

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01143702.2

[43] 公开日 2002 年 9 月 11 日

[11] 公开号 CN 1368530A

[22] 申请日 2001.12.18 [21] 申请号 01143702.2
[30] 优先权
[32] 2000.12.18 [33] US [31] 60/256,280
[32] 2001.9.29 [33] US [31] 09/968,156
[71] 申请人 奥斯拉姆施尔凡尼亚公司
地址 美国马萨诸塞州
[72] 发明人 B·R·瓦迪
C·-W·范

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高亮度,长寿命,抗湿的无机电致发光材料的制备

[57] 摘要

一种长寿命、高亮度、抗湿的无机电致发光材料,包括一种通式为 ZnS;Cu,Cl,Au 并具有抗湿涂层的基本无机发光材料,该涂层选自金属氮化物或金属氧化物/氢氧化物。

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

权 利 要 求 书

1. 一种长寿命、高亮度、抗湿的无机电致发光材料，其包括通式为 $\text{ZnS}; \text{Cu}, \text{Cl}, \text{Au}$ 并在其上具有一层抗湿涂层的基本无机发光材料，该涂层选自金属氮化物或金属氧化物/氢氧化物。

5 2. 权利要求 1 的长寿命、高亮度、抗湿的无机发光材料，其中所述的基本无机发光材料粒子尺寸为 22-24 微米。

3. 权利要求 2 的长寿命、高亮度、抗湿的无机发光材料，其中所述的无机发光材料有 x 和 y 颜色坐标，其中 x 坐标为 0.185-0.193， y 坐标为 0.417-0.471。

10 4. 权利要求 3 的长寿命、高亮度、抗湿的无机发光材料，其中所述的无机发光材料半衰期为 969-1843 小时。

说明书

高亮度, 长寿命, 抗湿的无机电致发光材料的制备

本申请要求 2000 年 12 月 18 日提交的临时专利申请 No. 60/... 的优先权。

技术领域

本发明涉及无机电致发光材料, 具体地说涉及高亮度、包封的、抗湿的无机发光材料。

背景技术

无机发光材料是一种已知靠另一种形式能量激发发射通常为可见光谱区电磁辐射的材料。无机发光材料常以对其敏感的能量形式来命名。例如, 阴极射线发光的无机发光材料靠电子或阴极射线撞击而激发发射光; 光致发光无机发光材料靠光化辐射的撞击而激发发射光; X-射线无机发光材料靠 X-射线撞击而激发发射光; 无机电致发光材料靠电场, 通常是交变电流提供的电场作用而激发发射光。本发明最具体涉及后一种类型的无机发光材料。

商用无机电致发光材料大多数是以由一或多种活化剂激发的硫化锌主体材料为基础, 将活化剂中的铜和/或锰和/或氯, 结合到主体结构中去。这些无机发光材料用作灯或用作读出器件或钟表面的发光光源。使用两种基本类型, 一种是无机发光材料分散在有机粘结剂中并层压于塑料中, 第二种是无机发光材料分散在陶瓷介质中并熔合到金属板上。

塑料品种比较经济, 但由于湿气可穿透塑料并对无机发光材料有害影响, 封在经济塑料, 如 Mylar™ 中的无机发光材料的光输出很快递降, 急剧缩短它的寿命。这种无机发光材料的寿命用半衰期来测量。(无机发光材料的半衰期是它的光输出从最初量降为其一半的时间, 通常以 24 小时测量)。

为了进一步增加无机电致发光材料的寿命, 已知用连续的、保形的、介电的、抗湿的材料来包封每个无机发光材料粒子, 使此无机发光材料可在较湿的恶劣环境中使用。

例如, 美国专利 No. 6064150 讲授了具有氮化铝或氮化铝胺涂层的无机电致发光材料。其它涂层包括铝氧化物、氢氧化物。后者一实

例公开在 1998 年 9 月 16 月提交的 S.N. 09/153978 中, 并转让给本发
明的受让人。

发明内容

本发明的一个目的是消除现有技术的缺点。

5 本发明的另一个目的是强化无机电致发光材料的操作。

本发明的一个方面是靠提供一种长寿命、高亮度、抗湿的无机电
致发光材料来达到这些目的, 所述材料包括一种通式为 $\text{ZnS}; \text{Cu}, \text{Cl},$
 Au 并在其上涂有一层抗湿涂层的基本无机发光材料, 该涂层的涂料选
自金属氮化物或金属氧化物/氢氧化物。

