

最高指示

我們能夠学会我們原来不懂的东西。我們不但善于破坏一个旧世界，我們还将善于建設一个新世界。

固体发光及其应用

(內 部 資 料)

中国科学院东北物理研究所

一九七〇年十二月

最高指示

抓革命，促生产，促工作，促战备。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

需要把我們工作中的主要經驗，包括成功的經驗和錯誤的經驗，加以总结。使那些有益的經驗得到推广，而從那些錯誤的經驗中取得教訓。

让哲学從哲学家的課堂上和书本里解放出来，变为群众手里的尖銳武器。

一个正确的認識，往往需要經過由物质到精神，由精神到物质，即由实践到認識，由認識到实践这样多次的反复，才能夠完成。这就是馬克思主义的認識論，就是辯証唯物論的認識論。

我們的实践証明：感觉到了的东西，我們不能立刻理解它，只有理解了的东西才更深刻的感觉它。感觉只解决現象問題，理論才解决本质問題。这些問題的解决，一点也不能离开实践。

馬克思主义的哲学认为十分重要的問題，不在于懂得了客觀世界的規律性，因而能夠解釋世界，而在于拿了这种对于客觀規律性的認識去能动地改造世界。

人們的社会存在，决定人們的思想。而代表先进階級的正确思想，一旦被群众掌握，就会变成改造社会、改造世界的物质力量。

目 录

制备黄色场致发光粉的新方法	1
场致发光体的结构——关于原料问题	3
导电玻璃光刻工艺	8
钢板搪瓷场致发光屏的制备工艺	12
液晶显示屏的制作工艺	18
场致发光通讯——一种新型的通讯方法	24
场致发光数字无线通讯	31
平面显示控制的新方法——等位法	35
新产品介绍——玻璃半导体开关器件	43
附：中日晶体管型号对照	45

制备黄色场致发光粉的新方法

提高场致发光粉的性能并简化制备工艺，是场致发光技术普及中迫切需要解决的问题之一。在硫气氛下试制黄色场致发光粉，是一种可以一次灼烧成功的制备方法。它可以简化制备过程，大大缩短灼烧时间，便于今后扩大生产。同时，该粉的老化性能好，亮度也较高。现将制备过程及某些规律初步总结如下：

一、烧灼前的准备工作

原料的配比：

基 质：ZnS（萤光纯）量：ZnSe（指定纯）量=5：5

激活剂：CuBr₂（浓度为 1×10^{-2} 克/ml） $1.5-2 \times 10^{-3}$ 克/克（即每克基质中加 $1.5-2 \times 10^{-3}$ 克 Cu）

助熔剂：NH₄Br（经二次提纯的）10%（占基质重量的百分比）

S（经提纯的） 2%

Se（光谱纯） 1%

分散剂：MgO（经提纯的） 1%

将以上这些料混合后，加适量去离子水，调成浆糊状，放在球磨机中湿磨约八小时后，将料取出置于蒸发皿中，再放入烘箱内，在100°C左右温度下烘干后磨细。灼烧前用红外灯烘烤约半小时后，再装入舟中待烧，（烘烤时间太长，或离灯太近，则Se易析出）。

在这里，基质的配比是一个主要的内因条件。ZnS与ZnSe采用不同的配比，则发光颜色有很大的差别。如增加ZnS的比例，则发光颜色向短波移动。反之，增加ZnSe的比例，则发光颜色向长波移动。经X光结构分析得知：ZnS的比例越大，则粉的晶格常数越小，发光颜色向短波移动，其亮度提高。例：

样品编号	ZnS : ZnSe	$\lambda_{\max}(\text{Å})$	晶格常数 (Å)	亮度 (格)
一	5 : 5	5800	5.526	140
二	6 : 4	小于5800	5.477	200
三	4 : 6	大于5800	5.536	70

基于此，可以通过改变ZnS与ZnSe的配比，在硫气氛下，制备出在可见光波段内，发各种波长光的发光粉。为了检验MgO的作用，曾试验将MgO以Mg(NO₃)₂的形式作为激活剂加入料中，结果亮度降低。说明MgO不是激活剂，很可能起一个成核分散的作用。

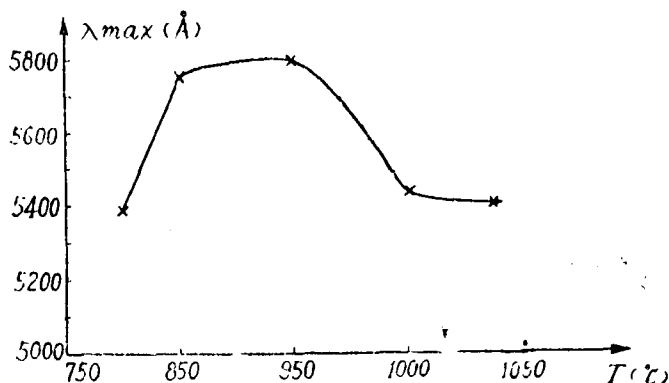
二、高温一次灼烧

将磨好的料放入干净的石英舟内（料呈自然松散状态即可），再在石英管的封闭端加入1克硫磺，将舟推进石英管内，然后将此管透进温度为1000°C的硅碳管炉内，控制恒温

在 950°C 左右。待硫蒸气将管内的空气基本排除后，再用一敷有棉花的玻璃管把石英管封紧，使管内保持饱和硫气氛。灼烧二十至三十分钟，将管由炉中取出，待冷却后，将舟取出，去除料表面的氧化物等杂质，经筛磨后，即得成品（适当的研磨，使颗粒分散，亮度能有一定的提高）。

