



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102863954 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201110191523. 5

(22) 申请日 2011. 07. 08

(73) 专利权人 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

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 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 11/64 (2006. 01)

H05B 33/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2009286927 A, 2009. 12. 10, 说明书 12 页
93 段比较例 2.

WO 2006109704 A1, 2006. 10. 19, 全文.

JP 2003027054 A, 2003. 01. 29, 全文.

JP H11256151 A, 1999. 09. 21, 全文.

CN 1091459 C, 2002. 09. 25, 全文.

Fre´

de´

ric Clabau 等. Fluorescence and
phosphorescence properties of the low
temperature forms of the MA12Si208:Eu²⁺
(M=Ca, Sr, Ba) compounds. 《Journal of Solid
State Chemistry》. 2008, 第 81 卷 1456-1461.

成建波等. 射频溅射法制作 Y2O₂S : Eu 发光
薄膜. 《真空科学与技术》. 2002, 第 22 卷 (第 3
期), 202-204.

审查员 周劫聪

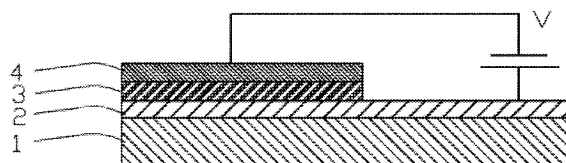
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

铕掺杂铝硅酸钙发光材料、制备方法及其应
用

(57) 摘要

一种铕掺杂铝硅酸钙发光材料, 其化学式为
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$, 其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。该铕
掺杂铝硅酸钙发光材料制成的发光薄膜的电致发
光光谱 (EL) 中, 在 590nm 和 620nm 波长区都有很
强的发光峰, 能够得到良好的绿光到蓝光的激发。
本发明还提供该铕掺杂铝硅酸钙发光材料的制备
方法铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜、其制备方法及薄
膜电致发光器件。



1. 一种铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ 各元素化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 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 $0.0005 \leq x \leq 0.09$;

步骤二、将步骤一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 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$;

步骤三、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 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$,氩气工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$,衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$;接着进行制膜,得到薄膜样品;

步骤四、将步骤三中得到的薄膜样品于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 $1\text{h} \sim 3\text{h}$,得到所述铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的制备方法,其特征在于,步骤一中 x 为 0.0045;步骤三中,基靶间距为 60mm ,磁控溅射工作压强 2Pa ,氩气工作气体的流量为 25sccm ,衬底温度为 500°C ;步骤四中,薄膜样品于 600°C 下真空退火处理 2h 。

铕掺杂铝硅酸钙发光材料、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种铕掺杂铝硅酸钙发光材料、其制备方法、铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜、其制备方法及薄膜电致发光器件。

【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。

[0003] 在 LED 荧光粉的研究中, 稀土掺杂的铝硅酸盐荧光粉, 其激发光谱能够较好地匹配现有的近紫外 LED 的发射光谱能够得到良好的绿光到蓝光的激发。但是, 可应用于薄膜电致发光显示器的铕掺杂铝硅酸钙发光材料, 仍未见报道。

【发明内容】

[0004] 基于此, 有必要提供一种可应用于薄膜电致发光器件的铕掺杂铝硅酸钙发光材料、其制备方法、铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜、其制备方法及使用该铕掺杂铝硅酸钙发光材料的薄膜电致发光器件。

[0005] 一种铕掺杂铝硅酸钙发光材料, 其化学式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$, 其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0006] 在优选的实施例中, x 为 0.0045。

[0007] 一种铕掺杂铝硅酸钙发光材料的制备方法, 包括以下步骤: 步骤一、根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉体并混合均匀, 其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$; 步骤二、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 小时即可得到所述铕掺杂铝硅酸钙发光材料。

[0008] 在优选的实施例中, x 为 0.0045。

[0009] 在优选的实施例中, 步骤二中将混合均匀的粉体在 1250°C 下烧结 3 小时。

[0010] 一种铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜, 该铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的材料的化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$, 其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素, $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0011] 在优选的实施例中, x 为 0.0045。

