



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월22일
(11) 등록번호 10-1451992
(24) 등록일자 2014년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7013043
(22) 출원일자(국제) 2007년01월15일
심사청구일자 2012년01월12일
(85) 번역문제출일자 2008년05월30일
(65) 공개번호 10-2008-0089336
(43) 공개일자 2008년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/060538
(87) 국제공개번호 WO 2007/087479
국제공개일자 2007년08월02일
(30) 우선권주장
60/766,542 2006년01월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP00455401 A2*
US05080928 A*
US5220243 A
US6743475 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
글로벌 텅스텐 앤드 파우더즈 코프.
미합중국 펜실베이니아 18848 트완다 호스 스트리트
(72) 발명자
판, 첸-웬
미국 펜실베이니아 18840 세이레 샤론 애버뉴 126
댕, 투안
미국 펜실베이니아 18840 세이레 제이콥스 스트리트 86
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
차윤근

전체 청구항 수 : 총 10 항

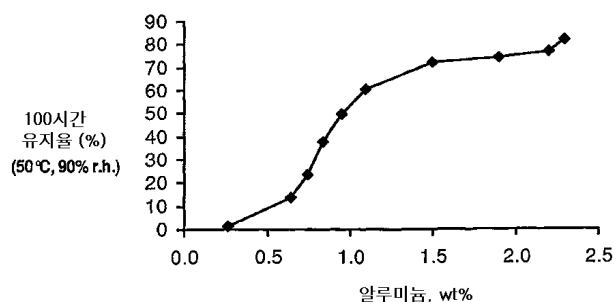
심사관 : 신상훈

(54) 발명의 명칭 초기 명도가 높은 방습성 전계발광 인광물질 및 이의제조방법

(57) 요약

본 발명은 각 개별적 인광물질 입자가 무기 코팅, 바람직하게는 알루미늄 옥시하이드록사이드 내에 캡슐화되어 있는 전계발광(EL) 인광물질에 관한 것이다. 캡슐화된 인광물질은 대기 수분에 대해 극도의 불감성을 나타내고, 램프에서 초기 명도의 최소량의 손실만을 일으킨다. 코팅을 적용하는 방법은 하이브리드 방법으로서, 먼저 EL 인광물질 입자가 원자 층 증착(ALD)법에 의해 유동 상 내에서 반복된 사이클로 순차 도입되는 전구체에 의해 무기 박막으로 코팅되는 단계 및 그 다음 전구체가 동시에 도입되는 화학증착(CVD)법에 의해 추가 코팅 층이 적용되는 단계를 수반한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

코벨레스키, 조앤

미국 펜실베이니아 18840 세이레 샌드라 애버뉴 214

슈왈, 프랭크

미국 펜실베이니아 18848 토완다 박스 351 알.알.#3

벤자민, 데일

미국 펜실베이니아 18810 아텐스 박스 230 알.알.#2

웹팩, 데이비드

미국 펜실베이니아 18840 세이레 펜실베이니아 애버뉴
205 엔.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

황화아연계 전계발광 인광물질의 개별 입자를 포함하는 전계발광 인광물질로서,

각 입자가 원자 층 증착(atomic layer deposition; ALD) 및 화학 증착(chemical vapor deposition; CVD)의 혼성 코팅 공정(hybrid coating method)에 의해 무기 코팅 내에 캡슐화되어 있고,

상기 인광물질은 50℃, 90% 상대습도 환경에서 100V, 400Hz로 작동되는 전계발광 램프에 도입되었을 때, 초기 명도 존속률(retained initial brightness; RIB)이 90% 이상이고, 100시간 유지율이 적어도 60%이며,

여기에서, $RIB = \text{코팅 초기 명도}(\text{IB coated}) / \text{무코팅 초기 명도}(\text{IB uncoated}) \times 100 \%$ 로 정의되고,

100시간 유지율은 100시간 광 출력량을 0시간 광 출력량으로 나눈 다음 100을 곱한 %값으로 정의되며,

무기 코팅이 알루미늄 옥시하이드록사이드인,

전계발광 인광물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서, 전계발광 인광물질이 ZnS:Cu인 전계발광 인광물질.

청구항 7

(a) 전계발광 인광물질 입자의 유동 상을 형성시키는 단계;

(b) 상기 유동 상 내로 제1 증기 상 전구체를 도입시키는 단계;

(c) 상기 유동 상을 정화시키는 단계;

(d) 상기 유동 상 내로 제2 증기 상 전구체를 도입시켜 제1 전구체와 반응시키고 인광물질 입자 위에 무기 코팅을 형성시키는 단계;

(e) 상기 유동 상을 정화시키는 단계; 및

(f) 상기 단계 (a) 내지 (e)를, 원하는 코팅 두께에 도달할 때까지 반복하는 단계; 및

(g) 상기 유동 상 내로 상기 제1 및 제2 증기 상 전구체를 동시에 도입시켜 코팅 두께를 추가로 증가시키는 단계

를 포함하고,

제1 증기 상 전구체는 기화된 트리메틸알루미늄을 포함하고,

제2 증기 상 전구체는 물, 또는 수증기, 또는 물 및 수증기를 포함하는,

전계발광 인광물질을 캡슐화하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제7항에 있어서, 제1 증기 상 전구체는 기화된 트리메틸알루미늄이고,

제2 증기 상 전구체가 수증기이며,

코팅이 알루미늄 옥시하이드록사이드이고,

단계 (f)에서 원하는 코팅 두께가 110Å인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단계 (g)가 코팅된 인광물질의 알루미늄 함량이 2.2wt%일 때까지 지속되는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

(a) 전계발광 인광물질 입자의 유동 상을 형성시키는 단계;

(b) 상기 유동 상 내로 수증기를 도입시키는 단계;

(c) 상기 유동 상을 정화시키는 단계;

(d) 상기 유동 상 내로 기화된 트리메틸알루미늄을 도입시켜 상기 수증기와 반응시키고 인광물질 입자 위에 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅을 형성시키는 단계;

(e) 상기 유동 상을 정화시키는 단계;

(f) 상기 단계 (a) 내지 (e)를, 원하는 코팅 두께에 도달할 때까지 반복하는 단계; 및

(g) 상기 유동 상 내로 상기 기화된 트리메틸알루미늄 및 수증기를 동시에 도입시켜 코팅 두께를 추가로 증가시키는 단계

를 포함하는, 전계발광 인광물질을 캡슐화하는 방법.

