

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510076518.4

[43] 公开日 2006 年 12 月 13 日

[11] 公开号 CN 1876752A

[22] 申请日 2005.6.6

[21] 申请号 200510076518.4

[71] 申请人 森实茂

地址 日本东京都

[72] 发明人 森实茂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曹雯 庞立志

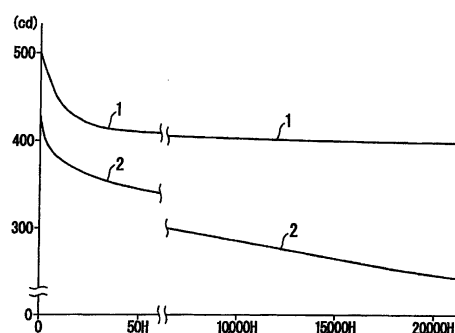
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

发光材料的制造方法

[57] 摘要

妨碍用于 EL 显示器的发光材料亮度长时间保持的原因是湿气或粉尘, 作为切断湿气或粉尘的方法, 是如何在发光材料表面形成坚牢且不妨碍 EL 显示器亮度的薄玻璃被膜。因此, 本发明的目的是提供通过在常温范围(200℃或以下)中的工序制造长寿命发光材料的方法。在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子, 室温下使其水解、脱水缩合, 制备反应生成物溶液, 搅拌使发光材料的微粒在醇中分散, 在该醇中滴加上述反应生成物溶液, 在发光材料微粒表面形成反应生成物的玻璃被膜, 分离该微粒之后, 在 200℃或以下的温度下喷雾干燥。



1. 一种发光材料的制造方法，其特征在于：在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子，使其水解、脱水缩合，制备反应生成物溶液，搅拌使发光材料微粒在醇中分散，在该醇中滴加上述反应生成物溶液，在该微粒表面形成该反应生成物的玻璃被膜，分离该微粒之后，在 200℃ 或以下的温度下喷雾干燥。

2. 一种发光材料的制造方法，其特征在于：在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子，将水解、脱水缩合的反应生成物溶液喷雾到混合机中分散浮游的发光材料微粒上，在该微粒表面形成该反应生成物的玻璃被膜之后，将该微粒在 200℃ 或以下的温度下喷雾干燥。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光材料的制造方法，其中，添加烷基钛酸酯或氯化钛作为水解、脱水缩合促进剂。

4. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的发光材料的制造方法，其中相对于有机硅化合物，添加 1~10wt% 具有异氰酸酯基的化合物，通过凝胶化使粘度增加，促进水解、脱水缩合。

5. 一种发光材料的制造方法，其特征在于：相对于发光材料微粒在醇中溶解 0.05~3.0wt% 的四氯化硅，在该溶液中使该发光材料微粒胶溶分散，搅拌下使发光材料微粒表面的羟基和四氯化硅反应，在微粒表面形成硅氧化物的玻璃被膜，分离该微粒后在 200℃ 或以下的温度下喷雾干燥。

发光材料的制造方法

技术领域

本发明涉及保持 EL 元件、荧光元件、夜光元件等的亮度并谋求长寿命化的发光材料的制造方法。

背景技术

1936 年法国的 G. デトリオ (Destriau) 对 ZnS 系荧光体施加交变高压时发现了作为发光现象的电致发光 (以下简称 EL)，从那以来，为了将其用于平面显示器进行了很多研究，已达到实用化的阶段。在该过程中，目前的技术课题有高亮度化、高精细化、低耗电化、长寿命化、低成本化等。这些课题是由于以发光材料的老化为首，电子迁移材料，空穴迁移材料、元件结构、接触面或电极等老化等各种原因而产生的。其中，发光材料的老化基本上是最重要的，必须完全密封。即，除去并排除氧和水分 (湿气) 以及微小的粉尘等是不可缺少的 (参照下述非专利文献 1~3)。

作为克服上述技术课题的对策，最近尝试了对发光材料自身结构的各种研究。例如在下述专利文献 1 中公开了通过使用苯并噻吩衍生物作为有机电场发光元件，谋求高发光效率和长寿命的发明，另外，作为与发光材料自身结构不相关的谋求长寿命化的发明例，例如下述专利文献 2 中公开了形成可包覆整个发光体基板的一类金刚石碳 (DLC) 膜，使可靠性提高，谋求长寿命化的方法。但是由于该 DLC 膜是薄膜，为了防止由于刮痕等的剥离，进而有必要粘贴树脂薄膜用以保护 DLC 膜。还实施了将其他无机被膜通过喷溅法等蒸镀到发光材料表面的方法，在该方法中，由于仅在表面进行蒸镀而不浸入到微孔中，不能得到充分的密封效果，很难用作长寿命 EL 显示器用元件。

