(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/70 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년06월16일
(11) 등록번호 10-0553140
(24) 등록일자 2006년02월10일

(21) 출원번호 10-1991-0006896
(22) 출원일자 1991년04월24일

(65) 공개번호 10-1991-0018517
(43) 공개일자 1991년11월30일

(30) 우선권주장 514,440 1990년04월25일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 켄톤데레크버드
미합중국, 미네소타 55144-1000, 세이트폴, 3엠센터

(74) 대리인 도두형

심사관 : 이태영

(54) 봉입된전기발광성인광체및이의제조방법

요약

피막된 일렉트로루미네선스 인광체 입자 및 그의 제조 방법

인광체 입자를 매우 얇은 산화물층으로 피막시켜 수분의 침입으로 부터 보호한다. 입자는 산화물 전구 물질을 약 25℃ 내지 약 170℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 150℃의 온도하에 증기상 가수분해 반응에 의해 피막된다. 수득된 피막층 입자는 높은 초기 루미네선스 광도 및 습도-가속화 광도 리변에 대한 높은 저항성을 나타낸다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명에 의한 봉입된 인광체 입자를 제조하는 방법의 한 구체예를 도시한 개요도이다.

제2도는 본 발명의 인광체 입자의 횡단면도이다.

제3도 및 제4도는 본 발명의 봉입된 인광체 입자의 감쇠(decay) 특성과 동일한 조성으로 된 피복되지 않은 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기발광성(electroluminescent) 인광체 입자(phosphor particle), 특히 강한 내습성과 높은 전기발광 명도를 나타내는 봉입된(encapsulated) 인광체 입자에 관한 것이다.

본 발명은 또한 봉입된 인광체 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

인광체 입자는 평판 디스플레이와 장식대, 음극선관 및 형광 설비 등에 다양하게 이용되고 있다. 인광체 입자에 의한 발광 또는 빛의 방사는 열(열발광), 빛(광루미네슨스), 고에너지 방사선(예: x-선 또는 e-빔), 또는 전기장(전기발광) 등에 의해 자극될 수 있다.

전기발광성(electroluminescent)("EL") 인광체는 상업적으로 특히 중요하다. 이와 같은 인광체의 명도 및 그 명도의 "지속도"(maintenance)는 인광체 입자를 특정하는 두가지 중요한 기준이다. 발광 명도는 통상 들뜬 상태에서 인광체에 의해 방출되는 빛의 양으로 표시된다. 예컨대 푸트-램버트(foot-Lamberts, "ft-L")로 절대 명도를 기재할때는 인광체가 들뜨는 조건 역시 기재되어야 하는데, 특정 인광체의 절대 발광 명도는 통상 여러가지 인자의 조합에 의해 결정되기 때문이다. 예를 들면, 발광성 인광체의 절대 명도(absolute brightness)는 부하된 전기장의 특정 전압과 진동수, 및 인광체의 온도와 함께 기록되어야 한다. 또한, 얻어지는 발광 명도는 방출광의 크기를 측정하는 시험기기의 물리적 특성 및 구체적 성질에 따라 어느 정도 좌우된다. 전형적인 시험 장치는 후술하는 바와 같은 두꺼운 필름 전기발광성 장치와 동일한 다수의 부재들을 구비한다. 특정 인광체의 절대 명도를 정확히 측정함에 있어서, 중요한 특성으로는 인광체 층의 두께, 유전성 매트릭스 내의 인광체 입자의 농도 또는 하중량, 특정 유전성 매트릭스 물질의 특성, 및 전면 전극의 투명도를 들 수 있다. 들뜬 상태의 변화에 대한 인광 방출 명도의 감도 때문에, 인광체의 명도는 통상 절대 명도 대신에 상대 명도(relative brightness)로서 기록된다. "지속도"(maintenance)란 작업중에 인광체가 명도를 상실하는 속도를 말한다. 문헌[토온톤, Electroluminescent Maintenance, Jour. of Electrochem. Soc., pp 895-907, 제107 권, 제11호, 1960 년 11 월]에 기재된 바와 같이, 작동시간에 따른 명도의 감소는 인광체의 전형적인 특성이다. 또한 인광체 입자가 작동시에 고습도 조건에 적용되면 감쇠(decay)속도가 실질적으로 증가된다. 상기 문헌중 "대기중 수증기는 실용적인 관점에서 볼때 전기발광성의 지속도에 가장 유해한 영향을 미친다" 라는 내용을 참조할 수 있다. 이하에서는 이와 같은 습기 또는 고습도의 영향을 "습도-가속된 감쇠"(humidity-accelerated decay)로 언급하고자 한다.

작동중에 상대습도가 0 인 상태에서 관찰되는 감쇠 특성은 인광체의 고유한 지속도 특성 또는 고유 감쇠(intrinsic decay)로 언급한다. 고유 감쇠는 전압, 진동수 및 온도 등의 작동 조건에 따라 변화하지만, 주어진 일단의 작동 조건하에서 특정 인광체에 대해 실질적으로 동일한 재현성을 나타낸다. 토온톤의 문헌에 언급된 바와 같이, 고습도, 예컨대 약 80% 이상의 상대습도하에서의 작업은 인광체의 고유 감쇠 속도에 비해 10 배 이상의 감쇠 속도의 증가를 나타낸다.

입자형 EL 인광체는 통상 두꺼운 필름 구조물로 사용된다. 이러한 장치는 통상 유기 유전성 매트릭스층(예를 들면, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 셀룰로오스 물질 등)을 포함하며. 이는 높은 유전 상수를 갖고 인광체 입자(예, 황화물계 인광체 입자)로 충전되는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같은 층은 통상 투명한 전면 전극을 구비한 플라스틱 기판상에 피복된다. 후면 전극, 예를 들면 은 잉크 인쇄된 알루미늄 호일 또는 스크린은 통상 인광체 층의 배면에 부착된다. 전극들을 교차하여 전기장이 적용되면, 그 내부의 인광체 입자가 들뜸에 따라 상기 층의 인접 부분이 발광한다. 또한, 이 구조물은 경우에 따라 인광체 층과 후면 전극 사이에 유전체 층을 포함할 수 있다.

유기 매트릭스 및 피복층은 습도-가속된 감쇠를 일시적으로 지연시킬 수 있으나, 일단 수분이 매트릭스 또는 피복층을 침투한 후에는 통상적으로 발광 명도를 급격히 손실하는 현상이 나타난다. 유기 매트릭스 및 기재는 대개 수증기가 인광체 입자로 침투하는 것을 방지하기에 불충분하며, 따라서 후속하는 명도의 감쇠를 방지하는데 비효율적이다. 이러한 이유로, 두꺼운 필름형 전기발광 장치는 통상 비교적 두꺼운, 예를 들면 25 내지 125 미크론 두께의 내습성 물질, 예컨대 얼라이드 케미칼에서 시판하는 ACLAR 중합체와 같은 플루오로클로로카본 중합체내에 봉입한다. 이와 같은 봉입에 의한 문제점으로는 상당한 비용, 가장자리가 발광되지 않는 점, 및 예를 들면 가열하의 층간분리 가능성 등이 있다.