10 实现本发明的最佳模型

具有导致高亮度的小尺寸粒子的无机发光材料样品制备如下:

适量掺杂氯的 ZnS 与适量 CuSO_4 、 ZnS-Au 混合物的主要活化剂、
 ZnO 、和熔剂材料如 BaCl_2 、 MgCl_2 和 NaCl 混合, 形成一掺合物。以
 $\text{ZnS}(\text{Cl})$ 原材料重量计, 熔剂包括约 3% BaCl_2 、3% MgCl_2 和 2% NaCl 。

15 静重量表示在表 1 上。

掺合物在加盖坩埚中在 1205°C 焙烧 5.25 小时或在 1160°C 焙烧
3.5 小时, 这决定于制成无机发光材料所希望的粒子尺寸。较低的焙
烧温度得到较小粒子尺寸的无机发光材料。从炉内移出烧结块, 用水
洗除去残留的熔剂材料。干燥水洗过的材料, 然后经受轻微机械功破
20 坏约 1.5 小时, 促使六方形 ZnS 向立方形 ZnS 的转变。机械功破坏无
机电致发光材料的正常过程对约 50 磅材料要用约 1.25 小时到 1.75
小时。在后面表格中标为 ELB-765 的样品是在这些条件下制得并用作
对照物。此材料在此阶段多半是非活化的。

随后, 每 10 磅这种材料与 1159 克硫酸锌和 113.5 克硫酸铜混合,
25 放在舟皿内, 在 730°C 电炉内焙烧约 2.25 小时。这一步使剩余的六方
形 ZnS 转变成立方形 ZnS , 它几乎全部是活化的电致发光材料。焙烧
后从炉中移出舟皿, 冷至室温, 把团块合在一起并用去离子 (DI) 水洗
涤。用 DI 水洗 2~3 次后用醋酸洗以除去未反应的 ZnO 和一些未结合
的氧化铜。酸洗过的材料再用 DI 水至少洗两次, 然后用 KCN 洗, 除
30 去大部分无机发光材料表面的铜。洗涤后, 无机发光材料从在 KCN 洗
涤前呈现的深灰体色转变成浅体色。再用 DI 水洗此无机发光材料,
过滤, 干燥并过-400 目不锈钢筛。把这些材料制成批量并交付用于灯

的评价和粒子尺寸测定。表 1 提供了组成资料。本发明组合物通式写作 $Zn_{1-x-y}Cu_xAu_yS_{1-a}Cl_{2-a}$ 。

上述材料被称为一级焙烧材料。取一级焙烧材料，按每 1.0 磅一级焙烧材料与 17.7g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 115g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 混合，继续此过程。然后把此材料盛于坩埚或 Pyrex 容器内，在 $730^\circ C$ 焙烧约 2.25 小时。冷却此材料，用醋酸洗、用水洗、然后用 KCN 洗。最好是所有洗涤都在搅拌下进行。

第二批样品也在相同条件下合成以评价其重复性。这些材料的性能在室温、100v/400Hz 和 50%相对湿度下，在无机电致发光材料灯中测定。这些数据列在表 II 和 III 中。

