



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102985360 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201180033579. 6

(22) 申请日 2011. 07. 04

(30) 优先权数据

MI2010A001250 2010. 07. 07 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/061219 2011. 07. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/004222 EN 2012. 01. 12

(73) 专利权人 工程吸气公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 A·博努奇 A·科拉扎 P·瓦卡

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王海宁

(56) 对比文件

US 6791259 B1, 2004. 09. 14, 说明书第 3 栏第 35-45 行, 63-67 行, 第 4 栏第 1-2 行, 16-17 行, 36-64 行, 第 6 栏第 35-43, 52-67 行, 第 7 栏第 1-25 行, 41-53 行, 60-67 行, 附图 6-7.

CN 101647316 A, 2010. 02. 10, 权利要求 1-12, 说明书第 1 页第 1-2 段, 第 17 页第 5-7 段, 第 18 页第 1-5 段.

CN 1892960 A, 2007. 01. 10, 全文.

JP 2008069290 A, 2008. 03. 27, 全文.

JP 2010092791 A, 2010. 04. 22, 全文.

审查员 蔡文婷

(51) Int. Cl.

H01J 1/62 (2006. 01)

H01J 1/00 (2006. 01)

C01B 25/00 (2006. 01)

C01B 39/00 (2006. 01)

C09K 11/08 (2006. 01)

C09K 11/64 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

对磷光体的改进

(57) 摘要

使用磷光体并结合沸石用以将紫外辐射或蓝色辐射转变成可见光辐射, 从而改进磷光体和电致发光装置的性质的方案。

1. 用以将紫外辐射或蓝色辐射转变成可见光辐射的复合层,其含有磷光体连同纳米尺寸沸石的层,其特征在于所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 60 和 400nm 之间的尺寸。
2. 如权利要求 1 所述的复合层,其中所述纳米沸石分散于透明聚合物基质中。
3. 如权利要求 1 所述的复合层,其中所述纳米沸石与磷光体一同均匀分散。
4. 如权利要求 3 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 80 和 150nm 之间的尺寸。
5. 如权利要求 4 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 90 和 110nm 之间的尺寸。
6. 如权利要求 1 所述的复合层,其中所述纳米沸石形成位于所述磷光体层上方的覆盖层。
7. 如权利要求 6 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 250 和 350nm 之间的尺寸。
8. 如权利要求 7 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 280 和 320nm 之间的尺寸。
9. 如权利要求 1 所述的复合层,其中所述纳米沸石形成位于所述磷光体层和透明基材之间的中间层。
10. 如权利要求 9 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 60 和 100nm 之间的尺寸。
11. 如权利要求 10 所述的复合层,其中所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 70 和 90nm 之间的尺寸。
12. 电致发光装置,其包含用以将紫外辐射或蓝色辐射转变成可见光辐射的复合层,该复合层含有磷光体连同纳米尺寸沸石的层,其特征在于所述纳米沸石的至少 95% 具有介于 60 和 400nm 之间的尺寸。
13. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述纳米沸石形成位于所述磷光体层上方的覆盖层,所述覆盖层面向该装置的内部。
14. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述纳米沸石形成位于所述磷光体层和透明基材之间的中间层。
15. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述装置是等离子体显示器。
16. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述装置是荧光灯。
17. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述装置是放电灯。
18. 如权利要求 12 所述的电致发光装置,其中所述装置是磷光体白光 LED。

对磷光体的改进

[0001] 本发明在第一方面涉及用以改良磷光体的性质的方案,以及在第二方面涉及使用磷光体将 UV- 可见光辐射(特别是紫外(UV)或蓝色辐射)转变成适合在其中使用的光辐射的电致发光装置。

[0002] 虽然本发明的主要工业应用在于以转变成白色辐射(white radiation)为基础的装置,但如果感兴趣的转变在于选自可见光谱的窄带辐射(即,有色辐射),其可有利地使用。

[0003] 用以转变紫外辐射的磷光体(phosphor)被用于各种装置中,其中最常见者是放电照明灯、荧光灯、白光磷光体 LED 和用于查看信息的显示器,特别是等离子体显示器。

[0004] 磷光体面临的问题之一在于它们可能因为与使用它们的装置内的 H_2O 相互作用而劣化。关于 H_2O 存在对于磷光体的影响的更多信息可见于 Mishra 等人的论文“Investigation on fluorescence degradation mechanism of hydrated $BaMgAl_{10}:Eu^{2+}$ phosphor”,2005 年发表于 Journal of Electrochemical Society, No. 152, 第 183-190 页。为了解决该问题,以 JP2008069290 公开的专利申请中描述了使用沸石作为磷光体,其中荧光物质是具有来自于盐溶液的稀土离子的离子交换的沸石。在该专利申请中,由于荧光纳米沸石(即,不仅在单一方向上具有纳米尺寸的沸石颗粒)据描述在光辐射的发射转变方面不是有效的,所以沸石结晶成六角板形。此外,专利申请 JP2008069290 要求沸石具有至少 20% 的离子交换率。

