昂贵的金属有机化合物和复杂的气相沉积设备实现全部包覆生产，致使包裹型电致发光材料生产成本较高。

(三) 发明内容

本发明针对现有技术的缺点，提供一种复合包裹型 ZnS:Cu/Cu. Mn 电致发光材料及其制备方法。

本发明的技术方案如下：

本发明的复合包裹型 ZnS:Cu/Cu. Mn 电致发光材料是在粒径为 $15\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的球型晶态 ZnS:xCu.yMn 电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝(Al_2O_3)致密包裹层。其中 $x=0.001\sim 0.010$, $y=0.000\sim 0.005$, 氧化铝(Al_2O_3)包裹层的重量为 ZnS:xCu.yMn 电致发光材料重量的 4%~8%。

上述氧化铝(Al_2O_3)包裹量的 60%~80%是由液相化学沉积包覆方法完成的，20%~40%是由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成的。

上述球型晶态 ZnS:xCu.yMn 电致发光材料可通过现有技术制备，也可按如下方法获得：

(1) 激活剂与助剂的混合溶液的配制，激活剂为 CuCl_2 , CuSO_4 或 MnCl_2 ，按 ZnS:xCu.yMn 摩尔比， $x=0.001\sim 0.010$, $y=0.000\sim 0.005$ ，助剂为 NaCl , MgCl_2 或 BaCl_2 ，助剂与 ZnS 重量比 0.005~0.02:1；将该混合溶液与 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 1:0.02~0.05，得混合料；

(2) 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; 半成品发光材料球磨、酸洗、水漂洗, 干燥, 得半成品细粉;

(3) 将 ZnO 或 ZnSO_4 粉料按半成品细粉的 3%~7% 重量百分比的比例加入半成品细粉中反应, 或者再并加半成品细粉: 激活剂 = 1: 0.001~0.002 重量比加入激活剂 CuCl_2 , CuSO_4 , CuBr_2 或 MnCl_2 , 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; 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, 即得到球型晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光材料。

本发明复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}\cdot\text{Mn}$ 电致发光材料的制备方法包括步骤如下:

1. 晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉表面预处理

将憎水性的有机硅偶联剂按 0.5%~2% 的重量比溶解于无水乙醇或丙酮中, 再加入溶剂重量的 2%-3% 的紫外线吸收剂于该溶液中搅拌, 使其溶解得到一种含有偶联剂和紫外线吸收剂的溶液; 将经过充分干燥的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉与上述溶液按 0.3~0.6:1 的重量比混合搅拌 15~30 分钟后, 离心固液分离, 随后用真空干燥机在 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度干燥。获得经过表面预处理的 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉体。

上述的有机硅偶联剂为: 三甲氧基硅烷。

上述紫外线吸收剂为: 瑞士 CGY 公司 Tinuvin-P 紫外线吸收剂或瑞士 CGY 公司 Tinuvin-327 紫外线吸收剂。

2. 液相化学沉积包覆

将经过予处理的 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉按 2%~5% 的重量百分比与去离子水在反应釜中充分混合, 形成均匀的悬浮液。用浓度为 3%~8% 的醋酸 (HAc) 和醋酸钠配制成 $\text{pH}=5.1\sim 5.4$ 的缓冲溶液, 并加入上述反应釜中, 充分与悬浮液混合。缓冲溶液与悬浮液的体积比为 0.7~1:1。然后, 滴加浓度为 15%~25% 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。缓冲溶液与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液的体积比为 10~11:1。充分搅拌后, 用浓度 8%~15% 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液调节上述混合液体的 pH 值 7~7.5。继续搅拌 25~35 分钟, 静置后将上清液分离, 然后装入离心机脱水并于 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 干燥, 获得液相法预包覆的 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉体。此时, 氧化铝 (Al_2O_3) 包裹层重量为 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 发光粉重量的 3%~6%。