用化学蒸气沉积技术，在单个无机发光材料粒子上沉积一薄层含铝化合物，来包封上述无机发光材料的代表性样品。结果列在表 IV 和 V 中。

表 IV 表示用铝氧化物/氢氧化物涂料，按 1998 年 9 月 16 日提交的美国专利申请 S.N. 09/153978 中公开的方法，涂覆的无机发光材料的结果。表 V 给出了用氮化铝涂料按美国专利 No. 6064150 中公开的方法涂覆的无机发光材料结果。铝氧化物/氢氧化物涂覆的无机发光材料，在表 IV 中标为 TNE，氮化铝涂覆的无机发光材料在表 V 中标为 ANE。

对于每一种 TNE 氧化物/氢氧化物涂覆的无机发光材料，取 3.0 kg 所指的无机发光材料粒子，悬浮在直径 2 英寸的流化床反应器中，并在床温 $180^\circ C$ 时暴露于处于惰性载体中的三甲基铝之下。将氧气通入臭氧发生器，产生含 6% 臭氧的气体来制备氧和臭氧的氧化性氮。送氧化性气体入反应器与三甲基铝蒸气反应，形成在无机发光材料粒子上的连续涂层。涂覆过程进行 40 小时。从反应器中收集样品用于灯的测试，结果列在表 IV 中。

对于氮化铝涂层，加 0.6 kg 无机发光材料粒子于直径 1 英寸的流化床反应器并加热到 $175^\circ C$ 。将有机金属反应剂六(二甲酰氨基)二铝和还原剂无水氨引入到反应器中，使每个无机发光材料粒子表面上形成氮化铝涂层。涂覆时间为 40 小时。由这些带涂层的无机发光材料制得的灯试验结果列在表 V 中。

表中数据清楚地说明，这些粒子尺寸小的、涂覆的无机发光材料

有异常的亮度和长寿命。与前述数据，从 471 小时到最大约 996 小时的相比，其半衰期约为从 969 小时到 1850 小时，是优良的。

虽然现在已经证明和描述了认为是本发明的优选实施方案，但显然，对本领域技术人员来说，只要不超出按所附权利要求确定的本发

5 明范围，可进行各种变化和改进。

表 I

原料	47859A	47859B	47859C	47859D
ZnS(Cl)	15.9 kg	15.8 kg	15.6 kg	15.6 kg
CuSO ₄ 无水	33.88 gm	33.88 gm	33.88 gm	33.88 gm
BaCl ₂	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm
MgCl ₂ (干燥)	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm
NaCl	317.8 gm	317.8 gm	317.8 gm	317.8 gm
硫	1269.8 gm	1269.8 gm	1269.8 gm	1269.8 gm
ZnO	79.10 gm	79.10 gm	79.10 gm	79.10 gm
ZnS-Au-Mix131x20	0.00	117.6	235.2	294.1
第1次焙烧温度,℃	1160	1160	1160	1160
焙烧时间	3.5 小时	3.5 小时	3.5 小时	3.5 小时
近似 Au wt%	0.00	0.004	0.008	0.01

表 II

产品号	Au wt. %	2小时亮度	24小时亮度	100小时亮度	维持率, %	功效, Lm/w	粒子尺寸, x -100	颜色 x	颜色 y	半衰期, 小时
47859A	0	33	30.8	26.4	85.71	3.68	22.56	0.191	0.463	776
47859B	0.004	30.8	29.9	26.8	89.63	2.90	23.47	0.191	0.462	981
47859C	0.008	33.98	32.7	29.3	89.60	3.49	23.23	0.189	0.443	996
47859D	0.010	38.35	34.9	30.05	86.10	3.97	23.17	0.186	0.432	909
ELB765	0	32.1	29.6	24.2	81.76	3.17	30.00	0.190	0.446	524

表 III

产品号	Au wt. %	2小时 亮度	24小时 亮度	100小时 亮度	维持率, %	粒子尺 寸, $\times$ -100	颜色 X	颜色 Y	半衰期, 小时
47858A	0	38.3	34.9	30.22	86.60	23.02	0.193	0.464	785
47858B	0.004	37.0	34.1	29.9	87.68	22.99	0.192	0.458	860
47858C	0.008	38.7	35.9	30.7	85.51	22.74	0.185	0.420	682
47858D	0.010	33.0	31.3	28.0	89.45	23.81	0.188	0.443	934
ELB765	0	31.3	27.8	22.6	81.29	30.00	0.189	0.443	471

