



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104119896 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201310150216. 1

(22) 申请日 2013. 04. 26

(71) 申请人 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

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 陈吉星 王平 张振华

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/74 (2006. 01)

C25D 5/54 (2006. 01)

C25D 9/04 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

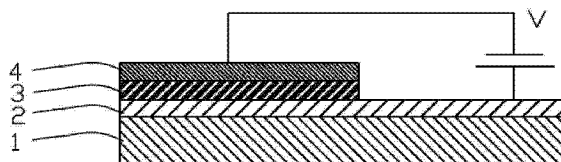
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

锰钛共掺杂砷酸盐发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料,其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} \cdot x\text{Mn}^{4+} \cdot y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 0.01 ~ 0.05, y 为 0.005 ~ 0.03, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中,在 650nm 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。本发明还提供该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的制备方法及其应用。



1. 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料,其特征在于:其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于:所述 x 为 0.03 , y 为 0.01 。

3. 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种;及

将混合均匀的粉体在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 5 小时即得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光材料。

4. 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜,其特征在于,该锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的材料化学通式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

5. 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种;

将所述靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$;及

调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$,磁控溅射工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,接着进行制膜,得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜。

6. 根据权利要求5所述的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,还包括步骤:将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ 。

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钛共掺杂砷酸盐发光材料,该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

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钛共掺杂砷酸盐发光材料,该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+},\text{yTi}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种;

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:

根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 \sim 5 小时制成靶材, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种;

将所述靶材以及所述衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体, 并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$;

调整磁控溅射镀膜工艺参数为: 基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$, 磁控溅射工作压强 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$, 工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$, 衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$, 接着进行制膜, 在所述阳极上形成发光层。

10. 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, 还包括步骤: 将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ 。

锰钛共掺杂砷酸盐发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料、其制备方法、锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜、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钛共掺杂砷酸盐发光材料, 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钛共掺杂砷酸盐发光材料、其制备方法、锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜、其制备方法、使用该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的薄膜电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料, 其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0005] 所述 x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0006] 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0007] 根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种; 及

[0008] 将混合均匀的粉体在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 5 小时即得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光材料。

[0009] 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜, 该锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的材料的化学通式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0010] 一种锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0011] 根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种;

[0012] 将所述靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体, 并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$; 及

[0013] 调整磁控溅射镀膜工艺参数为: 基靶间距为 $45 \text{mm} \sim 95 \text{mm}$, 磁控溅射工作压强 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$, 工作气体的流量为 $10 \text{sccm} \sim 35 \text{sccm}$, 衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$, 接着进行制膜, 得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜。

[0014] 还包括步骤：将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 500℃～800℃下真空退火处理 1h～3h。

[0015] 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钛共掺杂砷酸盐发光材料，该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+}, \text{yTi}^{4+}$ ， $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质， Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素，其中，x 为 0.01～0.05，y 为 0.005～0.03，Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0016] 一种薄膜电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0017] 提供具有阳极的衬底；

[0018] 在所述阳极上形成发光层，所述发光层的材料为锰钛共掺杂砷酸盐发光材料，该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+}, \text{yTi}^{4+}$ ， $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质， Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素，其中，x 为 0.01～0.05，y 为 0.005～0.03，Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种；

[0019] 在所述发光层上形成阴极。

[0020] 所述发光层的制备包括以下步骤：

[0021] 根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+}, \text{yTi}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO ， As_2O_5 ， MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀在 900℃～1300℃下烧结 0.5 小时～5 小时制成靶材，其中，x 为 0.01～0.05，y 为 0.005～0.03，Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种；

[0022] 将所述靶材以及所述衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体，并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ；

[0023] 调整磁控溅射镀膜工艺参数为：基靶间距为 45mm～95mm，磁控溅射工作压强 0.2Pa～4Pa，工作气体的流量为 10sccm～35sccm，衬底温度为 250℃～750℃，接着进行制膜，在所述阳极上形成发光层。

[0024] 还包括步骤：将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 500℃～800℃下真空退火处理 1h～3h。

[0025] 上述锰钛共掺杂砷酸盐发光材料 ($\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+}, \text{yTi}^{4+}$) 制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中，在 650nm 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。

【附图说明】

[0026] 图 1 为一实施方式的薄膜电致发光器件的结构示意图；

[0027] 图 2 为实施例 1 制备的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的电致发光谱图；