미국 특허 제4,097,776호(알리니코프)에는 용해에 근거한 기법에 의해 액정으로 피복된 전기발광성 인광체가 개시되어 있다. 미국 특허 제4,508,760호(올슨 등)에는 특정 중합체의 진공 증착을 통한 전기발광성 인광체의 봉입 방법이 기술되어 있다.

또한 인광체 입자를 무기물 피복층, 예컨대 산화물 피복층으로 봉입하는 것도 공지되어 있다. 미국 특허 제3,264,133호(브룩스)에는 할로겐-함유 구성 성분, 예를 들면 사염화티탄의 알코올계 용액내에서 입자를 세척하고, 그 입자를 건조 및 연소시키므로써 인광체 입자상에 티타니아(TiO_2)등의 피복층을 증착하는 방법이 기재되어 있다.

증기상 반응 및 증착 공정이 인광체 입자를 무기물 피복층으로 피복하는데 사용되고 있다. 이 기법은 대개 보다 완전하고, 균일하며 결함이 없는 피복층을 제공하는데 있어 우수한 기법으로 여겨진다. 이와 같은 기법으로 봉입된 인광체 입자는 실질적으로 습도-가속된 감쇠에 대한 저항성을 나타낸다. 그러나, 발광 명도의 습도-가속된 감쇠에 있어서의 유의의 감소는 초기 발광 명도가 크게 감소되는 것과 관련이 있을 뿐이며, 경우에 따라서는 봉입된 인광체 입자에 의한 발광의 바람직하지 않은 색채 변화와도 관련된다.

예를 들면, 미국 특허 제4,855,189호(시모파울러스 등)에는 인광체 입자를 교반하면서 약 490℃ 의 온도에서 산소와 실란 가스 대기하에서 화학 증착 공정("CVD")에 의해 SiO_2 로 인광체 입자를 봉입하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하면, 봉입된 인광체 입자는 주어진 들뜬 상태에서 상당한 초기 전기발광 명도의 감소를 나타내는 것으로 밝혀졌다.

공군 기술 보고서 AFFDL-TR-68-103(톰슨 등, 1968년 7월)에는 고온에서의 성능을 증가시키기 위해 발광성 인광체 입자를 증기상 봉입하는 방법이 기재되어 있다. 이 문헌에서는 유동층 화학 증착법("CVD")공정에 의해 황화 아연계 인광체상에 몇가지 다양한 산화물 피복층을 증착시키는 방법이 개시되어 있다. 산화물 피복층은 약 200℃ 내지 약 500℃의 요로 온도하에 각종 전구 물질로부터 증착된다. 반응기 온도 양상은 반응영역의 최고온도가 명목상의 온도보다 보통 100℃ 이상 높도록, 따라서 반응기내의 최고온도가 상기 문헌에 개시된 각종 증착 방법의 수행시에 약 300℃ 이상이 되도록 한다. 티타니아 - 피복된 황화아연/ 셀렌화 아연 인광체는 습도-가속된 감쇠가 감소하는 것으로 밝혀졌으나, 봉입된 인광체의 초기 발광 명도는 피복되지 않은 형태의 원래 물질의 약 25%에 불과했다.

이와 같이, 종래기술에는 바람직한 내습성을 제공하는 동시에, 피복되지 않은 인광체 입자의 초기 발광 명도에 비해 높은 수준의 초기 발광 명도를 제공하는 인광체 입자의 봉입 방법이 개시되어 있지 않다.

본 발명은 예외적으로 높은 초기 발광 명도와 함께 발광 명도의 습도-가속된 감쇠에 대한 높은 저항성을 나타내며, 얇고 거의 투명한 산화물 피복층을 갖는 신규의 봉입된 인광체 입자를 제공한다.

본 발명은 또한 비교적 낮은 온도의 증기상 가수분해 반응 및 증착 공정을 이용하여 봉입된 인광체 입자를 제조하는 신규 방법에도 관련된다.

요컨대, 본 발명의 봉입된 인광체 입자는 각각 거의 투명하고 연속적인 산화물 피복층내에 거의 완전히 봉입된 발광성 인광체 입자를 포함한다. 본 발명에 의하면, 봉입된 입자는 동일한 방식으로 들뜨게 되었을때 원래의 피복되지 않은 인광체 입자의 발광 명도의 50% 또는 그 이상의 전기발광 명도를 갖는다. 또한, 본 발명의 봉입된 인광체 입자는 상당히 감소된 습도-가속된 명도 감쇠를 나타내는데, 다시 말하면, 95% 이상의 상대습도인 작동 조건하에서 명도 감쇠 특성은 그들의 고유한 감쇠 특성과 실질적으로 동일하며, 상대습도 95% 이상인 환경에서 100시간의 작동후에 보유되는 전기발광 명도가, 온도, 전압, 및 부하된 전기장의 진동수가 실질적으로 동일한 작동 조건하에서 100시간 작동한 후 보유되는 봉입된 인광체 입자의 고유한 명도의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 80% 이상, 가장 바람직하게는 약 90% 이상이 되는 정도이다. 봉입된 인광체 입자의 고유 명도는 상대습도 10% 이하의 조건하에 작동시켰을 경우, 상기 입자의 전기발광 명도를 의미한다.

요컨대, 본 발명의 신규한 방법은 하기 단계를 포함한다:

(a) 인광체 입자의 교반된 층을 제공하는 단계 ;

(b) 상기 층을 약 25℃ 내지 약 170℃ 의 온도로 가열하는 단계 ;

(c) 상기 층을 하나 이상의 증기상 산화물 전구체에 노출시켜, 그 전구체가 화학적으로 반응하여 상기 입자의 표면상에 밀폐성의 거의 투명한 산화물 피복층을 형성함으로써, 본질적으로 봉입된 인광체 입자를 형성시키는 단계 ; 및

(d) 수득한 봉입된 입자를 냉각시키는 단계,

본 발명의 봉입된 인광체 입자의 초기 전기발광 명도는 통상 원래의 피복되지 않은 상태인 인광체 입자의 초기 발광 명도의 약 50% 이상이며, 바람직하게는 초기 명도의 약 70% 이상, 가장 바람직하게는 초기 명도의 약 80% 이상이다. 높은 습도, 예를 들면 80% 이상의 상대 습도에 노출된 상태에서 작동하는 동안 명도 감쇠는 동일한 조건하에서의 피복되지 않은 인광체에 비해 훨씬 적으며, 당해 인광체의 고유 감쇠 양상과 실질적으로 동일하다.

본 발명의 인광체 입자는 종래 얻을 수 없었던, 높은 초기 전기발광 명도 및 내습성을 겸비한다는 점에서 예외적이다.

본 발명에 사용되는 인광체 입자는 황화아연계 전기발광성 물질이다. 이러한 인광체는 공지되어 있으며, 보통 황화구리(CuS), 셀렌화 아연(ZnSe), 및 황화카드뮴(CdS)중 하나 이상을, 황화아연 결정질 구조내에 고용체 상태로서, 또는 입자 구조내에 제2 차 상 또는 제2 차 영역으로서 포함한다.

통상적으로, 인광체는 도우판트(dopant), 예컨대 브롬, 염소, 망간, 은 등, 착색제, 활성제 또는 입자 격자내의 흠결을 수정하여 소정의 인광체의 성질로 개질하기 위한 물질과 같은 적당량의 다른 물질을 함유한다. 본 발명에 사용되는 인광체는 종래 기술에 따라 제조될 수 있다.