청구항 16

(a) 전계발광 인광물질 입자의 유동 상을 형성시키는 단계;

(b) 상기 유동 상 내로 기화된 트리메틸알루미늄을 도입시키는 단계;

(c) 상기 유동 상을 정화시키는 단계;

(d) 상기 유동 상 내로 수증기를 도입시켜 상기 트리메틸알루미늄과 반응시키고 인광물질 입자 위에 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅을 형성시키는 단계;

(e) 상기 유동 상을 정화시키는 단계;

(f) 상기 단계 (a) 내지 (e)를, 원하는 코팅 두께에 도달할 때까지 반복하는 단계; 및

(g) 상기 유동 상 내로 상기 기화된 트리메틸알루미늄 및 수증기를 동시에 도입시켜 코팅 두께를 추가로 증가시키는 단계

를 포함하고,

단계 (f)에서 원하는 코팅 두께는, 코팅된 인광물질의 알루미늄 함량이 0.2중량%일 때의 두께인,

전계발광 인광물질을 캡슐화하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 단계 (g)가 코팅된 인광물질의 알루미늄 함량이 2.2wt%일 때까지 지속되는 방법.

청구항 18

황화아연계 전계발광 인광물질의 개별 입자를 포함하는, 코팅된 전계발광 인광물질로서,

각 입자가 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅 내에 캡슐화되어 있고,

상기 코팅은 혼성 코팅 공정으로 수행되고, 상기 혼성 코팅 공정은 원자 층 증착(atomic layer deposition; ALD) 공정을 사용하여 얇은 무기 필름으로 전계발광 인광물질 입자를 먼저 코팅한 후, 화학 증착(chemical vapor deposition; CVD) 공정에 의해 추가적인 코팅 층을 형성하는 혼성 코팅 공정이고,

상기 얇은 무기 필름은 1사이클당 0.1 내지 1.5Å의 성장 속도를 갖는 100회 이하의 ALD 증착 사이클에 의해 형성되며,

이러한 인광물질은 초기 명도 존속률(RIB)이 90% 이상이고, CVD 공정으로 코팅된 인광물질의 알루미늄 함량이 3.8중량%인, 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅을 보유하는 CVD 코팅된 인광물질과 동등한 방습성을 보유하며,

여기에서, $RIB = \text{코팅 초기 명도}(\text{IB coated}) / \text{무코팅 초기 명도}(\text{IB uncoated}) \times 100 \%$ 로 정의되는,

코팅된 전계발광 인광물질.

청구항 19

제18항에 있어서, 코팅된 전계발광 인광물질의 알루미늄 함량이 2.2중량%인, 코팅된 전계발광 인광물질.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 설명

[0002] 본 출원은 2006년 1월 26일에 출원된 미국 특허 임시출원번호 60/766,542를 우선권 주장하는 출원이다.

[0003] 본 발명은 전계발광 인광물질, 더 상세하게는 방습성이 되도록 처리된 전계발광 인광물질에 관한 것이다. 더욱 더 상세하게는, 본 발명은 수분에 의한 분해가 크게 감소되고 초기 명도가 높은 전계발광 인광물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전계발광(EL) 램프는 일반적으로 2가지 종류로 분류될 수 있다: (1) 보통 CVD 또는 스퍼터링과 같은 증착 기법을 이용하여 경성 유리 기판 위에 인광물질과 유전 물질의 막을 교대로 증착시켜 제조한 박막 EL 램프; 및 (2) 수지에 분산된 미립자 물질로 제조되고 플라스틱 시트 위에 교호 층으로 코팅되는 후막 EL 램프. 후자의 경우, 후막 전계발광 램프는 얇은 가요성 조형 기구로서 제작되어 더욱 광범위한 용도들에 적합하게 이용될 수 있다.

[0005] 종래 후막 EL 램프의 횡단면도는 도 1에 도시했다. 램프(2)는 2개의 유전층(20 및 22)을 포함한다. 흑연과 같은 제1 전도성 물질(4)은 플라스틱 막(12b) 위에 코팅되어 램프(2)의 제1 전극을 형성하고(이 전극은 또한 금속 박을 포함할 수 있다); 이에 반해 인듐 틴 옥사이드와 같은 투명한 전도성 물질의 박층(6)은 제2 플라스틱 막(12a) 위에 코팅되어 제2 전극을 형성한다. 두 전도성 전극(4) 및 (6) 사이에는 시아노에틸 셀룰로스, 시아노에틸 스타치, 폴리(메틸메타크릴레이트/에틸아크릴레이트) 및/또는 플루오로카본 폴리머 등일 수 있는 유전 물질

(14)의 2 층(20 및 22)이 샌드위치되어 있다. 제1 전극(4) 옆에는 강유전성 물질(10), 바람직하게는 바륨 티타네이트의 입자가 매립되어 있는 유전 물질 층(14)이 위치한다. 제2 전극(6) 옆에는 전계발광 인광물질(8)의 입자가 매립되어 있는 유전 물질 층(14)이 위치한다. 이러한 전극들에 교류 전압이 적용되면, 인광물질로부터 가시광이 방출한다.