[0028] 图 3 为实施例 1 制备的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的拉曼光谱；

[0029] 图 4 是实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流密度和电压与亮度之间的关系曲线图。

【具体实施方式】

[0030] 下面结合附图和具体实施例对锰钛共掺杂砷酸盐发光材料、其制备方法、锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法进一步阐明。

[0031] 一实施方式的锰钛共掺杂砷酸盐发光材料，其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{xMn}^{4+}, \text{yTi}^{4+}$ ，

$\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0032] 优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0033] 该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中, 在 650nm 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。

[0034] 上述锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0035] 步骤 S11、根据 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种; 及

[0036] 将混合均匀的粉体在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 5 小时即得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光材料。

[0037] 该步骤中, 优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0038] 步骤 S12、将混合均匀的粉体在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 5 小时即可得到锰钛共掺杂砷酸盐发光材料, 其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 。

[0039] 该步骤中, 优选的在 1250°C 下烧结 3 小时。

[0040] 一实施方式的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜, 该锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的材料化学通式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0041] 优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 。

[0042] 上述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0043] 步骤 S21、按 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0044] 该步骤中, 优选的, x 为 0.03 , y 为 0.01 , 在 1250°C 下烧结 3 小时成直径为 50mm , 厚度为 2mm 的陶瓷靶材。

[0045] 步骤 S22、将步骤 S21 中得到的靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体, 并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。

[0046] 该步骤中, 优选的, 真空度为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0047] 步骤 S23、调整磁控溅射镀膜工艺参数为: 基靶间距为 $45\text{mm} \sim 95\text{mm}$, 磁控溅射工作压力 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$, 工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$, 衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$; 接着进行制膜, 得到化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜。

[0048] 还包括步骤: 将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ 。

[0049] 该步骤中, 优选的基靶间距为 60mm , 磁控溅射工作压力 2Pa , 工作气体为氧气, 工作气体的流量为 25sccm , 衬底温度为 500°C 。

[0050] 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。

[0051] 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

材料为锰钛共掺杂砷酸盐发光材料,该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。阴极 4 的材质为银(Ag)。

[0052] 上述薄膜电致发光器件的制备方法,包括以下步骤:

[0053] 步骤 S31、提供具有阳极 2 的衬底 1。

[0054] 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)。具有阳极 2 的衬底 1 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗并用对其进行氧等离子处理。

[0055] 步骤 S32、在阳极 2 上形成发光层 3,发光层 3 的材料为锰钛共掺杂砷酸盐发光材料,该锰钛共掺杂砷酸盐发光材料的化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$, $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质, Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0056] 本实施方式中,发光层 3 由以下步骤制得:

[0057] 首先,将 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ 各元素的化学计量比称取 MeO , As_2O_5 , MnO_2 和 TiO_2 粉体并混合均匀在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 \sim 5 小时制成靶材,其中, x 为 $0.01 \sim 0.05$, y 为 $0.005 \sim 0.03$, Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。

[0058] 其次,将靶材以及衬底装入磁控溅射镀膜设备的真空腔体,并将真空腔体的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 。

[0059] 该步骤中,优选的,真空度为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

[0060] 然后,调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 $45 \text{mm} \sim 95 \text{mm}$,磁控溅射工作压强 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$,工作气体的流量为 $10 \text{sccm} \sim 35 \text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,接着进行制膜,在阳极 2 上形成发光层 3。

[0061] 该步骤中,优选的基靶间距为 60mm ,磁控溅射工作压强 2Pa ,工作气体为氧气,工作气体的流量为 25sccm ,衬底温度为 500°C ,激光能量为 300W 。

[0062] 还包括步骤:将所述锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 $1 \text{h} \sim 3 \text{h}$ 。

[0063] 步骤 S33、在发光层 3 上形成阴极 4。

[0064] 本实施方式中,阴极 4 的材料为银(Ag),由蒸镀形成。

[0065] 下面为具体实施例。

[0066] 实施例 1

[0067] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 MgO , 1mmol 的 As_2O_5 , 0.03mmol 的 MnO_2 和 0.01mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1250°C 下烧结成直径为 50mm ,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm 。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 25sccm ,压强调节为 2.0Pa ,衬底温度为 500°C 。得到的样品化学式为 $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa ,退火温度为 600°C ,退火处理 2h ,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0068] 本实施例中得到的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的化学通式为 $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 。

