

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/00

G02B 1/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116450.9

[43]公开日 2002年10月16日

[11]公开号 CN 1374365A

[22]申请日 2002.4.5 [21]申请号 02116450.9
 [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 逢茂林 于敏

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 氧化物发光薄膜的制备方法

[57]摘要

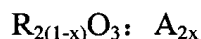
本发明属于发光薄膜的制备方法。该发光薄膜的化学表达式为： $R_{2(1-x)}O_3 : A_{2x}$ 其中 $0 < x \leq 0.05$; RE = Y, La, Gd, Lu, Ga, In; A = Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er。选择金属氧化物为主要原料,选择聚乙二醇为防止金属离子的团聚的表面活性剂,选择柠檬酸为金属离子的络合剂,同时利用柠檬酸、聚乙二醇的量来调节镀膜溶液的粘度,使薄膜的厚度控制在理想的范围之内。选择石英片、单晶硅片为基底,采用浸渍的方法镀膜。将得到的薄膜干燥2小时,然后放于程序升温炉中经升温、烧结至 900 - 1000℃,制备的发光薄膜粒子大小均匀在 10 - 50nm,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 $0 < x \leq 0.05$; $R = Y, La, Gd, Lu, Ga, In$; $A = Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er$ 。

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 $Eu_2O_3, Sm_2O_3, Dy_2O_3, Er_2O_3, Y_2O_3, Tm_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Lu_2O_3, Tb_4O_7, Ga_2O_3, In_2O_3$ 其中的一种或两种氧化物为起始原料；溶剂为水和乙醇； HNO_3 或 HCl 用于溶解氧化物原料；络合剂为分析纯的柠檬酸；表面活性剂为聚乙二醇，分子量 = 10000；

制备过程：按化学计量将一种或两种氧化物原料用硝酸或盐酸溶解，加入含有柠檬酸的水和乙醇的混合溶液 H_2O/C_2H_5OH 体积比为 1:9，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，选择石英片或单晶硅片为基底，采用浸渍的方法镀膜；将得到的薄膜放于 100-120°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 100-300°C/h 的升温速度烧结至温度 900-1000°C，或最终在体积比 5H₂% + 95N₂% 的还原气氛下于 900-1000°C 烧结 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

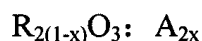
氧化物发光薄膜的制备方法

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激光诱导沉积(PLD)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)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，美国的 S. L. Jones 等人在 Appl. Phys. Lett., 1997, Vol.71, No. 3, P404 上发表一篇有关采用脉冲激光诱导法在单晶硅片上沉积 $Y_2O_3:Eu$ 发光薄膜的文章，该文中除所用 KrF 激光设备比较昂贵以外，工艺也比较复杂，其过程是先把市售的 $Y_2O_3:Eu$ 发光粉与 10wt% 的 Ag_2O 混合并压成直径为 1 英寸的薄片，将薄片在 $1400^\circ C$ 烧结 48h 制成靶材，用 248nm 的激光轰击靶材使之挥发然后沉积在 $800^\circ C$ 的单晶硅片上成膜，薄膜最后还需在 $1300^\circ C$ 退火不同时间。MOCVD 制膜过程中主要使用价格昂贵而且有毒的金属有机化合物为起始原料，而且其设备更加昂贵。G. A. Hirata 等人用 MOCVD 法制备了 $(Y_{0.92}Eu_{0.08})_2O_3$ 发光薄膜，详见 J. Appl. Phys., 2001, Vol. 90, No. 8, P3919。

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 $0 < x \leq 0.05$ ； $R = Y, La, Gd, Lu, Ga, In$ ； $A = Eu, Sm, Tm, Tb, Dy, Er$ 。

