

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4515634号
(P4515634)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int.Cl.

C09K 11/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)

F 1

C09K 11/00
C09K 11/08F
G

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-575960 (P2000-575960)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)
 (65) 公表番号 特表2002-527569 (P2002-527569A)
 (43) 公表日 平成14年8月27日 (2002.8.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US1999/018097
 (87) 國際公開番号 WO2000/022064
 (87) 國際公開日 平成12年4月20日 (2000.4.20)
 審査請求日 平成18年7月25日 (2006.7.25)
 (31) 優先権主張番号 09/170,676
 (32) 優先日 平成10年10月13日 (1998.10.13)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 590000422
 スリーエム カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸窒化物カプセル化エレクトロルミネセント蛍光体粒子、製造方法及び用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のカプセル化粒子の各々が、
 湿度により減衰が加速するエレクトロルミネセント蛍光体材料の蛍光体粒子と、
 前記蛍光体粒子を十分にカプセル化して、前記蛍光体粒子に湿度により加速する減衰に
 対して減じられた感度を与える、酸窒化アルミニウム、酸窒化ホウ素、酸窒化珪素、酸窒
 化チタン、酸窒化ジルコニア又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれた少なくとも
 1種類の金属酸窒化物を含む少なくとも1層を含む透明なコーティングと
 を含み、前記コーティングが4:1~1:4の窒素対酸素モル比を有し、前記少なくとも
 1層は、各カプセル化粒子が0.1モルの硝酸銀水溶液に浸漬したとき黒ずみに対して抵
 抗するに十分に緻密である、複数のカプセル化粒子。

【請求項2】

前記透明なコーティング上に適用された少なくとも1つの金属酸化物コーティングをさ
 らに含む請求項1記載のカプセル化粒子。

【請求項3】

前記透明なコーティングが、均一なカプセル特性を有する請求項1又は2に記載のカプ
 セル化粒子。

【請求項4】

前記各カプセル化粒子が0.03μm~1.0μmの厚さのコーティングを有する請求
 項1~3のいずれか1項に記載のカプセル化粒子。

10

20

【請求項 5】

前記各カプセル化粒子が、前記コーティングのない前記蛍光体粒子の初期エレクトロルミネセント輝度の50パーセントに等しいかそれより大きい初期エレクトロルミネセント輝度を有する請求項1～4のいずれか1項に記載のカプセル化粒子。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のカプセル化エレクトロルミネセント蛍光体粒子を含む装置。

【請求項 7】

気相金属含有前駆体、気相窒素含有前駆体および気相酸素含有前駆体を含む1種類以上の前駆体を蛍光体粒子の床に向かわせて前記前駆体を前記蛍光体粒子と化学的に反応させ酸窒化アルミニウム、酸窒化ホウ素、酸窒化珪素、酸窒化チタン、酸窒化ジルコニウム又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれた少なくとも1種類の金属酸窒化物を含む少なくとも1層を含むコーティングでカプセル化する工程を含み、前記コーティングが十分にカプセル化して、前記蛍光体粒子に湿度により加速する減衰に対して減じられた感度を与え、金属酸窒化物を含む前記少なくとも1層は、各カプセル化粒子が0.1モルの硝酸銀水溶液に浸漬したとき黒ずみに対して抵抗するに十分に緻密である、蛍光体粒子をカプセル化する方法。10

【請求項 8】

湿度により減衰が加速する各蛍光体粒子の床を提供する工程と、

気相金属含有前駆体、気相窒素含有前駆体および気相酸素含有前駆体を含む1種類以上の前駆体を提供する工程と、20

前記蛍光体粒子の床を前記前駆体に露出して前記前駆体を前記蛍光体粒子と化学的に反応させ、酸窒化アルミニウム、酸窒化ホウ素、酸窒化珪素、酸窒化チタン、酸窒化ジルコニウム又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれた金属酸窒化物を含む少なくとも1層のコーティングでカプセル化する工程と
を含み、前記コーティングが十分にカプセル化して、前記蛍光体粒子に湿度により加速する減衰に対して減じられた感度を与え、金属酸窒化物を含む前記少なくとも1層は、各カプセル化粒子が0.1モルの硝酸銀水溶液に浸漬したとき黒ずみに対して抵抗するに十分に緻密である、蛍光体粒子をカプセル化する方法。

【請求項 9】

湿度により減衰が加速するエレクトロルミネセント蛍光体粒子の床を提供する工程と、30

少なくとも1つの前駆体が金属-窒素結合を有する1種類以上の前駆体を提供する工程と、

前記蛍光体粒子の床を前記前駆体に露出して前記前駆体を前記蛍光体粒子と化学的に反応させコーティングでカプセル化する工程と
を含み、前記コーティングが酸窒化アルミニウム、酸窒化ホウ素、酸窒化珪素、酸窒化チタン、酸窒化ジルコニウム又はこれらの組み合わせからなる群から選ばれた金属酸窒化物を含む少なくとも1層を含み、前記コーティングが十分にカプセル化して、前記蛍光体粒子に湿度により加速する減衰に対して減じられた感度を与え、金属酸窒化物を含む前記少なくとも1層は、各カプセル化粒子が0.1モルの硝酸銀水溶液に浸漬したとき黒ずみに対して抵抗するに十分に緻密である、蛍光体粒子をカプセル化する方法。40