[0069] 请参阅图 2, 图 2 所示为得到的锰钛共掺杂砷酸盐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 650nm 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。

[0070] 请参阅图 3, 图 3 为实施例 1 制备的锰钛共掺杂砷酸盐发光薄膜的拉曼光谱, 图中的拉曼峰所示为砷酸盐特征峰, 没有出现掺杂元素以及其它杂质的峰, 说明掺杂元素与基质材料形成了良好的键合。

[0071] 请参阅图 4, 图 4 是实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流密度和电压与亮度之间的关系曲线图, 曲线 1 是电压与电流密度关系曲线, 可看出该器件从电压 5.5V 开始发光, 曲线 2 是电压与亮度关系曲线, 可以看出该器件的最大亮度为 $148\text{cd}/\text{m}^2$, 表明器件具有良好的发光特性。

[0072] 实施例 2

[0073] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 6mmol 的 MgO , 1mmol 的 As_2O_5 , 0.01mmol 的 MnO_2 和 0.005mmol 的 TiO_2 粉体, 经过均匀混合后, 在 900°C 下烧结成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.5Pa, 衬底温度为 250°C , 得到的样品的化学式为 $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.01\text{Mn}^{4+}, 0.005\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 500°C , 退火处理 1h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0074] 实施例 3

[0075] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 6mmol 的 MgO , 1mmol 的 As_2O_5 , 0.05mmol 的 MnO_2 和 0.03mmol 的 TiO_2 粉体, 经过均匀混合后, 在 1300°C 下烧结成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750°C , 得到的样品的化学式为 $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.05\text{Mn}^{4+}, 0.03\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 800°C , 退火处理 3h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0076] 实施例 4

[0077] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 6mmol 的 CaO , 1mmol 的 As_2O_5 , 0.03mmol 的 MnO_2 和 0.01mmol 的 TiO_2 粉体, 经过均匀混合后, 在 1250°C 下烧结成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500°C , 得到的样品的化学式为 $\text{Ca}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 600°C , 退火处理 2h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0078] 实施例 5

[0079] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 CaO ,1mmol 的 As_2O_5 ,0.01mmol 的 MnO_2 和 0.005mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 900°C 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 10sccm,压强调节为 0.2Pa,衬底温度为 250°C ,激光能量 500W。得到的样品的化学式为 $\text{Ca}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.01\text{Mn}^{4+}, 0.005\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 500°C ,退火处理 1h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0080] 实施例 6

[0081] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 CaO ,1mmol 的 As_2O_5 ,0.05mmol 的 MnO_2 和 0.03mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1300°C 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 35sccm,压强调节为 4.0Pa,衬底温度为 750°C ,得到的样品的化学式为 $\text{Ca}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.05\text{Mn}^{4+}, 0.03\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 800°C ,退火处理 3h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0082] 实施例 7

[0083] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 SrO ,1mmol 的 As_2O_5 ,0.03mmol 的 MnO_2 和 0.01mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1250°C 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 25sccm,压强调节为 2.0Pa,衬底温度为 500°C ,得到的样品的化学式为 $\text{Sr}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 600°C ,退火处理 2h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0084] 实施例 8

[0085] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 SrO ,1mmol 的 As_2O_5 ,0.01mmol 的 MnO_2 和 0.005mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 900°C 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,氧气的工作气体流量为 10sccm,压强调节为 0.2Pa,衬底温度为 250°C ,激光能量 500W。得到的样品的化学式为 $\text{Sr}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.01\text{Mn}^{4+}, 0.005\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 500°C ,退火处理 1h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0086] 实施例 9

[0087] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 SrO ,1mmol 的 As_2O_5 ,0.05mmol 的 MnO_2 和 0.03mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1300°C 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm

的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-5} Pa,氧气的工作气体流量为 35sccm,压强调节为 4.0Pa,衬底温度为 750℃,得到的样品的化学式为 $\text{Sr}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.05\text{Mn}^{4+}, 0.03\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 800℃,退火处理 3h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0088] 实施例 10