[0006] 후막 EL 램프에 이용할 수 있는 전계발광 인광물질은 다양한 활성제(activator), 예컨대 Cu, Au, Ag, Mn, Br, I 및 Cl이 혼입된 황화아연으로 주로 구성된다. 황화 아연계 EL 인광물질의 예는 미국 특허 5,009,808, 5,702,643, 6,090,311 및 5,643,496에 기술되어 있다. 바람직한 EL 인광물질에는 Cl 및/또는 Mn이 함께 혼입될 수 있는 ZnS:Cu 인광물질이 있다.

[0007] 전계발광 인광물질, 구체적으로 ZnS:Cu 인광물질의 명도는 전기장의 적용 동안 수분의 존재로 인해 크게 저하한다. 황화 아연계 인광물질의 명도 저하는 다음과 같은 반응에 의해 생겨나는 황 빈격자점(vacancy)의 증가로 일어난다:



[0009] 황은 SO₂ 형태로 인광물질로부터 이탈하고; 결과적으로, 황 빈격자점과 아연만이 인광물질에 남는다.

[0010] 따라서, EL 램프의 발광을 지속시키기 위해서는 방습 대책을 마련하는 것이 중요하다. 일반적으로, EL 인광물질의 각 입자는 수분에 의한 분해 내성을 향상시키기 위해 무기 코팅으로 캡슐화된다. 이러한 코팅의 예는 미국 특허 5,220,243, 5,244,750, 6,309,700 및 6,064,150에 기술되어 있다. 이러한 무기 코팅은 인광물질 입자가 가스 유동 상 내에 현탁되어 있는 동안 화학증착(CVD) 반응을 통해 형성된다. 일반적으로, 인광 입자의 표면에는 얇지만 연속적인 코팅이 증착되고, 이로 인해 대기 수분의 영향으로부터 인광 입자가 보호된다.

[0011] EL 인광물질의 바람직한 코팅은 트리메틸알루미늄(TMA)의 가수분해로부터 일어난다. 가수분해된 TMA 코팅 및 CVD 방법은 본원에 참고인용되는 미국 특허 5,080,928 및 5,220,243에 기술되어 있다. 가수분해된 TMA 코팅의 조성은 주로 알루미늄 옥시하이드록사이드(Al(OH)₃)인 것으로 생각되지만, 반응 조건에 따라서 알루미늄 옥사이드와 알루미늄 하이드록사이드 간에 조성은 변화될 수 있다. 편리함을 위해, 가수분해된 TMA 코팅의 조성은 이하 알루미늄 옥시하이드록사이드(Al(OH)₃)라고 할 것이지만, 이는 모든 조성 범위의 알루미늄 옥사이드(Al₂O₃) 대 알루미늄 하이드록사이드(Al(OH)₃)를 포함하는 것으로 생각되어야 한다. TMA와 물의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0013] 도 2는 50℃, 90% 상대습도 하에 EL 램프에서 작동하는 종래 Al(OH)₃ CVD 코팅된 EL 인광물질에 존재하는 알루미늄 함량(코팅 두께)의 함수로서 100시간 유지율을 도시한 그래프이다. 100시간 유지율은 100시간 광 출력량을 0시간 광 출력량으로 나눈 다음 100%를 곱한 값, 즉 (100시간/0시간) x 100%로서 정의되는 값이다. CVD 캡슐화된 EL 인광물질은 무코팅 인광물질에 비해, 코팅 공정의 결과로서 초기 명도의 상당한 손실을 항상 일으킨다. 이러한 감소는 외측 코팅의 존재로 인해, 인광물질 입자 내부에 전기장이 감소하여 일어날 수 있는 것으로 생각된다.

[0014] 발명의 개요

[0015] 본 명세서에 사용된, 초기 명도(IB)란 용어는, 램프가 최초로 작동할 때 전계발광 램프에 존재하는 인광물질의 명도를 의미한다. 측정이 실시되고 램프의 광 출력이 안정화되기 위해서는 수 분의 짧은 기간이 소요될 수 있다. 이 역시 0시간 명도라고 불린다. 수분에 의한 분해로 인해 일어나는 명도의 급속한 감소로 인해, 무코팅 인광물질을 함유하는 EL 램프는 초기 명도를 측정하기 위해 방습 패키지(package)에 적층시키는 것이 바람직하다. 코팅된 EL 인광물질의 초기 명도 존속률(RIB)은 백분율로서 나타내며, 동일한 조건 하에 EL 램프에서 작동되는 무코팅 상태인 동일한 EL 인광물질의 초기 명도에 대하여 측정한다; RIB = (IB(코팅)/IB(무코팅)) x 100%. 본 발명의 코팅된 EL 인광물질은 초기 명도 존속률이 적어도 90%인 것이 바람직하다.

[0016] 원자 층 증착(ALD)은 종래의 CVD 방법보다 EL 인광물질 입자 위에 더 얇은 코팅을 제공하면서, 이와 동시에 더 높은 초기 명도 수준 및 동등한 방습 수준을 유지시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. ALD는 증착 공정 동안 원자 수준의 조절이 가능하기 때문에 바람직한 박막 증착 기술이다. ALD 코팅은 밀착성(conformality), 균일성, 반복성 및 정확한 두께 조절과 같은 많은 우수한 특징을 보유한다. 사실상, ALD는 2가지 화학적 증기 전구체가 반응기에서 동시에 증기 상으로 존재하지 않는 방식으로 증착 시스템에 주기적으로 사출되는 2가지 화학적 증기 전구

체를 이용하는 특별한 타입의 CVD이다. 이와 같이 수행하는 목적은 전구체가 ALD 증착 동안 기체 상에서가 아닌 기판 위에서 반응하도록 하기 위해서다. ALD 코팅 공정의 예는 본원에 참고인용되는 미국 특허 6,913,827 및 6,613,383에 기술되어 있다.

