

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B05D 5/06

B05D 5/00 C23C 16/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00815675.1

[43] 公开日 2004 年 9 月 22 日

[11] 公开号 CN 1531466A

[22] 申请日 2000.11.15 [21] 申请号 00815675.1

[30] 优先权

[32] 1999.11.19 [33] US [31] 60/166,619

[86] 国际申请 PCT/US2000/031216 2000.11.15

[87] 国际公布 WO2001/036559 英 2001.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.14

[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 范振文 K·T·雷利

R·G·W·金格里希

D·E·本亚明

[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 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 包封的长寿命电致无机发光材料

[57] 摘要

一种用于生产具有给定发射光谱 A 的电致无机发光材料的方法，包括步骤：制备具有不同于 A 的发射光谱 B 的初始电致无机发光材料。施加涂料于具有发射光谱 B 的无机发光材料，以增强其抗湿气有害作用的性能，同时改变无机发光材料的发射光谱成发射光谱 A。该涂料的施用包括使涂料前体与氧-臭氧混合物反应的步骤。

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

1. 一种生产具有给定发射光谱 A 的电致无机发光材料的方法，
包括步骤：制备具有不同于 A 的发射光谱 B 的初始电致无机发光材料；
施加涂料于具有发射光谱 B 的初始电致无机发光材料，以增强其抗湿
5 气有害作用的性能，并改变该无机发光材料的发射光谱成发射光谱 A，
该涂料的施用包括使涂料前体与氧和臭氧混合物反应的步骤。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述的发射光谱 B 具有 CIE y 值约
0.250，所述的发射光谱 A 具有 CIE y 值 0.230-约 0.200。
3. 权利要求 2 的方法，其中该无机发光材料是 ZnS:Cu，含有约
10 0.39 重量% 铜。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述的涂料前体是三甲基铝。
5. 一种由权利要求 1 公开的方法生产的电致无机发光材料。
6. 权利要求 5 的电致无机发光材料，其中该无机发光材料半衰
期>663 小时。
- 15 7. 权利要求 5 的电致无机发光材料，其中该无机发光材料半衰
期约 1295 小时。

包封的长寿命电致无机发光材料

5 本申请要求于 11/19/1999 提交的临时专利申请 S.N. 60/ 166619 的优先权。

技术领域

本发明涉及一种生产电致无机发光材料的方法，具体地说，涉及一种生产具有所要发射光谱的电致无机发光材料的方法。

背景技术

10 电致无机发光材料(下文用 EL)用于 LCD 中、复印机中的背景衬光，用于背景衬光膜开关，用于汽车仪表和控制开关照明，用于汽车外壳采光，用于飞行器类型信息板，用于飞行器信息照明和用于紧急出口照明。美国专利 No. 3014873; 3076767; 4859361; 5009808 和 5110499 都涉及用于生产 EL 无机发光材料的方法。由于 EL 无机发光材料对湿
15 气敏感，通常用抗湿的金属氧化物，如氧化铝涂料来涂覆此类无机发光材料。这种涂覆方法涉及使无机发光材料经化学气相沉积法与涂覆剂，例如三甲基铝和水蒸气反应。这样涂覆的无机发光材料实例在表 1 中示为样品号 CJ564，在表 2 中示为样品号 CJ30。在第一种情况中，无机发光材料涂料含 4.4 重量%铝，在 C.I.E. 色度图上 Y 颜色坐标为
20 0.199 (X 值, 0.158)，半衰期为 195 小时，在第二种情况中，涂料含 4.0 重量%铝，Y 值为 0.203，半衰期为 256 小时。此处所用的半衰期是指无机发光材料的亮度降为原亮度一半时的时间，通常在 24 小时测量)。

一种具有许多优于 TMA/水方法的优点的不同涂覆方法，包括使一
25 种涂覆剂，如 TMA，与氧-臭氧混合物反应。后一种方法是无水的，但在一些实例中，这个方法使无机发光材料中产生不希望的发射变化。尽管这种无机发光材料在某些方面达到一些商业上的成功，例如，亮度比特定的发射光谱更合意，但是，提供一种用氧-臭氧法在具有对湿气敏感涂料的无机发光材料中获得一种希望的发射光谱的方法，是本
30 技术领域的一个进步。

发明内容

因此，本发明的一个目的是消除先前技术的缺点。

本发明的另一个目的是生产一种具有商业上所需的发射光谱以及寿命长、亮度高的电致无机发光材料。

本发明一方面靠提供一种生产带有给定发射光谱 A 的电致无机发光材料的方法达到这些和其它目的，该方法包括步骤：制备一种具有
5 不同于 A 的发射光谱 B，的初始电致无机发光材料。施加涂料于初始无机发光材料以增强其抗湿气有害作用的性能，同时使初始无机发光材料的发射光谱由 B 改变成 A。该方法是无水的，并包括使带有涂料前体的涂覆剂与氧-臭氧混合物反应。