[0089] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 BaO,1mmol 的 As_2O_5 ,0.03mmol 的 MnO_2 和 0.01mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1250℃ 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,氧气的工作气体流量为 25sccm,压强调节为 2.0Pa,衬底温度为 500℃,得到的样品的化学式为 $\text{Ba}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 600℃,退火处理 2h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0090] 实施例 11

[0091] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 BaO,1mmol 的 As_2O_5 ,0.01mmol 的 MnO_2 和 0.005mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 900℃ 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-3} Pa,氧气的工作气体流量为 10sccm,压强调节为 0.2Pa,衬底温度为 250℃,激光能量 500W。得到的样品的化学式为 $\text{Ba}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.01\text{Mn}^{4+}, 0.005\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 500℃,退火处理 1h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0092] 实施例 12

[0093] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 BaO,1mmol 的 As_2O_5 ,0.05mmol 的 MnO_2 和 0.03mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1300℃ 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 1.0×10^{-5} Pa,氧气的工作气体流量为 35sccm,压强调节为 4.0Pa,衬底温度为 750℃,得到的样品的化学式为 $\text{Ba}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.05\text{Mn}^{4+}, 0.03\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜,然后将得到的发光薄膜在真空度中真空度为 0.01Pa,退火温度为 800℃,退火处理 3h,然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0094] 实施例 13

[0095] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将 6mmol 的 ZnO,1mmol 的 As_2O_5 ,0.03mmol 的 MnO_2 和 0.01mmol 的 TiO_2 粉体,经过均匀混合后,在 1250℃ 下烧结成直径为 50mm,厚度为 2mm 的陶瓷靶材,并将靶材装入真空腔体内。然后,先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底,并用对其进行氧等离子处理,放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 60mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,氧气的工作气体

流量为 25sccm, 压强调节为 2.0Pa, 衬底温度为 500℃, 得到的样品的化学式为 $\text{Zn}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.03\text{Mn}^{4+}, 0.01\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 600℃, 退火处理 2h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0096] 实施例 14

[0097] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 6mmol 的 ZnO, 1mmol 的 As_2O_5 , 0.01mmol 的 MnO_2 和 0.005mmol 的 TiO_2 粉体, 经过均匀混合后, 在 900℃ 下烧结成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 45mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃, 激光能量 500W。得到的样品的化学式为 $\text{Zn}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.01\text{Mn}^{4+}, 0.005\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 500℃, 退火处理 1h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0098] 实施例 15

[0099] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将 6mmol 的 ZnO, 1mmol 的 As_2O_5 , 0.05mmol 的 MnO_2 和 0.03mmol 的 TiO_2 粉体, 经过均匀混合后, 在 1300℃ 下烧结成直径为 50mm, 厚度为 2mm 的陶瓷靶材, 并将靶材装入真空腔体内。然后, 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗带 ITO 的玻璃衬底, 并用对其进行氧等离子处理, 放入真空腔体。把靶材和衬底的距离设定为 95mm。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽到 $1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 氧气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃, 得到的样品的化学式为 $\text{Zn}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : 0.05\text{Mn}^{4+}, 0.03\text{Ti}^{4+}$ 的发光薄膜, 然后将得到的发光薄膜在真空中真空度为 0.01Pa, 退火温度为 800℃, 退火处理 3h, 然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0100] 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, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