[0012] 一种铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤: 步骤一、根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ 各元素化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉体并混合均匀在 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 小时 ~ 5 小时制成靶材, 其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$; 步骤二、将步骤一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 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$; 步骤三、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 $0.2\text{Pa} \sim 4\text{Pa}$, 氩气工作气体的流量为 $10\text{sccm} \sim 35\text{sccm}$, 衬底温度为 $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$; 接着进行制膜, 得到薄膜样品; 步骤四、将步骤三中得到的薄膜样品于 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下真空退火处理 1h ~ 3h, 得到所述铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜。

[0013] 在优选的实施例中,步骤一中 x 为 0.0045;步骤三中,基靶间距为 60mm,磁控溅射工作压强 2Pa,氩气工作气体的流量为 25sccm,衬底温度为 500℃;步骤四中,薄膜样品于 600℃下真空退火处理 2h。

[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铕掺杂铝硅酸钙发光材料,该铕掺杂铝硅酸钙发光材料的化学式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$,其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0015] 上述铕掺杂铝硅酸钙发光材料($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$)制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中,在 590nm 和 620nm 波长区都有很强的发光峰,能够得到良好的绿光到蓝光的激发。

【附图说明】

[0016] 图 1 为一实施方式的薄膜电致发光器件的结构示意图;

[0017] 图 2 为实施例 1 制备的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的电致发光谱图;

[0018] 图 3 为实施例 1 制备的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的 XRD 图

【具体实施方式】

[0019] 下面结合附图和具体实施例含蒽醌单元的共轭聚合物及其制备方法和应用进一步阐明。

[0020] 一实施方式的铕掺杂铝硅酸钙发光材料,其化学式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$,其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$,优选的, x 为 0.0045。

[0021] 该铕掺杂铝硅酸钙发光材料中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素,能够得到良好的绿光到蓝光的激发,是电致发光器件的发展材料。

[0022] 上述铕掺杂铝硅酸钙发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤 S11、根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ 各元素化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉体,其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0024] 该步骤中,优选的, x 为 0.0045。

[0025] 可以理解,该步骤中也可称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉体并混合均匀,其中 CaO 的质量百分含量为 20%~30%, Al_2O_3 的质量百分含量为 28%~43%, Eu_2O_3 的质量百分含量为 0.01~2%,余量为 SiO_2 。优选的, CaO 的质量百分含量为 24%, Al_2O_3 的质量百分含量为 32%, Eu_2O_3 的质量百分含量为 0.5%。

[0026] 步骤 S12、将混合均的粉体在 900℃~1300℃下烧结 0.5 小时~5 小时即可得到目标产物。

[0027] 该步骤中,优选的在 1250℃下烧结 3 小时。

[0028] 一实施方式的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜,该铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的材料的化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$,其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素, $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0029] 优选的, x 为 0.0045。

[0030] 上述铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤 S21、根据 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ 各元素化学计量比称取 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉

体并混合均匀在 900℃～1300℃下烧结 N 小时制成靶材,其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0032] 该步骤中,优选的, x 为 0.0045。

[0033] 可以理解,该步骤中也可称取 CaO, Al_2O_3 , SiO_2 和 Eu_2O_3 粉体并混合均匀,其中 CaO 的质量百分含量为 20%～30%, Al_2O_3 的质量百分含量为 28%～43%, Eu_2O_3 的质量百分含量为 0.01～2%,余量为 SiO_2 。优选的, CaO 的质量百分含量为 24%, Al_2O_3 的质量百分含量为 32%, Eu_2O_3 的质量百分含量为 0.5%。

[0034] 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 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 。

[0035] 该步骤中,优选的,真空度为 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

[0036] 步骤 S23、调整磁控溅射镀膜工艺参数为:基靶间距为 45mm～95mm,磁控溅射工作压力 $0.2 \text{Pa} \sim 4 \text{Pa}$,氩气工作气体的流量为 10sccm～35sccm,衬底温度为 250℃～750℃;接着进行制膜,得到薄膜样品。

[0037] 该步骤中,优选的基靶间距为 60mm,磁控溅射工作压力 2Pa,氩气工作气体的流量为 25sccm,衬底温度为 500℃。

[0038] 步骤 S24、将步骤 S23 中得到的薄膜样品于 500℃～800℃下真空退火处理 1h～3h,得到化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$,其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素, $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0039] 该步骤中,优选的,薄膜样品在 600℃下真空退火处理 2h。

