



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 87108086.9

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C09K 11/00

(43) 公开日 1989年6月14日

[22] 申请日 87.11.30

[71] 申请人 中国科学院长春物理研究所  
地址 吉林省长春市新民大街13号

[72] 发明人 罗 峰 宜 丽

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 马守忠

C09K 11/56 B22F 1/02

说明书页数: 3 附图页数: 1

[54] 发明名称 直流电致发光材料淬火包铜工艺

[57] 摘要

本发明属于固体发光材料技术领域,适用于硫化物粉末直流电致发光材料的制备。本发明采用淬火包铜工艺制取硫化物直流电致发光材料。淬火包铜工艺是先将  $\text{CuCl}_2$  溶液置于超声波容器中,然后把进行激活剂热扩散的粉末材料直接从高温炉中取出,迅速倾入  $\text{CuCl}_2$  溶液,同时用超声波处理。经过淬火包铜得到的材料,形成的功率低,使用寿命长,制备过程简单。

<23>

# 权 利 要 求 书

---

1、一种制备硫化物粉末直流电致发光材料淬火包铜工艺，是将混有激活剂的硫化物粉末材料置于高温炉保护气氛中灼烧，其特征是把灼烧的粉末材料迅速倾入 $\text{CuCl}_2$ 溶液中，同时进行超声波处理。所用的淬火包铜溶液的铜含量相对被包铜粉末材料重量百分比为0.3% ~ 2%，溶液温度 $2^\circ\text{C}$  ~  $60^\circ\text{C}$ 。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征是淬火包铜溶液最佳铜含量相对被包铜粉末材料为1.0% ~ 1.4%，溶液最佳温度为 $15^\circ\text{C}$  ~  $25^\circ\text{C}$ 。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征是在材料淬火包铜的同时进行超声波处理，处理5 ~ 10分钟。

## 直流电致发光材料淬火包铜工艺

本发明属于硫化物粉末直流电致发光材料技术领域，主要适用于ZnS体系的粉末直流电致发光材料的制备。

现有的硫化物粉末直流电致发光材料，由于 $\text{Cu}_x\text{S}$ 导电相的性质还不十分理想，限制了大面积发光屏的制备。其次，在形成后的发光屏中，高场边缘的 $\text{Cu}^+$ 仍然受到电场作用而缓慢迁移，高阻区逐渐展宽，使电场强度降低，导致发光屏亮度下降，性能老化。因此，改善 $\text{Cu}_x\text{S}$ 导电相性质对硫化物粉末直流电致发光材料有着重要意义。

目前制备硫化物粉末直流电致发光材料的方法，是先将混有激活剂的粉末材料如ZnS置于高温炉中灼烧，使激活剂进入晶格，然后将粉末洗涤、烘干，进行包铜处理。

制备硫化物粉末直流电致发光材料的包铜工艺，是英国的A. Vecht提出的[A. Vecht, Brit. J. Appl. phys., 2, 7, 953 (1969)]。包铜工艺是把烧过的硫化物材料浸入去离子水中，水温范围 $3 \sim 90^\circ\text{C}$ ，然后慢慢滴入铜盐溶液，同时搅拌，粉末颗粒表面立即生成 $\text{Cu}_x\text{S}$ 导电薄层。用这种方法制成的材料做成的发光屏，在100伏直流电连续激发下，寿命为上千小时，形成功率大约 $4 \sim 6\text{W}/\text{cm}^2$ 。

为了提高发光屏的使用寿命，降低形成功率，A. Vecht后来又提出改进的包铜工艺——稳定包铜法，即在铜盐溶液中加入微

量Pb、Bi、Br元素，使 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的稳定性提高，发光屏的形成功率降低，寿命延长。但Pb、Bi、Br的量不易掌握，稍微加大，会使 $\text{Cu}_x\text{S}$ 的电阻率迅速升高，以致使“形成”发生困难。

本发明的目的是提供一种制备硫化物直流电致发光材料的淬火包铜工艺。淬火包铜工艺，使粉末颗粒表面生成 $\text{Cu}_x\text{S}$ 发生结构变化，同时存在大量结构缺陷，从而得到易形成、抗老化性能好的直流电致发光材料。经测试本发明制成的材料，形成功率一般 $< 3\text{W}/\text{cm}^2$ （见附表）。在100伏直流电连续激发下，1000小时后的亮度均在 $30\text{cd}/\text{m}^2$ 以上，有的甚至达到 $100\text{cd}/\text{m}^2$ ，并且1000小时后的亮度衰减速度大大小于常规材料的衰减速度，因此发光屏使用寿命延长。附图是常规工艺和淬火包铜工艺制备的 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 材料在相同激发条件下的亮度衰减曲线。图中纵轴为亮度，单位是 $\text{cd}/\text{m}^2$ ，横轴为时间，单位是小时，曲线中虚线是常规包铜材料的亮度衰减曲线，4条实线是4个淬火包铜样品的亮度衰减曲线。

本发明的内容是，将 $\text{CuCl}_2$ 溶液置于一个能产生超声波的容器中，然后将正在保护气氛中灼烧的含有激活剂的 $\text{ZnS}$ 粉末迅速倾入 $\text{CuCl}_2$ 溶液中，同时进行超声波处理，然后静置，待包铜粉慢慢沉淀后，将未反应的 $\text{CuCl}_2$ 溶液倾泻，再清洗、干燥，得到淬火包铜粉。

本发明使用的淬火包铜溶液的铜含量，相对被包铜粉末材料的重量百分比是 $0.3\% \sim 2\%$ ，最佳值在 $1.0\% \sim 1.4\%$ 范围，

溶液温度为 $2^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，最佳范围是 $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ ，超声波处理时间为 $5 \sim 10$ 分钟。

经淬火包铜工艺制备的材料应及时做成发光屏，完成形成过程，这样可获得较低的形成功率，一般 $< 3\text{W}/\text{cm}^2$ 。因此，利用本发明可制成较大面积的发光屏。

淬火包铜工艺不但使直流电致发光材料的形成功率降低，寿命延长，同时还简化了材料的制备过程，节省工时，有利于生产单位的批量生产。

淬火包铜工艺实施例：

将 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 置于 $\text{HCl}$ 气氛于 $800^{\circ}\text{C}$ 处理30分钟，选择 $\text{CuCl}_2$ 溶液的铜含量为 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 的 $1.2\%$ ，置于室温超声器中，然后将高温灼烧中的 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 迅速倾入 $\text{CuCl}_2$ 溶液，同时进行超声波处理10分钟。静置沉淀，然后按常规方法制成直流电致发光屏。测试后性能如下：

- 1、光谱 $\lambda_{\text{max}} - 5850\text{\AA}$ ；
- 2、形成功率 $2.7\text{W}/\text{cm}^2$ ；
- 3、寿命如附图中曲线2。

附表 形成功率对比数据

样品	淬火1	淬火2	淬火3	常规样品
形成功率	1.5W	10.8W	12.0W	16.0W
测试面积	4 $\text{cm}^2$			

说明书附图