在这里，灼烧温度是一个主要的外因条件。温度偏高或者偏低，都可以使波长向短波移动。经实验，一般来说，灼烧温度低于 850°C 或者高于 1030°C，则发光颜色向短波移动（发绿）。

例图表示 λ_{max} 与灼烧温度的关系



由此可知，控制适当的灼烧温度很重要。这个外因条件有时也起着很重要的作用。

三、化学后处理部分

目的：用10%的 KCN 溶液（含 5% 的 NaOH）清洗掉粉之表面的 Cu_2S 及 Cu_2Se 等杂质，提高发光粉的亮度。

方法：将发光粉置于烧杯中，再将洗液倒入杯中，使洗液充分泡过料面，经常搅拌，半小时后将洗液倾倒入去，再用去离子水洗滌至中性，在 100°C 的烘箱内烘干后即得成品。

经后处理的发光粉亮度一般能提高一倍左右。并将其做成屏（不防潮）进行了老化实验。在 600 f, 250 v 激发条件下，经一百小时，亮度不变。说明此发光粉的老化性能好。

五、结构分析

用上述方法制得的发光粉，经 X 光结构分析为单相 $Zn(S_{1-x}Se_x)$ 固熔体，并具有面心立方结构。有少量的 ZnO 。

另经用偏振光显微镜观察，此种粉的晶形较完整，颗粒细而分散，粒度最小为 4.95 μ 最大为 17.9 μ 。

六、存在问题及改进

目前此方法还不够成熟，主要缺点是亮度有时还不如二次灼烧粉高。今后可在基质、激活剂等方面进一步摸索最佳条件，提高亮度，改进工艺，在实验中进一步总结经验。

（场致发光材料制备组）

場致發光體的結構

——关于原料問題——

事物的发展是事物内部必然的自己的运动，事物发展的根本原因，在于事物内部的矛盾性。当成份一定时，晶体的机械强度、电学及光学性能等取决于晶体内部的矛盾性——晶体结构。場致发光体的性能：亮度、效率、发射光谱、寿命、颗粒度等，也毫不例外地与发光体的晶体结构密切有关。对于一定的原料，给予适当的条件，如掺杂激活剂、灼烧、化学处理等，可变成发光体。在这里所采取的一切措施都是为着促进结构这个内因的转化。因此，要能动地制备发光材料，必须对发光体结构的变化规律及其与发光性能间的联系进行深入的研究。

关于場致发光体的结构问题，可概括为以下四方面。

1. 在各种制备条件下基质的结构与相变，及其与光—电性能间的联系。
2. 发光中心的结构，激活剂、共激活剂的价态及其在基质晶格中的分布。
3. 晶体缺陷（点缺陷、位错、堆垛层错和晶粒边界等）对发光性能的影响，及缺陷在各种制备条件下的变化。
4. 以上三个问题是晶态发光体，无论光致发光体、长时发光体和阴极射线发光体所共有的。对場致发光体而言，则要着重研究其结构上的特殊性。例如第二相的存在、脱溶过程、掺杂物的集中化等因素的影响。

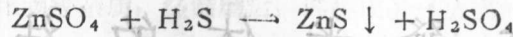
本文仅介绍关于原料结构的若干问题。

制备場致发光体最常用的原料是硫化鋅和硒化鋅。II—VI族主要化合物的物理性能详见表 1。

表 1 II—VI族主要化合物的物理性能

化合物名称	晶格类型	晶格常数 Å	密度克/厘米 ³	熔点 °C	形成热 千卡/克分子	禁带宽度 (电子伏特)
ZnS	面心立方	a=5.423	4.102	1830	48.5	3.60—3.64
ZnS	六角密堆	a=3.819 c=6.247	4.087		45.3	3.55—3.70
ZnSe	面心立方	a=5.653	5.42	1520	34.0	2.58—2.66
ZnTe	面心立方	a=6.087	5.72	1295	30.0	2.15
CdS	面心立方	a=5.832		1475		
CdS	六角密堆	a=4.14 c=6.71	4.82		34.5	2.38—2.48
CdSe	六角密堆	a=4.309 c=7.034	5.82	1239	25.0	1.74
CdSe	面心立方	a=6.052				
CdTe	面心立方	a=6.481	6.06	1092	24.3	1.41—1.47
HgS	面心立方	a=5.84	7.73	1750	13.9	
ZnO	六角密堆	a=3.247 c=5.207	5.664			3.2

一般萤光纯 ZnS 原料是用 $ZnSO_4$ 溶液通入 H_2S 气流经化学沉淀而制成的 (CdS 的制备亦与此类似)。



这样制取的 ZnS 原料, 无晶体的规则外形, 颗粒很小。从电子显微镜观察、电子衍射和 X—光衍射实验结果来看, 单个颗粒的尺寸约为 10^{-4} 毫米— 10^{-5} 毫米。详见图 1—3。

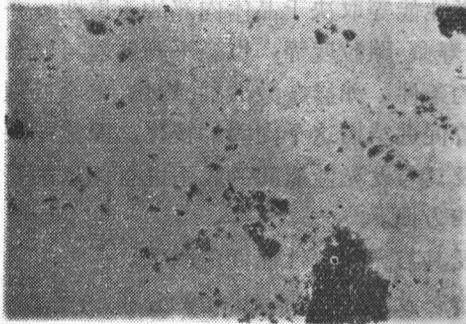


图 1 ZnS 原料的形态 (放大10,000倍)