本发明是鉴于上述情况而完成的，通过在发光材料表面形成坚牢且没有由于刮痕等而剥离之忧的玻璃被膜薄膜，可以使表面以至微孔完全密封，可以完全排除氧和水分 (湿气) 以及微小的粉尘等，防止发光材料的老化，保持高亮度，实现长寿命化。

现有的玻璃制品具有以下特性：硬度和刚性或耐渗透性、耐污染性、水蒸气阻隔性、气体阻隔性，所以作为发挥这些特性的用途有各

种容器、照明用具、各种显示制品、光学玻璃、管状球状玻璃、有色玻璃、工艺玻璃、焊料、钝化玻璃、结晶玻璃等，在身边一直使用着其应用制品。另外，作为利用上述特性的技术，在金属等表面形成没有针孔的玻璃涂膜，用作水蒸气和气体阻隔性被膜。

但是上述现有的玻璃涂膜形成技术都需要 $1500^{\circ}\text{C} \sim 2300^{\circ}\text{C}$ 的高温热处理工序。即使在最近开发的将有机硅化合物水解的溶胶-凝胶法中，为了最终完全脱水而玻璃化，需要进行 1100°C 或以上的加热处理，因此不能忽视此时的体积收缩。然而，以往认为在 200°C 或以下的低温（以下称为“常温范围”）不能形成水蒸气和气体阻隔性玻璃被膜。但是，通过使用反应催化剂可以在常温范围形成玻璃被膜，利用该技术，通过在发光材料表面形成没有针孔的玻璃薄膜，发挥玻璃所具有的上述物性，从而发明了长寿命发光材料的制造方法。

[专利文献 1] 特开 2001-354668 号公报

[专利文献 2] 特开 2003-234179 号公报

[非专利文献 1] 猪口敏夫著《エレクトロルミネセントディスプレイ》产业图书（株）（1991）

[非专利文献 2] 城戸淳二《有机 EL のすべて》（株）日本实业出版社（2003）

[非专利文献 3] 河村正行《よくわかる有机 EL ディスプレイ》电波新闻社（2003）

发明内容

本发明要解决的问题在于：妨碍用于 EL 显示器的发光材料亮度长时间保持的原因是湿气或粉尘，作为切断湿气或粉尘的方法，是如何在发光材料表面形成坚牢且不妨碍 EL 显示器亮度的薄玻璃保护膜。因此，本发明的目的是提供一种通过常温范围中的工序制造长寿命发光材料的方法。

为了实现上述目的，本发明发光材料制造方法的特征在于：在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物（ケイ素有機化合物）的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子，室温下使其水解、脱水缩合制备反应生成物溶液，搅拌使发光材料微粒在醇中分散，在该醇中滴加上述反应生成物溶液，在发光材料微粒表面形成反应生成物的玻璃被膜，分离微粒之后，在 200°C 或以下的温度下喷雾干燥。

本发明的发光材料的制造方法，其特征在于：在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子，室温下将水解、脱水缩合的反应生成物溶液喷雾到混合机中分散浮游的发光材料微粒上，在微粒表面形成上述反应生成物的玻璃被膜之后，将微粒在200℃或以下的温度下喷雾干燥。

在上述本发明中，有机硅化合物水解、脱水缩合时，添加烷基钛酸酯或氯化钛作为促进剂是有效的。另外，相对于上述有机硅化合物，添加1~10wt.%的具有异氰酸酯基(-NCO)的化合物，促进凝胶化使粘度增加，可以促进水解、脱水缩合导致的玻璃化。

进一步地，本发明是发光材料的制造方法，其特征在于：相对于发光材料微粒在醇中溶解0.05~3.0wt.%的四氯化硅，在该溶液中使用上述发光材料微粒胶溶（解胶）分散，搅拌下使发光材料微粒表面的羟基与四氯化硅反应，在微粒表面形成硅氧化物的玻璃被膜，分离微粒后在200℃或以下的温度下喷雾干燥。在该方法中，通过改变四氯化硅相对于发光材料微粒的添加量可以控制被膜的厚度。