[0017] ALD 증착 공정에서, 하나의 전구체는 단층으로서 표면에 흡착된다; 이 시스템은 그 다음 과량의 전구체를 제거 하기 위해 정화된다; 흡착된 물질과 반응하도록 제2 전구체를 주입한다; 그 다음 시스템은 다시 정화된다. 각 전구체 펄스 후 시스템의 정화에는 운반 기체 흐름(보통 N_2)과 진공 펌핑이 이용된다. ALD 증착 사이클은 각 전구체의 투입 시간을 10 내지 20초 정도로 하여, 필요한 막 두께가 달성될 때까지 반복한다. 이것은 반도체 소자 상의 높은 종횡비 특징(feature)과 같은 매우 복잡한 표면 위에 매우 균일한 증착을 유도한다. 이 반응은 자기 제어성이며 일반적으로 성장 속도는 1사이클당 0.1 내지 1.5Å 정도이어서 결점이 매우 적은 막이 수득된다. 코팅은 대부분 한번에 하나의 단층으로 형성되기 때문에, ALD는 종래 CVD 방법보다 더 치밀한 코팅을 달성할 가능성이 더 크다.

[0018] ALD에 의해 적용된 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅에서는 코팅 두께가 적어도 약 900Å, 더욱 바람직하게는 약 1200Å 이하야 EL 인광물질을 수분 유도 분해로부터 효과적으로 보호하는 것으로 확인되었다. 하지만, 불행히도 1200Å의 두께를 달성하기 위해서는 800회 정도의 ALD 증착 사이클을 수행해야 한다. 하지만, 비용 효과가 크고 대량 생산을 용이하게 하기 위해서는, 훨씬 적은 수의 ALD 사이클, 바람직하게는 100회 이하의 ALD 증착 사이클로도 동등한 성능(높은 초기 명도와 높은 방습성)이 달성되어야 할 필요가 있다. 그렇지 않다면, EL 인광 물질에 강한 수분 장벽을 형성시키기 위한 ALD는 시간소모적이며 비용 효과가 그다지 좋지 않은 방법일 것이다.

[0019] 미국 특허 5,080,928 및 5,220,243에 기술된 CVD 방법은 ALD보다 더 큰 초기 명도 손실을 일으키기는 하지만, CVD 방법은 상업적 제조 규모에서 성공적인 것으로 입증되어 있다. 따라서, CVD 및 ALD 기술의 장점을 이용하면서 각각의 단점을 최소화하는 하이브리드(hybrid) 코팅법을 마련하여, 이에 따라 방습성이 강하면서 초기 명도 존속률이 높은 EL 인광물질을 제공하는 방안이 필요한 실정이다.

[0020] 따라서, 본 발명은 일 관점으로서, 황화아연계 전계발광 인광물질의 개별 입자를 포함하고, 각 입자가 무기 코팅 내에 캡슐화되어 있는 전계발광 인광물질을 제공한다. 이와 같이 코팅된 인광물질은 50℃, 90% 상대습도 환경에서 100V, 400Hz 하에 작동되는 전계발광 램프에 혼입되었을 때 100시간 유지율이 60% 이상이며 초기 명도 존속률이 90% 이상이다. 50℃, 90% 상대습도에서 EL 램프에서 작동될 때 100시간 유지율은 75% 이상이고 초기 명도 존속률은 90% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0021] 본 발명은 다른 관점으로서, (a) 전계발광 인광물질 입자의 유동 상을 형성시키는 단계; (b) 이 유동 상 내로 제1 증기 상 전구체를 도입시키는 단계; (c) 이 유동 상을 정화시키는 단계; (d) 이 유동 상 내로 제2 증기 상 전구체를 도입시켜 상기 제1 전구체와 반응시키고 인광물질 입자 위에 무기 코팅을 형성시키는 단계; (e) 이 유동 상을 정화시키는 단계; (f) 단계 (a)에서 (e)까지 원하는 코팅 두께에 이를 때까지 반복하는 단계; 및 (g) 상기 제1 증기 상 전구체와 제2 증기 상 전구체를 동시에 상기 유동 상 내로 도입시켜 코팅 두께를 더욱 증가시키는 단계를 포함하는 ALD/CVD 하이브리드 코팅 방법을 제공한다.

[0022] A100H가 바람직한 코팅이지만, 다른 무기 코팅도 유사한 장점을 나타내면서 전계발광 인광물질 위에 본 발명의 방법에 의해 적용될 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 다른 무기 코팅에는 질화알루미늄, 이산화규소 및 이산화 티탄이 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

발명의 상세한 설명

[0026] 다른 추가 목적, 장점 및 역량과 함께 본 발명의 더욱 상세한 이해를 위해, 전술한 도면과 관련하여 기술한 다음 상세한 설명과 후속 청구의 범위를 참조한다.

[0027] 본 발명은 각각의 인광물질 입자가 무기 코팅, 바람직하게는 알루미늄 옥시하이드록사이드에 캡슐화되어 있는 전계발광 인광물질이다. 캡슐화된 인광물질은 대기 수분에 극도의 불감성을 나타내고, 램프에서 초기 명도의 손실이 최소인 것이다.