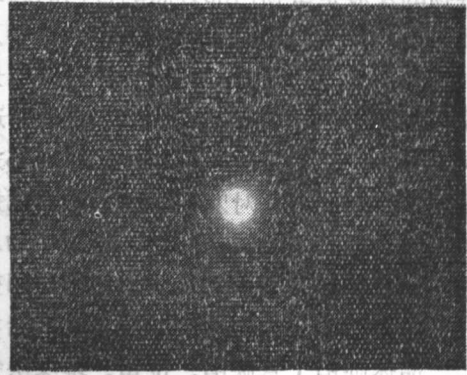


图 2 ZnS 原料的电子衍射花样



图 3 ZnS 原料的 X—光衍射花样

粉末法 X—光衍射实验证实, 这种原料为面心立方的 β -型 ZnS 多晶体。晶格畸变很大。晶格常数约为 $a=5.41 \text{ \AA}$ 。不同条件下制取的原料, 晶格常数不同。晶格中硫和锌的点缺陷或溶入氧原子都能引起晶格常数的偏差。氧是最常见的杂质。它能替代晶格中的硫而形成 $Zn(S_{1-x} \cdot O_x)$ 置换式固溶体。当 ZnS 中溶入 0.7% ZnO 时, ZnS 的晶格常数将从 $a=5.4093 \text{ \AA}$ 减小到 $a=5.4065 \text{ \AA}$ 。因氧原子比硫原子小。

从电子衍射环的漫散程度也可以判断出单个晶粒的尺寸在 10^{-4} 毫米以下, 晶体的完整性很差。这些与 X—光衍射实验结果一致。不同的是, 在做电子衍射实验时发现有些区域不产生衍射或衍射花样很模糊。这说明在原料中有一定数量的无定型硫化锌。即在化学成份上这些硫、锌原子的集团接近构成 ZnS 的硫锌比, 但原子的排列是无规则的, 不具备晶体的点阵和相应的原子键, 未形成晶体的能带。

萤光纯 ZnS 原料中的第二相杂质, 很难用粉末 X—光衍射法测出来。但用电子显微镜观察到了其中的 $ZnSO_4$, 并做出了它的选区衍射。详见图 4 和图 5。

原料中的 $ZnSO_4$ 带有结晶水。对电子衍射花样的计算证实为 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 。有规则的晶体外形片状居多, 且多为单晶薄片。尺寸约为 10^{-3} — 10^{-2} 毫米。晶体结构的完整性很好。ZnS 原料中的杂质含量, 一般如表 2 所示。

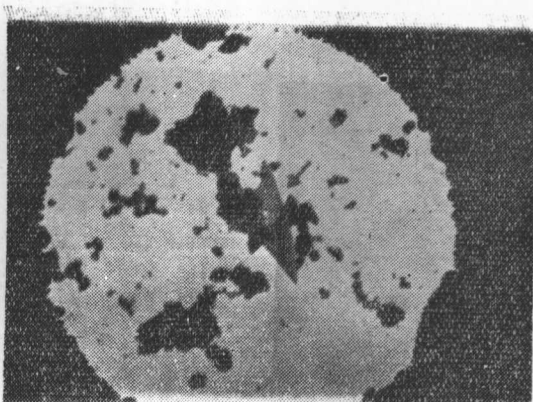


图4 ZnS 原料中的 ZnSO₄ 杂质 (放大6,000倍)

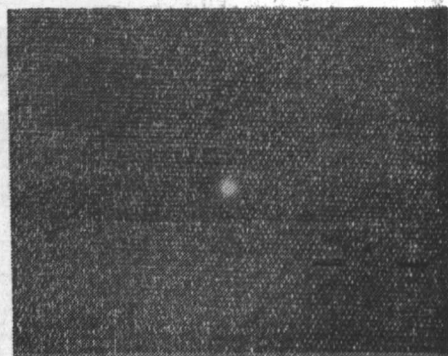


图5 上图 箭头指处的选区电子衍射
计算结果为 ZnSO₄ · H₂O 单晶薄片

表2 ZnS 原料中的杂质

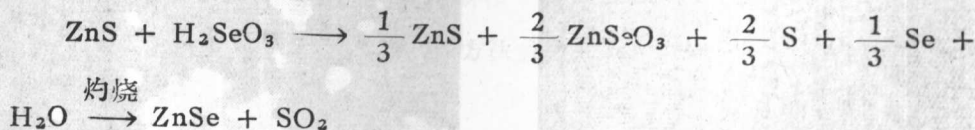
ZnS 总含量 (%)	ZnSO ₄ (%)	游离 S (%)	ZnO (%)	其他 Fe. Co. Ni. Cu 等
98—99	0.01—1	0.01—0.1	0.01—0.05	< 10 ⁻⁷

高温灼烧并不能使 ZnSO₄ · H₂O 完全分解。在已经过高温灼烧,但未经过化学处理的材料中,用电子显微镜仍可观察到 ZnSO₄ · H₂O 单晶薄片。从选区衍射花样来看,此时的 ZnSO₄ · H₂O 已有部分分解(图6—8)。在灼烧过程中 ZnSO₄ · H₂O 的部分分解,将产生新生态氧和水汽,影响灼烧过程。残留于场致发光粉中的 ZnSO₄,对屏的防潮,防老化和防击穿极为不利。因此在原料生产中应尽可能避免混入 ZnSO₄。

