

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 11/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138656.8

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1357596A

[22] 申请日 2001.12.29 [21] 申请号 01138656.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 林君 于敏 周永慧

逢茂林 韩秀梅

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 发光薄膜的制备方法

[57] 摘要

本发明属于发光薄膜的制备方法。该发光薄膜的化学表达式为： $RE_{1-x}(V,P_{1-y})O_4 \cdot xA$  其中  $0 < x \leq 0.1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ;  $RE = Y, La, Gd, Lu$ ;  $A = Ce, Nd, Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er, Bi$  或其中两种元素的混合。选择金属无机盐和氧化物为主要原料,选择聚乙二醇为防止金属离子的团聚的表面活性剂,选择柠檬酸为金属离子的络合剂,同时利用柠檬酸、聚乙二醇的量来调节镀膜溶液的粘度,使薄膜的厚度控制在理想的范围之内。选择石英片、单晶硅片为基底,采用浸渍的方法镀膜。将得到的薄膜干燥 2 小时,然后放于程序升温炉中经升温、烧结至  $700 - 800^\circ C$ ,制备的发光薄膜粒子大小均匀在  $50 - 150nm$ ,致密无开裂。工艺设备简单、原料易得、成本低且无毒。

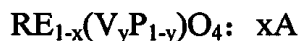
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种发光薄膜，其特征在于化学表达式为：



其中  $0 < x \leq 0.1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ; RE=Y, La, Gd, Lu; A=Ce, Nd, Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er, Bi 或其中两种元素的混合。

2. 一种发光薄膜的制备方法，其特征在于选用纯度为 99.99% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 金属无机盐为分析纯的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , 络合剂为分析纯的柠檬酸  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ , 表面活性剂为聚乙二醇 PEG 分子量=10000;

制备过程：按化学计量将一种或两种无机盐和氧化物原料用硝酸溶解，加入含有柠檬酸的水和乙醇的混合溶液  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  体积比为 1: 7，保持柠檬酸与金属阳离子的摩尔比为 2:1,再加入聚乙二醇 2-6g，搅拌使溶液混合均匀，粘度控制在 20—50mPa，选择石英片、单晶硅片为基底，采用浸渍的方法镀膜；将得到的薄膜放于 110°C 烘箱中干燥 2 小时，然后放于程序升温炉中以 60-70°C/h 的升温速度升温至 500°C 并保留 3 小时，再以 120-150°C/h 的升温速度烧结至温度 700-800°C，或最终在体积比 5H<sub>2</sub>% + 95N<sub>2</sub>% 的还原气氛下于 800°C 烧结，并保留 4 小时形成发光薄膜。

3. 如权利要求 2 所述的发光薄膜的制备方法，其特征在于薄膜

的厚度和粒子的大小通过加入柠檬酸和聚乙二醇的量来调节。

# 说明书

---

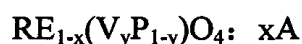
## 发光薄膜的制备方法

技术领域：本发明属于发光薄膜的制备方法。

背景技术：发光薄膜是一种重要的功能材料，在阴极射线管、电致发光及场发射显示器件中起十分重要的作用。同传统的由发光粉制成的显示屏相比，发光薄膜在对比度、热传导、均匀性、与基底的附着性、释气速率等方面都显示出较强的优越性。因此制备性能良好的发光薄膜有着十分重大的意义。现有发光薄膜的制备方法包括磁空溅射、激光诱导沉积等。这些方法除了其独特优点之外，都存在工艺比较复杂、设备比较昂贵等局限性。例如，韩国的 W. Kang 等人在 Bull. Korean Chem. Soc., 2001, Vol.22, No. 8, P921 上发表一篇有关采用脉冲激光诱导法在石英玻璃片上沉积  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  发光薄膜的文章，该文中除所用 YAG 激光设备比较昂贵以外，工艺也比较复杂，其过程是先以  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  为原料，采用高温固相反应法于  $1200^\circ\text{C}$  烧结 20h 制成  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  发光粉，再把  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  发光粉冷压成片，在  $1200^\circ\text{C}$  烧结 12h 制成激光靶材，用激光轰击靶材使之挥发然后沉积在石英玻璃片成膜，薄膜最后还需在  $500^\circ\text{C}$  退火 24h。磁空溅射成膜过程、原理与激光诱导沉积相似，但其设备更加昂贵。J. Qi 等人用磁空溅射法制备了  $\text{EuSiO}_3$  电致发光薄膜，详见 Electrochem. Solid-State Lett., 2000, Vol. 3, No. 5, P329.