本方法的使用不仅提供一种带有所要发射光谱并防湿的无机发光
10 材料，而且意想不到的大大增加了它的寿命。

实现本发明的最佳模型

为了更好地理解本发明和其它进一步目的、优点及其功效，参考下列公开内容和附加的权利要求。

本发明提供一种用于生产具有商业上所要发射光谱、防湿、寿命
15 长、亮度高的电致无机发光材料的方法。本发明尤其适用于硫化锌、铜激活的无机发光材料，或其它硫化锌无机发光材料，在这里铜是一种例如和氯的共活化剂。

现在参看表 1，除上述现有技术用 TMA/水方法涂覆的无机发光材料(样品号 CJ 564)外，还列出了样品号为 ELB849、ELB875 和 ELB826
20 的对照无机发光材料。这些是标准的、未涂的、商店里可买到的无机发光材料(全都有基本上相同的组成，但来自不同批次)，具有所要的颜色发射，X 坐标为约 0.160，Y 坐标为约 0.200，提供了兰-绿色发射。由颜色坐标显示的小变化度正好落入商业容许的技术规格之中。

但是，当这些材料用前述氧/臭氧法涂覆时，发生了明显色移，这
25 可由 Y 坐标显著变化来表示。这些材料在表 1 中指定为样品号 TH54，它是一种 ELB849 涂覆型；样品号 TH111，它是一种 ELB875 涂覆型；样品号 TH53 和 TH36，是 ELB826 涂覆型，它们只是涂覆量上有差别。虽然涂覆的材料增加了寿命，改进了亮度，但色移使它们不被许多顾客接受。

表 1

样品号	类型	AL Wt. %	发射颜色		光输出 (英尺朗伯)			寿命小时 % 24 小时	功效 流明/瓦
			x	y	2小时	24小时	100小时		
ELB849	813	未得	0.160	0.203	13.6	10.0	6.2	142	---
TH54	NE600	3.9	0.156	0.169	9.2	7.9	6.7	288	3.2
ELB875	83	未得	0.161	0.213	16.1	12.1	7.9	---	---
TH111	TNE600	2.6	0.158	0.178	12.0	10.2	7.4	157	2.6
ELB826	813	未得	0.159	0.202	16.2	12.2	7.8	141	1.9
TH53	TNE600	2.7	0.157	0.177	11.0	9.2	6.9	213	3.3
TH36	NE600	3.9	0.157	0.175	8.5	8.0	6.3	288	3.6
CJ564	60	4.4	0.158	0.199	10.8	9.1	6.6	195	3.4

5 于是，这个问题已由制备具有给定发射光谱 A 的电致无机发光材料的方法得以解决，包括首先制备具有不同于 A 的发射光谱 B 的初始电致无机发光材料。施加涂料于初始无机发光材料以增强其抗湿气有害作用的性能，同时使初始无机发光材料的发射光谱由 B 改变成 A。该方法是无水的，并包括使带有涂料前体的涂覆剂与氧-臭氧混合物反应。

10 特别是，一种初始 ZnS:Cu 无机发光材料是由增加其中所含铜的额定量，从 0.032 重量% 到 0.039 重量% (由原子吸收分析测定) 来制备。这是一个重要的增加，使 Y 坐标上升到约 0.250，而 X 坐标基本上未受影响。

15 一般来说，本发明无机发光材料组合物由以下材料制备：

材料	测试批量
ZnS (未活化 S-10)	25 磅
CuSO ₄ (无水)	11.3 g
BaCl ₂	341 g
MgCl ₂ (干的)	341 g
NaCl	227 g
硫 (升华了的)	2 磅
ZnO (K-25)	56.5 g

初始无机发光材料的生产方法包括由上面列举的材料，用标准方法，在铜活化剂和卤化物熔剂存在下，在熔炉中加热硫化锌到高温，得到电致无机发光材料，冷却该无机发光材料至室温并洗涤此无机发光材料以除去熔剂。然后干燥所得 ZnS:Cu 无机发光材料。用此方法产生的无机发光材料一般是已知的。一种这样的含 0.032 重量%铜的无机发光材料是从 Towanda, PA. Osram Sylvania 公司买得的 813 型电致无机发光材料 (ZnS:Cu)。