Sylvania Type 723, 728, 및 830 인광체를 비롯한 몇가지 시판 인광체를 사용하여 우수한 결과를 얻었다. Sylvania Type 723 은 부하된 전기장 하에서 녹색 형광을 나타내는 구리-활성화된 황화아연 인광체인 것으로 여겨진다. Syvania Type 728은 부하된 전기장 하에서 녹색 형광을 나타내는 구리-활성화된 황화아연 인광체인 것으로 여겨진다. Sylvania Type 830 은 부하된 전기장하에서 백색 형광을 나타내는 구리/망간 - 활성화된 황화아연과 구리 - 활성화된 황화아연과의 혼합물로 여겨진다.

본 발명에 사용되는 인광체 입자는 특정한 용도에 따라서 다양한 크기를 가질 수 있다. 평균 입자 직경이 약 1 내지 약 50 미크론, 바람직하게는 약 10 내지 40 미크론인 인광체 입자는 전형적으로는 스크린 프린트 및 로울 피복 패널에, 그리고 CRT 스크린, 백열전구에, 뿐만 아니라 다른 용도에도 유용하다. 입자크기가 너무 커서 극히 얇은 인광체 층을 형성시키기 곤란한 인광체 입자는 결이 있거나 불균일한 빛을 방출할 수 있으며, 전형적으로는 장치 제작중에 현탁액으로부터 너무 빠르게 침전되는 경향이 있다.

비표면적이 커서 사용중에 너무 빨리 열화될 수 있는 극소한 크기의 인광체 입자는 응집하여 자유흐름 특성을 저해하는 경향이 있고, 바람직한 높은 하중량으로 결합제와 혼합하기가 곤란할 수 있다.

본 발명의 봉입된 인광체 입자는 하나 이상의 산화물로 된 거의 연속적인 피복층에 의해 본질적으로 완전하게 피복된다. 본 명세서에서 "산화물 피복층"은 금속 양이온 및 산소를 주성분으로 하는 물질을 뜻하지만, 전구체 물질 또는 인광체 입자에서 유래하며 본 명세서에 개시된 조건하에 인광체 입자상에 피복층을 형성할 수 있는 소량의 다른 원소 및 화합물을 포함할 수 있다. 티타니아(TiO_2) 및 티타니아/실리카(TiO_2/SiO_2)의 피복층을 사용할 경우 우수한 결과가 얻어졌다. 저온 반응시 전구체로부터 형성되는 다른 산화물, 예를 들면 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 산화주석(SnO_2), 지르코니아(ZrO_2) 등 및 뮬라이트 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)와 같은 화합물의 산화물에 의해서도 유용한 결과를 얻을 수 있다.

산화물 피복층은 거의 투명하며 통상 약 0.1 내지 3.0 미크론의 두께, 바람직하게는 약 0.1 내지 0.5 미크론의 두께를 갖는다. 피복층이 너무 얇으면 수분의 불투과성이 불충분할 수 있다. 피복층이 너무 두꺼우면 덜 투명해지고 명도가 감소된다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 신규 방법은 하기 단계를 포함한다:

a) 인광체 입자의 교반된 층을 제공하는 단계 ;

b) 상기 층을 약 25℃ 내지 약 170℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 150℃ 의 온도로 가열하는 단계 ;

c) 상기 층을 하나 이상의 증기상 산화물 전구체에 노출시켜, 그 전구체를 인광체 입자의 존재하에 화학적으로 반응시켜 산화물을 형성하고, 인광체 입자의 표면상에 본질적으로 연속적이며 거의 투명한 산화물 피복층을 부착시키므로써, 본질적으로 봉입된 인광체 입자를 형성시키는 단계 ; 및

d) 수득한 봉입된 입자를 냉각시키는 단계.

본 발명의 신규 공정의 예시적인 구체예는 제1도에서 도식적으로 보여진다.

제조공정중에, 통상적으로 인광체 입자를 세척하여 그 표면상에 남아있는 잔류량의 도우판트를 제거하는데, 예를 들면 황화구리는 시안화 칼륨 용액으로 제거할 수 있다. 일반적으로, 시판되는 인광체 입자는 부가적인 특수 표면 처리없이 제조업체로부터 입수한 상태로 본 발명에 사용하는 것이 적당하다.

피복되지 않은 인광체 입자(12)를 반응기(14)내에 장착시키고 약 25℃ 내지 약 170℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 150℃ 로 가열한다. 인광체 입자의 전체 표면을 거의 덮는 거의 연속적인 피복층을 형성시키기 위하여, 반응챔버 내에서 입자들을 교반시키는 것이 바람직하다. 인광체 입자를 교반시키기 위한 유용한 방법의 구체적인 예로는 반응기 교반, 진동 또는 회전, 입자의 교반 또는 유동층내에 입자를 현탁시키는 방법등이 있다. 이와 같은 반응 챔버내에서, 입자들은 여러가지 다양한 방식으로 교반되어 각 입자의 거의 모든 면적이 노출되고 입자와 반응 전구 체가 잘 혼합될 수 있다. 보통, 바람직한 반응 챔버는 유동층 반응기이다. 유동화 는 통상 입자의 응집을 효과적으로 방지하며, 입자와 반응 전구물질의 균일한 혼합을 달성하고 더욱 균일한 반응 조건을 제공하므로써, 매우 균일한 봉입 특성을 제공한다.

많은 경우에 필수적인 것은 아니지만, 응집 경향이 있는 인광체 입자를 사용할때는 유동화 보조제, 예컨대 소량의 발연 실리카를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 보조제의 선택 및 그것의 유용한 양의 결정은 당업자가 용이하게 할 수 있다.

이어서, 증기상의 전구 물질을 반응기에 주입한다. 본 발명에서는 증기상 가수분해 반응을 이용하여 인광체 입자의 표면상에 산화물 피복층을 형성하므로써, 그 입자들을 봉입시킨다. 이 공정은 화학증착(chemical vapor deposition)("CVD") 반응으로 언급되기도 한다. 그 반응식을 예시하면 다음과 같다 :

$TiCl_4 + 4H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2O + 4HCl$

상기 식에서, 수증기와 사염화 티탄이 산화물 전구 물질로서 생각된다.

증기상의 전구 물질을 얻고 이들을 반응 챔버에 첨가하기 위한 한가지 기법은, 바람직하게는 불활성인 기류(캐리어 가스(carrier gas)로 언급함)를 전구 물질의 용액 또는 순수한 액체를 통해 발포시킨 후에 반응 챔버내로 주입하는 것이다. 여기서 사용가능한 불활성 기체의 예로는 아르곤과 질소를 들 수 있다. 산소 및/또는 공기도 사용될 수 있다. 이 기법의 장점은 캐리어 가스/전구체 스트림이 반응 챔버내에서 인광체 입자를 유동화시키는데 사용되므로, 바람직한 봉입 공정을 촉진할 수 있다는 점이다. 또, 이 기법은 전구물질을 반응기에 도입하는 속도를 용이하게 조절할 수 있는 수단을 제공한다. 제1도에서, 캐리어 가스(2)는 분수장치(water bubbler)(4)를 통해 발포되어 수증기-함유 전구체 스트림(8)을 생성시키고, 캐리어 가스(2)는 또한 사염화티탄 발포기(6)를 통해 발포되어 사염화티탄 - 함유 전구체 스트림(10)을 생성시킨다. 이어서 전구체 스트림(8) 및 (10)은 다음 반응기(14)로 전달된다.