本发明的发光材料的制造方法，通过在常温范围在发光材料表面形成玻璃被膜，该玻璃被膜是坚牢且没有由于刮痕等而剥离之忧，且不妨碍EL显示器亮度的0.05μm或以下的薄玻璃被膜，使发光材料表面完全密封，可以完全排除氧和水分（湿气）以及微小的粉尘等，特别是可以得到具有以下优点的发光材料：防止发光材料的老化，保持高亮度，长寿命。

附图简述

[图1]发光材料亮度变化的比较图

[图2]由本发明方法制造的发光材料微粒的电子显微镜照片

[图3]夜光材料余辉亮度变化的比较图

符号说明

- 1 本发明的发光材料亮度变化
- 2 未处理的发光材料亮度变化

具体实施方式

上述本发明的发光材料的制造方法包括以下3个工序：

- (1) 用于形成被膜的反应生成物溶液的制备工序；
- (2) 在发光元件表面形成玻璃薄膜的工序；

(3) 喷雾干燥工序。

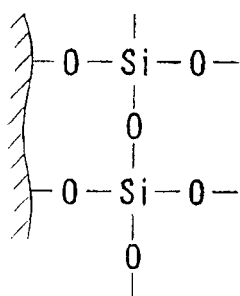
以下按顺序说明各工序。

(1) 用于形成被膜的反应生成物溶液（以下称为“主剂溶液”）的制备工序

在本发明中，在发光元件表面形成的玻璃被膜基本上如化 1 所示是具有在发光元件表面化学固化的硅氧化物网状的 $0.05\ \mu\text{m}$ 或以下的薄膜。

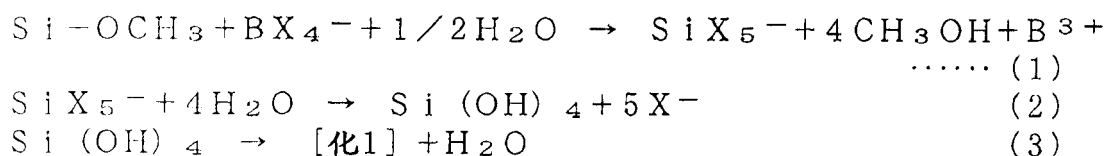
作为原料使用的有机硅化合物是具有羟基和甲氧基的醇溶性硅烷化合物。特别优选的有机硅化合物具有羟基（ $-\text{OH}$ ）、甲氧基（ $-\text{OCH}_3$ ）和甲基（ $-\text{CH}_3$ ），例如羟基甲氧基硅烷或甲氧基甲基硅烷，前者可用通式 $[\text{Si}(\text{OH})_n(\text{OCH}_3)_{4-n}]$ 表示，后者可用通式 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{OCH}_3)_{4-n}]$ 表示。任何一个通式中 n 是 1~3 的整数，这些有机硅化合物都是市售品，可以容易地得到。另外，上述有机硅化合物经部分地水解·脱水缩合而得到的低缩合物也有市售，也可以使用其作为原料。

[化 1]



在本发明方法中，用于形成玻璃被膜的主剂溶液是如下制备的：通过在醇溶液中，在硼离子和卤离子存在下，在室温下将上述有机硅化合物水解·脱水缩合。按照顺序首先添加提供硼离子 B^{3+} 的化合物，接着添加提供卤离子 X^- 的化合物，在溶液中生成 BX_4^- 络离子。作为提供硼离子 B^{3+} 的化合物，优选使用硼酸（ H_3BO_3 ）或三乙氧基硼烷 $\text{B}(\text{OEt})_3$ 。相对于有机硅化合物，反应液中 B^{3+} 离子浓度优选的范围是 1.0~3.0wt.%。另外，作为卤离子 X^- 优选使用氟离子 F^- 或氯离子 Cl^- 或其混合物。优选使用的化合物是在上述反应液中生成这些离子的盐类，例如优选氟化氢铵（ $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ）、氟化钠（ NaF ）等作为 F^- 离子源，氯化铵（ NH_4Cl ）作为 Cl^- 离子源。相对于有机硅化合物，反应液中的卤离子 X^- 浓度范围以 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 或 NH_4Cl 分别优选 1.0~3.0wt.% 的范围。