就 ZnS 原料而言,影响发光性能的因素、除各种杂质外,还应考虑到原料的结构因素如微晶的粒度、完整性和数量。这些因素将直接影响合成发光体时的晶体成核率、生长率和扩散情况,因而影响发光体的最终性能。

除液相沉淀法外,还可采用昇华高纯硫和锌的方法直接合成 ZnS。这样可以得到结晶完整的面心立方多晶 ZnS。昇华合成过程本身有进一步提纯的作用。同时可避免混入 ZnSO₄。纯度较高。并可通过控制凝结区的温度来控制汽相合成时的结晶条件。但应注意避免未反应的游离态硫和锌混入。对汽相合成的 ZnS 原料的 X—光衍射实验发现其中有呈第二相状态的游离硫和锌。晶格常数 a=5.396,偏差很大。详见(图9—10)。

ZnSe 原料,一般采用将萤光纯的 ZnS 与亚硒酸反应,生成 ZnSeO₃,然后在坩埚中于高温灼烧而分解成 ZnSe 的方法制备。总过程如下:



粉末 X—光衍射实验证实,此法制取的原料为多晶面心立方 ZnSe。个别原料中 ZnO 的含量较高。用粉末法可以照出 ZnO 的衍射线。用 X—光衍射仪测时 ZnO 有很高的衍射强度,预计含量可达百分之几。

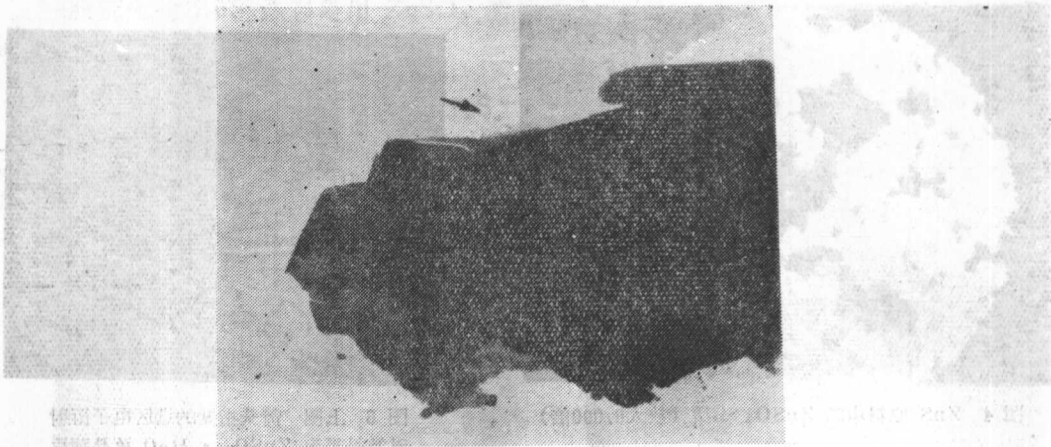


图 6 蓝色场致发光粉中的 $ZnSO_4$ (箭头指处)

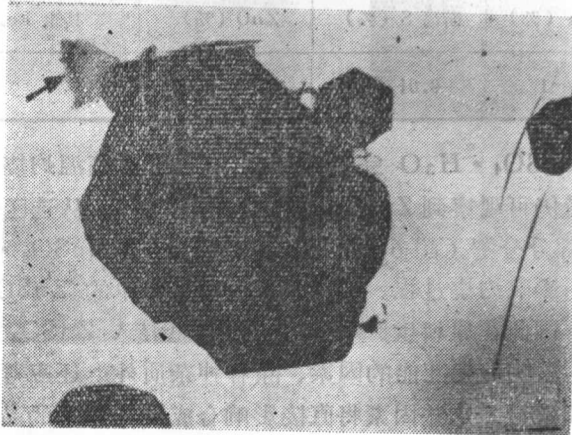


图 7 绿色场致发光粉中的 $ZnSO_4$ (箭头指处)

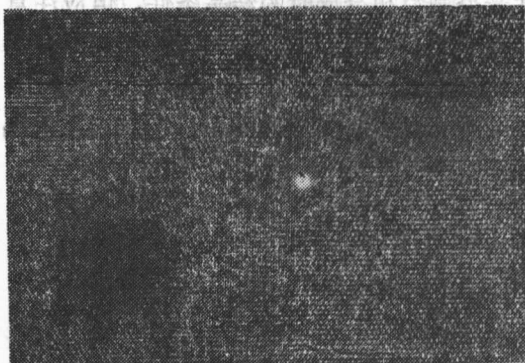


图 8 箭头指处的选区电子衍射花样
计算结果仍为 $ZnSO_4 \cdot H_2O$, 但已有部分分解

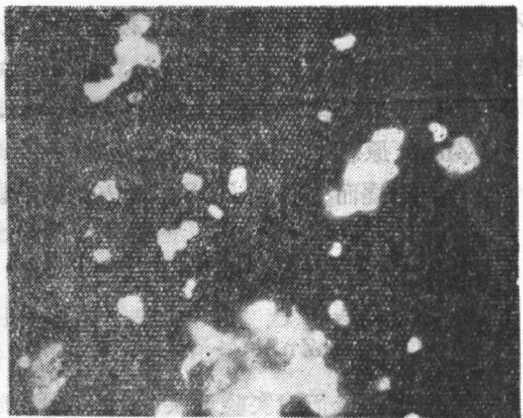


图 9 汽相合成 ZnS 原料的形态像 (放大500倍)