3. 气相化学沉积包覆

将预包覆的 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 电致发光粉装入到带有回转重力流化床的气相沉积装置的反应室内, 由分别流经装有金属铝有机化合物和过氧化氢溶液的鼓泡瓶的氮气将金属铝有机化合物和过氧化氢蒸汽带入反应室进行气相化学沉积包覆。反应室温度为: $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。氮气流量为 600 ml/min ~1000ml/min, 气相沉积包覆时间为: 6~10 小时。获得包覆层为 $\text{ZnS}:\text{xCu}\cdot\text{yMn}$ 发光粉重量比 4%~8% 的致密包裹型电致发光材料。

上述气相沉积中所用的金属铝有机化合物为三甲基铝或三异丁基铝。

本发明采用液相包覆和气相包覆相结合的工艺方法, 对电致发光材料表面液相包

覆，气相封闭，以获得成本低的多重致密包覆的 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}:\text{Mn}$ 电致发光材料，减少因水分子作用导致的 $\text{ZnS}:\text{Cu}/\text{Cu}:\text{Mn}$ 电致发光材料发光失效。

（四）具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但不限于此。

实施例 1:

复合包裹型 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光材料，在粒径为 $15\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的球型晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝(Al_2O_3)致密包裹层。其中 $x = 0.005$, $y = 0.001$, 氧化铝(Al_2O_3)包裹层的重量为 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光材料重量的 8%。氧化铝(Al_2O_3)包裹量的 68~72%是由液相化学沉积包覆方法完成的，28~32%是由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成的。

制备方法如下:

1. 预处理

称取有机硅偶联剂三甲氧基硅烷 60 克，紫外线吸收剂为：瑞士 CGY 公司 Tinuvin-P 紫外线吸收剂 92 克，先后溶解于 4000 毫升无水乙醇；称取经过充分干燥的晶态 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光粉 2000 克，加入到上述混合溶液中，搅拌 30 分钟后，离心固液分离，随后用真空干燥机在 50°C 干燥。获得经过表面予处理的 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光粉体。

2. 液相化学沉积包覆

将 2000 克表面予处理的 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光粉体和 50 升去离子水加入到反应釜中，充分混合，形成均匀的悬浮液；随后，向悬浮液中滴加由醋酸(HAc)和醋酸钠配制成的、 $\text{pH}=5.4$ 的缓冲溶液 50 升，缓慢滴加浓度为 20%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 5 升，充分搅拌后，用浓度 15%的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液调节上述混合液体的 pH 值 7.5；继续搅拌 30 分钟，静止，分离清液，在离心机脱水并于 80°C 干燥，获得液相法予包覆的 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光粉体。

3. 气相化学沉积包覆

将 2000 克予包覆的 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 电致发光粉装入到带有回转重力流化床的气相沉积装置的反应室内，由分别流经装有三甲基铝和过氧化氢溶液的鼓泡瓶的氮气将三甲基铝和过氧化氢蒸汽带入反应室进行化学气相沉积包覆。反应室温度为 80°C 。氮气流量为 $800\text{ml}/\text{min}$ ，气相沉积包覆时间 8 小时。获得包覆层为 $\text{ZnS}:\text{xCu}:\text{yMn}$ 发光粉重量比 8%的致密包裹型电致发光材料。

采用 5%硝酸银溶液对经上述过程获得的致密包裹型电致发光材料进行包覆效果检验，浸泡 2 小时无发黑现象；140V/400Hz 标准电源测粉盒检测，起始发光亮度为 $176\text{Cd}/\text{m}^2$ ，半寿命亮度测试期为 1140 小时。

实施例 2:

各原料的加入量和制备方法同实施例 1, 所不同的是步骤 (1) 中紫外线吸收剂为: 瑞士 CGY 公司 Tinuvin - 327 紫外线吸收剂, 在步骤 (3) 气相沉积包覆过程中采用的金属铝有机化合物为三异丁基铝, 气相沉积包覆时间为 10 小时。获得多重致密包覆的 ZnS: Cu. Mn 电致发光粉。