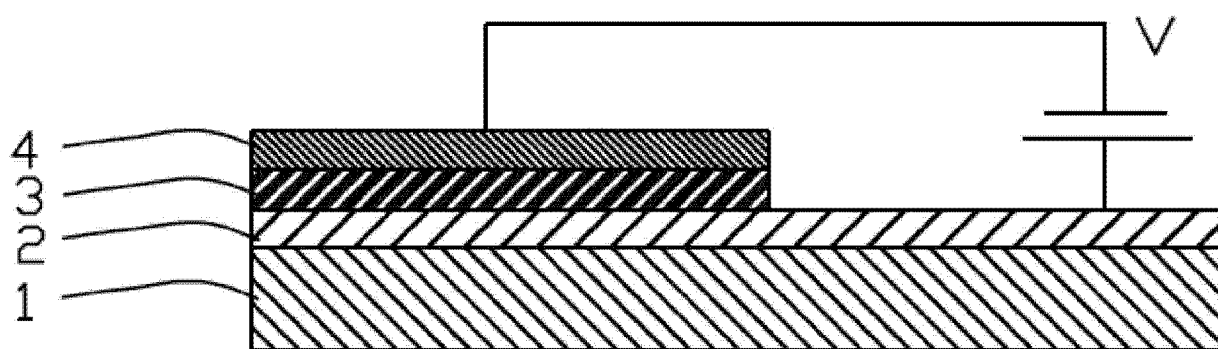


图 1

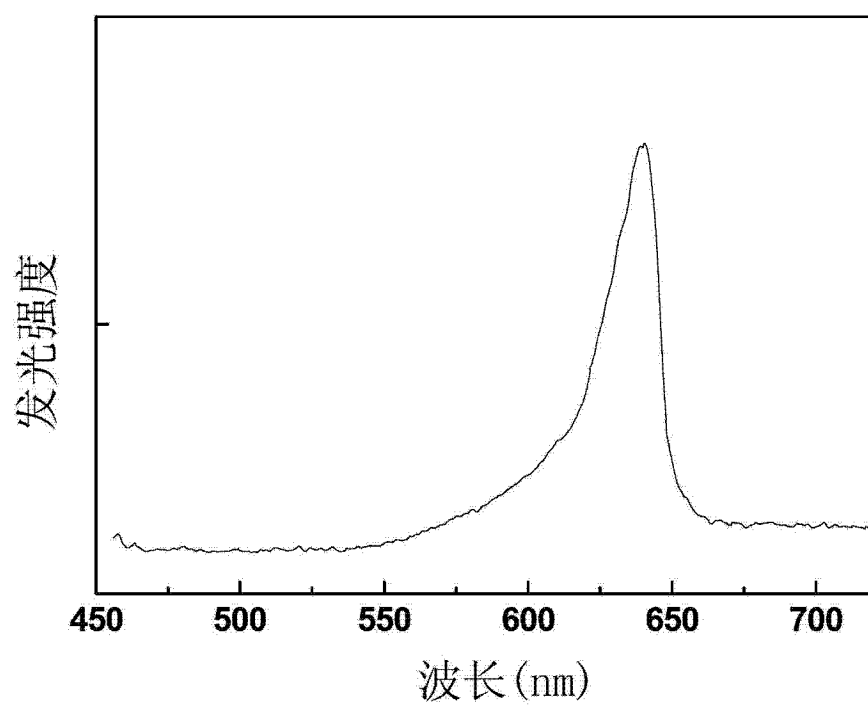


图 2

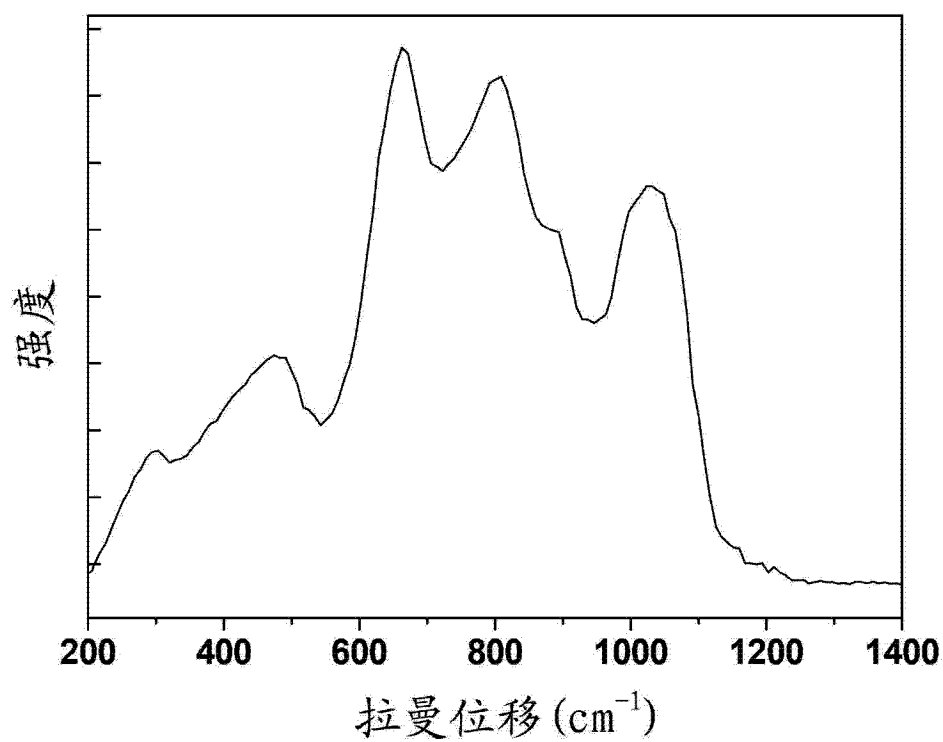


图 3

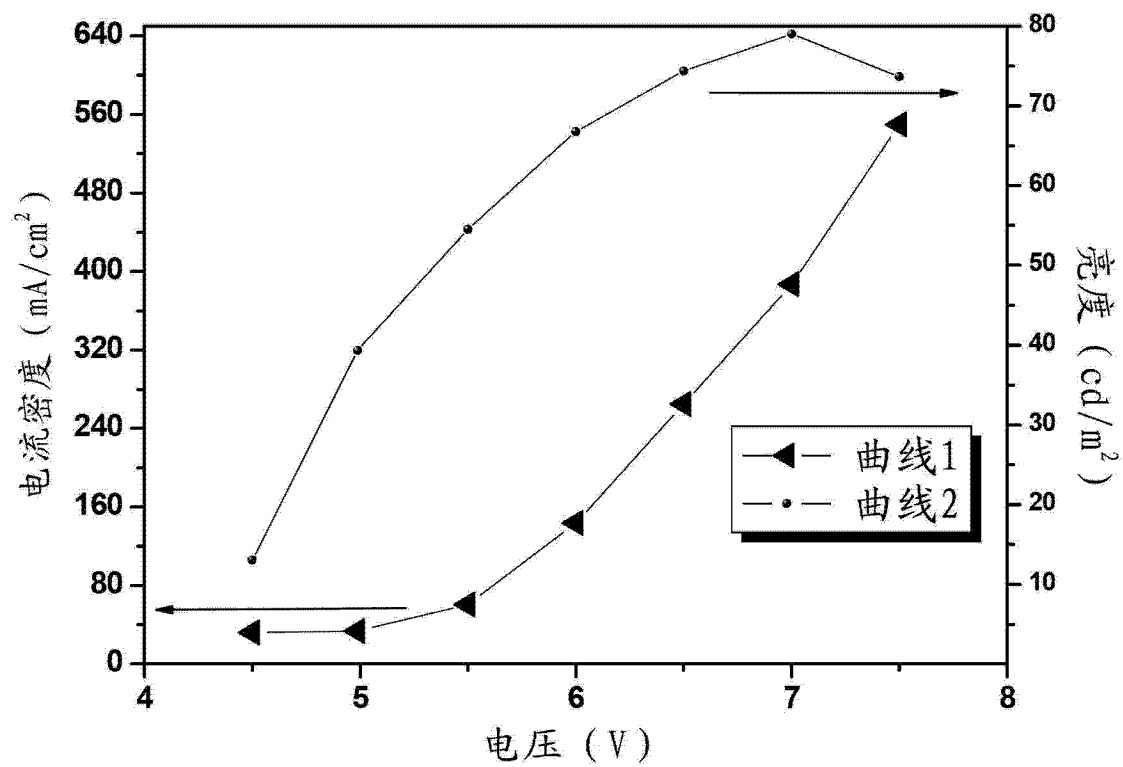


图 4

专利名称(译)	锰钛共掺杂磷酸盐发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104119896A	公开(公告)日	2014-10-29
申请号	CN201310150216.1	申请日	2013-04-26
[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 深圳市海洋王照明工程有限公司		
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 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 陈吉星 王平 张振华		
发明人	周明杰 陈吉星 王平 张振华		
IPC分类号	C09K11/74 C25D5/54 C25D9/04 H05B33/14		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种锰钛共掺杂磷酸盐发光材料，其化学式为 $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Ti}^{4+}$ ， $\text{Me}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ 是基质， Mn^{4+} 和 Ti^{4+} 离子是激活元素，其中， x 为 $0.01 \sim 0.05$ ， y 为 $0.005 \sim 0.03$ ， Me 为镁元素、钙元素、锶元素、钡元素和锌元素中的一种。该锰钛共掺杂磷酸盐发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中，在 650nm 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。本发明还提供该锰钛共掺杂磷酸盐发光材料的制备方法及其应用。