本发明所使用的原料选用纯度为 99.99% 的 $Eu_2O_3, Sm_2O_3, Tb_4O_7, Dy_2O_3, Er_2O_3, Y_2O_3, Tm_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Lu_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3$ ，溶剂为水和乙醇， HNO_3 或 HCl 用于溶解氧化物原料，络合剂为分析纯的柠檬酸，表面活性剂为聚乙二醇，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氧化物原料用硝酸或盐酸溶解，加入含有柠檬酸的水和乙醇的混合溶液 H_2O/C_2H_5OH 体积比为 1: 9，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，选择石英片或单晶硅片为基底，采用浸渍的方法镀膜；将得到的薄膜放于 $100-120^\circ C$ 烘箱中干燥 2 小时，然后放于程序升温炉中以 $60-70^\circ C/h$ 的升温速度升温至 $500^\circ C$ 并保留 2-3 小时，再以 $100-300^\circ C/h$ 的升温速度烧结至温度 $900-1000^\circ C$ ，或最终在体积比 $5H_2\% + 95N_2\%$ 的还原气氛下于 $900-1000^\circ C$ 烧结 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 10-50nm，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: $Y_{1.96}O_3:Eu_{0.04}$ 发光薄膜

室温下，将 0.98mmol Y_2O_3 和 0.02mmol 的掺杂离子的氧化物 Eu_2O_3 用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后将两种溶液混合，加入 30ml 体积比为 9: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸和 2g 聚乙二醇，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 100°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 2 小时，再以 100°C/h 的升温速度烧结至 900°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 10nm。紫外光照射下，薄膜发红光。

实施例 2: $Gd_{1.98}O_3:Dy_{0.02}$ 发光薄膜

室温下，将 0.99mmol Gd_2O_3 和 0.01mmol Dy_2O_3 混合物用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水加热溶解，加入 30ml 体积比为 9: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸和 3g 聚乙二醇搅拌 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 200°C/h 的升温速度烧结至 950°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 15nm。紫外光照射下，薄膜发黄光。

实施例 3: $\text{Lu}_{1.98}\text{O}_3:\text{Sm}_{0.02}$ 发光薄膜

室温下，将 0.99mmol Lu_2O_3 和 0.01mmol Sm_2O_3 混合物用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水加热溶解，加入 30ml 体积比为 9: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸、4g 聚乙二醇，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 120°C 干燥 2h，然后放于程序升温炉中以 65°C/h 的升温速度加热到 500°C 并保留 3 小时，再以 300°C/h 的升温速度烧结至 1000°C 并保留 4h。。薄膜的表面均匀致密无开裂，单层膜厚度为 160nm，粒子平均粒径 20nm。紫外光照射下，薄膜发橙红光。

实施例 4: $\text{La}_{1.96}\text{O}_3:\text{Er}_{0.04}$ 发光薄膜

室温下，将 0.98mmol La_2O_3 和 0.02mmol Er_2O_3 混合物用 2ml HNO_3 和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 30ml 体积比为 9: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸、5g 聚乙二醇，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 200nm，粒子平均粒径 30nm。紫外光照射下，薄膜发绿光。

实施例 5: $\text{Ga}_{1.98}\text{O}_3:\text{Tm}_{0.02}$ 发光薄膜

室温下，将 0.99mmol Ga_2O_3 和 0.01mmol Tm_2O_3 用 2ml 浓 HCl 和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 30ml 体积比为 9: 1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸、6g 聚乙二醇，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 230nm，粒子平均粒径 50nm。紫外光照射下，薄膜发蓝光。

实施例 6: $\text{In}_{1.90}\text{O}_3:\text{Tb}_{0.10}$ 发光薄膜

室温下, 将 $0.95\text{mmolIn}_2\text{O}_3$ 和 $0.025\text{mmolTb}_4\text{O}_7$ 用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水加热溶解, 冷却后加入 30ml 体积比为 $9:1$ 乙醇和水的混合溶液, 在搅拌的条件下加入 1.68g 柠檬酸、 5g 聚乙二醇, 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 1000°C 烧结 4 小时。薄膜的表面均匀致密无开裂, 单层膜厚度为 200nm , 粒子平均粒径 30nm 。紫外光照射下, 薄膜发绿光。