전구체 유속은 적절한 부착 속도를 제공하고 바람직한 품질 및 특성을 가진 산화물 피복층을 제공하도록 조절된다. 유속은 반응챔버내에 존재하는 전구체 물질의 비율이 실질적으로 챔버의 다른 부분에서 불연속적인, 즉, 자유 부동성의 산화물 입자를 형성하는 일 없이 인광체 입자의 표면상에 산화물 부착을 촉진하도록 조정된다. 예를 들어, 사염화티탄 및 물로부터 티타니아 피복층을 부착시킬때, 사염화물 분자 : 물 분자의 비율을 높은 비율로 유지시켜 반응 챔버내의 이용가능한 물의 대부분이 인광체 입자의 표면상에 흡수되고, 챔버의 다른 부분에 자유 상태로 존재하는 물이 거의 없도록 한다. 이 비율은 또한 습도-가속된 감쇠에 대한 최적의 보호수단을 제공하는 것으로 여겨지는 무수 티타니아 필름의 형성을 촉진시키는 것으로 생각된다.

특정한 용도에 대한 최적의 유속은 반응 챔버내의 온도, 전구체 스트림의 온도, 챔버내의 입자 교반 정도 및 사용되는 특정 전구체에 어느 정도 좌우되며, 유용한 유속은 시행착오를 거쳐 용이하게 결정될 수 있다. 바람직한 구체예에서는, 전구 물질을 반응 챔버로 이동시키는데 사용되는 캐리어 가스의 유속은 필요에 따라 인광체 입자를 교반하고, 최적량의 전구체 물질을 챔버로 이동시키기에 충분한 유속이다.

전구체 물질은 충분히 높은 증기압을 가짐으로써 충분한 양의 전구체 물질이 반응기로 전달되어 가수분해 반응 및 피복공정이 충분히 빠른 속도로 진행되도록 하는 것이 바람직하다. 예컨대 높은 증기압을 갖는 전구체 물질은 낮은 증기압을 갖

는 전구체 물질보다 통상적으로 부착속도가 빠르므로, 봉입시간을 단축시킬 수 있다. 전구체 공급원은 그 물질의 증기압을 증가시키도록 가열할 수 있으나, 이 방법에서는 전구체 물질을 반응기로 운송하는데 사용되는 튜브 또는 다른 수단을 가열하여 전구체 공급원과 반응기 사이에서 응축을 억제할 필요가 있다. 많은 경우, 전구체 물질은 실온에서 순수한 액체 형태일 수 있다. 어떤 경우에는, 전구체 물질은 승화가능한 고체로서 이용할 수 있다.

저온, 예를 들면 약 170℃ 이하, 바람직하게는 약 150℃ 이하의 온도에서 가수분해 반응을 통해 밀폐성 산화물 피복층을 형성할 수 있는 전구체 물질이 바람직하다. 전구체 물질로서 사염화티탄 또는 사염화 실리콘 및 물을 사용한 경우 바람직한 결과를 얻었다. 이러한 금속 염화물 이외에도 금속 알콕사이드, 예를 들면, 티탄 이소프로폭사이드, 실리콘 에톡사이드, 및 지르코늄 n-프로폭사이드를 사용할 경우 바람직한 결과를 기대할 수 있다.

상호 반응성이 있는 전구물질(예, $TiCl_4$ 및 H_2O)은 반응기내로 첨가되기 전에는 혼합되지 않도록 하여 전달 시스템 내에서의 조기 반응을 방지하는 것이 바람직하다. 따라서, 대개 복수개의 가스 스트림이 반응 챔버내로 제공된다.

반응기 온도는 약 25℃ 내지 170℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 150℃ 로 유지시킨다. 이 범위내의 온도에서 봉입 공정을 수행한 경우 습도 - 가속된 감쇠에 대해 소정의 보호능력을 나타내는 밀폐성 피복층이 부착됨과 동시에, 초기 명도의 바람직하지 못한 손실을 야기하는 입자 표면에서의 고유한 열손실 또는 유해한 열화학적 반응을 피할 수 있다. 너무 낮은 온도에서 봉입 공정을 수행하면 습도-가속된 감쇠에 대해 바람직한 내성을 제공하지 못하는 피복층이 얻어질 수 있다. 이러한 피복층은 수분 불투과성이 불충분한데, 이는 더욱 개방되고 더욱 수화된 구조를 제공함에 연유하는 것으로 생각된다. 너무 높은 온도에서 봉입 공정을 수행하면 전기발광 명도의 감소, 인광체에 의해 발광되는 빛의 바람직하지 못한 색채 변화 또는 이동, 또는 인광체 물질의 고유 감쇠 특성의 열화 등의 결과를 초래할 수 있다.

인광체 입자를 고온, 예를 들면 약 350℃ 이상의 온도에 노출시키면 초기 발광 명도가 감소한다는 사실이 종래 기술에서 제안된 바 있지만, 인광체 인광체 입자를 특정한 조건하에서 더 낮은 온도, 예를 들면 약 170℃ 내지 약 200℃ 의 온도에 노출시키면 인광체 입자가 퇴화될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 인광체 입자는 단지 그 노출 온도에만 민감하지는 않지만, 입자를 특정 조성물에, 예컨대 특정 화합물에 노출시키므로써 유발되는 하나 이상의 효과도 존재하며, 이러한 효과 또한 온도에 좌우된다고 가정할 수 있다. 구체적인 메카니즘은 아직 결정되지 않았으나, 인광체 입자의 표면은 증기 발생시와 봉입된 입자의 발광 명도에 영향을 주는 사염화 티탄으로부터의 티타니아 피복층의 부착시에 발생되는 염산 등의 시약에 노출되므로써 약간 변화를 경험할 수 있는 것으로 생각된다.

따라서, 본 명세서에 개시된 바와 같은 인광체 입자의 봉입은 약 25℃ 내지 약 170℃, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 150℃ 의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 제1도에서, 봉입 공정에 이어서, 본 발명의 봉입된 인광체 입자(16)를 반응기(14)로부터 제거한다. 제2도에 도시한 바와 같이, 통상적으로 본 발명의 봉입된 인광체 입자(20)는 거의 투명하고 연속적인 산화물 피복층 (24)내에 실질적으로 완전히 봉입된 인광체 물질의 입자(22)를 주성분으로 한다.

본 발명의 봉입된 인광체 입자는 습도-가속된 감쇠에 대한 높은 저항성을 제공하고 그들의 고유한 성질을 실질적으로 유지한다. 예를 들면, 이와 같이 봉입된 인광체 입자들의 방출 스펙트럼에는 대개 이동 현상이 거의 없거나 전혀 없고, 이들 입자들은 통상 그들의 초기 발광 명도를 상당량 유지하며, 이들의 고유 감쇠 특성은 피복되지 않은 인광체 입자와 유사하거나 더욱 우수하다.