图 10 汽相合成 ZnS 原料的 X—光衍射花样

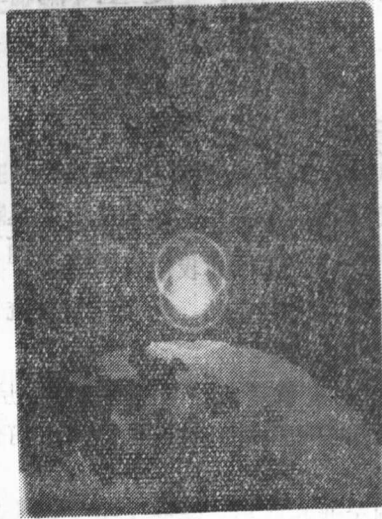


图 11 图上部为 ZnSe 原料的衍射环和其中 ZnSeO₃ 杂质的衍射斑。
图下部为电子衍射实验区域的形态像（放大 2,000 倍）

X—光衍射测量此法生产的 ZnSe 晶格常数约为 $a=5.66 \text{ \AA}$ ，与理论值接近，略有偏差，氧原子或硫原子的溶入都会引起晶格常数的变化。

除 ZnO 外，用电子显微镜可观察到 ZnSeO₃。此种杂质数量不多，多为单晶薄片，粒度比 ZnSe 大（图 11）。

用 X—光衍射仪法和电子衍射法，都可测出此种 ZnSe 中有少量 ZnS。用 X—光衍射仪可测出其中有游离的硫和硒，不过数量很少。

此法生产的 ZnSe，实际上是 ZnSe 加 ZnO 的混合物。在原料的制备过程中或以后灼烧发光材料时，都会使部分氧原子溶入 ZnSe 中构成 $\text{Zn}(\text{Se}_{1-x} \cdot \text{O}_x)$ 固溶体。ZnSe 中的 ZnO 或溶入 ZnSe 中的氧，对制备发光材料，特别是制备长波场致发光材料很不利。在硒气氛下灼烧或用醋酸处理，可部分除掉 ZnSe 中呈第二相状态的 ZnO 但溶入 ZnSe 晶格中的氧很难除掉。

综上所述，当前寻找生产原料的新方法或根本改革原料——材料的制备工艺，是个迫切需要解决的问题。

（结构分析小组）

1970年11月

最高指示

备战、备荒、为人民。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

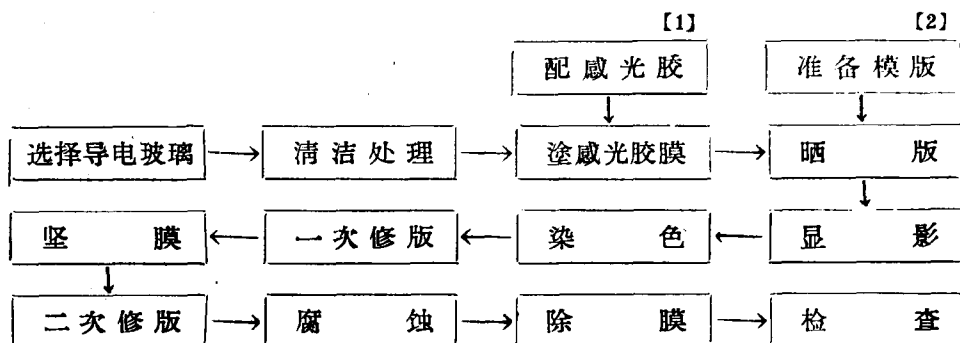
导电玻璃光刻工艺

制作场致发光显示器件时，常常需要形状比较复杂，精度比较高的透明导电电极，我们采用光刻方法来制作这种电极。这种工艺以前我们没有做过，是在实践中摸索，在实践中逐渐认识它，到目前为止，这个认识并没有完结。为了互相交流情况，把我们的工作情况写成资料，但其中难免会有错误，仅供参考。

导电玻璃光刻工艺，概括说来，就是在导电玻璃上涂一层感光胶膜，用印相的方法，使导电层上留下一层所需形状的保护胶膜，经过腐蚀除掉没有保护胶膜的导电层，最后除去保护胶膜，获得所需形状的电极。

下面介绍一下导电玻璃光刻工艺：

一、工艺流程（示意图）：



二、各工序的做法：

1. 选择导电玻璃：

选择面电阻比较均匀，电阻较小，透明度较高，导电层牢的导电玻璃。我们一般选用的导电玻璃电阻值为 $150-300 \Omega \cdot \text{cm}$ ，透明度为 $70-80\%$ 。

2. 清洁处理：

用去污粉擦洗导电玻璃，去掉表面的油污，用水冲净。最好再在硫酸洗液中浸泡几分钟，用水冲净即可用。

3. 涂感光胶膜:

将洗净的导电玻璃(导电面向上)带一些水, 放置于离心机转盘中间(转盘上有定位销固定玻璃), 倒一定量感光胶在其中央, 立即起动转盘, 速度由慢到快(转数可采用100转/分钟, 200转/分钟或300转/分钟左右), 转动半分钟或更长点时间, 待胶液均匀散开后, 用电热吹风烤干(或在离心机顶盖上装电炉丝加热烘烤)。

或者在放好导电玻璃后, 先起动离心机, 达到所需转数后, 倒水在其中央, 随后立即倒一定量感光胶在其中央, 感光胶顺水均匀散开, 然后进行烘烤。

烘烤温度约50—60°C, 烘烤时间可实验选择, 以胶膜不粘手为宜, 一般烘烤几分钟就行了。

4. 晒版:

将模版(图案面)紧贴在感光胶膜上, 用夹具压紧, 然后进行晒版。

晒版光源可用太阳光、碳弧光、碘钨灯、高压汞灯和日光灯等。曝光时间可以通过实验来选择。由于晒版光源不同, 胶膜厚薄不同, 距光源远近不同, 曝光时间一般可由几十秒到几分钟不等。

5. 显影:

晒版后的导电玻璃让其胶膜向上, 置于凉水或30—40°C温水中显影约一分钟左右, 未感光部分的胶膜溶于水, 感光后的胶膜不溶于水, 复盖在导电玻璃上。

6. 染色:

用直接煮兰(或红、黑色)溶于水加热一段时间, 然后冷到室温或保持在30—40°C即可用以染色。将显影后的导电玻璃让其胶膜向上, 置于染色液中半分钟或更长点时间, 取出用水冲净。染色时间长短影响上色深浅。

经过染色, 能清楚的鉴别出胶膜的质量。曝光合适的胶膜, 图形清晰, 凉干后胶膜光亮。曝光不足, 胶膜起泡或脱落。曝光过度, 不该曝光的地方也感光了, 此处胶膜不溶于水, 也染上色了。用脱脂棉带水轻轻地擦也擦不掉。后两种胶膜都需要重做。

7. 一次修版:

胶膜染色后进行检查, 若胶膜很好, 只有个别该没有胶膜的地方仍然有胶膜, 则凉干后, 用针尖划掉这部分胶膜, 以保证腐蚀电极时, 该腐蚀部分都能去掉导电层。

如有漏孔, 划道, 可用毛笔在其上面涂一层感光胶, 烘烤干后曝光(曝光时间加长), 然后进行坚膜。这样堵住漏孔, 可以减少或者避免二次修版。

8. 坚膜:

修版后, 经检查合格的导电玻璃让其胶膜向上, 置于坚膜液中(铬酸酐5克加100ml蒸馏水配制成), 大约2—3分钟, 取出用水冲净, 凉干后再送进180—200°C的烤箱中烘烤, 恒温在180°C以上烘烤数分钟, 烤出的保护膜以棕色并且光亮为最好。新的坚膜液氧化力强, 一定要控制坚膜时间; 胶膜质量不好, 也会因在坚膜液中时间过长而遭到破坏。

9. 二次修版:

坚膜后的导电玻璃, 检查保护膜是否完好, 如有漏孔、划道或起膜的地方, 需用沥青(溶于苯)或松香(溶于酒精)进行复盖, 再次修版, 保护导电层, 以抗腐蚀。

10. 腐蚀:

在二次修版后的保护膜上撒上锌粉(二级锌粉效果好), 用棉花浸了稀盐酸, 去在上

面涂抹，使盐酸和锌粉作用，使无胶膜保护的导电层逐渐变黑脱落。腐蚀完毕，冲洗干净。若保护膜太薄，或质量不好，在腐蚀过程中，保护膜也不抗腐蚀，该部分导电层也遭破坏。

这种腐蚀方法，是利用锌粉和盐酸作用时产生的原子氢，去和二氧化锡导电层作用，把锡还原出来，以破坏导电层。

11. 除膜：

用苯棉或酒精棉擦去沥青或松香，将导电玻璃置于热的浓硫酸中，待胶膜变黑脱落后，取出用水冲净，用去污粉擦洗后冲净凉干。（用浓硝酸除膜效果也好。）

12. 检查：

检查光刻的导电电极是否符合要求。主要检查有无“断”或“联”现象（不该断的断开了，不该联的联上了。），导电层有无损伤。

〔1〕配感光胶：

取聚乙烯醇 30 克，浸泡在 400 ml（夏季）—500 ml（冬季）蒸馏水中十余小时，使其发胀，然后进行水浴让其溶于水，水浴温度为 65—70°C，水浴时间约 4 小时。使胶液冷到 40°C 以下，加 4 克重铬酸铵（磨细放入易溶解）于胶液中，待全溶后过滤。过滤的胶液保存在棕色瓶中，放在阴凉处。有效期一般在 20 天左右。

〔2〕准备模版：

我们使用湿版照相制的模版。模版图形质量好、反差大小直接影响到晒版、显影后胶膜的质量。应保持模版清洁，避免污染和磨擦。

三、几点体会：

掌握导电玻璃光刻工艺，只有实际去做，经过失败和成功两个方面的实践，逐步认识全过程，认识每道工序的特点，工序之间的相互联系，掌握每道工序的规律性。毛主席教导我们：“只有人们的社会实践，才是人们对于外界认识的真理性的标准。”是否掌握了每道工序，就是用实践来考验，以做出合格的产品来检验。

在整个工艺流程中矛盾很多，在实践中我们感到涂感光胶膜是工艺中一个关键工序，感光胶膜和几乎每道工序都有联系。把握住这道工序，重复做出厚薄均匀的胶膜，就可以选择一个适当的曝光时间，其它工序也就好办了。

为了控制胶膜的厚度，采用一定转数，倒一定量感光胶液和转动一定时间后再进行烘烤。为了使胶液在导电玻璃上均匀散开，导电玻璃要清洗干净并带上一滴水，倒上胶液后，转动速度由慢到快，胶液就顺水均匀散开，或者先转动到所需速度，再向中央倒水，随后立即倒感光胶，这样，感光胶顺水均匀散开，对于做大面积胶膜，这种方法效果很好。待胶液均匀散开后进行烘烤。

配制良好的感光胶，对胶膜的质量有直接关系。配制感光胶主要掌握住水浴温度和时间。水浴温度低，聚乙烯醇溶的慢，溶的不完全，胶液不好用；水浴温度高，聚乙烯醇性质变坏，胶液使用期缩短；水浴时间短，聚乙烯醇溶的不完全，也不好。