【請求項 10】

前記前駆体の化学反応が、前記蛍光体粒子に対する熱-化学関連の損傷を最小化し、前記蛍光体粒子の高い初期ルミネセント輝度を保持する温度および条件で生じる請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

発明の分野

本発明は、エレクトロルミネセント蛍光体粒子、特に、耐湿性コーティングでカプセル化され、高いエレクトロルミネセント輝度を示す蛍光体粒子、さらに詳しくは、電気的、50

化学的、熱機械的または表面特性の改善された金属酸化物保護コーティングを有するカプセル化されたエレクトロルミネセント蛍光体粒子に関する。本発明はまた、かかるカプセル化された蛍光体粒子の作成方法にも関する。

【0002】

背景

蛍光体粒子は、フラットパネルディスプレイや装飾、陰極線管および蛍光照明器具のような様々な用途に用いられている。蛍光体粒子によるルミネセンスや光放出は、電界（エレクトロルミネンス）をはじめとする様々な形態のエネルギーを適用することにより刺激される。エレクトロスミネセント（[EL]）蛍光体は商業的に非常に重要である。かかる蛍光体のルミネセント輝度およびこの輝度の「維持」は、蛍光体粒子を特徴付けるのに通常用いられる2つの基準である。10

【0003】

ルミネセント輝度は、通常、対象の蛍光体が励起したときに放出する光の量として報告される。異なる状態の励起に対する蛍光体の放出輝度の感度のために、蛍光体の輝度は、絶対的な輝度としてよりも相対的な輝度として記録するのが便利なことが多い。「維持」とは、操作時間と共に蛍光体が輝度を失う（すなわち減衰する）速度のことを言う。蛍光体粒子が操作されながら高湿度条件下に置かれると、減衰速度は、実質的に増大する。この水分または高湿度の影響は、「湿度により加速する減衰」と呼ばれている。

【0004】

微粒子EL蛍光体は、厚いフィルム構造で最も一般的に用いられている。こうした装置には、通常、蛍光体粒子充填のためのマトリックスを形成する高い誘電率を持つ有機材料の層が含まれる。かかる層は、通常、透明な前電極を有するプラスチック基材上にコートされる。後電極は、誘電体層を挟むようにして、通常、蛍光体層の裏側に付けられる。電界が電極間にかかると、中にある蛍光体粒子が励起されるにつれて、層の近接部分が光を放出する。20

【0005】

有機マトリックスおよび基材材料、および個々の粒子に適用される有機コーティングは、通常、蛍光体粒子に対する水蒸気の拡散により生じる輝度の減衰を防ぐのに無効である。この理由から、厚いフィルムのエレクトロルミネセント装置は、比較的厚い、例えば、25～125μmの耐湿性ポリマー材料で覆われてきた。しかしながら、かかる覆いは、通常高価であり、点灯しない境界ができたり、例えば、熱によって剥がれる可能性がある。30

【0006】

耐湿性を改善するために、蛍光体粒子は、金属酸化物のコーティングのような無機コーティングでカプセル化されてきた。無機コーティング技術は、様々な成功を収めてきた。EL蛍光体粒子を無機コーティングにカプセル化する加水分解に基づくプロセス、例えば、加水分解に基づく化学蒸着（CVD）が最も成功している。加水分解に基づくCVDプロセスにおいては、水および酸化物前駆体を用いて保護コーティングが形成される。かかる加水分解に基づくCVDプロセスは、プロセス関連の蛍光体の損傷を最小にし、高い初期のルミネセント輝度を保持しながら、湿度に感度のないカプセル化蛍光体粒子を作成することができる。40

【0007】

このように、蛍光体の既存のコーティングは、湿度により加速する減衰に対する保護は与えるが、水分から保護し、電気的、化学的、熱機械的または表面特性の改善された新しいコーティング材料に対する要望が尚ある。

【0008】

発明の概要

本発明は、実質的に透明な金属酸化物コーティングを有する新規なカプセル化された蛍光体粒子を提供するものである。本カプセル化蛍光体は、ルミネセント輝度の湿度により加速する減衰に対する感度が減じている。さらに、本発明には、カプセル化粒子を得る50

ための方法も含まれる。

【0009】

本発明の各カプセル化粒子には、水分の存在下、湿度により加速する減衰を示すエレクトロルミネセント蛍光体材料の蛍光体粒子が含まれる。蛍光体粒子は、実質的に透明な金属酸窒化物でコートされる。金属酸窒化物は、蛍光体粒子を十分にカプセル化して、粒子に湿度により加速する減衰に対して減じられた感度を与える。

【0010】

蛍光体粒子は、一般に、硫化亜鉛系蛍光体、硫化カルシウム系蛍光体、セレン化亜鉛系蛍光体、硫化ストロンチウム系蛍光体またはこれら蛍光体化合物の組み合わせの少なくとも1つから作成される。蛍光体粒子は、高温に露出されると、湿度により加速する減衰および熱劣化に対して感度がある。