습도-가속된 감쇠에 대한 저항성은, 통상 높은 습도, 예를 들면 95% 이상의 상대 습도에 직접 노출된 상태로 작동시켰을 때의 명도 손실 속도가 건조 환경, 예컨대 상대습도 10% 이하에서 작동시켰을때 나타나는 고유한 명도 손실보다 실질적으로 크지 않을 정도이다. 한 실시예에서는, 상대 습도 95% 이상의 조건하에 100시간동안 작동시킨 후의 본 발명의 봉입된 인광체의 발광 명도는, 상대습도 10% 이하의 조건하에 100시간동안 작동시킨 후의 유사하게 봉입된 인광체 입자의 발광 명도의 90%를 초과하였다.

제3도는 본 발명의 봉입된 인광체 입자와 피복되지 않은 상태의 동일한 인광체 물질에 대한 절대 전기발광 명도와 작동시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. 제3도에서, Y 축(종축)상의 위치의 차이는 인광체의 절대 명도의 차이에 비례한다. 각각의 곡선은 제시된 유형의 여러 샘플의 평균치로부터 유도되었다. 곡선(50)은 건조 환경(상대습도 10% 이하)에서 작동시킨 피복되지 않은 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타내며, 곡선(52)은 높은 습도 환경(상대 습도 95% 이상)에서 작동시킨 피복되지 않은 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다. 곡선(50)과 (52)사이의 실질적인 차이는 피복되지 않은 인광체 물질의 습도 - 가속된 명도 감쇠를 나타낸다. 곡선(60)은 동일한 건조 환경에서 작동시킨 본 발명에 따라 봉입된 동일한 인광체 물질의 봉입된 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다. 곡선(62)은 전술한 바와 같은 습도 환경에서 작동시킨 본 발명에 따라 봉입된 동일한 인광체 물질의 봉입된 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다. 곡선(60)과 (62)의 차이가 적다는 것은 습도-

가속된 명도 감쇠가 본 발명의 봉입 공정에 의해 실질적으로 제거되었음을 의미한다. 곡선(60)과 (62)은 보다 낮은 절대 명도로부터 시작되는데, 이것은 봉입 공정에 의해 초기 전기발광 명도가 감소했음을 나타낸다(피복되지 않은 인광체 물질의 초기 전기발광 명도의 약 75%). 이와 같은 성능은 종래 공지된 봉입 기법에 의해 달성되는 것보다 실질적으로 더 우수하다. 예를 들면, 미국 특허 제4,855,189호에 따라 봉입된 인광체 입자는 피복되지 않은 인광체 입자의 초기 명도의 약 30% 만을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

제4도는 본 발명의 봉입된 인광체 입자와 피복되지 않은 상태의 동일한 인광체 입자에 대해 각각의 인광체에 지속되는 발광 명도 백분율과 작동 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. 각각의 곡선은 제시된 유형의 몇가지 샘플의 평균치로부터 유도된 것이다. 곡선(54)은 건조 환경(상대습도 10% 이하)에서 작동시킨 피복되지 않은 인광체 물질의 감쇠 특성을 나타내며, 곡선(56)은 높은 습도 환경(상대습도 95% 이상)에서 작동시킨 피복되지 않은 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다. 곡선(64)는 동일한 건조 환경에서 작동시킨 본 발명에 따라 봉입된 동일한 인광체 물질의 봉입된 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다. 곡선(66)은 동일한 습도 환경에서 작동시킨 본 발명에 따라 봉입된 동일한 인광체 물질의 봉입된 인광체 입자의 감쇠 특성을 나타낸다.

본 발명에 의하면, 전술한 바와 같이 습도-가속된 감쇠에 대한 예외적인 저항력을 나타내는 동시에 높은 초기 전기 발광 명도를 제공하는 봉입된 인광체 입자를 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 봉입된 인광체 입자는 Sylvania Type 723 인광체로 제조될 수 있으며, 이 인광체 입자는 유전성 오일 (피마자유) 내의 봉입된 인광체 입자의 100 미크론 두께층(66 중량% 의 인광체 입자 함유)에 실질적으로 투명한 아크릴 피복층 약 1000 옹스트롬 두께로 분무된 유리 전극상의 ITO(투과율 약 90%)을 제공하고, 전압 약 600 볼트 및 진동수 약 500 Hertz 인 전기장을 가한 후, 전극을 통해 방출되는 빛의 크기를 측정하는 방법에 의해 측정하였을때, 초기 전기발광 명도가 15 푸트-램버트 이상, 바람직하게는 약 20 푸트-램버트 이상, 가장 바람직하게는 약 23 푸트-램버트 이상이다. 피복되지 않은 상태에서, Sylvania Type 723 인광체는 약 29.5 푸트-램버트의 초기 전기발광 명도를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 피복되지 않은 상태에서 Sylvania Type 728 인광체는 약 31.5 푸트-램버트의 초기 전기발광 명도를 나타내며, 이를 사용하여 약 16 이상, 바람직하게는 22 이상, 가장 바람직하게는 25 푸트-램버트 이상의 명도를 가진 본 발명의 봉입된 인광체 입자를 제조할 수 있다. 피복되지 않은 상태에서, Sylvania Type 830 인광체는 약 11 푸트-램버트의 초기 발광 명도를 나타내는 것으로 밝혀졌으며, 이를 사용해서 약 6, 바람직하게는 8, 가장 바람직하게는 9 푸트-램버트 이상의 명도를 가진 본 발명의 봉입된 인광체 입자를 제조할 수 있다.

실시예

이하에서는 본 발명을 구체적인 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하고자 한다. 특별한 언급이 없는 한 모든 양은 중량부로 표시된다. 유속은 제시된 용액을 통과하는 캐리어 가스(질소 가스)의 계량된 체적을 나타낸다.

봉입 공정

사이즈 D 프릿과 단일의 바닥부 주입구를 구비한 글라스-프릿 타입 깔대기로 구성된 유동층 반응기를 사용했다. 후술하는 바와 같이, 오일 배쓰 함침 또는 니크롬선에 의한 가열용으로 변형된 20 밀리미터 및 40 밀리미터 반응기를 사용했다. 20 밀리미터 반응기는 단일의 가스 주입 튜브와 함께 사용되고 40 밀리미터 반응기는 2 개의 가스 주입 튜브와 함께 사용되었다. 가스 주입 튜브는 캐리어 가스 및 금속 사염화물 증기를 반응영역내로 주입하기 위해 깔때기 상단으로부터 연장된 유동층에 삽입된 사이즈 C 글라스 프릿을 구비한 10 mm 직경의 글라스 튜브이다. 별도의 튜브를 반응기의 바닥부에 연결하였고 수증기는 이것을 통해 반응기로 주입했다.

발포장치의 크기는 20 mm 직경의 반응기에 대하여는 약 300 ml 이며 40 mm 직경의 반응기에 대하여는 800 ml 이다.

캐리어 가스 및 수증기를 인광체 입자를 지지하는 깔때기 프릿을 통해 통과 시켰다. 알드리치 케미칼 컴패니에서 시판하는 사염화티탄과 사염화실리콘의 시약 등급의 순수한 액체를 표시한 대로 사용했다.