曝光时间的选择，对于厚薄不同的胶膜，曝光时间长短不同；胶液放的时间长了，曝光时间会缩短；不同光源，光的强弱不同，距离光源远近不同，曝光时间长短也不同。这些都

要靠实验来选择。

在同一块胶膜上，由于胶膜厚薄不均匀，同一次曝光时间，可能出现有的地方膜的厚薄与曝光时间一致，结果曝光合适，有的地方膜厚而曝光不足，有的地方膜薄而曝光过度。所以，要求重复做出厚薄均匀的胶膜，利于选择曝光时间。

聚乙烯醇配制的感光胶液，使用方便，效果良好，价格便宜，容易掌握。

四、几种简易方法：

用光刻法制作的电极，精度较高，但工序多，费时间。如果电极形状简单，精度要求不高，可采用下述二种简易方法：

1) 涂石腊法：

将导电玻璃板浸入融熔的石腊液中，使导电层上挂上很薄一层腊膜，冷却后，用刀片将要腐蚀掉的导电层上的腊膜刮掉，然后进行腐蚀（腐蚀法同前）。腐蚀后，用汽油洗掉腊膜。

2) 涂沥青法：

将沥青溶于苯中，调成适宜粘度（以能涂抹为宜），用毛笔蘸沥青，在要保留的导电层上均匀的复盖一层沥青（不要有针孔，否则针孔处会被腐蚀），然后进行腐蚀（腐蚀法同前）。腐蚀后，用苯或丙酮洗掉沥青。

（场致发光光刻电极研制组）

最高指示

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，
赶上和超过世界先进水平。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

钢板搪瓷场致发光屏的制备工艺

遵照伟大领袖毛主席的“备战、备荒、为人民”的伟大教导，根据国防建设和国民经济建设，尤其是近战、夜战的迫切需要，我们研制了钢板搪瓷场致发光屏（以下简称搪瓷屏）。其技术性能基本满足了实用要求。下面简单介绍制屏工艺。

一、搪瓷屏的结构、特点及其应用：

1. 结构：

搪瓷屏由国产“08 F”低碳钢板作基板（第一电极），氧化锡的透明电极作第二电极，中间夹着低温透明珐琅料作介质的场致发光层和钛白反射珐琅层所组成。为了绝缘和延长寿命，在第二电极上涂有低温透明珐琅保护层。其详细结构参见图（1）。

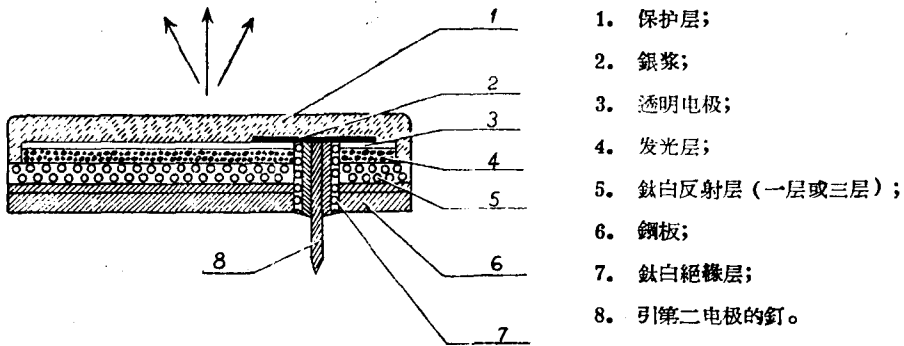


图 1

2. 特点及其应用：

搪瓷屏是将电能直接转换为光能的发光均匀、视角大的面光源，冷光源。它具有耗电量小、寿命长、无红外辐射热等特点。它还具有良好的机械性能，耐冲击振动和温度的骤变等固有特点。并可作成各种形状各种颜色及套色。因此，它是近战、夜战所迫切需要的隐蔽照明及显示的良好器件。

搪瓷屏的首要用途，就是能在夜间显示伟大领袖毛主席的光辉形象，还可做为各种仪器

仪表的直接和间接的照明。如：军艦操纵台显示及其仪表的照明，飞机座舱、坦克、雷达等仪表的照明，地图和隐蔽处各种照明及各种标牌的指示等等。

二、工艺流程：

制屏工艺流程的方框图如下：

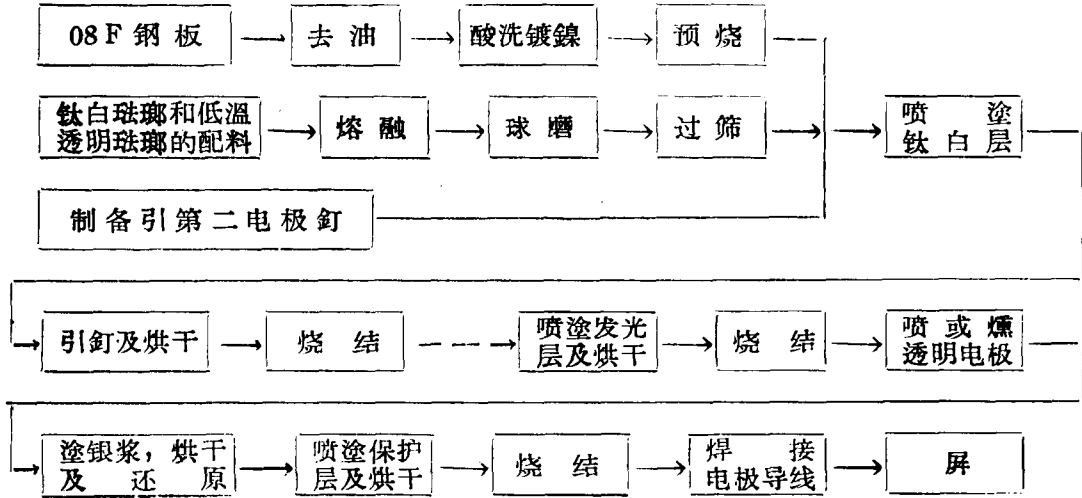


图 (2)