溶液中生成的 BX_4^- 络离子容易与式 (1) 的有机硅化合物的甲氧基部分 $Si(OCH_3)_4$ 交换, 形成 SiX_5^- 络离子, 如式 (2)、式 (3) 促进水解·脱水缩合反应, 结果认为是在常温范围形成具有化 1 表示的硅氧化物网状的玻璃被膜。



在本发明的方法中, 制备用于形成玻璃被膜的主剂溶液时, 可以将上述有机硅化合物直接用于反应, 或为了容易控制反应, 优选使用适当的溶剂稀释后使用。作为稀释用溶剂, 优选低级脂肪醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇等单独使用或使用其混合物。该稀释用溶剂的用量根据不同的有机硅化合物粒径而不同, 在 1 升溶剂中, 优选添加有机硅化合物 50~400g 的范围并使之溶解。

主剂溶液的制备中, 添加烷基钛酸酯或四氯化钛作为水解·脱水缩合的反应促进剂是有效的。作为烷基钛酸酯例如可以举出四丁基钛酸酯等。相对于有机硅化合物, 其添加量优选 1~10wt. %。另外, 添加具有异氰酸酯基 ($-NCO$) 的化合物, 促进凝胶化使粘度增加, 可以促进因水解、脱水缩合导致的玻璃化。对于上述有机硅化合物, 其添加量优选 1~10wt. %。作为具有异氰酸酯基的化合物, 例如可以举出甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯等。异氰酸酯基的凝胶化促进机理被认为是由于通过与有机硅化合物的羟基 (OH) 反应生成氨基甲酸酯键 ($-NHCOO-$)。

(2) 在发光元件表面形成薄膜的工序

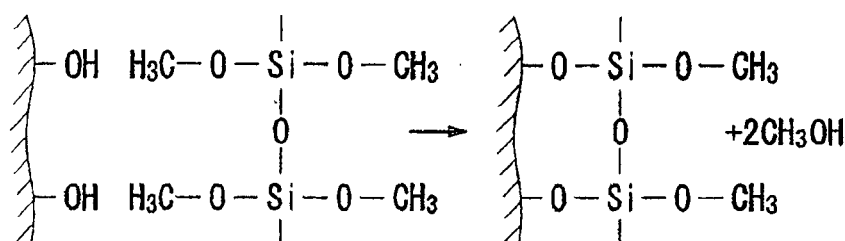
本发明是将上述得到的主剂溶液被覆到发光材料表面, 形成玻璃薄膜, 然后将其在常温范围喷雾干燥的发光材料制造方法。在发光材料表面被覆反应生成物而形成玻璃薄膜的方法有两种, 其一是将发光材料的微粉体在醇中搅拌分散, 搅拌的同时在该醇中滴加或喷雾上述主剂溶液的方法。在该方法中, 分散于醇中的发光材料微粉体的浓度优选是例如 1 升醇中分散微粉体 50~800g 的范围。另外, 相对于发光材料微粉体, 主剂溶液添加量是使主剂溶液中有机硅化合物相对于微粉体的量为 0.05~3.0wt. %, 即, 相对于 100g 发光材料有机硅化合物

优选 0.05 ~ 3.0g 的范围。在此范围之外时，难于将形成的玻璃薄膜的厚度调节为 0.05 μm 或以下，故不优选。滴加主剂溶液结束后，继续搅拌之后将其全部转移到倾析用容器中，分离含有被包覆的发光材料微粒的层。

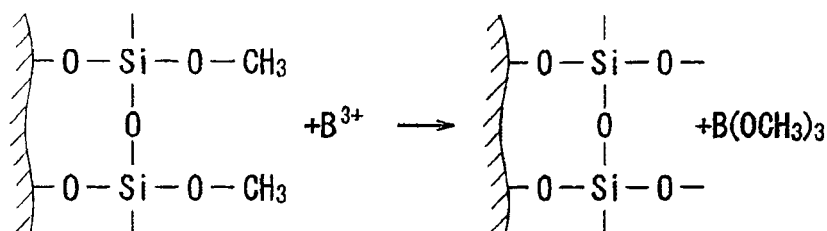
在发光材料表面形成反应生成物被膜而制成玻璃薄膜的另一种方法是不使用分散介质的方法。将发光材料微粉体用例如亨舍尔混合机（ヘンシェルミキサ-）等充分搅拌使其在空气中分散浮游，同时相对于微粉体喷雾 0.1 ~ 2.0wt.% 的主剂溶液。喷雾结束后，充分搅拌之后使混合机停止，从混合机中取出微粉体。