명도

인광체 샘플의 전기발광 명도는 전극간에 100 미크론의 간격을 두고 있는 가공된 알루미늄 그리드를 포함하는 테스트 셀 내에서 측정했다. 각각의 셀에 약 66 중량% 의 인광체 입자의 농도하에 액상 유전성 오일인 Dow Corning FS 1265 플루오로실리콘 오일 또는 피마자유 및 인광체 입자의 혼합물을 충전시켰다. 인듐 주석 산화물로 피복된 폴리에스테르 필름(DX ITO/PE, 사우스웰 코오포레이션)시트를 포함하는 투명한 상부 전극(투과율 약 90%)을 그리드의 상단위에 장착시켰

다. 테스트는 물-포화된 공기, 즉 상대습도 약 95% 이상으로 유지되거나, 또는 건조된 공기, 즉 상대습도 10% 이하로 유지되는 밀봉된 밧데리 용기내에서 220 볼트, 400 헤르쯔로 부하된 전기장하에 수행했다. 샘플을 계속해서 96 시간 이상 테스트했다.

약어 설명

후술하는 실시예에서 다음과 같은 약어를 사용했다 :

약 어 의 미

IB 명도 테스트 초기의 인광체 샘플의 초기 명도

(Initial Brightness)를 나타내며 최초의 피복되지 않은

상태에서 동일한 인광체의 초기 발광

RB 명도 셀을 연속적으로 약 96 시간 작동시킨 후의 인광체

샘플에 지속되는 명도(Retained Brightness) 를 의미하

며, 동일한 인광체의 초기 명도에 대한 퍼센트로 표시함.

RH 발광 명도를 측정할 때의 상대 습도

(Relative Humidity)

SEM 주사 전자 현미경

인광체의 구체적 설명

시판되는 Sylvania Type 723, 723RB, 728 및 830 인광체를 실시예에서 표시한 대로 사용했다. 시판업체에서 보고한 바에 의하면, 이들 인광체의 물리적 성질은 다음과 같다:

	입도 분포[1]				밀도[2]		
유형	25%	50%	75%	SS[3]	M	B	색채[4]
723	22	28	35	22	4.1	1.94	밝은 녹색
728	24	31	38	23	4.1	1.94	밝은 녹색
830	22	28	35	22	4.1	1.94	밝은 황갈색

[1] 입도 분포 - Coulter Counter, 지정된 퍼센트에 해당하는 크기(마이크로미터 단위)

[2] 물질("M") 및 용적("B") 밀도(grams/cm^2)

[3] Fisher sub-sieve 크기

[4] 물체 색채

TYPE 723 RB 인광체는 고주파수 전기장이 부하되었을때 청색 발광으로 크게 이동되나, 그렇지 않을 경우 실질적으로 Type 723 인광체와 유사한 것으로 관찰되었다. Type 723 RB 인광체는 Type 723 에 대해 전술한 바와 동일한 물리적 성질을 가진다.

실시예 1

니크롬선으로 가열된 20 mm 직경의 반응기를 사용하여 20 g 의 Sylvania Type 723 인광체를 티타니아로 봉입하였다.

봉입하는 동안에, 온도는 137℃ ± 8℃ 로 유지시켰다. 물 및 티탄 발포기를 통한 건조 질소의 유속은 각각 100 cm^3/분 및 260 cm^3/분 이었다. 봉입 공정은 4 시간동안 진행시켰다. 소량의 샘플들을 매시간 반응기로부터 제거하여 0.1 몰 질산은 용액에 함침시킨 후 관찰하였다. 피복되지 않은 인광체는 입자의 표면에 황화은이 형성됨에 따라 수분내에 검은색으로 변하였다. 1 시간후에 제거된 인광체 입자는 회색으로 변하였는데, 이는 입자의 봉입이 불완전함을 시사한다. 2 시간 이상이 경과한 후에 제거된 인광체 입자는 용액에 의해 더이상 영향을 받지 않았으며, 이는 이 입자들이 용액에 불투과성인 피복층으로 완전히 봉입되었음을 의미한다. 수주의 기간이 경과한 후에 관찰한 바에 의하면, 함침된 입자 색채의 변화는 무시할 정도였다.

SEM 분석 결과, 인광체 입자가 0.2 내지 0.4 미크론의 피복층 두께를 갖는 것으로 밝혀졌다. 피복층은 입자의 표면을 완전히 덮었으며, 기공은 전혀 볼 수 없었다.

샘플 1 에서 관찰된 봉입된 인광체 입자의 명도를 하기 표 1 에 제시하였다. 미처리된 인광체 입자(샘플 A)에 대한 결과도 또한 비교용으로 함께 제시하였다.

표 I

샘플	RH	IB	RB
A	〈10	100	75
A	〉95	100	0
1	〈10	77	88
1	〉95	77	88

샘플 A 의 지속되는 명도는 습도 조건 및 건조 조건하에서의 작동시 크게 상이하였다. 그러나, 샘플 1 에서는, 실질적으로 동일하였으며, 이는 습도- 가속된 감쇠에 대한 높은 저항성을 시사한다. 다른 테스트로서, 습도 환경에서 본 발명의 봉입된 인광체 입자를 작동시켰을때 건조환경에서 작동시킨 경우보다 다소 낮은 명도 지속성을 나타내었지만, 모든 경우에 그 차이는 작았고 습도-가속된 감쇠에 대해 높은 저항성이 나타났다.

실시예 2-7

Sylvania No. 723 인광체의 몇개의 20 g 처리분을 표시된 평균 온도와 유속으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1 과 같이 티타니아로 피복하였다. 수득한 봉입된 인광체 입자들의 반응 조건과 명도 특성을 하기 표 II 에 제시하였다.

표 II

샘플	온도[1]	물[2]	$TiCl_4$[3]	IB	RB
2	130	100	220	77	85
3	140	100	220	73	82
4	150	100	220	69	59
5	140	200	120	72	18
6	140	170	120	68	56
7	140	120	200	73	86

[1] 평균 반응온도(단위℃)

[2] 분수장치를 통한 유속(단위 cm^3/분)

[3] $TiCl_4$ 발포기를 통한 유속(단위 cm^3/분)

실시예 2-4 는 반응온도가 증가함에 따라 초기 발광 명도가 감소하는 경향을 보이는데, 이는 특정한 수준 이하로 반응 온도를 최소화시키는 것이 높은 초기 발광 명도를 유지하는데 있어 중요함을 시사한다.

실시예 5-7 은 사염화티탄 대 물 전구체 흐름의 비율이 높아질수록 발광 명도의 지속도가 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 효과는 낮은 비율을 사용해서 생성시킨 피복층이 무수 정도가 보다 작거나, 또는 이용가능한 사염화티탄의 제한된 양에 의해 더 느린 반응속도와 더 얇은 피복 결과를 초래하기 때문에 관찰되는 효과로서, 더욱 두꺼운 형태의 피복층이 습도에 의해 가속된 감쇠에 대해 더욱 우수한 저항성을 제공함을 알 수 있다.

실시예 8-10

평균 반응 온도를 약 140℃ ± 5℃ 로 유지하기 위해 오일 배쓰를 사용한 것과 염화물 발포기가 사염화티탄과 사염화실리콘의 혼합물을 지시된 부피비만큼 포함하는 것을 제외하고는, 실시예 1 에서와 같이 Sylvania 723 인광체의 몇개의 처리분을 봉입시켰다. 분수장치를 통한 유속은 100 cm^3/분이고 염화물 발포기를 통한 유속은 220 cm^3/분이었다.