用在共同未决的专利申请 Serial No. 09/585221 中公开的方法涂覆无机发光材料，其教导在此引入作为参考。特别是用三甲基铝和氧/臭氧，在 2 英寸直径的流化床反应器中，在 180°C 处理两份 3.5kg、沉积的铝量有变化的改性 813 型，批次为 ELB478-50 的样品 (亦即具有增加了铜量的无机发光材料) (见表 2)。在 TH92 的涂覆处理期间，从流化床反应器收集 50g 薄涂层样品，标作 TH92A。一种用 TMA/H₂O 涂覆法处理的 813 型无机发光材料，标准的 60 型生产批次 (CJ30) 也包括在表 2 中用于比较。当通过 TMA 容器的氮流速维持在 0.75 升/分时，反应器底部氮流速保持在总计 3.75 升/分。氧/臭氧气体混合物也以 4.6 升/分流速输入反应器。有关涂覆的无机发光材料所得数据列在表 2 中。

表 2

样品号	类型	Al Wt. %	发射颜色		光输出 (英尺朗伯)			寿命 小时 1/2 24 小时	功效 流明/瓦
			X	Y	2 小时	24 小时	100 小时		
ELB478 -50	813 改 性的	未得	0.168	0.254	19.8	19.0	15.3	497	1.17
TH92A	WNE600	2.0	0.165	0.229	14.8	15.0	14.0	663	2.49
TH92	TNE600	2.8	0.166	0.225	12.4	12.7	11.8	804	2.61
TH93	NE600	4.1	0.164	0.211	10.3	10.8	10.2	-1295	2.79
CJ30 标 准的	60	4.0	0.161	0.203	12.3	10.7	7.9	256	3.20

5 由表 2 可看出, 发光器结果表明, 由改性 813 型无机发光材料制备的、新 WNE/TNE/NE600 产品, 比现有产品有好得多的亮度和长得多的寿命。例如, TH92A(WNE600)灯在 24 小时测得的初始亮度为 15 英尺朗伯, 比用 TMA/H₂O 法制得的标准 CJ30 批次所得数据大 40%。发光器的半衰期提高 150%多, 例如, 标准 CJ30 批次为 256 小时, TH92A 批次为 663 小时。照例, 铝沉积量越大, 亦即涂层越厚, 半衰期越长。最
10 令人信服并意想不到的, 是, 带有 4.1%铝涂料重量的 TH93(NE600), 半衰期估计为 1295 小时, 是标准 CJ30 批次 256 小时的五倍。

因此, 这里提供一种生产带有增加实效、长寿命期望和所要的发射光谱的电致无机发光材料的方法。

15 尽管已经证明和描述, 哪个是本发明目前认定的优选实施方案, 但显然, 对本领域技术人员来说, 只要不脱离按所附权利要求确定的本发明范围, 可进行各种变化和改进。

专利名称(译)	包封的长寿命电致无机发光材料		
公开(公告)号	CN1531466A	公开(公告)日	2004-09-22
申请号	CN00815675.1	申请日	2000-11-15
[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)	奥斯拉姆施尔凡尼亚公司		
[标]发明人	范振文 KT雷利 RGW金格里希 DE本亚明		
发明人	范振文 K·T·雷利 R·G·W·金格里希 D·E·本亚明		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/00 C09K11/02 C09K11/08 C09K11/56 C09K11/58 B05D5/06 B05D5/00 C23C16/40		
CPC分类号	C09K11/584 C09K11/025		
代理人(译)	卢新华		
优先权	60/166619 1999-11-19 US		
其他公开文献	CN1256185C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种用于生产具有给定发射光谱A的电致无机发光材料的方法，包括步骤：制备具有不同于A的发射光谱B的初始电致无机发光材料。施加涂料于具有发射光谱B的无机发光材料，以增强其抗湿气有害作用的性能，同时改变无机发光材料的发射光谱成发射光谱A。该涂料的施用包括使涂料前体与氧 - 臭氧混合物反应的步骤。

样品号	类型	AL Wt%	发射颜色		光输出 (英尺朗伯)			寿命小时 M.T.T. 小时	功效 流明/瓦
			X	Y	2小时	24小时	100小时		
ELB849	813	未得	0.160	0.203	13.6	10.0	6.2	142	—
TH54	NE600	3.9	0.156	0.169	9.2	7.9	6.7	288	3.2
ELB875	83	未得	0.161	0.213	16.1	12.1	7.9	—	—
TH111	TNE600	2.6	0.158	0.178	12.0	10.2	7.4	157	2.6
ELB826	813	未得	0.159	0.202	16.2	12.2	7.8	141	1.9
TH53	TNE600	2.7	0.157	0.177	11.0	9.2	6.9	213	3.3
TH36	NE600	3.9	0.157	0.175	8.5	8.0	6.3	288	3.6
CJ564	60	4.4	0.158	0.199	10.8	9.1	6.6	195	3.4