上述玻璃被膜形成工序中认为玻璃被膜是如下形成的：主剂溶液中存在的有机硅化合物与发光材料微粒表面上存在的羟基反应生成甲醇，其结果是如下述化 2 和化 3 所示，在发光材料微粒表面化学固定了硅氧化物的网状化 1，形成玻璃被膜。关于上述表面的羟基，通常在无机发光材料等的表面羟基是自然生成而存在的，因发光材料材质的不同也有不存在羟基的情况，此时，有必要通过例如紫外线处理等人地导入羟基。

[化 2]



[化 3]



以上对使用主剂溶液作为被膜形成剂的发光材料制造方法进行了说明，本发明的发光材料制造方法还可以使用四氯化硅。此时，相对于发光材料微粒，先以例如 1 升溶剂中溶解 50 ~ 400g 四氯化硅的浓度在醇中溶解 0.05 ~ 3.0wt.% 的四氯化硅，在其中加入理论量的发光材

料微粒并使之胶溶分散，搅拌的同时发光材料微粒表面的羟基与四氯化硅反应，在发光材料表面形成硅氧化物的玻璃薄膜，按照使用上述溶剂的方法，通过倾析分离含有发光材料的层。

(3) 喷雾干燥工序

使用上述分散介质时，得到的发光元件由于是与醇的混合物的状态，直接由例如喷雾干燥器等在 200℃或以下进行喷雾干燥。不使用分散介质时，不一定要进行喷雾干燥，重要的是使其分散以使结晶状的发光材料微粒不发生凝聚。

实施例 1

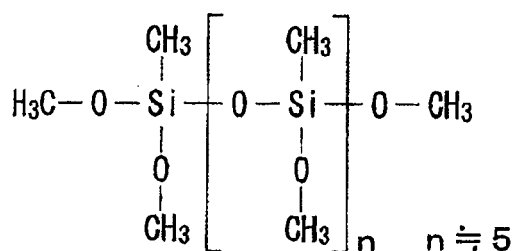
形成发光材料微粒的水蒸汽及气体阻隔性玻璃被膜。

主剂（含有催化剂）如下制备。

1. 将 20g 有机硅化合物（东芝シリコン公司制造，商品名“粉体处理用シリコン”，化学结构参照化 4，一般物性见表 1）溶解于 200mL 乙醇中。
2. 在得到的溶液中添加 0.4g 硼酸（ H_3BO_3 ）并混合。
3. 添加 0.4g 氟化氢铵（ $NH_4F \cdot HF$ ）并混合。
4. 再添加 1g 四丁基钛酸酯〔 $(C_4H_9)_4TiO_4$ 〕并混合。

[化 4]

外观	无色透明的液体
运动粘度(25℃)	3.7cst
比重(25℃)	1.06
折射率(n_D)	1.3829
闪点	52℃



[表 1]

外观	无色透明的液体
运动粘度 (25℃)	3.7cst
比重 (25℃)	1.06
折射率 (n_D)	1.3829
闪点	52℃

使用分散溶剂的方法按如下操作顺序。

首先将 200g 被膜形成对象的发光材料微粒（エクラン公司制磷系发光材料）添加到 1 升乙醇中，用亨舍尔混合机使其成为完全分散的状态后，在该溶液中滴加 22g 上述主剂溶液（相对于发光材料有机硅化合物约是 1wt.%）并充分搅拌。之后一旦使混合机停止，将粒子分散液转移到倾析用容器中，静置进行倾析。形成了屏蔽性被膜的发光材料微粒上浮，因而微粒层和溶液层分离，使用喷雾干燥器将微粒层喷雾干燥，由此得到本发明的发光材料。

被膜的阻隔性测试通过防水性测试进行判定。在 300mL 的烧杯中加入 200mL 水，在其中加入粉体时未处理的粉体全部沉降。主剂添加量 1.0 ~ 3.0wt.% 的玻璃被膜形成度高的微粒上浮，水中未见混浊，但是主剂添加量是 0.05 ~ 1.0wt.% 的处理微粒在水中上浮时可见与上述有差异的混浊。