【0011】

本発明によれば、金属酸窒化物コーティングは、蛍光体粒子を十分にカプセル化して、蛍光体が水分や水に露出されるのを防ぐ。金属酸窒化物コーティングには、单一金属酸窒化物、混合金属酸窒化物またはかかる層の組み合わせの1層以上の層が含まれる。1層以上の層は、通常、金属酸窒化物コーティングの厚さの合計が約0.03μmから約1.0μmとなるように適用される。金属酸窒化物中の金属成分は、アルミニウム、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムまたは好ましい金属の組み合わせから選ばれるのが好ましい。本発明の酸窒化物コーティングは、約4:1~約1:4の窒素対酸素モル比を有しているのが好ましい。

【0012】

本発明の金属酸窒化物コーティングの、濃縮水分またはその他液体の水に露出されることによる化学劣化に対する感度が下がる(すなわち、液体の水のある環境に対する耐食性が増す)。本発明の金属酸窒化物コーティングが十分に非多孔性であるのが望ましい。非多孔性コーティングは、湿度に対する感度の低い蛍光体粒子を与える。コーティングは十分に非多孔性であり、また、水による化学劣化(すなわち、腐食)に対して十分な抵抗力があって、カプセル化された粒子が、0.1モルの硝酸銀水溶液に浸漬しても耐え実質的に黒ずみに対する抵抗力をもつものであるのが好ましい。かかる硝酸銀試験は、一般に、蛍光体コーティングの透過性を確認するために用いられている。水による腐食に対する抵抗力があるため、本発明の金属酸窒化物コーティングは、液体の水のある環境で長い期間にわたって耐えられる。さらに、本発明のカプセル化粒子は、コーティングのない蛍光体粒子の初期のエレクトロルミネセント輝度の約50%以上の初期のエレクトロルミネセント輝度を有するのが好ましい。

【0013】

本発明はまた、かかるカプセル化された蛍光体粒子の新規な作成方法にも関する。本方法は、湿度により減衰が加速するエレクトロルミネセント蛍光体粒子の床を提供する工程と、気相金属含有前駆体、気相窒素含有前駆体および気相酸素含有前駆体を含む1種類以上の前駆体を提供する工程と、前駆体が金属酸窒化物コーティングを有する前記蛍光体粒子と化学的に反応してカプセル化するように、蛍光体粒子の床を前記前駆体に露出する工程とを含む。本発明で用いる1種類以上の前駆体は、金属成分と窒素成分が単一の前駆体に存在する化合物を含むことができる。さらに、金属成分、窒素および酸素を含有する単一前駆体を用いて、本発明の金属酸窒化物を形成することができる。得られるコーティングは実質的に透明であり、十分にカプセル化をして、蛍光体粒子の湿度により加速する減衰に対する感度が減じる。

【0014】

詳細な説明

本発明によれば、金属酸窒化物コーティングを蛍光体粒子に適用して、湿度により加速する減衰から該粒子を保護することを見出した。

【0015】

本発明で用いる粒子は、通常、電界による刺激でルミネセントまたは光放出をする蛍光

10

20

30

40

50

体粒子である。本発明のエレクトロルミネセンス蛍光体粒子は、例えば、硫化亜鉛系蛍光体、硫化カルシウム系蛍光体、セレン化亜鉛系蛍光体、硫化ストロンチウム系蛍光体またはこれらの組み合わせを含む。本発明に用いる蛍光体は、通常の方法に従って処方してよい。例えば、硫化亜鉛系蛍光体は周知であり、通常、1種類以上の硫化銅、セレン化亜鉛および硫化カドミウムのような化合物を硫化亜鉛構造内の固体溶液中に、または粒子構造内の第2の相または部位として含んでいる。ここで用いる蛍光体粒子は、主に所望の用途に応じて異なるが、様々なサイズとすることができる。本発明で用いる各蛍光体粒子は、水分または水に露出すると減衰が加速するという望ましくない性質を示す。

【0016】

金属酸窒化物コーティングを用いて、蛍光体の湿度による減衰が加速されるのを防ぐ。
本明細書で用いる、金属酸窒化物コーティングとは、主に少なくとも1種類の金属と窒素と酸素とからできた材料のことを言う。本発明において、コーティングとは、単一金属酸窒化物、混合金属酸窒化物またはかかる層の組み合わせの1層以上の層として定義される。コーティングは実質的に透明で、蛍光体から放出される光を通す。さらに、コーティングは十分に非多孔性で、蛍光体粒子を適切にカプセル化して、湿度により加速される減衰に対する感度を減じる。1層以上の層は、通常、金属酸窒化物コーティングの厚さの合計が約0.03μmから約1.0μmとなるように適用される。厚すぎるコーティングは透過性が低くなる傾向にあり、輝度が減じてしまう。