[0028] 구체적으로, 본 발명의 방법은 유동 상에서 ALD 방법을 이용하여 무기 박막으로 1차 코팅된 다음, 추가 코팅 층이 CVD 방법에 의해 적용된 EL 인광물질 입자를 수반하는 하이브리드 코팅 방법이다. 바람직한 방법에서, ALD 코팅은 인광물질 입자의 유동 상 내로 증기화된 트리메틸알루미늄(TMA)과 수증기 투입량을 ABAB...순서로 교대로 연속 도입시켜 알루미늄 옥시하이드록사이드 막을 한번에 거의 하나의 단층으로 인광물질 입자의 표면에 증

착시킴으로써 형성된다. 이러한 두 전구체들은 불활성 운반 기체 중에서 코팅 반응기 내로 순차로 펄스되고, 각 펄스 사이에 증기 상 반응을 방지하기 위해 정화가 실시된다. 유동 상 반응기는 450K, 1토르 압력으로 유지된다. 각 전구체 펄스 쌍(1 사이클)은 거의 단층의 막을 생산하기 때문에, 최종 막의 두께는 증착 사이클의 횟수로 정확하게 조절할 수 있다.

[0029] 코팅 두께는 인광물질 위에 증착된 알루미늄의 양과 상관성이 있을 수 있다. 예를 들어, 약 0.2중량%(wt%) 알루미늄은 약 110Å의 A100H 코팅 두께와 동등하다. 이 함량은 또한 EL 인광물질 위에 적용되는 ALD 코팅의 바람직한 함량인 100회 ALD 사이클에 의해 증착되는 함량이다. 코팅 두께는 참조 물질로서 표준 Ta₂O₅ 막과 SNMS(Sputtered Neutral Mass Spectroscopy) 측정법을 이용하여 평가한다.

[0030] ALD 코팅된 인광물질은 그 다음 유동 상 반응기 내에서 CVD 방법으로 추가 코팅한다. 이 CVD 방법은 450K 및 1 대기압에서 유지되는 유동 상 반응기 내로 증기화된 TMA 전구체 및 수증기 전구체를 동시에 공급함으로써 수행한다. 이 CVD 방법은 반응물이 동시에 도입되고 반응기를 반복하여 정화시킬 필요가 없기 때문에 ALD 방법보다 훨씬 더 빠르게 A100H 코팅을 형성시킨다. 50°C/90% 상대습도 조건 하에서 EL 램프에 필요한 100시간 유지율 조건을 충족시키기 위해, CVD 방법은 증착된 알루미늄의 총 함량이 약 1wt% 내지 약 2.5wt% 범위, 더욱 바람직하게는 적어도 약 2.2wt%에 도달할 때까지 지속해야 하는 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명은 이하 실시예를 참조로 더 상세히 설명될 것이다. 하지만, 이 구체적 실시예는 본 발명을 제한하는 어떠한 수단도 아니라는 것을 알고 있어야 한다.

실시예

[0032] 후막 전계발광 시험 램프는 다음과 같은 일반적인 방법으로 제작한다. 인광물질을 결합제(DuPont Microcircuit Materials Luxprint 8155 결합제)와 혼합한다. 액체 결합제 내의 인광물질의 백분율은 60wt%이다. 인광물질 현탁액은 CP 필름즈(Films)사에서 입수할 수 있는 OC-200과 같은, 투명한 전도성 인듐-산화주석 층을 보유하는 0.0065 내지 0.0075in 두께의 PET 막 위에 스크린 인쇄한다. 폴리에스테르 스크린은 1인치당 137 또는 140개의 실을 보유한다. 건조 후, 인광물질 층 위에 적용되고 적용 사이에 건조되는, 바륨 티타네이트 충전된 유전성 잉크(DuPont Microcircuit Materials Luxprint® 8153 Electroluminescent Dielectric Insulator)를 2회 적용하여 유전층을 제조한다. 유전층을 건조한 후, 이 유전층 위에 후면 탄소 전극(DuPont Microcircuit Materials Luxprint® 7144 Carbon Conductor)을 적용한다. 이러한 층들을 전계발광 램프에 적용하는 바람직한 방법은 "실크 스크리닝"이라고도 불리는 스크린 인쇄다. 하지만, 드로우 블레이드 코팅 및 로울 대 로울 코팅과 같은 다른 코팅 기술도 성공적으로 사용될 수 있다. 건조 후, 전계발광 램프는 명도 및 유지율 검사를 위해 준비한다. 가습실에서 검사되는 램프는 이 램프에 액체인 물이 유입되지 않도록 후면 탄소 전극이 보호될 필요가 있다. 이러한 경우에는 얇은 감압 접착제 테이프(3M Scotch 821 테이프)를 탄소 전극에 적용한다.

[0033] 실시예 1

[0034] 녹색 발광성 ZnS:Cu 전계발광 인광물질(Type 729, OSRAM SYLVANIA Products, Inc., Towanda, PA) 약 2.0kg을, ALD 코팅을 위해 진탕되는 유동 상 반응기에 주입한다. 유동 상 반응기는 기체 분배기로서 금속 디스크를 구비한 스테인레스 강 컬럼이다. 유동 기체로서 고순도 질소를 사용했다. 전체 반응기를 조개껍질형 노에 씌워서 반응기 온도를 450K로 유지시켰다. 트리메틸알루미늄(TMA)과 탈이온수를 전구체로서 사용하고 반응을 2가지 자기 제어성 반쪽반응으로 나누어 알루미늄 옥시하이드록사이드 코팅을 증착시켰다. 코팅 사이클 동안 전구체의 자동 연속 용량주입은 일련의 기압 활성화 밸브로 조절했다. 두 전구체는 모두 각각의 증기압을 통해 전달했고, 시스템은 탈기시키고 항상 1.0 Torr의 압력으로 유지시켰다. 각 전구체 주입 후, 시스템은 질소로 세척하여 미반응 종은 물론 반응 동안 형성된 임의의 메탄을 제거했다. 이 공정은 100회 ALD 코팅 사이클 동안 지속하여 ALD 코팅된 인광물질을 형성시켰다.