采用 5%硝酸银溶液对经上述过程获得的致密包裹型电致发光材料进行包覆效果检验, 浸泡 2 小时无发黑现象; 140V/400Hz 标准电源测粉盒检测, 起始发光亮度为 $164\text{Cd}/\text{m}^2$, 半寿命亮度测试期为 1080 小时。

实施例 3:

复合包裹型 ZnS: xCu 电致发光材料, 在粒径为 $15\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的球型晶态 ZnS: xCu 电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝 (Al_2O_3) 致密包裹层。其中 $x = 0.0010$, , 氧化铝 (Al_2O_3) 包裹层的重量为 ZnS: xCu 电致发光材料重量的 4.6~5%。氧化铝 (Al_2O_3) 包裹量的 58~60%是由液相化学沉积包覆方法完成的, 38~40%是由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成的。

制备方法中的预处理同实施例 1, 所不同的是步骤 2、3 如下:

步骤 2. 液相化学沉积包覆

将经过予处理的 ZnS: xCu 电致发光粉按 2%的重量百分比与去离子水在反应釜中充分混合, 形成均匀的悬浮液。用浓度为 5%的醋酸 (HAc) 和醋酸钠配制成 pH=5.3 的缓冲溶液, 并加入上述反应釜中, 充分与悬浮液混合。缓冲溶液与悬浮液的体积比为 0.8:1。然后, 滴加浓度为 18%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。缓冲溶液与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液的体积比为 11: 1。充分搅拌后, 用浓度 12%的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液调节上述混合液体的 pH 值 7.4。继续搅拌-35 分钟, 静置后将上清液分离, 然后装入离心机脱水并于 70°C 干燥, 获得液相法预包覆的 ZnS: xCu 电致发光粉体。此时, 氧化铝 (Al_2O_3) 包裹层重量为 ZnS: xCu. 发光粉重量的 4.6~5%。

3. 气相化学沉积包覆

将预包覆的 ZnS: xCu. 电致发光粉装入到带有回转重力流化床的气相沉积装置的反应室内, 由分别流经装有三异丁基铝和过氧化氢溶液的鼓泡瓶的氮气将三异丁基铝和过氧化氢蒸汽带入反应室进行气相化学沉积包覆。反应室温度为: 70°C 。氮气流量为 $700\text{ml}/\text{min}$, 气相沉积包覆时间为: 6 小时。获得包覆层为 ZnS: xCu 发光粉重量比 5%的致密包裹型电致发光材料。获得多重致密包覆的 ZnS: Cu 电致发光粉。

所获得的致密包裹型电致发光材料起始发光亮度为 $170\text{Cd}/\text{m}^2$, 半寿命亮度测试期为 1120 小时。

专利名称(译)	复合包裹型ZnS:Cu/Cu.Mn 电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1468936A	公开(公告)日	2004-01-21
申请号	CN03112412.7	申请日	2003-06-10
[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	C09K11/02 C09K11/84		
代理人(译)	孙君		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

复合包裹型ZnS:Cu/Cu.Mn电致发光材料及其制备方法，属于无机材料科学领域。电致发光材料是在粒径为15 μ m~30 μ m的球型晶态ZnS:xCu.yMn电致发光材料的颗粒表面包覆了非定型氧化铝致密包裹层。氧化铝包裹层的重量为ZnS:xCu.yMn电致发光材料重量的4%~8%。氧化铝包裹量的60%~80%由液相化学沉积包覆方法完成，20%~40%由金属有机化合物气相化学沉积包覆方法完成。本发明采用液相包覆和气相包覆相结合的工艺，对电致发光材料表面液相包覆，气相封闭，以获得成本低的多重致密包覆的ZnS:Cu/Cu.Mn电致发光材料，减少因水分子作用导致的ZnS:Cu/Cu.Mn电致发光材料发光失效。