不使用分散介质的方法按如下操作顺序。

将 200g 被膜形成对象的发光材料微粒（同上）用亨舍尔混合机在空气中充分搅拌制成浮游流动状态，同时相对于微粉体喷雾上述主剂溶液 22g（对于有机硅化合物发光材料的比例与上述使用分散溶剂的方法相同）。喷雾结束后充分搅拌之后使混合机停止，从混合机中取出粉体，从而得到本发明的发光材料。

由实施例 1 使用分散介质的方法得到的发光材料微粒，其表面玻璃被膜的 X 射线衍射图只出现显示是非晶质的一个大峰（中心：504nm），表示形成了玻璃被膜。另外，该玻璃被膜的厚度通过 EPMA 测定的结果是 0.03 μm 。

图 1 表示发光材料亮度变化。曲线 1 是用分光式望远亮度计测定实施例 1 中制造的发光材料亮度变化的曲线。曲线 2 表示同样地测定

相同发光材料的未处理现有制品的亮度变化。两者都在 50 小时 (H) 后亮度约降低 20% 左右, 但未处理现有制品的亮度如曲线 2 所示经过 20000H 后进一步降低到 40% 左右。然而实施例 1 的发光材料的亮度如曲线 1 所示, 即使经过 20000H 后基本保持相同的亮度。

图 2 表示在上述实施例 1 中制造的发光材料微粒的电子显微镜照片。

实施例 2

除使用磷系夜光材料微粒 ((株) エクラン公司制: グリーン: 60 μm) 之外, 通过与实施例 1 完全相同的处理方法制造在表面形成本发明玻璃被膜的发光材料, 对于该发光材料和未处理的相同材料, 通过测定用 4 盏 20W 的黑光灯 (black lamp) 照射 30 分钟时的余辉亮度经时变化进行比较。结果如图 3 所示。测定仪器使用ミノルタ公司制: LS-100, 测定距离: 100cm, 测定角度是垂直进行测定。在图 3 中, 进行玻璃被膜形成处理的夜光材料 (◆记号), 经过 16 小时后仍然具有 5mcd (毫坎, millicandela) / m^2 的余辉亮度, 未处理的相同材料 (▲记号) 显示经过 8 小时后, 余辉亮度急剧降低。

工业实用性

本发明的发光材料制造方法, 是在如上述液体中或气相中都可以在微粒表面形成玻璃薄膜, 相对于发光材料微粒, 使用的有机硅化合物和四氯化硅等的添加量是 0.05 ~ 3.0wt.%, 形成无针孔的坚牢且不妨碍 EL 显示器亮度的薄被膜, 赋予水蒸汽阻隔性和气体阻隔性的方法。因此本发明不仅可以用于平面 EL 显示器用发光材料, 还可以用于在药品工业、精密零部件、半导体元件、绝缘耐电压机器等中需要水蒸汽阻隔性和气体阻隔性的领域。