[0040] 请参阅图 1,一实施方式的薄膜电致发光器 100,该薄膜电致发光器件 100 包括依次层叠的衬底 1、阳极层 2、发光层 3 以及阴极层 4,所述发光层 3 的材料为铕掺杂铝硅酸钙发光材料,该铕掺杂铝硅酸钙发光材料的化学式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$, $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。

[0041] 本发明采用磁控溅射设备,利用铕掺杂铝硅酸钙发光材料制备铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$),得到薄膜的电致发光谱 (EL) 中,在 590nm 和 620nm 位置有很强的发光峰,能够得到良好的绿光到蓝光的激发。

[0042] 下面为具体实施例。

[0043] 实施例 1

[0044] 选用纯度为 99.99% 的粉体,将质量百分含量为 24% 的 CaO,质量百分含量为 32% 的 Al_2O_3 ,质量百分含量为 0.5% Eu_2O_3 和质量百分含量为 43.5% 的 SiO_2 ,经过均匀混合后,在 1250℃下烧结 3 小时成直径为 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氧化铟锡 (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 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$,氩气的工作气体流量为 25sccm,压强调节为 2.0Pa,衬底温度为 500℃。得到的样品在 0.01Pa 真空炉中退火 2h,退火温度为 600℃。然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0045] 本实施例中得到的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.0045\text{Eu}^{3+}$,其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素。

[0046] 请参阅图 2,图 2 所示为得到的铕掺杂铝硅酸钙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 590nm 和 620nm 波长区都有很强的发光峰,能够得到良好的绿光到蓝光的激发。

[0047] 请参阅图 3, 图 3 中曲线 1 为实施例 1 制备的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的 XRD 曲线, 曲线 2 为 900℃ 时烧结 (其他条件与实施例 1 相同) 的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的 XRD 曲线。从图 3 中可以看出实施例 1 中制备的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜中绝大部分为铝硅酸钙的结晶相, 而 900℃ 时烧结的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜中含有大量的二氧化硅相。

[0048] 实施例 2

[0049] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将质量百分含量为 20% 的 CaO, 质量百分含量为 43% 的 Al_2O_3 , 质量百分含量为 0.01% 的 Eu_2O_3 和质量百分含量为 36.99% 的 SiO_2 , 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 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 氩气的工作气体流量为 10sccm, 压强调节为 0.2Pa, 衬底温度为 250℃。得到的样品在 0.01Pa 真空炉中退火 1h, 退火温度为 500℃。然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0050] 本实施例中得到的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.0005\text{Eu}^{3+}$, 其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素。

[0051] 实施例 3

[0052] 选用纯度为 99.99% 的粉体, 将质量百分含量为 30% 的 CaO, 质量百分含量为 28% 的 Al_2O_3 , 质量百分含量为 2% 的 Eu_2O_3 和质量百分含量为 40% 的 SiO_2 , 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 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$, 氩气的工作气体流量为 35sccm, 压强调节为 4.0Pa, 衬底温度为 750℃。得到的样品在 0.01Pa 真空炉中退火 3h, 退火温度为 800℃。然后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag, 作为阴极。

[0053] 本实施例中得到的铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜的化学通式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.09\text{Eu}^{3+}$, 其中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 是基质, Eu 元素是激活元素。