【0017】

酸窒化物コーティングの金属成分は、アルミニウム、ホウ素、ケイ素、チタンおよびジルコニウムまたはこれらの組み合わせからなる群より選択されるのが好ましい。酸窒化物コーティング中の成分のモル比は、窒素が、微量を超えるレベルでコーティング中に含まれているため、実質的に窒素を含まない金属酸化物コーティングを覆うコーティングの電気的、化学的、熱機械的または表面特性を向上または改善するのに十分であることを示している。コーティングの酸素含量は、純粋な窒化物コーティング中に存在する微量なレベルを超える。通常、酸窒化物コーティングの酸素成分が、可視光を透過し、所望の物理特性を改善する透明な特性を与える。金属酸窒化物コーティングの透明性は、蛍光体から有用なレベルの可視光がコーティングを通過するのに十分なものとする。酸窒化物コーティングの窒素対酸素モル比は、好ましくは約4:1～約1:4、最も好ましくは約3または2:1～約1:2または3、さらに好ましくはほぼ約1:1である。金属酸窒化物コーティング中の金属成分のモル比は、コーティングに用いた特定の金属の原子価によって大きく異なる。酸窒化物はまた、本明細書に記載したのと少なくとも同様の条件下で、蛍光体粒子のコーティング形態で生成することのできる、前駆体材料または蛍光体粒子起源のものをはじめとするその他の元素および化合物も含んでいてよい。

【0018】

本発明の方法は、湿度により減衰が加速するエレクトロルミネセント蛍光体粒子の床を提供する工程と、気相金属含有前駆体、気相窒素含有前駆体および気相酸素含有前駆体を含む1種類以上の前駆体を提供する工程と、前駆体が蛍光体粒子と化学的に反応して金属酸窒化物コーティングでカプセル化するように、蛍光体粒子の床を前駆体に露出する工程とを含む。1種類以上の前駆体は、コーティングに所望の金属酸窒化物を形成することのできる好適な前駆体を含む。得られるコーティングは実質的に透明であり、水分および水による化学劣化に対して抵抗性があって、十分にカプセル化をして、蛍光体粒子の湿度により加速される減衰に対する感度を減じる。

【0019】

本発明の方法は、通常の化学蒸着(CVD)技術を用いて行われる。例えば、金属酸窒化物コーティングは、常圧CVDまたはプラズマCVDを用いて蛍光体粒子に適用することができる。この代わりに、スパッタリングのようなその他の通常のコーティング方法を用いて、金属酸窒化物コーティングを適用してもよい。コーティングプロセスは、蛍光体粒子を前駆体気体混合物の床に露出して、気相金属含有前駆体、窒素含有前駆体および酸素含有前駆体をはじめとする1種類以上の前駆体の気相反応により各蛍光体粒子をコート

10

20

30

40

50

するものである。反応は、カプセル化している蛍光体粒子に与える熱 - 化学関連の損傷を少なくとも実質的に最小にする条件下の温度で生じる。

【0020】

本発明の方法の実施に際しては、未コートの蛍光体粒子を反応器に入れて、適切な温度まで加熱する。蛍光体粒子を十分にカプセル化するコーティングを形成するために、粒子は、反応チャンバーにおいてしばらく攪拌するのが好ましい。蛍光体粒子を攪拌するのに有用な方法としては、振とう、振動または反応器の回転、粒子のかき混ぜ、または流動床での懸濁が例示される。かかる反応チャンバーにおいて、粒子は、各粒子の実質的に全表面が露出されて、粒子と反応前駆体がよく混ざるように、多くの異なる方法で攪拌される。通常、好ましい反応チャンバーは流動床反応器である。流動は、粒子の凝集を効果的に防いで、粒子と反応前駆体材料を均一に混合し、より均一な反応条件を与える傾向があり、その結果、極めて均一なカプセル化特性が得られる。10

【0021】

多くの場合必要とされないが、凝集する傾向の蛍光体粒子を用いるときは、流動助剤、例えば、少量のヒュームドシリカを添加するのが望ましい。かかる助剤および有用な量は、当業者であれば容易に選択することができる。

【0022】

気相の所望の前駆体材料を、反応器に加え、気相反応を生じさせて、金属酸窒化物コーティングを蛍光体粒子の表面に形成する。気相金属含有前駆体は、その他の前駆体ガス流と反応可能で、金属酸窒化物コーティングの金属成分を与える金属化合物である。例えば、金属塩化物が、一般にCVDプロセスに金属源として用いられる。さらに、本発明のコーティングを作成するのに有機金属源を用いてもよい。例えば、アルキルシランを用いて、金属酸窒化物コーティングのためにケイ素源を与えてよい。その他の揮発性金属含有前駆体化合物としては、金属アルキル類、金属アルコキシド類、金属カルボニル類および金属ジケトネット類が例示される。本発明の混合金属酸窒化物コーティングを形成するために、2種類以上の金属前駆体を用いてもよい。20

【0023】

本発明の窒素含有前駆体は、その他の気相前駆体流と反応可能で、所望のコーティングを形成する窒素化合物である。別個の金属含有前駆体と、酸素含有前駆体を用いるときは、アンモニアを窒素含有前駆体として用いるのが好ましい。酸素含有前駆体は、通常、酸素または水である。しかしながら、CVD用途に好適な他の通常の酸素源を本発明に従って用いてもよい。30

