

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 11/02
C09K 11/88 C09K 11/56



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99812158.4

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日 [11] 授权公告号 CN 1161445C

[22] 申请日 1999.8.10 [21] 申请号 99812158.4
[30] 优先权
[32] 1998.10.13 [33] US [31] 09/170,676
[86] 国际申请 PCT/US1999/018097 1999.8.10
[87] 国际公布 WO2000/022064 英 2000.4.20
[85] 进入国家阶段日期 2001.4.13
[71] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 K·D·布德 M·M·戴维德
S·L·利德 K·H·穆
审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 氧氮化物包封的电致发光磷光体颗粒、含它的装置和包封磷光体颗粒的方法

[57] 摘要
包封的电致发光磷光体颗粒和其制造方法。
用基本上透明的金属氧氮化物涂层包封各电致发光的磷光体颗粒。该涂层能提供湿度加速衰减的敏感性减小的磷光体颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 许多包封的颗粒，它包含：
显示湿度加速衰减的电致发光磷光体材料的磷光体颗粒；和
- 5 充分包封所述磷光体颗粒使得所述磷光体颗粒对湿度加速衰减的敏感性减小的基本上透明的金属氧氮化物涂层。
2. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述金属氧氮化物涂层中的氮与氧的摩尔比为 4:1—1:4。
3. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述金属氧氮化物中的金属选自
- 10 铝、硼、硅、钛、锆或它们的混合物。
4. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述涂层充分无孔，能提供当所述包封颗粒与硝酸银接触时防止变暗的磷光体颗粒。
5. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述金属氧氮化物涂层的厚度为 0.03 微米至 1.0 微米。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述包封颗粒包括含有多层金属氧氮化物层的金属氧氮化物涂层。
7. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，它还包含涂覆到所述金属氧氮化物涂层上的至少一层金属氧化物涂层。
8. 如权利要求 7 所述的包封颗粒，其中所述金属氧氮化物涂层和所述金
- 20 属氧化物涂层的总厚度为 0.03 微米至 1.0 微米。
9. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述包封颗粒的初始电致发光亮度等于或大于不含涂层的所述磷光体颗粒初始电致发光亮度的 50%。
10. 如权利要求 1 所述的包封颗粒，其中所述包封磷光体颗粒包含由选自硫化锌基磷光体、硫化钙基磷光体、硒化锌基磷光体、硫化镱基磷光体中
- 25 的至少一种磷光体化合物或它们的混合物构成的磷光体颗粒。
11. 一种包封磷光体颗粒的方法，它包括：
提供电致发光磷光体颗粒的床，每一个这种颗粒显示出湿度加速衰减；
提供一种或多种前体，它包括气相的含金属前体、气相的含氮前体和气相的含氧前体；
- 30 使磷光体颗粒床与前体接触，使得前体发生化学反应从而用金属氧氮化

物涂层包封磷光体颗粒，

其中所述金属氧氮化物涂层充分地包封住颗粒，提供对湿度加速衰减的敏感性减小的磷光体颗粒。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述前体包括两种或多种气相的含金属前体，结果金属氧氮化物涂层包含混合金属氧氮化物的涂层。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中气相金属前体包含选自铝、硼、硅、钛、锆或它们混合物的金属。

14. 如权利要求 11 所述的方法，其中前体的化学反应在能减少对磷光体颗粒产生热化学损害并保持磷光体颗粒具有高初始发光亮度的温度和条件下进行。

15. 如权利要求 11 所述的方法，它还包括将磷光体颗粒床与气相的金属氧化物前体接触，从而在金属氧氮化物涂层上形成金属氧化物涂层。

16. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述气相的氮前体是氨气。

17. 如权利要求 11 所述的方法，其中除了气相氮前体外，所述一种或多种前体还包括含金属-氮键的气相化合物，或者用该气相化合物代替气相氮前体。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述含金属-氮键的化合物包括铝、硼、硅、钛或锆的甲基氨基配合物。

19. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述一种或多种前体是能为金属氧氮化物涂层提供金属、氮和氧源的单种前体。

20. 如权利要求 11 所述的方法，它包括：

将一种或多种前体输送进入电致发光磷光体颗粒的床中，使前体发生化学反应，从而用金属氧氮化物涂层包封磷光体颗粒。

21. 一种装置，它包括如权利要求 1 所述的包封的电致发光磷光体颗粒。

22. 许多包封的颗粒，所述各包封颗粒包含：

显示湿度加速衰减的电致发光磷光体材料的磷光体颗粒；

充分包封所述磷光体颗粒使得所述磷光体颗粒对湿度加速衰减的敏感性减小的包含氮、氧和至少一种金属的基本上透明的涂层。

氧氮化物包封的电致发光磷光体颗粒、含它的装置和
包封磷光体颗粒的方法

5

发明的领域

本发明涉及电致发光磷光体颗粒，具体是涉及包封在防潮涂层中并具有高电致发光亮度的磷光体颗粒，更具体是涉及这样一种用金属氧氮化物保护涂层包封的电致发光磷光体颗粒，所述保护涂层还具有改进的电、化学、高温力学的或表面的特性。本发明也涉及制造这种包封的磷光体颗粒的方法。

10

背景

磷光体颗粒可用在各种用途中，例如平板显示器和装饰品、阴极射线管和荧光照明装置。磷光体颗粒的发光可通过使用包括电场（电致发光）在内的各种形式的能量而得以激励。电致发光（“EL”）磷光体具有很大的商业价值。这种磷光体的发光亮度和这种亮度的“保持性”是一般用于表征磷光体颗粒的两个标准。