[0054] 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。

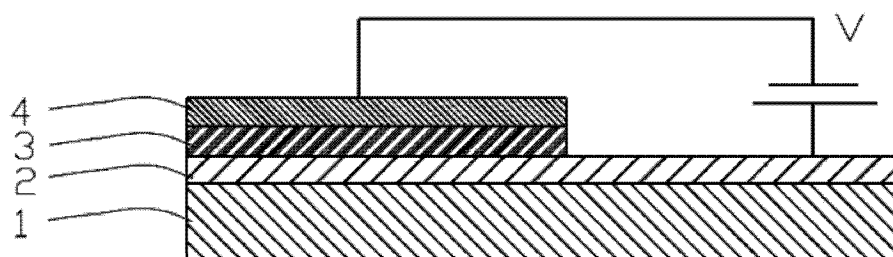


图 1

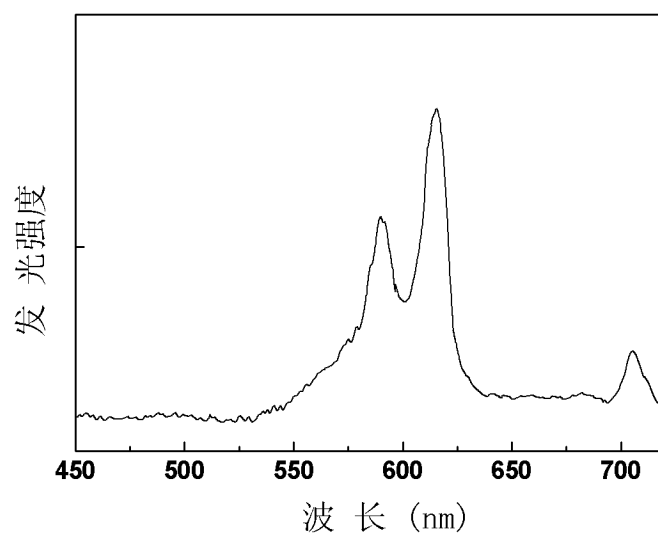


图 2

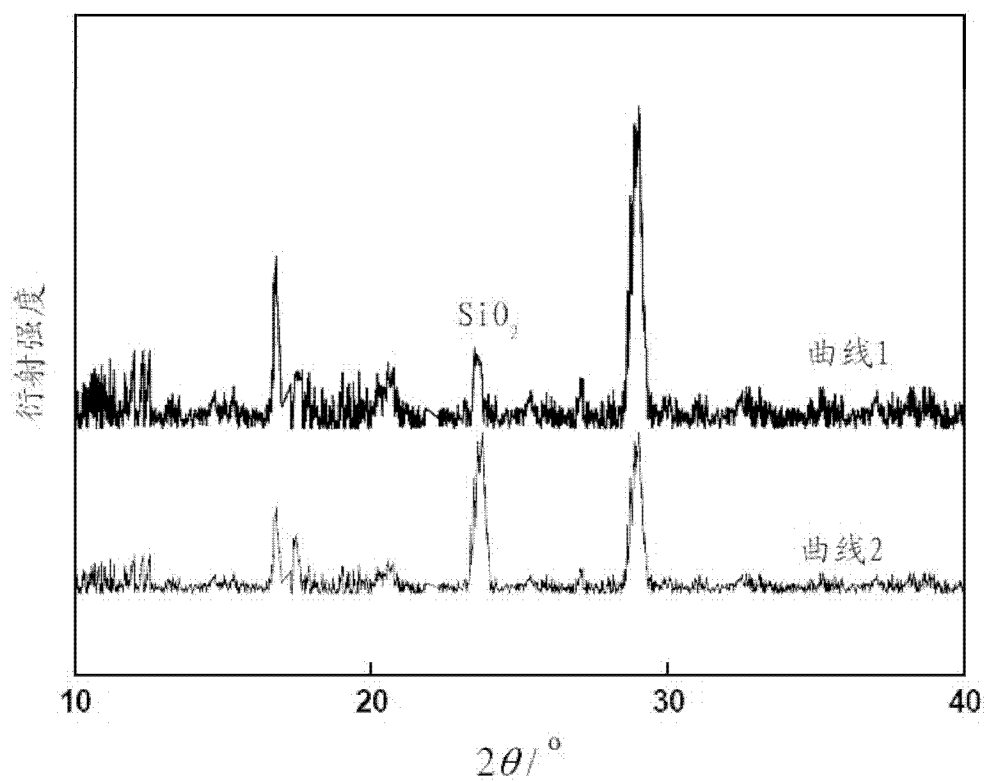


图 3

专利名称(译)	铕掺杂铝硅酸钙发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN102863954B	公开(公告)日	2014-05-21
申请号	CN201110191523.5	申请日	2011-07-08
[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	C09K11/64 H05B33/20		
代理人(译)	何平		
其他公开文献	CN102863954A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种铕掺杂铝硅酸钙发光材料，其化学式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ ，其中 $0.0005 \leq x \leq 0.09$ 。该铕掺杂铝硅酸钙发光材料制成的发光薄膜的电致发光光谱(EL)中，在590nm和620nm波长区都有很强的发光峰，能够得到良好的绿光到蓝光的激发。本发明还提供该铕掺杂铝硅酸钙发光材料的制备方法铕掺杂铝硅酸钙发光薄膜、其制备方法及薄膜电致发光器件。

