



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142877.0

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1468934A

[22] 申请日 2003.6.16 [21] 申请号 03142877.0

[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 5625 号

[72] 发明人 林 君 逢茂林 于 敏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 钨酸盐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： $M_{1-x}A_xWO_4$  和  $Re_{2(1-y)}A_{2y}(WO_4)_3$  其中  $0 < x, y \leq 0.5$ ； $M = Ca, Sr, Ba$ ； $Re = Y, Gd$ ； $A = Eu, Sm, Dy, Er$ 。选择金属氧化物或硝酸盐以及  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$  作为主要原料，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  $800 - 900^\circ C$ ，制备的发光薄膜粒子大小均匀在  $50 - 100nm$ ，致密无开裂。工艺设备简单、原料易得、成本低且无毒。

ISSN 1008-4274

1. 一种钨酸盐发光薄膜，化学表达式为：



其中  $0 < x, y \leq 0.5$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $Re = Y, Gd$ ;  $A = Eu, Sm, Dy, Er$ 。

2. 一种钨酸盐发光薄膜的制备方法，其特征在于选用纯度为 99.99% 的  $Eu_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , 分析纯的  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$  中的一种或两种氧化物或硝酸盐和分析纯的  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$  为原料，水和乙醇为溶剂，氧化物或硝酸盐用硝酸溶解，络合剂为分析纯的柠檬酸，表面活性剂为分析纯的聚乙二醇，分子量 = 10000；

制备过程：在室温或加热的条件下，按化学计量将氧化物或硝酸盐用硝酸溶解，冷却后加入  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ，再向其中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 1:7，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 1-2g，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  $100-120^\circ C$  烘箱中干燥 2 小时，然后放于程序升温炉中以  $60-70^\circ C h^{-1}$  的升温速度升温至  $500^\circ C$  并保留 2-3 小时，再以  $100-300^\circ C h^{-1}$  的升温速度烧结至温度  $800-900^\circ C$  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。

## 钨酸盐发光薄膜的制备方法

### 技术领域

本发明属于钨酸盐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溅射法，喷雾热解法，电子束蒸发法和电化学沉积法等。这些方法除了其独特的优点之外，都存在工艺比较复杂、设备比较昂贵等局限性。例如，Cho Woo-Seok 等人在 *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, Vol. 78, No. 11, P3110 上及 kyoung-Wook Min 等人在 *J. Electrochem. Soc.*, 1999, Vol. 146, No. 8, P3128 上分别发表了用电化学沉积法制备碱土金属钨酸盐发光薄膜的文章，该方法过程复杂，设备昂贵，其过程是在含有碱土金属离子的溶液中通入电流，从而在钨基底上形成发光薄膜。另外，Zhidong Lou 等人在 *Mater. Res. Bull.*, 2002, Vol. 37, P1573 上发表的文章中所采用的制备钨酸盐发光薄膜的方法是喷雾热解法，这种方法虽然得到的薄膜形貌较好，但缺点也是设备比较昂贵。此外，Carcia P F 等人

在 J. Mater. Res., 1997, Vol. 12, No. 5, P1385 上的报道, 用电子束蒸发法制备钨酸盐发光薄膜, 这种方法的缺点是设备更加昂贵, 过程更加复杂。

### 发明内容

本发明的目的是提供一类钨酸盐发光薄膜;

本发明的另一目的是提供一种钨酸盐发光薄膜的制备方法。

本发明选择金属氧化物或硝酸盐以及  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  作为主要原料, 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  $0 < x, y \leq 0.5$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd}$ ;  $\text{A} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ .

本发明所使用的原料纯度为 99.99% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 分析纯的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 选择  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和上述一种或两种氧化物或硝酸盐作原料, 水和乙醇做溶剂, 氧化物或硝酸盐用硝酸溶解, 络合剂为分析纯的柠檬酸, 表面活性剂为分析纯的聚乙二醇, 分子量 = 10000;

制备过程是在室温或加热的条件下, 按化学计量将金属氧化物或硝酸盐用硝酸溶解, 冷却后加入  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 再向其中加入含有柠檬酸的水和乙醇的混合溶液  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  二者体积比为 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 1-2g,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<sup>-1</sup> 的升温速度升温至 500°C 并保留 2-3 小时,再以 100-300°C h<sup>-1</sup> 的升温速度烧结至温度 800-900°C 烧结 2-4 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 50-100nm,而且厚度可控在 200-1000nm。工艺设备简单、原料易得、成本低且无毒。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1: Ca<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>WO<sub>4</sub> 发光薄膜