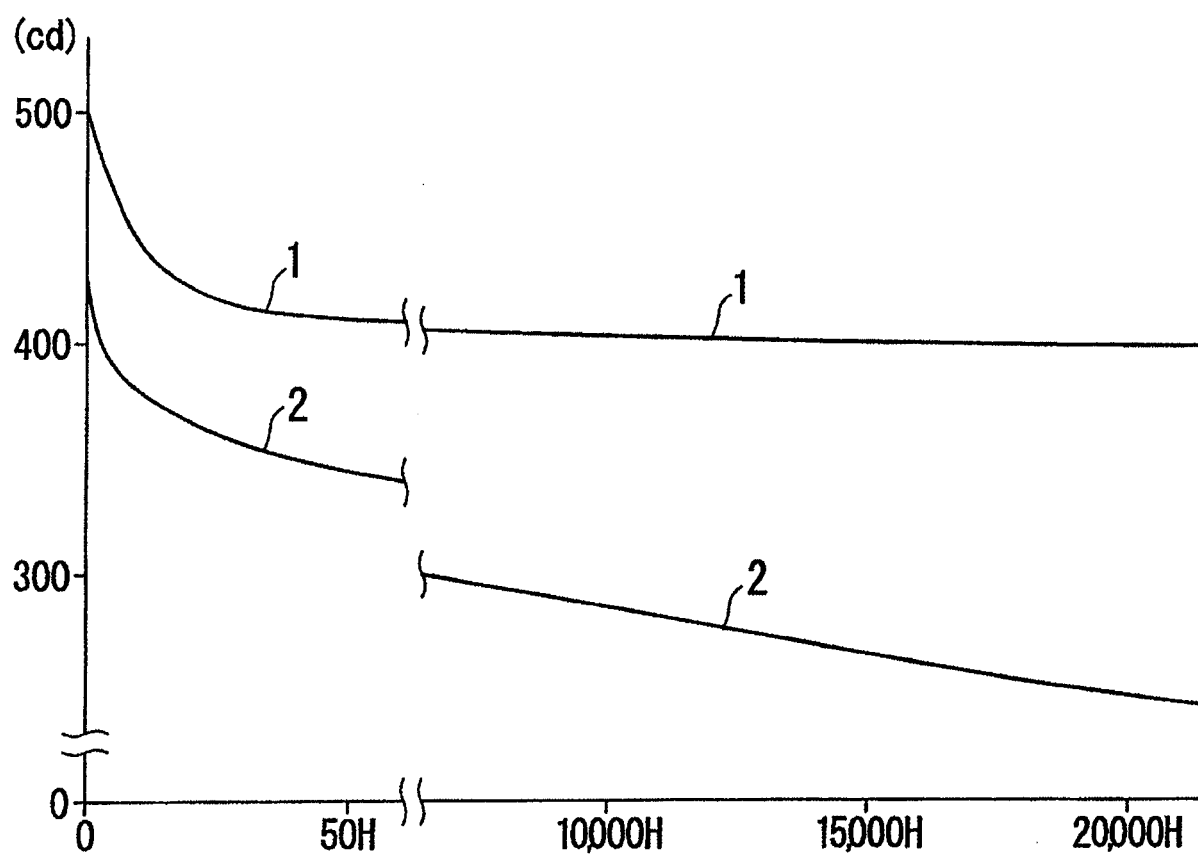


图 1

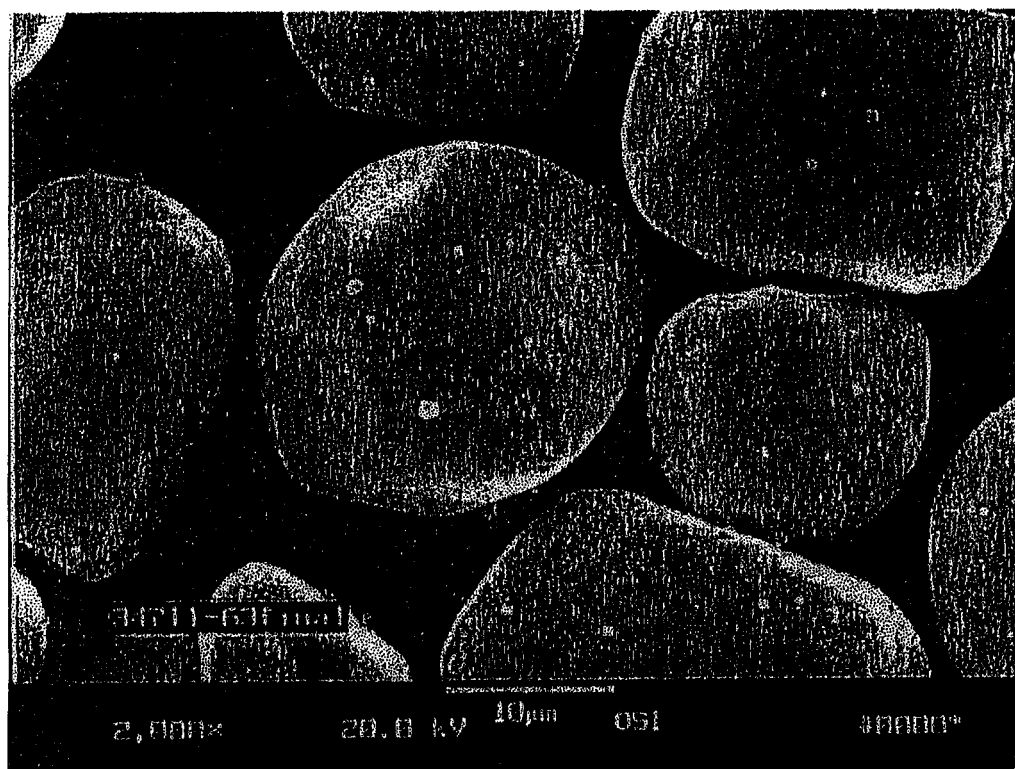


图 2

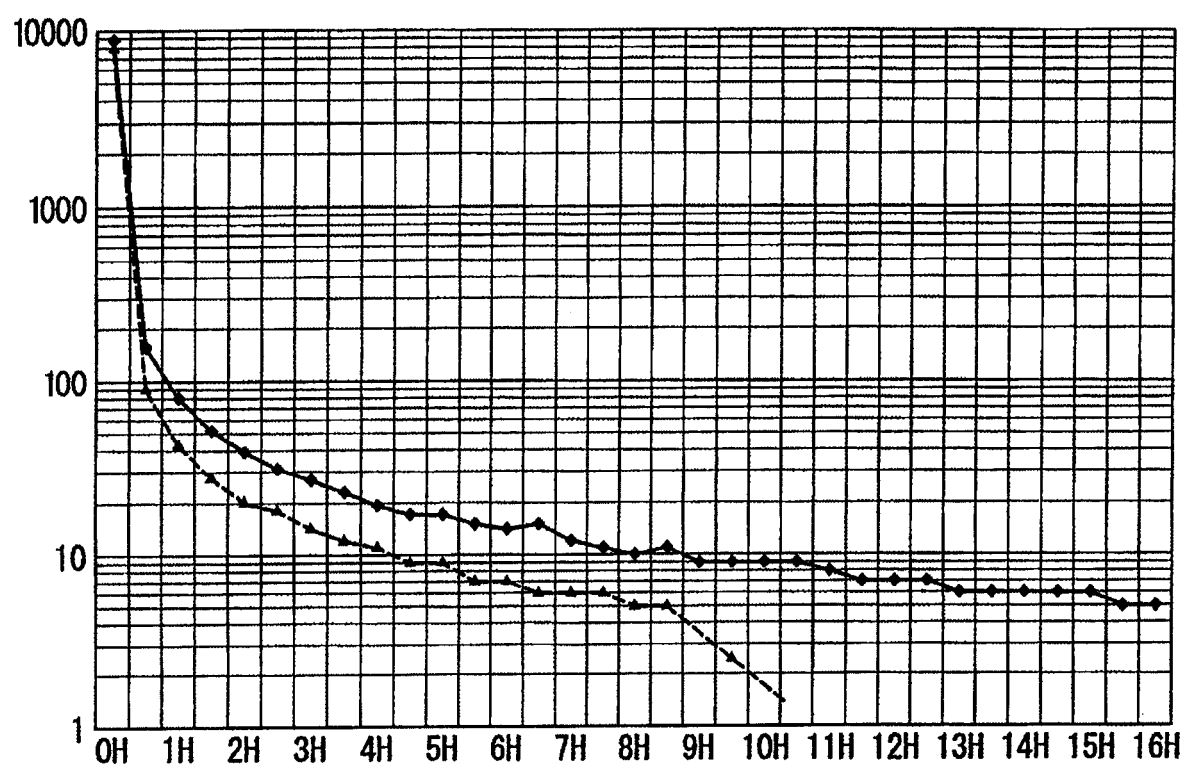


图 3

专利名称(译)	发光材料的制造方法		
公开(公告)号	CN1876752A	公开(公告)日	2006-12-13
申请号	CN200510076518.4	申请日	2005-06-06
[标]申请(专利权)人(译)	森实茂		
申请(专利权)人(译)	森实茂		
当前申请(专利权)人(译)	森实茂		
[标]发明人	森实茂		
发明人	森实茂		
IPC分类号	C09K11/02		
代理人(译)	曹雯 庞立志		
其他公开文献	CN1876752B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

妨碍用于EL显示器的发光材料亮度长时间保持的原因是湿气或粉尘，作为切断湿气或粉尘的方法，是如何在发光材料表面形成坚牢且不妨碍EL显示器亮度的薄玻璃被膜。因此，本发明的目的是提供通过在常温范围(200℃或以下)中的工序制造长寿命发光材料的方法。在具有羟基和甲氧基的有机硅化合物的醇溶液中依次加入硼离子和卤离子，室温下使其水解、脱水缩合，制备反应生成物溶液，搅拌使发光材料的微粒在醇中分散，在该醇中滴加上述反应生成物溶液，在发光材料微粒表面形成反应生成物的玻璃被膜，分离该微粒之后，在200℃或以下的温度下喷雾干燥。