[0035] 실시예 2

[0036] 본 실시예에서는 실시예 1에서 제조된 ALD 코팅된 EL 인광물질 600g을, 총 길이가 60cm이고 내경이 4.1cm인 석영 튜브에 주입했다. 반응기 바닥에 위치한 5μm 소공 크기의 금속 프릿을 통해 질소 기체를 TMA 전구체와 함께 통과시켜 반응기 내의 인광물질 입자 상을 유동화시켰다. 질소 기체류 내에 탑재된 수증기는 중공 진탕기를 통해 반응기 내로 도입시키고, 진탕기 내에 위치한 다공성 금속 스파저(sparger)를 통해 입자의 유동 상 내로 주입되었다. 기화된 TMA와 수증기는 모두 코팅 공정의 마지막까지 동시에 지속적으로 반응기 내로 유입되었다. TMA와 물 버블러(bubbler)는 각각 41°C와 74°C에서 유지되었다. TMA와 물 버블러를 통해 통과하는 질소 운반 기

체의 유속은 각각 1.5 리터/min 및 2.0 리터/min로 조절되었다. 또한, 반응기의 온도는 반응기를 둘러싼 노 구성부재에 의해 450K로 유지되었다. 유동 상 반응기는 항상 대기압에서 작동시켰다. 이 반응기로부터 2시간 코팅 진행 중에 여러 시점에서 50g 샘플 여러 개를 수집했다. 이 샘플에는 CVD #1(1 시간), CVD #2(1.25 시간), CVD #3(1.5 시간), CVD #4(1.75 시간) 및 CVD #5(2 시간)가 있다. 이 샘플들을 램프 시험에 사용하여 원자흡수분광법으로 알루미늄 농도를 분석했다.

[0037] 실시예 3

[0038] 본 실시예 중의 인광물질은 CVD 코팅 시간을 4.0시간으로 연장시킨 것을 제외하고는 실시예 2에서와 같이 제조했다. 이 실시예에서 수집된 샘플에는 CVD #6(2.5시간), CVD #7(3시간), CVD #8(3.5시간) 및 CVD #9(4시간)가 있다.

[0039] 실시예 1에서 사용한 것과 같은 무코팅 인광물질로 제조한 통상적인 CVD 코팅된 인광물질의 대조군 샘플은 ALD/CVD 코팅된 실시예와 비교하기 위해 시험했다. 이 인광물질은 기화된 TMA와 수증기 전구체를, CVD 코팅법 동안 대기압과 450K로 유지되는 유동 상 반응기 내로 동시에 도입시켜 캡슐화했다. 코팅 공정은, 증착된 알루미늄의 양이, 종래 CVD 방법의 경우에 초기 명도 존속물과 높은 방습성의 최적 조합에 부합하는 코팅 두께를 나타내는 3.8wt%에 이를 때까지 지속했다(도 2). 또 다른 대조군으로서, ALD 코팅된 인광물질은 동일한 무코팅 인광물질에 800회 ALD 증착 사이클을 통해 제조했다.

[0040] 후막 전계발광 시험 램프는 캡슐화된 인광물질은 물론 무코팅 인광물질을 함유하는 것으로 제조했다. 무코팅 인광물질을 함유하는 대조 램프는 특별히 허니웰 인크(Honeywell Inc.) 사의 불투수성(water-impermeable) 투명 막인 ACLAR로 포장하여 무코팅 인광물질의 수분 민감성이 최소화될 수 있도록 했다. 캡슐화된 인광물질을 함유하는 동일한 램프는 2가지 환경에서 100시간 동안 100V, 400Hz 하에 작동시켰다. 램프 시험 #1에서, 조건은 21℃, 50% 상대습도였다. 램프 시험 #2에서, 가속화된 환경 시험은 50℃, 90% 상대습도인 가습실에서 수행했다.

[0041] 램프 및 인광물질 측정 결과는 표 1과 2에 정리했다. 수분에 의한 분해에 민감한 인광물질은 가속화된 환경 시험에서 광 방출량의 급속한 감소를 나타내고, 이에 따라 불량한 100시간 유지율 값을 나타낸다. 코팅된 인광물질 중 중량의 백분율로서 나타내는, ALD 코팅된 인광물질 및 ALD/CVD 코팅된 인광물질의 알루미늄 함량도 측정했다.

[0042] 표 1과 2에서 볼 수 있듯이, 알루미늄의 양이 증가함에 따라, 즉 A100H 코팅 두께가 증가함에 따라 ALD/CVD 코팅된 램프의 100시간 습도 유지율도 증가했다. 인광물질의 알루미늄 함량 대 100시간 습도 유지율을 그래프로 작도한 결과(도 3), Al 약 0.6wt% 이상에서 100시간 유지율이, 알루미늄 함량이 1.1wt%에 도달할 때까지 코팅 중량의 증가에 따라 선형 관계로 향상되었고, 그 후 서서히 평준화되는 것으로 확인되었다.

[0043] 다시 표를 살펴보면, 샘플 CVD #7 위의 코팅(Al 1.9wt%)은 표준 CVD 코팅된 인광물질과 비교했을 때, 동등한 수준의 방습성을 가진 인광물질을 제공하기에는 너무 얇다는 것을 알 수 있다(즉, 각각 100시간 유지율 74.3% vs. 76.1%). 800회 사이클에서, ALD 코팅된 인광물질(Al 1.6wt%)은 표준 CVD 코팅된 인광물질의 100시간 유지율에 필적하는 유지율을 나타냈다(76.9% vs 76.1%). 따라서, 더 얇은 800 사이클 ALD 코팅된 인광물질은 또한 약간 더 두꺼운(Al 1.9wt%) CVD #7 샘플보다 더 양호한 100시간 유지율을 나타낸다.