室温下,将 0.7mmol Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 0.15mmol 的掺杂离子的氧化物 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用 2ml 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2ml 去离子水加热溶解,冷却后加入 0.2477g (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O,再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混合溶液,在搅拌的条件下加入 0.4203g 柠檬酸和 1g 聚乙二醇,搅拌 2h 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<sup>-1</sup>。将薄膜在 100°C 干燥 2h,然后放于程序升温炉中以 60°C h<sup>-1</sup> 的升温速度加热到 500°C 并保留 2 小时,再以 100°C h<sup>-1</sup> 的升温速度烧结至 900°C 并保留 2h。所得透明薄膜表面均匀、致密无开裂,单层膜厚度为 200nm,粒子平均粒径 80nm。紫外光照射下,薄膜发红光。

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

室温下,将 0.98mmol Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 0.01mmol Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物用 2ml 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2ml 去离子水加热溶解,冷却后加入 0.2477g

$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 0.4203g 柠檬酸和 2g 聚乙二醇搅拌 2h 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  $0.2\text{cm s}^{-1}$ 。将薄膜在  $110^\circ\text{C}$  干燥 2h，然后放于程序升温炉中以  $70^\circ\text{C h}^{-1}$  的升温速度加热到  $500^\circ\text{C}$  并保留 2 小时，再以  $300^\circ\text{C h}^{-1}$  的升温速度烧结至  $800^\circ\text{C}$  并保留 3h。所得透明薄膜表面均匀、致密无开裂，双层膜厚度为 450nm，粒子平均粒径 100nm。紫外光照射下，薄膜发黄光。

#### 实施例 3: $\text{Ba}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{WO}_4$ 发光薄膜

室温下，将 0.98mmol  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  和 0.01mmol  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  混合物用 2ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 0.2477g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 0.4203g 柠檬酸和 2g 聚乙二醇，搅拌 2h 后，在清洗干净的石英片衬底上用浸渍法镀膜，提拉速度为  $0.2\text{cm s}^{-1}$ 。将薄膜在  $120^\circ\text{C}$  干燥 2h，然后放于程序升温炉中以  $65^\circ\text{C h}^{-1}$  的升温速度加热到  $500^\circ\text{C}$  并保留 2 小时，再以  $300^\circ\text{C h}^{-1}$  的升温速度烧结至  $900^\circ\text{C}$  并保留 4h。薄膜的表面均匀致密无开裂，三层膜厚度为 600nm，粒子平均粒径 120nm。紫外光照射下，薄膜发橙红光。

#### 实施例 4: $\text{Ca}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{WO}_4$ 发光薄膜

室温下，将 0.99mmol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和 0.005mmol  $\text{Er}_2\text{O}_3$  混合物用 2ml  $\text{HNO}_3$  和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 0.2477g  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混

合溶液，在搅拌的条件下加入 0.4203g 柠檬酸、1g 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 80nm。紫外光照射下，薄膜发绿光。

#### 实施例 5: $Y_{1.98}Dy_{0.02}(WO_4)_3$ 发光薄膜

室温下，将 0.99mmol  $Y_2O_3$  和 0.01mmol  $Dy_2O_3$  用 2ml 浓  $HNO_3$  和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 0.7432g  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ，再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 0.8406g 柠檬酸、2g 聚乙二醇，过程同实施例 3。薄膜的表面均匀致密无开裂，五层膜厚度为 1000nm，粒子平均粒径 150nm。紫外光照射下，薄膜发黄光。

#### 实施例 6: $Gd_{1.96}Sm_{0.04}(WO_4)_3$ 发光薄膜

室温下，将 0.98mmol  $Gd_2O_3$  和 0.02mmol  $Sm_2O_3$  用 2ml 浓  $HNO_3$  和 2ml 去离子水加热溶解，冷却后加入 0.7432g  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ，再向其中加入 20ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混合溶液，在搅拌的条件下加入 0.8406g 柠檬酸、2g 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 200nm，粒子平均粒径 110nm。紫外光照射下，薄膜发橙红光。