표 III

샘플	부피비	IB	RB
8	40/60	82	89
9	60/40	87	88
10	80/20	80	83

실시예 11-15

직경 40 mm 반응기와 인광체 100 g 또는 200 g 을 사용한 것을 제외하고는, Sylvania 723 인광체의 여러개의 처리분을 실시예 1에서와 같이 봉입시킨 후, 주어진 시간동안 반응을 진행시켰다. 물과 사염화티탄 발포기를 통한 질소 유속은 각각 1300 cm^2/분 및 350 cm^2/분이었다.

표 IV

샘플	온도[1]	양[2]	시간[3]	IB
11	200	200	9	14
12	187	100	7	22
13	170	100	5	32
14	157	100	5	60
15	150	100	5	67

[1] 평균 반응 온도(단위 ℃)

[2] 인광체 공급량

[3] 반응시간

실시예 11-15 는 반응 온도가 증가함에 따라 초기 발광 명도가 감소하는 경향을 보여주며, 이는 특정 수준 이하로 반응 온도를 극소화하는 것이 높은 초기 발광 명도를 유지하는데 중요함을 시사한다.

실시예 16-25

Sylvania 723 인광체의 150 g 처리분 몇개를, 산화물 전구체에 대한 2개의 상단 기체 주입구를 가진 직경 40 mm 반응기를 이용하여 티타니아로 봉입하였다. 온도는 오일배쓰를 사용하여 주어진 값의 ±2℃ 로 조절하였다.

표 V

샘플	온도[1]	A 유속[2]	B 유속[3]	물[4]	시간[5]	IB	RB
16	135	600	600	600	5.5	77	87
17	135	600	600	600	6.0	74	82
18	138	640	600	310	7.5	75	77
19	138	640	600	350	7.5	77	73
20	138	640	600	450	8.5	72	81
21	128	640	600	450	7.5	71	80
22	128	640	600	450	8.0	69	83
23	128	640	600	480	8.0	72	88
24	138	680	700	550	4 0	84	81
25	138	680	700	600	4.0	79	88

[1] 반응 온도(단위 ℃)

[2] 사염화티탄 발포기 A 를 통한 유속(단위 cm^3/분)

[3] 사염화티탄 발포기 B 를 통한 유속(단위 cm^3/분)

[4] 분수장치를 통한 유속(단위 cm^3/분)

[5] 반응시간(단위 : 시간)

실시예 26-28

Sylvania 723, 728 및 830 인광체를 각각 사용하여 세개의 20 g 처리분의 봉입된 인광체 입자를 제조했다. 각각의 경우 인광체 입자는 오일 배쓰내에서 평균온도 약 128℃ 로 가열되는 직경 20 mm 반응기를 이용하여 봉입시켰다. 봉입 반응은 주어진 유속하에 3.5 시간 동안 진행하였다.

표 VI

샘플	인광체	사염화티탄[1]	물[2]	IB	RB
26	723RB	200	105	72	83
27	728	220	110	68	83
28	830	220	110	84	81

[1] 사염화티탄 발포기를 통한 유속(단위 cm^3/분)

[2] 분수 장치를 통한 유속(단위 cm^3/분)

당업자라면 본 발명의 범위 및 기술 사상을 벗어나지 않는, 본 발명의 다양한 개조예 및 변경예를 인지할 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

거의 투명한 연속상의 산화물 피복층내에 본질적으로 완전히 봉입되고 습도-가속된 감쇠에 민감한 전기 발광성 인광체 입자를 포함하며; 상기 봉입된 인광체 입자는 피복되지 않은 인광체 입자의 초기 전기발광 명도와 같거나 그 명도의 약 50% 이상인 초기 전기발광 명도를 가지며, 상대 습도 95% 이상의 환경에서 100 시간 작동시킨 후 보유되는 발광 명도의 백분율이, 작동온도, 전압 및 진동수가 거의 같은 상태에서 100 시간 작동시킨 후 보유되는 고유한 명도의 약 70% 이상인 것을 특징으로 하는 봉입된 전기발광성 인광체 입자.

청구항 2.

거의 투명한 연속상의 금속 산화물 피복층내에 본질적으로 완전히 봉입되고 습도-가속된 감쇠에 민감한 전기 발광성 인광체 입자를 포함하며; 상기 봉입된 인광체 입자는 피복되지 않은 인광체 입자의 초기 전기발광 명도와 같거나 그 명도의 약 50% 이상인 초기 전기 발광 명도를 갖고, 상기 금속 산화물 피복층은 증기상 금속 산화물 전구체의 가수분해를 통해서 형성되는 것을 특징으로 하는 봉입된 전기발광성 인광체 입자.

청구항 3.

인광체 입자의 표면에서 해로운 열화학 반응 또는 내부 열 손상의 결과로서 인광체 입자를 실질적으로 열화시키지 않는 온도에서, 증기상 금속 산화물 전구체의 가수분해를 통해서 본질적으로 형성되는 거의 투명한 연속상의 금속 산화물 피복층내에 본질적으로 완전히 봉입된, 황화아연계 전기발광성 인광체 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 봉입된 전기발광성 인광체 입자.

청구항 4.

봉입된 입자의 각각이

습기의 존재하에서 습도-가속된 감쇠를 나타내는 전기발광성 인광체 물질의 인광체 입자; 및

산화 알루미늄 피복물 보다 액체 물로부터의 화학적 감쇠에 대한 저항성이 더 크고 상기 인광체 입자를 충분히 봉입하여 상기 인광체 입자에 습도-가속된 감쇠로부터의 실질적인 보호를 제공하는 거의 투명한 다수의 금속 산화물 피복층을 포함하며,

상기 피복층은 상기 산화 알루미늄과 하나 이상의 다른 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 다수의 봉입된 입자.

청구항 5.

제1 전극, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 봉입된 전기발광성 인광체 입자로 로딩된 유전성 매트릭스 층, 및 후면 전극을 순서대로 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광성의 두꺼운 필름 장치.

청구항 6.

인광체 입자를 거의 투명한 산화물 피복층내에 봉입시키는 방법에 있어서,

상기 방법은

a) 습도-가속된 감쇠에 민감한 전기발광성 인광체 입자의 교반된 층을 제공하는 단계;

b) 상기 층을 인광체 입자를 실질적으로 열화시키지 않는 온도로 가열하는 단계;

c) 상기 층을 하나 이상의 증기상 산화물 전구체에 노출시켜, 그 전구체가 실질적으로 가수분해를 통해서 화학적으로 반응하여 상기 입자의 각각의 표면을 본질적으로 완전히 봉입하는 거의 투명한 산화물 피복층을 형성함으로써, 봉입된 인광체 입자를 생성하는 단계; 및

d) 상기 봉입된 입자를 냉각시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

인광체 입자를 거의 투명한 산화물 피복층내에 봉입시키는 방법에 있어서,

상기 방법은

a) 인광체 입자의 교반된 층을 제공하는 단계;

b) 상기 층을 약 25℃ 내지 약 170℃ 의 온도로 가열하는 단계;

c) 상기 층을 하나 이상의 증기상 산화물 전구체에 노출시켜, 그 전구체가 가수분해 및 축합을 통해서 화학적으로 반응하여 상기 입자의 각각의 표면을 본질적으로 완전히 봉입하는 거의 투명한 산화물 피복층을 형성함으로써, 봉입된 인광체 입자를 생성하는 단계; 및

d) 상기 봉입된 입자를 냉각시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

인광체 입자를 봉입시키는 방법에 있어서, 상기 방법은

각각이 수분의 존재하에서 습도-가속된 감쇠를 나타내는 인광체 입자의 층을 제공하는 단계;