[0044] 800회 사이클 ALD 코팅된 대조군(76.9%) 및 CVD 코팅된 대조군(76.1%)과 유사한 100시간 유지율 성능을 수득하기 위해, ALD/CVD 코팅된 인광물질의 코팅 중량은 800 사이클로 ALD 코팅된 대조군보다 Al 0.6wt%가 더 많지만 CVD 코팅된 대조군의 3.8wt% Al보다는 훨씬 적은 약 2.2wt% 이상의 Al이어야 한다. ALD/CVD 하이브리드 코팅법에 의해 제조된 CVD #8 및 CVD #9 샘플은 둘 다 800 사이클 ALD 및 CVD 코팅된 대조군과 비교했을 때 동일하거나 더 양호한 100시간 유지율의 결과를 나타낸다. 무코팅된 기본 인광물질과 비교하면, 이러한 두 ALD/CVD 코팅된 인광물질의 초기 명도 손실률은 CVD 코팅된 대조군이 나타내는 20% 손실률에 비해 8 내지 9%뿐이다. 800 사이클로 ALD 코팅된 대조군은 코팅 후 약 4% 초기 명도만을 손실했지만, 코팅 제조에 필요한 800회 ALD 사이클에 소요되는 시간은, 샘플 CVD #8 및 CVD #9에 사용된 100회 ALD 사이클과 CVD 코팅의 복합법보다 훨씬 장시간이다. 결과적으로, 본 발명의 ALD/CVD 하이브리드 코팅 방법은 인광물질 초기 명도를 90% 이상 존속시키고 높은 방습성 수준을 제공하면서 800 사이클 ALD법보다 비용 효과가 더욱 높은 방법이다. 또한, 코팅이 더 얇기 때문에(더 낮은 Al wt%), TMA 전구체 소비량은 종래 CVD 캡슐화 방법에 비해 더 적은 방법이다.

표 1

[0045]

램프 시험	램프 속성	무코팅된 인광물질 대조군	표준 CVD 코팅된 대조군	ALD 800 사이클 대조군	ALD 100 사이클	ALD 100 사이클 + CVD #1	ALD 100 사이클 + CVD #2	ALD 100 사이클 + CVD #3
	CIE x 좌표	0.181	0.184	0.180	0.180	0.183	0.182	0.182
	CIE y 좌표	0.464	0.478	0.462	0.461	0.469	0.466	0.465
1	0hr, cd/m ²	100.7	80.4	96.4	101.9	100.7	101.2	100.3
1	초기 명도 존속률, 0hr, %	100	79.8	96.7	101.2	100	100.5	99.6
1	24hr, cd/m ²	92.8	74.5	90.0	69.7	91.2	92.7	92.6
1	100hr, cd/m ²	85.5	69.2	83.1	42.7	75.1	80.4	83.0
2	0hr, cd/m ²	--	74.6	90.3	95.8	100.5	101.9	100.5
2	100hr, cd/m ²	--	56.8	69.4	1.0	13.7	23.9	38.0
2	유지율% 100hr/0hr	--	76.1	76.9	1.1	13.6	23.5	37.8
	Al, 코팅 wt%	--	3.8	1.6	0.26	0.64	0.74	0.84

표 2

[0046]

램프 시험	램프 속성	ALD 100 사이클 + CVD #4	ALD 100 사이클 + CVD #5	ALD 100 사이클 + CVD #6	ALD 100 사이클 + CVD #7	ALD 100 사이클 + CVD #8	ALD 100 사이클 + CVD #9
	CIE x 좌표	0.181	0.181	0.183	0.183	0.183	0.181
	CIE y 좌표	0.463	0.462	0.469	0.469	0.468	0.465
1	0hr, cd/m ²	99.1	95.9	93.2	92.7	91.9	91.7
1	초기 명도 존속률, 0hr, %	98.4	95.2	92.6	92.1	91.3	91.1
1	24hr, cd/m ²	93.2	89.1	86.0	85.6	85.0	84.7
1	100hr, cd/m ²	83.9	81.6	78.6	78.6	78.1	78.3
2	0hr, cd/m ²	100.5	97.8	91.7	93.4	91.7	92.7
2	100hr, cd/m ²	49.9	59.2	66.0	69.4	70.5	75.9
2	유지율% 100hr/0hr	49.7	60.5	72.0	74.3	76.9	81.9
	Al, 코팅 wt%	0.95	1.1	1.5	1.9	2.2	2.3

[0047]

본 발명의 바람직한 양태들은 현재 연구되고 있는 것을 제시하여 설명한 것이지만, 당업자에게는 첨부되는 청구의 범위에 의해 한정되는 바와 같은 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 다양한 변화와 변형이 가능할 수 있다는 것이 자명하다.

도면의 간단한 설명

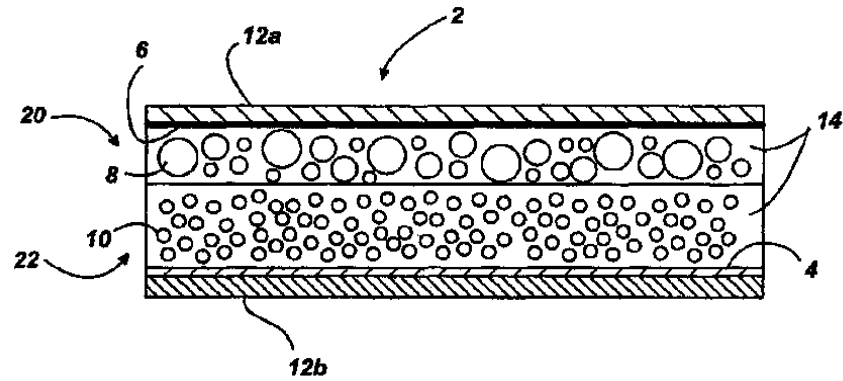
[0023] 도 1은 종래 후막 EL 램프의 횡단면도이다.