发明内容：本发明的一个目的是提供一种发光薄膜；另一目的是提供一种制备发光薄膜的方法。本发明选择价格低廉且无毒的金属无机盐和氧化物为主要原料，选择聚乙二醇为防止金属离子的团聚的表面活性剂，选择柠檬酸为金属离子的络合剂，同时利用柠檬酸、聚乙二醇的量来调节镀膜溶液的粘度，使薄膜的厚度控制在理想的范围之内。

本发明制备的发光薄膜其化学表达式为：



其中  $0 < x \leq 0.1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ; RE=Y, La, Gd, Lu; A=Ce, Nd, Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er, Bi 或其中两种元素的混合。

本发明所使用的原料选用纯度为 99.99% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 金属无机盐为分析纯的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , 络合剂为分析纯的柠檬酸  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ , 表面活性剂为聚乙二醇 PEG, 分子量=10000。

制备过程是在室温或加热的条件下，按化学计量将上述一种或两种无机盐和氧化物原料用硝酸溶解，加入含有柠檬酸的水和乙醇的混合溶液  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  体积比为 1: 7，保持柠檬酸与金属阳离子的摩尔比为 2:1,再加入聚乙二醇 2-6g, 搅拌使溶液混合均匀粘度控制在 20—50mPa, 选择石英片、单晶硅片为基底，采用浸渍的方法镀膜。将得到的薄膜放于 110°C 烘箱中干燥 2 小时，然后放于程序升温炉中以

60-70°C/h 的升温速度升温至 500°C 并保留 3 小时，再以 120-150°C/h 的升温速度烧结至温度 700-800°C，或最终在体积比 5H<sub>2</sub>% + 95N<sub>2</sub>% 的还原气氛下于 800°C 烧结，并保留 4 小时形成发光薄膜。

本发明制备的发光薄膜表面均匀、致密无开裂，薄膜粒子大小均匀在 50-150nm，而且厚度可控在 100-300nm。工艺设备简单、原料易得、成本低且无毒。

具体实施方式如下：

#### 实施例 1: Y<sub>0.90</sub>VO<sub>4</sub>: 0.10Eu 发光薄膜

室温下，将 2mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 溶解，将 0.90mmol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.10mmol 的掺杂离子的氧化物 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2mlHNO<sub>3</sub> 加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸和 2g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 20mPa，搅拌 1h 后，在清洗干净的石英玻璃衬底上用浸渍法镀膜，提拉速度为 0.2cm/s。将薄膜在 110°C 干燥 2h，然后放于程序升温炉中以 60°C/h 的升温速度加热到 500°C 并保留 3 小时，再以 120°C/h 的升温速度烧结至 700°C 并保留 4h。所得透明薄膜表面均匀、致密无开裂，单层膜厚度为 100nm，粒子平均粒径 50nm。紫外光照射下，薄膜发红光。

#### 实施例 2: Gd<sub>0.98</sub>VO<sub>4</sub>: 0.02Dy 发光薄膜

室温下，将 2mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 溶解，将 0.98mmolGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.02mmol Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2mlHNO<sub>3</sub> 加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入

4mmol 柠檬酸、3g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 30mPa，搅拌 1h 后，在清洗干净的单晶硅片衬底上用浸渍法镀膜，提拉速度为 0.2cm/s。将薄膜在 110°C 干燥 2h，然后放于程序升温炉中以 70°C/h 的升温速度加热到 500°C 并保留 3 小时，再以 130°C/h 的升温速度烧结至 800°C 并保留 4h。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 150nm，粒子平均粒径 80nm。紫外光照射下，薄膜发黄光。

#### 实施例 3: Lu<sub>0.98</sub>VO<sub>4</sub>: 0.02Sm 发光薄膜

室温下，将 2mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 溶解，将 0.98mmol Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.02mmol Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、4g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 35mPa，搅拌 1h 后，在清洗干净的石英片衬底上用浸渍法镀膜，提拉速度为 0.2cm/s。将薄膜在 110°C 干燥 2h，然后放于程序升温炉中以 70°C/h 的升温速度加热到 500°C 并保留 3 小时，再以 150°C/h 的升温速度烧结至 800°C 并保留 4h。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 180nm，粒子平均粒径 110nm。紫外光照射下，薄膜发橙红光。

#### 实施例 4: Y<sub>0.97</sub>VO<sub>4</sub>: 0.03Er 发光薄膜

室温下，将 2mmol NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 溶解，将 0.97mmol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.03mmol Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2ml HNO<sub>3</sub> 加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、5g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 40mPa，过程同实施例 1。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 250nm，粒

子平均粒径 120nm。紫外光照射下，薄膜发绿光。

#### 实施例 5: $Y_{0.98}VO_4: 0.02Bi$ 发光薄膜

室温下，将 2mmol  $NH_4VO_3$  用 2ml  $HNO_3$  溶解，将 0.98mmol  $Y_2O_3$  和 0.02mmol  $Bi_2O_3$  用 2ml  $HNO_3$  加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、6g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 50mPa，过程同实施例 1。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 300nm，粒子平均粒径 150nm。紫外光照射下，薄膜发黄光。

#### 实施例 6: $Y_{0.99}VO_4: 0.01Nd$ 发光薄膜

室温下，将 2mmol  $NH_4VO_3$  用 2ml  $HNO_3$  溶解，将 0.99mmol  $Y_2O_3$  和 0.01mmol  $Nd_2O_3$  用 2ml  $HNO_3$  加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、2g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 20mPa，过程同实施例 1。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 100nm，粒子平均粒径 50nm。紫外光照射下，薄膜发不可见的红外光(1.06  $\mu m$ )。