1. 钢板的处理：

我们遵照伟大领袖毛主席“自力更生”的伟大教导，全部采用国产“08 F”钢板。其厚度为0.35—1.2mm，根据实用条件选用不同厚度的钢板。

为了增强钛白层与钢板的密着力，需要在钢板上进行披膜处理^①，简称为镀镍。其工艺过程如下：

(1) 钢板的热处理去脂：

钢板的表面，有一层油污，少部分油已渗入到钢板的细孔中。酸洗之前，必须完全去掉。否则直接影响屏的质量。

要将油污完全烧掉，需要在650—700°C温度范围内去脂。根据钢板的不同厚度，控制不同的去脂时间，大约为一分钟左右。去脂后钢板变为深兰色为好。

(2) 酸洗：

钢板表面的一层氧化皮，将在酸洗液中溶解掉。8—10%的浓硫酸溶液，加热至30—40°C后将钢板放入，过5—10分钟后取出来用冷水冲洗，再用热水漂洗一分钟。热水温度为40—50°C^②。

(3) 镀镍：

镀镍溶液配方：水 94.94%，NiSO₄ 2%，ZnO 0.5%，KClO₃ 0.6%，H₃PO₃ 1.96% (重量比)

步骤：① 将 ZnO 用水调成糊状，再将 H₃PO₃ 放入，煮沸使之成为无沉淀为止。

① 披膜处理，有镍披膜与鲜镍钼披膜等工艺，在此仅介绍镍披膜工艺。

② 冲洗的水，不允许是碱性的。

- ② NiSO_4 用水溶解。
- ③ KClO_3 用水溶解。
- ④ 将以上三种溶液同时混合倒入水中。

镀镍过程：镀镍溶液加热至 $80^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ ，把酸洗后的钢板放入十分钟左右取出，放入 0.03% 的 NaOH 溶液中进行中和 10—20 秒。然后，用冷水冲洗，快速烘干。这时钢板呈黑灰色。

(4) 预烧：

在 $850\text{—}950^\circ\text{C}$ 的高温中预烧，使之成兰灰色即可。

2. 珐瑯的制备：

搪瓷屏所用的珐瑯介质的制备，主要考虑如下几个因素：电学性、光学性、化学稳定性、机械性能以及熔点等等。

(1) 粉料的配制：

粉料的配制，就是原料的称量和粉料的混合。它决定珐瑯的成份和性质。

钛白珐瑯和低温珐瑯料的配方参见表 1、2。原料的纯度为化学纯或工业纯。照表 1、2 中的料方，称取氧化物或对应的盐类，然后可用手工或混合机混合均匀。混合均匀的目的是使粉料中的各个组分紧密接触和均匀分布。

(2) 将混合好的粉料装在氧化铝坩埚^①或瓷坩埚中放入高温炉内进行熔制。钛白珐瑯料的熔制温度为 1300°C ，3 个小时左右。低熔点珐瑯料为 1200°C ，30 分钟左右。全部熔融后倒入冷水中，急速冷却，破碎成小块。

(3) 研磨：珐瑯的研磨法有两种，干磨和湿磨。一般低熔点珐瑯采用干磨法制成粉末，钛白珐瑯采用湿磨法制成珐瑯浆。研磨是在瓷研钵、玛瑙研钵或球磨罐中进行。球和珐瑯的重量比，一般为 1:1—1.2:1。研磨几十个小时后的珐瑯，经 250—300 目的尼龙或铜丝筛过筛。

3. 制屏工艺

制屏工艺有几种：喷涂法、浸渍法、电泳法、绢网印刷法等。目前我们采用的是喷涂法。

(1) 钛白反射层工艺：

钛白反射层要求介电常数高，白度高，光泽好，流动性好，气孔少等。另外，第一层钛白珐瑯要求密着力好。

磨加 15—35% (重量) BaTiO_3 ，是为了提高介电常数，含 TiO_2 、 ZnO 、 BaO 量较多也是为了提高介电常数。磨加 BaTiO_3 ，不允许超过 50%，因为超过 50% 就会破坏钛珐瑯的结晶状。

若起亮和使用电压较低，则可采用一层钛白反射层结构。

起亮和使用电压较高时，考虑到耐压、密着力、高介电常数、高反射性能以及损耗等因素，现采用三层钛白层结构，经实验效果较好。

(2) 低温透明珐瑯层的工艺

低温透明珐瑯用在发光层和保护层，要求透明度高、光泽好、化学稳定性好。特别是保护层要求烧绿温度尽可能低。否则破坏发光层及透明电极。而对发光层要求介电常数高，温度在 $700\text{—}800^\circ\text{C}$ 范围，温度太高对 ZnS 发光粉有影响。保护层可采用二层结构，其最后一层可用铅珐瑯（配方略）。

^① 因钛白珐瑯的熔制温度高、时间长，用氧化铝坩埚。