【0024】

この代わりに、少なくとも金属源および窒素源を单一化合物に与えてよい。金属 - 窒素結合を有する化合物を用いると、プラズマを用いずに低温CVD反応を行って、蛍光体粒子の熱 - 化学劣化を減少することができる。金属 - 窒素結合を持つ化合物としては、アルミニウム、ホウ素、ケイ素、チタンまたはジルコニウムの好ましい金属のメチルアミノ錯体（例えば、テトラキスジメチルアミノチタニウム）が挙げられる。これらの化合物は、金属と窒素の両方の源として用いたり、その他の金属含有前駆体または窒素含有前駆体と共に用いて、金属酸窒化物コーティングを形成することができる。40

【0025】

本発明の金属酸窒化物コーティングはまた、金属と窒素と酸素とを含む单一源の前駆体を用いて作成することもできる。例えば、金属、アルキルアミノ配位子、およびアルコキシやカルボキシレート基のような酸素含有配位子を含む気相前駆体を本発明のプロセスに用いることができる。

【0026】

前駆体流を気相において反応チャンバーに向ける。前駆体材料を気相にし、これを反応チャンバーに添加する一つの技法は、本明細書においてキャリアガスと呼ばれる、好ましくは、不活性の気体流を、前駆体材料の純粋な液体を通して泡立たせて、反応チャンバーに入れるものである。ここで用いてよい不活性ガスとしては、アルゴンと窒素が例示され50

る。所望のN/O比が維持されるのであれば、酸素および/または空気を用いてもよい。しかしながら、過剰量の酸素を反応器に導入すると、必要な窒素含量を有する所望の酸窒化物コーティングが形成されなくなる可能性がある。さらに、開放反応器については後方拡散に頼る、または所望の酸窒化物コーティングを得るために窒素バージに頼る必要がある。キャリアガスを用いる一つの利点は、キャリアガス/前駆体流を用いて、反応チャンバー中の蛍光体粒子を流動化させて、所望のカプセル化プロセスを促すことである。さらに、かかる技術は、前駆体材料の反応器への導入速度を容易に制御する手段を提供するものである。

【0027】

前駆体ガス流を、蛍光体化合物に露出して反応させて、本発明の金属酸窒化物コーティングを形成する。コーティングを形成するとき、全ての流れを同時に反応器に送る。層状金属酸窒化物コーティングを形成するときは、最初の層の前駆体流を、粒子がカプセル化されるまでに、最初に反応器に送る。後の層は、カプセル化粒子に、追加の前駆体流を向けることによって形成する。外側層は、金属酸窒化物コーティングを覆う金属酸化物コーティングを含むのが望ましい。

【0028】

前駆体流量を調整して、適正な付着速度とし、所望の品質および特性の金属酸窒化物コーティングを与える。流量を調整して、反応器チャンバー中に存在する前駆体材料の比率が、蛍光体粒子の表面に酸窒化物が付着するのを促すようなものとする。

【0029】

特定の用途に最適な流量は、反応チャンバー内の温度、前駆体流の温度、反応チャンバー内の粒子攪拌の程度、および用いている特定の前駆体に部分的に依存するものである。当業者であれば、実験によって有用な流量を決めることができる。前駆体材料を反応チャンバーに移動するのに用いるキャリアガスの流量は、所望通りに蛍光体粒子を攪拌し、また最適量の前駆体材料をチャンバーに移動するのに十分なものとするのが望ましい。

【0030】

また、前駆体材料は十分に高い蒸気圧を有していて、十分な量の前駆体材料が、コーティングプロセスのために反応器に移動して、好都合な早い速度で進むのが好ましい。例えば、高めの蒸気圧を有する前駆体材料は、低蒸気圧を有する前駆体材料よりも早い付着速度を与えるため、カプセル化に使う時間が短くて済む。前駆体源を加熱して、材料の蒸気圧を増大してもよい。加熱源と反応器との間の凝結を防ぐために、前駆体材料を反応器に移動するのに用いる管類またはその他手段を加熱する必要がある。多くの場合、下記の表にあるように、前駆体材料は、室温で純粋な液体の形態である。前駆体材料は、昇華させることの可能な固体として入手可能な場合もある。

【0031】

最も好ましい前駆体材料は、本発明のコーティングを、蛍光体粒子に多大な損傷を与えないよう十分に低い温度で形成可能なものである。反応器の温度は、付着されるコーティングが十分にカプセル化されて、湿度により加速される減衰に対して所望の保護を与え、液体の水に対する耐食性があつて、一方で、初期の輝度の喪失につながるような粒子表面に固有の熱的損傷を与えず、悪影響のある熱-化学反応を生じさせないような温度に維持されるのが望ましい。CVD反応で酸窒化物化合物を形成するのに必要な温度は、酸化物を形成するための特定の反応よりも高い傾向にある。しかしながら、条件は酸化ほど強くはなく、反応性前駆体または金属-窒素結合含有前駆体をここで例証したように用いて、蛍光体粒子に与える熱-化学的損傷を減じる、または最小にすることができる。低すぎると温度で行われるカプセル化プロセスは、湿度により加速する減衰に対して所望の抵抗性のないコーティングとなる傾向にある。かかるコーティングは、十分に水分を透過しない。というのは、開放構造だったり、過剰にトラップされたり、未反応の前駆体成分を含む構造を持つためと考えられる。高すぎる温度で行われるカプセル化プロセスは、例えば、エレクトロルミネセント輝度が減じる、対象の蛍光体から放出される光の色が変化したりシフトしてしまい望ましくない、対象の蛍光体材料の固有減衰特性が劣化する、といった結