#### 实施例 7: $Y_{0.98}VO_4: 0.02Tm$ 发光薄膜

室温下，将 2mmol  $NH_4VO_3$  用 2ml  $HNO_3$  溶解，将 0.98mmol  $Y_2O_3$  和 0.02mmol  $Tm_2O_3$  用 2ml  $HNO_3$  加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、3g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 30mPa，过程同实施例 2。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 150nm，粒子平均粒径 80nm。紫外光照射下，薄膜发蓝光。



#### 实施例 8: $\text{La}_{0.95}\text{PO}_4: 0.05\text{Ce}$ 发光薄膜

室温下, 将  $0.95\text{mmolLa}_2\text{O}_3$  用  $4\text{mlHNO}_3$  加热溶解, 冷却后加入  $2\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $0.05\text{mmol Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 加入  $28\text{ml}$  体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液, 在搅拌的条件下加入  $4\text{mmol}$  柠檬酸、 $4\text{g}$  聚乙二醇, 调节镀膜溶液的粘度至  $35\text{mPa}$ , 过程同实施例 3, 最终在  $5\text{H}_2\% + 95\text{N}_2\%$  (体积比) 气氛下于  $800^\circ\text{C}$  烧结 4 小时。薄膜的表面均匀致密无开裂, 单层膜厚度为  $180\text{nm}$ , 粒子平均粒径  $110\text{nm}$ 。紫外光照射下, 薄膜发  $330\text{nm}$  的紫外光。

#### 实施例 9: $\text{Gd}_{0.95}\text{PO}_4: 0.05\text{Tb}$ 发光薄膜

室温下, 将  $0.95\text{mmolGd}_2\text{O}_3$  和  $0.025\text{mmolTb}_4\text{O}_7$  用  $4\text{mlHNO}_3$  加热溶解, 冷却后加入  $2\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和  $28\text{ml}$  体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液, 在搅拌的条件下加入  $4\text{mmol}$  柠檬酸、 $5\text{g}$  聚乙二醇, 调节镀膜溶液的粘度至  $40\text{mPa}$ , 过程同实施例 4, 最终在  $5\text{H}_2\% + 95\text{N}_2\%$  (体积比)还原 气氛下于  $800^\circ\text{C}$  烧结 4 小时。薄膜的表面均匀致密无开裂, 单层膜厚度为  $250\text{nm}$ , 粒子平均粒径  $120\text{nm}$ 。紫外光照射下, 薄膜发绿光。

#### 实施例 10: $\text{Y}_{0.93}\text{V}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_4: 0.07\text{Eu}$ 发光薄膜

室温下, 将  $1.6\text{mmol NH}_4\text{VO}_3$  用  $2\text{ml HNO}_3$  溶解, 将  $0.93\text{mmol Y}_2\text{O}_3$  和  $0.07\text{mmol Eu}_2\text{O}_3$  用  $2\text{mlHNO}_3$  加热溶解, 冷却后将二者混合并加入  $0.4\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 加入  $28\text{ml}$  体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液, 在搅拌的条件下加入  $4\text{mmol}$  柠檬酸和  $6\text{g}$  聚乙二醇, 调节镀膜溶液的粘度至  $50\text{mPa}$ , 过程同实施例 5, 最终在  $800^\circ\text{C}$  烧结 4 小时。薄膜的

表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 300nm，粒子平均粒径 150nm。紫外光照射下，薄膜发红光。

#### 实施例 11: $\text{La}_{0.90}\text{PO}_4: 0.05\text{Ce}, 0.05\text{Tb}$ 发光薄膜

室温下，将 0.90mmol  $\text{La}_2\text{O}_3$  和 0.025mmol  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  用 4ml  $\text{HNO}_3$  加热溶解，冷却后加入 2mmol  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  和 0.1mmol  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、4g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 35mPa，过程同实施例 3。只是最终热处理过程在 95%  $\text{N}_2$ /5%  $\text{H}_2$  (v/v) 还原气氛下进行，烧结温度为 800°C 并保持 4 小时。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 180nm，粒子平均粒径 110nm。紫外光照射下，薄膜发绿光。

#### 实施例 12: $\text{Gd}_{0.90}\text{VO}_4: 0.05\text{Eu}, 0.05\text{Bi}$ 发光薄膜

室温下，将 2mmol  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  用 2ml  $\text{HNO}_3$  溶解，将 0.90mmol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和 0.05mmol  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和 0.05mmol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  用 2ml  $\text{HNO}_3$  加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 28ml 体积比为 7: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 4mmol 柠檬酸、4g 聚乙二醇，调节镀膜溶液的粘度至 35mPa，过程同实施例 3。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 180nm，粒子平均粒径 110nm。紫外光照射下，薄膜发红光。