[0024] 도 2는 50℃, 90% 상대습도 하에 EL 램프에서 작동되는 종래 CVD 코팅된 EL 인광물질의 알루미늄 함량의 함수로서 100시간 유지율을 도시한 그래프이다.

[0025] 도 3은 본 발명의 ALD/CVD 하이브리드 방법으로 만든 코팅된 인광물질의 총 알루미늄 코팅 중량에 대한 100시간 습도 유지율을 도시한 그래프이다.

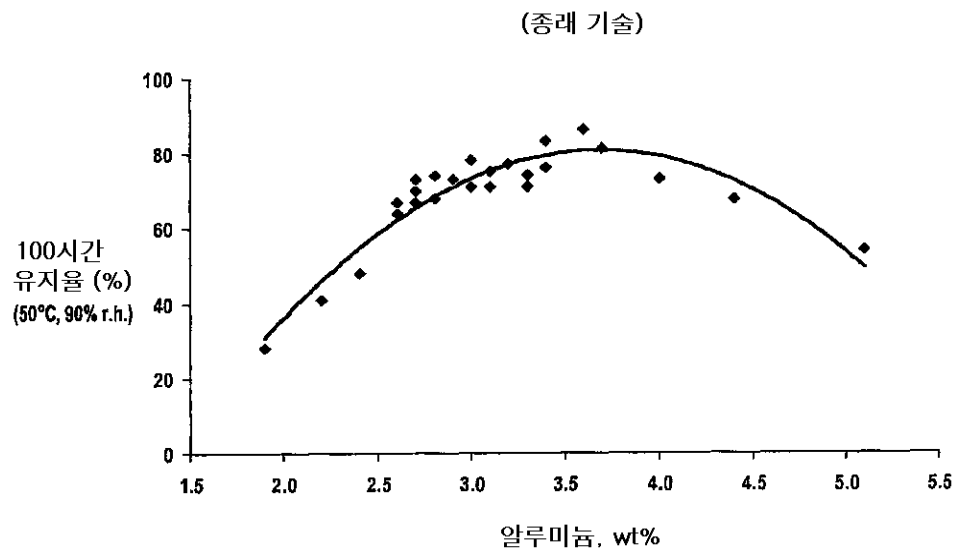
도면

도면1

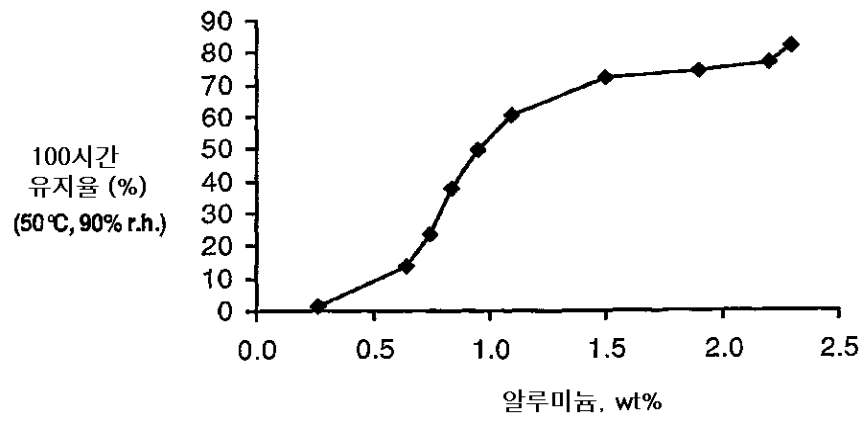


(종래 기술)

도면2



도면3



专利名称(译)	具有高初始亮度的防潮电致发光磷光材料及其制造方法		
公开(公告)号	KR101451992B1	公开(公告)日	2014-10-22
申请号	KR1020087013043	申请日	2007-01-15
[标]申请(专利权)人(译)	环球钨和粉末公司 •全球钨粉粒尺寸		
申请(专利权)人(译)	全球钨粉和大鼻子.		
当前申请(专利权)人(译)	全球钨粉和大鼻子.		
[标]发明人	FAN CHEN WEN 판첸웬 DANG TUAN 댕투안 COVELESKIE JOAN 코벨레스키조앤 SCHWAB FRANK 슈왓프랭크 BENJAMIN DALE 벤자민데일 SHEPPECK DAVID 셸팩데이비드		
发明人	판,첸 웬 댕,투안 코벨레스키,조앤 슈왓,프랭크 벤자민,데일 셸팩,데이비드		
IPC分类号	C09K11/56		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/025 C09K11/584 C23C16/30 C23C16/4417 C23C16/442 C23C16/45525 C23C16/45555 H05B33/10 H05B33/14 Y10T428/2991 Y10T428/2993		
代理人(译)	但是车		
优先权	60/766542 2006-01-26 US		
其他公开文献	KR1020080089336A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及电致发光 (EL) 磷光体, 其中每个单独的磷光体颗粒被封装在无机涂层中, 优选地是羟基氧化铝。封装的磷光体对大气湿度具有极高的火灾敏感性, 并且仅使灯中的初始亮度损失最小。施加涂层的方法是一种混合方法, 其中EL荧光体颗粒首先通过原子层沉积 (ALD) 方法用无机薄膜通过前体涂覆, 该前体在流化床中以重复循环重复引入, 随后通过化学气相沉积 (CVD) 施加另外的涂层。