[0005] 国际专利申请 W02009/123498 通过利用沸石和纳米结构的金属氧化物处理磷光体劣化的问题,而 Guochofeng 等人的论文(“Study on the stability of phosphor $SrAl_2O_4, Eu^{2+}, Dy^{3+}$, in water and method to improve its moisture resistance”,2007 年发表于 Material Chemistry and Physics, No. 106, 第 268-272 页)建议用阻挡材料涂覆磷光体。

[0006] 以 EP1655792 公开的专利申请中另外公开了在电致发光有机装置中使用纳米结构的 H_2O 吸收剂,其中描述了使用透明层来去除 H_2O ,其由尺寸小于 100nm 的金属盐或氧化物组成以便由此确保其透明度。

[0007] 本发明的目的在于改良磷光体的性质,不仅面对因为 H_2O 存在而造成的劣化问题,而且通过增强磷光体发射的辐射的品质,并且在本发明的第一方面,是一种用以将辐射(最一般的情形中,波长在 210nm 至 800nm 的范围内)转变成可见光辐射的复合层,其含有磷光体连同纳米尺寸沸石的层,其特征在于这些纳米沸石的 95% 具有介于 60 和 400nm 之间的尺寸。

[0008] 一般言之,当本说明书提到颗粒尺寸时,将意指至少 95% 的颗粒包括在所指定的尺寸范围内。

[0009] 特别地,发明人已发现通过使用具有指定(纳米)颗粒尺寸的特定种类 H_2O 吸收剂,即沸石(zeolite),不仅延长其寿命,而且改良磷光体的发射性质。

[0010] 重要的是沸石的大部分具有指定尺寸,而可接受的是小部分(小于 5%)具有限定范围(即 60-400nm)以外的尺寸。

[0011] 关于使用它们的方式,可借由适宜分散剂沉积所述纳米沸石(nanozeolite),例如水、甲醇、异丙醇、乙基纤维素素、正丁醇、二甲苯、羟丙基甲基纤维素、聚乙烯基吡咯啉酮、聚乙烯基甲基醚、聚丙烯酸、聚环氧乙烷,它们随后均通过固化处理而被大部分去除。作为替代,纳米沸石可被分散于聚合物基质中使用,所述聚合物基质必须透明,即为透过至少90%的入射辐射、亦必须确保在紫外区域内的透明度的基质。此情形中,优选使用聚二烷基硅氧烷树脂。作为替代,也可用无机粘结剂分散所述纳米沸石,例如氧化铝或涂布氧化铝的氧化硅球。

[0012] 特别地,已发现三种可能的优选实施方案,其中每一种均提供特殊的优点。

[0013] 根据它们中的第一者,沸石与磷光体混合;在该情形中,观察到光发射均匀性的改进以及其略微提高。在该实施方案中,纳米沸石的优选尺寸介于80和150nm之间且特别是颗粒分布在约100nm处具有峰值时获得最佳的结果,即,95%的沸石在90-110nm范围内。

[0014] 根据第二实施方案,纳米沸石形成位于磷光体上方的层,因此产生面向装置内部的覆盖层。

[0015] 在存在汞的那些装置如荧光灯中,这种特殊构造是特别有利的,因为所述纳米沸石层实施其保护功能阻止 H_2O 以及也能引起磷光体劣化的汞蒸气,如专利申请US2009/0050848中所示,该专利申请公开了保护层,但未考虑与用以制造该层的颗粒的尺寸选择相关的影响。

[0016] 因此,使用根据本发明的纳米沸石还允许降低因为水存在及其分解产物(OH^+ 和H基团)而造成的汞消耗的额外效果。在汞和水及其衍生物之间的这种相互作用机制,如论文“The effect of contaminants on the mercury consumption of fluorescent lamps”, I. Bakk等人发表于J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 095501中所述,不仅涉及使用非期望的较高量Hg的必要性,而且与初始值相比还降低发光强度。根据本发明,在该实施方案中,纳米沸石的优选尺寸介于250和350nm之间。特别地,利用在300nm左右处具有峰值的颗粒尺寸分布实现最佳的结果,即,其中纳米沸石的95%在280-320nm范围内。