表 IV

产品号	涂覆号	效力, Lm/w	24小时 亮度	100小时 亮度	维持率, %	1/2寿命 小时	颜色 X	颜色 Y
47858A	基底		34.9	30.22	86.60		0.193	0.464
TNE	34711-28A	5.63	28.7	27.4	95.5	1381	0.192	0.469
TNE	34711-28F	5.41	25.4	24.4	96.1	1850	0.191	0.468
47858C	基底		35.9	30.7	85.5		0.185	0.420
TNE	34711-29A	5.51	29.5	28.1	95.3	1402	0.187	0.428
TNE	34711-29F	5.55	25.9	24.3	93.8	1212	0.185	0.421
47859D	基底		34.9	30.5	87.4		0.186	0.432
TNE	34711-30A	5.88	29.4	28.1	95.6	1681	0.187	0.446
TNE	34711-30F	5.57	29.9	28.5	95.3	1843	0.187	0.446

表 V

产品号	涂覆号	效力, Lm/w	24小时 亮度	100小时 亮度	维持率, %	1/2寿命 小时	颜色 X	颜色 Y
47858A	基底		34.9	30.22	86.60		0.193	0.464
ANE	34711-21A	5.58	24.3	22.5	92.6	1047	0.192	0.471
ANE	34711-21F	6.40	21.0	19.8	94.3	1432	0.182	0.471
47858C	基底		35.9	30.7	85.5		0.185	0.420
ANE	34711-22A	6.00	22.2	20.7	93.2	969	0.186	0.419
ANE	34711-22F	5.93	20.9	19.8	94.7	1150	0.187	0.417
47859D	基底		34.9	30.5	87.4		0.186	0.432
ANE	34711-23B	5.69	22.4	20.7	92.4	969	0.189	0.454
ANE	34711-23F	6.10	22.6	21.7	96.0	1574	0.189	0.452

专利名称(译)	高亮度,长寿命,抗湿的无机电致发光材料的制备		
公开(公告)号	CN1368530A	公开(公告)日	2002-09-11
申请号	CN01143702.2	申请日	2001-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	奥斯拉姆施尔凡尼亚公司		
申请(专利权)人(译)	奥斯拉姆施尔凡尼亚公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗INC.		
[标]发明人	BR瓦迪 C W范		
发明人	B·R·瓦迪 C· - W·范		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/02 C09K11/08 C09K11/56 C09K11/58 C09K11/61		
CPC分类号	C09K11/584 C09K11/025 C09K11/612		
代理人(译)	卢新华		
优先权	09/968156 2001-09-29 US 60/256280 2000-12-18 US		
外部链接	SIPO		

摘要(译)

一种长寿命、高亮度、抗湿的无机电致发光材料,包括一种通式为ZnS;
Cu,Cl,Au并具有抗湿涂层的基本无机发光材料,该涂层选自金属氮化物或
金属氧化物/氢氧化物。

原料	47859A	47859B	47859C	47859D
ZnS(Cl)	15.9 kg	15.8 kg	15.6 kg	15.6 kg
CuSO ₄ 无水	33.88 gm	33.88 gm	33.88 gm	33.88 gm
BaCl ₂	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm
MgCl ₂ (干燥)	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm	477.4 gm
NaCl	317.8 gm	317.8 gm	317.8 gm	317.8 gm
硫	1269.8 gm	1269.8 gm	1269.8 gm	1269.8 gm
ZnO	79.10 gm	79.10 gm	79.10 gm	79.10 gm
ZnS-Au-Mix131x20	0.00	117.6	235.2	294.1
第1次焙烧温度,℃	1160	1160	1160	1160
焙烧时间	3.5 小时	3.5 小时	3.5 小时	3.5 小时
近似 Au wt%	0.00	0.004	0.008	0.01