10

20

30

40

50

果になる。

【0032】

本発明のカプセル化された蛍光体粒子は、湿度に対する感度が減じ、同時に、電気的、化学的、熱機械的または表面特性が改善される。本発明の得られるコーティングは、十分に非多孔性で、カプセル化粒子を硝酸銀に露出したときに蛍光体粒子が実質的に黒くならない。さらに、カプセル化蛍光体粒子は、許容されるレベルの初期ルミネセント輝度を保持している。各カプセル化粒子は、蛍光体粒子の初期のエレクトロルミネセント輝度の約50パーセントに等しい、またはこれを超える初期のエレクトロルミネセント輝度を有しているのが好ましい。カプセル化粒子の初期のエレクトロルミネセント輝度は、蛍光体粒子の初期のエレクトロルミネセント輝度の約80パーセントに等しい、またはこれを超えるのが最も好ましい。10

【0033】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、これに限られるものではない。特に断らない限り、以下の試験手順を実施例では用いた。実施例に挙げた特定の材料および量、ならびにその他の条件および詳細は業界において広く解釈されるべきものであって、本発明を不当に制限したり限定するものとは解釈されない。

【0034】

実施例

カプセル化プロセス

本発明の実施例を調製するのに用いたコーティングプロセスは通常のカプセル化プロセスであり、本明細書にその全体が参考文献として組み込まれる米国特許第5,156,885号に開示されているのと同様である。直径40ミリメートルの流動床反応器(150gの試料)または20mmの反応器(小さめの試料)を用いた。それぞれが、単一の下部入口を有するガラスフリットタイプの漏斗を備え、反応器床の下部(すなわち、ベースフリット)に好適な大きさにしたフリット(例えば、サイズCまたはD)と、ベースフリットの上部に蛍光体粒子を含んでいる。各反応器を修正して、制御しながら所望の温度まで加熱されたようにした(例えば、油浴浸漬またはワイヤテープ加熱により)。別個のガス入口管を用いて、前駆体蒸気を各反応器に導入した。ガラスフリットを用いる代わりに、各入口管の先端にテープをつけて前駆体蒸気を分散させた。すなわち、このテープは、入口管から、ベースフリット上部にある蛍光体粒子へと前駆体蒸気が泡立つようにするためのものであった。20

【0035】

各反応器について、前駆体のガス入口管を流動床に挿入して、蛍光体粒子へと広がるようにして、前駆体蒸気流(すなわち、キャリアガスと前駆体蒸気)を、蛍光体粒子近傍またはその下部にあるベースフリットの直ぐ上(すなわち、反応ゾーン)に導入した。この代わりに、これらの入口管を反応器の側部を通して配置することもできる。

【0036】

好適なサイズの気泡管を各前駆体に用いた。各気泡管のサイズおよび各入口管の量については、少なくとも部分的に、前駆体材料の揮発性、所望の流量を反応器から得るために必要な気泡管からの流量に応じて違いがある。気泡管はそれぞれ、特に記載された以外はほぼ室温に保たれた。窒素をキャリアガスとして用いた。30

【0037】

試験手順

輝度試験：実施例の初期(B_0)および保持エレクトロルミネセント輝度を、前記の組み込まれた米国特許第5,156,885号に開示されているように、それぞれ、油細胞および油グリッド飽和気密試験を用いて求めた。得られたデータを、未コートの蛍光体またはカプセル化粒子の初期の輝度のパーセントとして、それぞれ初期の輝度と保持された輝度として記録する。

【0038】

硝酸銀試験：カプセル化した粒子を0.1モルの硝酸銀溶液に浸漬して、金属酸化物40

コーティングの多孔性を試験した。未コートの蛍光体粒子は、硝酸銀に露出すると暗色または黒色に変わる。明色に変わらるカプセル化粒子は許容される結果であることを示すものである。

【0039】

N/O比を走査オージェ電子分光法分析から見積もった。詳しいプロフィールは、コーティングを通じたスペッタリングにより得られた。

【0040】

蛍光体の仕様

市販のSylvania 729型蛍光体粒子を実施例では用いた。729型の蛍光体は
10 硫化亜鉛系の蛍光体である。

【0041】

実施例1～6 アルミニウム酸窒化物コーティング

前に開示したカプセル化プロセスにて、蛍光体粒子をアルミニウム酸窒化物コーティングでカプセル化した。約150グラムの蛍光体を常圧で反応器に入れた。反応器を表1に示した温度()に維持した。三塩化アルミニウムを金属含有前駆体として用いた。粉末形態の三塩化アルミニウムを150 の温度に維持し、昇華により蒸発させた。窒素キャリアガスを、示した速度(cc/分)で源容器に流すことにより、蒸気三塩化アルミニウムを反応器に仕込んだ。それと同時に、アンモニアの別の流れを、表に示した通りに反応器に導入した。試験のいずれかについては、空気も反応器に導入した。コーティングの合計時間(hr)もまた表1に示してある。