[0017] 第三变体相反规定将纳米沸石层置于磷光体层下方,从而充当介于装置表面(通常为玻璃质且透明)和磷光体层之间的中间层,所述磷光体层从而不再与装置的内侧直接接触。在该情形中,纳米沸石也可与氧化铝或其它氧化物的颗粒混合以便为玻璃增加保护作用。该情形中的优点是双重的:一方面通过玻璃脱气而形成、提供抵抗水的阻挡物,从而保护磷光体,以及除这种效果之外,在该情形中还令人意外地发现使用颗粒尺寸介于80和400nm之间(因此,如前文已解释的,所用沸石的95%具有在此范围内的尺寸)的纳米沸石提供关于光发射强度的优点。使用尺寸介于60和100nm之间的纳米沸石,该特殊构造中的这些效果更显著。特别地,利用在80nm左右具有峰值的颗粒分布,即所述纳米沸石的95%在70-90nm范围内,实现了最佳结果。

[0018] 对于三种不同构造使用优选的颗粒尺寸显示:由上述实施方案和纳米沸石的颗粒尺寸之间的任意可能组合也产生优点和出乎预料的效果。

[0019] 上述三种实施方案可彼此以各种方式组合:例如可将磷光体层提供在两层纳米沸石之间,其中第一层作为介于磷光体和装置表面之间的介面,而第二层作为介于磷光体和装置的内部气氛之间的介面。

[0020] 用于制造纳米沸石层的优选方法有如下技术:喷涂、浸涂或喷雾干燥(参见例如

“The Chemistry of Artificial Lighting Devices-lamps, Phosphors and Cathode Ray Tubes”, R. C. Ropp. ed. Elsevier 1993, 第 363 页所述的磷光体沉积技术)。

[0021] 固化或 Lehring 工艺(在空气流中加热)可与这些沉积方法联合并且其针对于去除本发明的考虑使用分散剂的那些实施方案中的分散剂,或者在一些情形中,如果纳米沸石被分散于未完全交联或包含聚合物基质前体的基质中,则用以使聚合物基质聚合。在一些实施方案中,固化工艺的目的是双重的,即分散剂去除以及使含有纳米沸石的聚合物基质固化。

[0022] 本发明的第二方面中,本发明涉及一种电致发光装置,其包含用以将紫外辐射或蓝色辐射转变成可见光辐射的复合层,该复合层含有磷光体连同纳米尺寸沸石的层,其特征在于这些纳米沸石的 95% 具有介于 60 和 400nm 之间的尺寸。

[0023] 实施本发明目的的最令人感兴趣的装置有用于查看信息的显示器(特别是等离子体显示器)、荧光灯、放电灯和白光磷光体 LED。

[0024] 实施例 1

[0025] 如下制备用于荧光灯的商品化三频带磷光体涂料 ($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}(\text{Ce}_{0.67}\text{Tb}_{0.33})\text{MgAl}_{11}\text{O}_9(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.11})_2\text{O}_3$): 将 400 克磷光体混入去离子水中,该去离子水含有 2 重量 % 树脂 (POLYOX WSRN-750, Dow Chemical Company)、0.5 克表面活性剂 (TERGINOL NP-6, Dow Chemical Company)、10 克三乙醇胺和 0.1 克有机消泡剂(可按商标名 SAG275B 购得)。通过喷涂将该涂料沉积在平面玻璃基材上并在 350℃ 加热 5 分钟,以得到 15nm 厚度的层(样品 1)。通过由具有 254 纳米紫外激发的积分球的荧光光谱仪测定磷光体层的转变效率。测得的转变效率为约 60%。

[0026] 通过将覆盖层加至磷光体层上,制得另外两种样品。使用峰值尺寸在 300nm 的纳米沸石的 800nm 厚度的覆盖层得到样品 2。而沉积厚度为 4 微米的覆盖层得到样品 3,所述覆盖层由平均尺寸为 2 微米的沸石构成。对于这两种样品,沸石的沉积方法为公知的沸石含水分散液(浓度为约 10 重量 %)的刮涂(doctor blading)技术,随后在 100℃ 下持续 30 分钟进固化处理。

[0027] 相较于利用样品 1 观察到的效率,样品 2 的实测转变效率改进超过 10%,而样品 3 的实测转变效率相较于样品 1 而言降低超过 10%。结果汇总在表 1 中。

[0028] 表 1

[0029]

	沸石尺寸	沸石层的厚度	转变效率的相对变化 (相较于样品1)
样品2 (本发明)	峰值在300nm处	800nm	增加11%
样品3 (比较)	平均尺寸2 μm	4 μm	降低12%