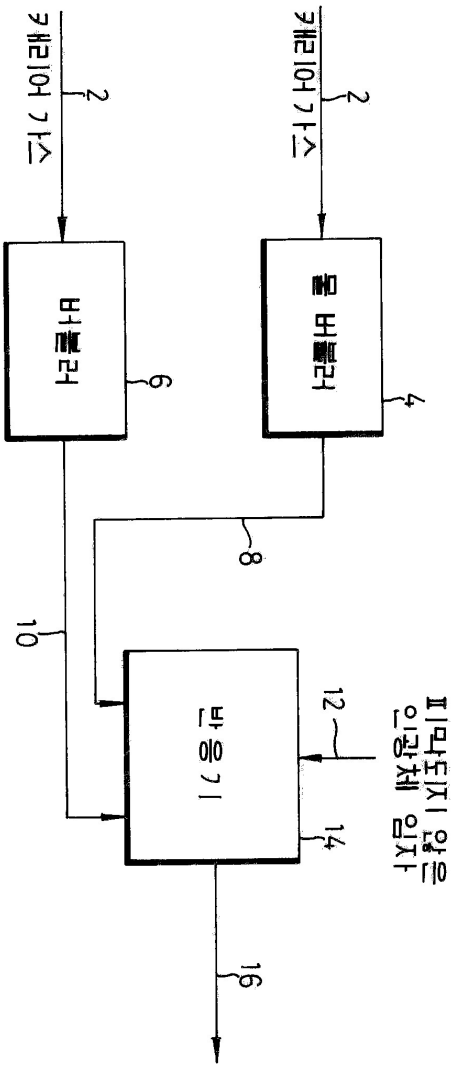
증기상 산화 알루미늄 전구체 및 하나 이상의 다른 증기상 금속 산화물 전구체로 이루어지는 적어도 두 개의 전구체를 제공하는 단계; 및

상기 층을 전구체에 노출시켜서, 전구체들이 화학적으로 반응하고 산화 알루미늄과 하나 이상의 다른 금속 산화물로 이루어지는 다수의 금속 산화물 피복물로 각 인광체 입자를 봉입하는 단계로 이루어지고,

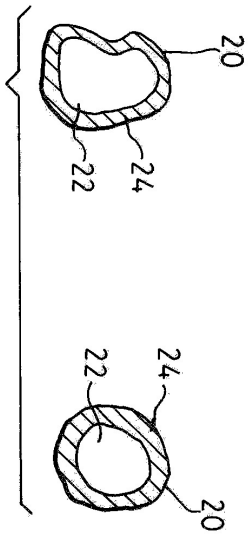
여기서 피복물은 거의 투명하고, 주로 산화알루미늄으로 구성되는 피복물 보다 액체 물로부터의 화학적 감쇠에 더 저항성이 크고, 인광체 입자에 습도-가속된 감쇠로부터 실질적인 보호를 제공하도록 충분히 봉입하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

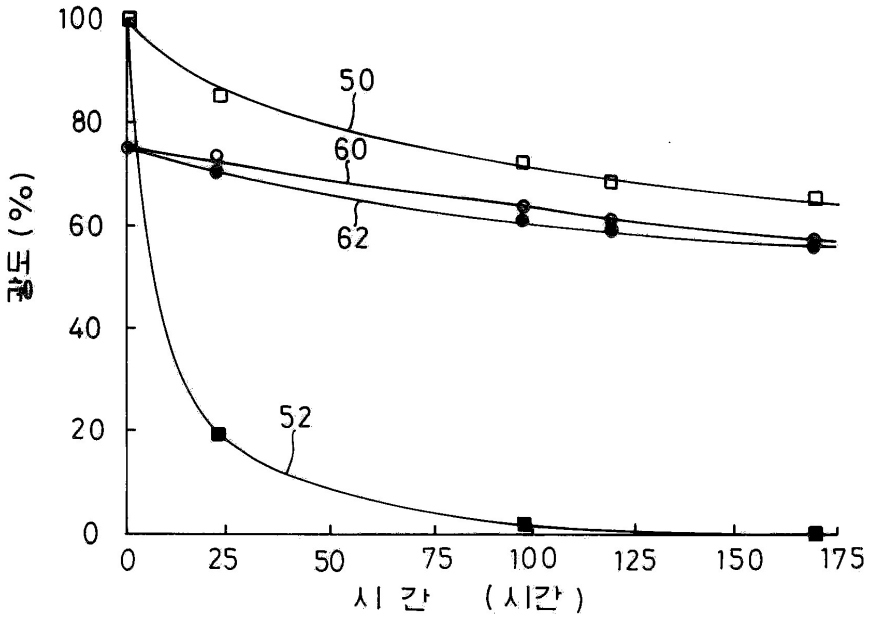
도면1



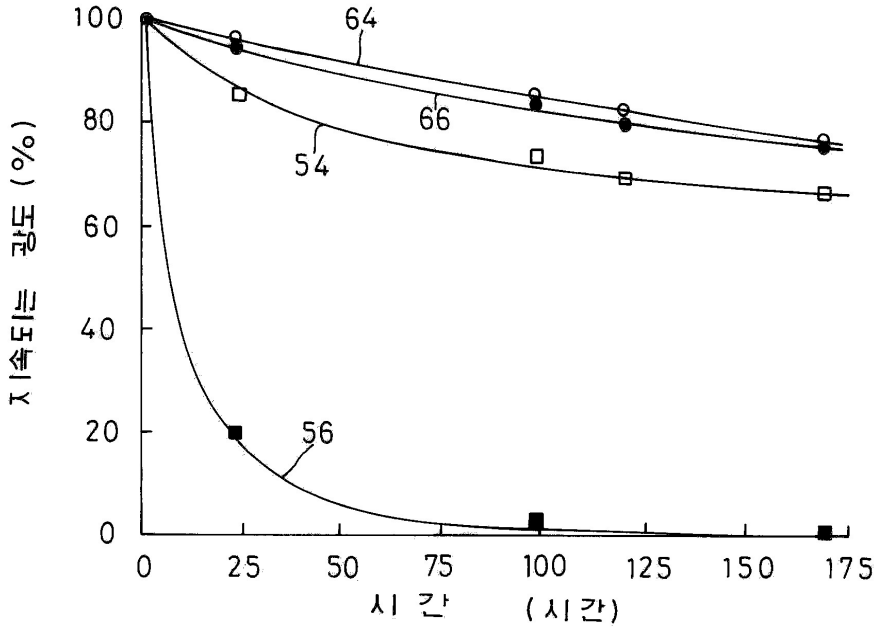
도면2


20
22
24
22
24
20

도면3


100
80
60
40
20
0
농도 (%)
50
60
62
52
0
25
50
75
100
125
150
175
시 간 (시간)

도면4


100
80
60
40
20
0
지시속도비는 강도 (%)
64
66
54
56
0
25
50
75
100
125
150
175
시 간
(시간)