【0042】

【表1】

10

20

実施例番号	塗光体(グラム)	AlCl ₃ (sccm)	NH ₃ (sccm)	空気(sccm)	温度(°C)	時間(hr)	B ₀ (%)	N/O
1	150	500	500	0	350	10		
2	150	500	500	0	350	10		
3	150	500	500	0	500	10	38	4:1
4	150	500	500	10	500	10	67	
5	150	500	500	50	500	10	15	
6	150	700	400	40	550	2.5	38	2:3

10

20

30

40

【0043】

硝酸銀試験：実施例1および2は硝酸銀に対する抵抗力が乏しかった。より高い付着温度が必要であった。試料3～6は、硝酸銀に対する初期の抵抗力は中程度～良好であったが（明るい黄褐色）、恐らくコーティングの腐食によって、数時間から数日後には黒くなってしまった。

【0044】

輝度：実施例3および4は、単純な後方拡散に加えて（4:1のN/O比）、反応に空気を用いたことに対応して輝度が増大している。2回のN/O比測定についてのフローに基づくと、試料4の比率は約1:1またはこれよりやや高いと考えられる。

【0045】

実施例7～11 酸窒化ケイ素コーティング

金属含有前駆体がトリスジメチルアミノシラン（T D A S）であった以外は、実施例1～6に用いたのと同様の方法で実施例をカプセル化した。T D A Sは、蒸発させる前、室温で純粋な液体として保たれていた。得られた結果の処理条件は表2に示してある。

【0046】

【表2】

実施例番号	蛍光体 (グラム)	TDAS (sccm)	NH_3 (sccm)	空気 (sccm)	N_2 (sccm)	温度 (°C)	時間 (hr)	B_0 (%)	N/O
7	30	11	65	0		350	5.5	45%	1:3
8	30	11	65	10		350	5.5	51%	1:3
9	30	11	65	0		500	5.5	53%	1:1
10	30	11	65	10		500	5.5	73%	2:3*
11	150	400	500	500	500	500	5.0	80%	

*この試料の表面近くは酸素含有量が多くかった。

表2

10

20

30

【0047】

硝酸銀試験：実施例7および8を含めて、全実施例の初期および経過硝酸銀試験の結果は良好～優れていた（数週間の露出で明るい黄褐色）。

【0048】

輝度：実施例7および8は、酸素含有量が高いにも関わらず中程度の輝度であった。実施例9～11は窒素含有量が多く、これらの条件下では付着させた酸素含有量を増大するために80%までの初期の輝度の増大を示した。

【0049】

実施例12～14 プラズマCVD

実施例12～14において、酸窒化ケイ素コーティングをプラズマCVDにより付着させた。反応系は、蛍光体粒子を保持するために、フリット水晶板を溶融した直径4インチの水晶管から構成されていた。前駆体はトリメチルシラン、TMS、 NH_3 および O_2 であった。結果の処理条件は表3に示してある。

【0050】

40

50

反応器ガスは、TMSガスについてはマスフローコントローラ、アンモニアおよび酸素ガスについてはロータメータで測定した。ガスは予備混合して、水晶管の下部に導入した。ガスの流量を調整して、フリット水晶板への蛍光体粒子の主たる流動化を行った。真空ポンピングスタックに取り付けられたポンピングラインによってガスを水晶管の上部で排出させた。スタックは、機械式ポンプ（A1cate1製の30cm二段式機械式ポンプ）の付いたルーツ送風機（A1cate1製200cmルーツ真空送風機）から構成されていた。蛍光体粒子がポンプに付くのを防ぐために、水晶管とポンピングスタックの間に微粒子トラップを取り付けた。

【0051】

可変真空コンデンサ（Jennings 2300ピコファラッドコンデンサ）に並列に接続された水冷銅管（二回転コイル）により水晶管内にプラズマを生成した。二回転コイルおよびコンデンサが13MHzで共振回路を形成するように、可変コンデンサを調整した。この共振LC回路は、クラスCの発振機により駆動された（かかる発振機の説明については、例えば、「工業的高周波数電力」E. May、130頁、Chapman & Hall、ロンドン（1949年）を参照のこと）。発振機のプレート電力は0.9~2.5kWで変化した。プラズマに分配された実際の電力はかなり低く、0.4~1.0kWの範囲と計算された。

【0052】

前駆体はトリメチルシラン、TMS、NH₃およびO₂であった。処理条件および結果を表3に示してある。水晶管の壁から集めた試料を、オージェ電子分光法により分析した。結果を表3に示してある。

【0053】

【表3】

10

20

実施例番号	蛍光体 (グラム)	TMS (sccm)	NH ₃ (sccm)	O ₂ (sccm)	P (mtorr)	時間 (hr)	B ₀ (%)	N/0
12	100	5.4	239	184	550	24	86%	6:100
13	100	11	290	105	390	22.5	84%	7:10
14	100	16.4	211	105	360	18		

10

20

30

表3
実施例番号

【0054】

実施例15～20 酸窒化チタンコーティング

テトラキスジメチルアミノチタンを金属含有前駆体として用いた以外は、実施例15～20を実施例1～11と同様にして作成した。実施例18～20については、この前駆体を95まで加熱して、前駆体の蒸気圧および対応のフラックスを増大した。処理条件および得られた結果を表4に示してある。

40

【0055】

【表4】

実施例番号	蛍光体(グラム)	TDAT(sccm)	NH_3 (sccm)	空気(sccm)	温度(°C)	時間(hr)	B_0 (%)	N/O
							3.5:1	2.0:1
15	15	500	50	0	300	7	<10%	1.5:1
16	15	500	50	0	400	5	22%	2.0:1
17	15	500	50	16	400	5.5	32%	3.5:1
18	150	600	420	100	500	3	21%	
19	150	600	420	250	500	3	33%	
20	150	500	1000	1000	500	4	33%	

10

20

30

表4

【0056】

硝酸銀抵抗性：300～400で付着させた実施例15～17は、退色に対する抵抗性が不良～中程度であった。500で付着させた実施例18～20は、退色に対する抵抗性が良好～優れていた。実施例18～20の輝度保持について、100%R.Hで以下の操作で試験した。24時間後、未コートの蛍光体が10%未満であるのに対して、それぞれ50%、22%および63%保持していた。

40

【0057】

輝度：窒素の多い実施例は、窒化チタンの黄褐色／金色という特徴を有し、低輝度であった。実施例15は導電性が強すぎて試験できなかった。500で強めの空気流でコートした実施例は、初期の輝度がやや改善されており、低温試料の外観、流れおよびN/Oデータに基づくと、約1:1に近い低めのN/O比を有していた。

【0058】

以下の実施していない予想実施例によりさらに本発明を説明する。

【0059】

予想実施例1

蛍光体粒子を、前述の実施例で用いたのと同じ反応器に入れる。蛍光体粒子を含有する

50

反応器を、約400～約600の温度に維持する。四塩化ケイ素と三塩化アルミニウムの別個の金属含有前駆体ガス流を、実施例1～4の全フラックスに相当するものを与えるような速度で反応器に流す。アンモニアと空気の前駆体ガス流を同時に実施例1～4に示した反応器に加える。

【0060】

蛍光体を、酸窒化ケイ素アルミニウムコーティングによりカプセル化する。コーティングの窒素対酸素比は約1となるようにする。コーティングは、硝酸銀に露出したときに粒子の黒ずみを防ぐために十分に非多孔性とする。

【0061】

予想実施例2

10

蛍光体粒子を、前述の実施例で用いたのと同じ反応器に入れる。蛍光体粒子を含有する反応器を、約300～約500の温度に維持する。実施例7～11と同様に、蛍光体1グラム当たり等量のフラックスを与えるような流量でトリスジメチルアミノアンモニウムおよびトリスジメチルアミノシランの前駆体ガス流を反応器に入れる。実施例12に相当する流量で酸素も反応器に加える。

【0062】

蛍光体を、酸窒化ケイ素アルミニウムコーティングによりカプセル化する。コーティングの窒素対酸素比は約1となるようにする。コーティングは、硝酸銀に露出したときに粒子の黒ずみを防ぐために十分に非多孔性とする。

【0063】

予想実施例3

20

蛍光体粒子を、前述の実施例で用いたのと同じ反応器に入れる。蛍光体粒子を含有する反応器を、約300～約600の温度に維持する。ケイ素、アルキルアミノ配位子および酸素配位子を含有する単一の前駆体ガス流を、実施例7～11に示したのと等しいフラックスを与えるのに十分な流量で反応器に入れる。

【0064】

反応の結果、蛍光体粒子は酸窒化ケイ素コーティングでカプセル化される。コーティングの窒素対酸素比は約1となるようにする。コーティングは、硝酸銀に露出したときに粒子の黒ずみを防ぐために十分に非多孔性とする。

【0065】

本発明の一般的な原理の上記の開示および先の詳細な説明から、当業者であれば、本発明に行える様々な修正を容易に行えるであろう。従って、本発明の範囲は、添付の請求項およびこの等価物によってのみ限定されるものとする。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 バッド,ケントン ディー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ピー.オー.ボックス 3
3427

(72)発明者 デビット,モーゼス エム.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ピー.オー.ボックス 3
3427

(72)発明者 リーダー,スティーブン エル.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ピー.オー.ボックス 3
3427

(72)発明者 モー,キュン エイチ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ピー.オー.ボックス 3
3427

審査官 中西 祐子

(56)参考文献 特開平08-236274(JP,A)

特開平09-104863(JP,A)

特開平01-102892(JP,A)

特開平10-083887(JP,A)

特開平06-299118(JP,A)

特開平11-260557(JP,A)

特表2002-507235(JP,A)

米国特許第05126166(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89、JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)