15

发光亮度一般表示成主题磷光体激发时所发出的光的量。由于磷光体发光亮度对各种激发条件的敏感性，所以一般有用的是将磷光体的亮度表示成相对亮度，而非绝对亮度。“保持性”是指磷光体随工作时间而损失亮度（即衰减）的速率。若磷光体颗粒在操作时经受高湿度条件的话，则衰减速率会显著提高。潮湿或高湿度的这种效果称为“湿度加速衰减”。

20

颗粒状的 EL 磷光体最常用于厚膜结构中。这些装置一般包括一层用作磷光体颗粒负载基体的介电常数高的有机材料层。这种层一般涂覆在含有透明前电极的塑料基材上。后电极一般施加到磷光体层的背面上，而介电层夹在它们之间。当在两电极间施加电场时，此时介电层中的磷光体颗粒受到激发，该层的邻近部分就发出光。

25

有机基体和基材材料以及施涂到单个颗粒上的有机涂层在防止由于水蒸气扩散到磷光体颗粒所引起的亮度衰减方面一般是无效的。为此，将厚膜电致发光装置装入由例如 25-125 微米的防潮聚合物材料制成的较厚包套中。然

30

而，这种包套一般是昂贵的，且产生不会照亮的边界，并且在例如加热条件下会发生分层。

为了改进磷光体颗粒的防潮性，已将这种颗粒包封在无机涂层如金属氧化物的涂层中。已经采用的无机涂层技术取得了不同程度的成功。将 EL 磷光体颗粒包封在无机涂层中的以水解为基的方法，例如水解为基的化学气相沉积法（CVD）一般是最成功的。在以水解为基的 CVD 法中，使用水和氧化物前体制成保护涂层。这种以水解为基的 CVD 法能制成对湿气不敏感的包封的磷光体颗粒，而同时尽量抑制损害磷光体的过程并保持高的初始发光亮度。

这样，现有的磷光体涂层能提供抵抗湿度加速衰减的保护，但仍然需要既能提供抗湿气保护又能提供改进的电、化学、高温力学的或表面的特性的新颖的涂层材料。

发明的概述

本发明提供新颖的包封的磷光体颗粒，各个颗粒上具有基本上透明的金属氧氮化物涂层。此包封的磷光体对发光亮度的湿度加速衰减的敏感性得以减小。另外，本发明还涉及制造包封颗粒的方法。

本发明的包封颗粒的内部是在湿气存在条件下显示湿度加速衰减的电致发光磷光体材料的磷光体颗粒。用基本上透明的金属氧氮化物涂覆这种磷光体颗粒。金属氧氮化物能充分包封住磷光体颗粒，从而获得对湿度加速衰减的敏感性减小的颗粒。

磷光体颗粒通常由硫化锌基磷光体、硫化钙基磷光体、硒化锌基磷光体、硫化锑基磷光体中的至少一种或这些磷光体化合物的混合物制成。磷光体颗粒对湿度加速衰减是敏感的，并且若将其暴露在高温下的话，则对热降解也是敏感的。

按本发明，用金属氧氮化物涂层充分包封磷光体颗粒以限制磷光体受到湿气或水分的影响。金属氧氮化物涂层是一层或多层单种金属氧氮化物、金属氧氮化物的混合物或这些层的组合。通常施加一层或多层，使金属氧氮化物涂层的总厚度约为 0.03 微米至约 1.0 微米。金属氧氮化物中的金属组分较好选自铝、硼、硅、钛、锆或这些较好金属的混合物。本发明氧氮化物涂层

中的氮与氧的摩尔比较好约为 4:1—1:4。

本发明的金属氧氮化物涂层能减小对由于暴露在冷凝湿气或其它液体水下所引起的化学降解的敏感性（即对液体水环境中的腐蚀有较大的抗性）。希望本发明的金属氧氮化物涂层是充分无孔的。无孔涂层能提供对湿度敏感性减小的磷光体颗粒。该涂层应充分无孔，因此也能充分地抵抗水致的化学降解（即腐蚀），所以这种包封的颗粒能够经受浸没在 0.1 摩尔硝酸银水溶液中，而基本上不会变暗。这种硝酸银试验一般用于检测磷光体涂层的渗透性。对水致腐蚀的较强抵抗使本发明的金属氧氮化物涂层能在液体水环境中经受较长的时间。另外，本发明包封颗粒的初始电致发光亮度，较好是能达到不含涂层的磷光体颗粒初始电致发光亮度的大约 50% 或更大。

本发明也提供一种制造这种包封磷光体颗粒的新颖方法。该方法包括提供磷光体颗粒的颗粒床，该颗粒在湿气存在条件下会显示湿度加速衰减；提供一种或多种前体，该前体包含气相的含金属前体、气相的含氮前体和气相的含氧前体；将颗粒床与前体接触，使得前体发生化学反应并用金属氧氮化物涂层包封各磷光体颗粒。本发明所用的一种或多种前体可以包括金属组分和氮组分存在于一种前体中的化合物。另外，可以使用含金属组分、氮和氧的单种前体来制备本发明的金属氧氮化物涂层。所得的涂层基本上是透明的，并能充分包封住颗粒，从而获得对湿度加速衰减的敏感性有所减小的磷光体颗粒。

本发明还涉及一种装置，它包括本发明所述的包封的电致发光磷光体颗粒。

本发明还涉及许多包封的颗粒，所述各包封颗粒包含：显示湿度加速衰减的电致发光磷光体材料的磷光体颗粒；充分包封所述磷光体颗粒使得所述磷光体颗粒对湿度加速衰减的敏感性减小的包含氮、氧和至少一种金属的基本上透明的涂层。

详细描述

按本发明，发现可以将金属氧氮化物涂层涂覆在磷光体颗粒上，从而保护该颗粒免于发生湿度加速衰减的现象。

本发明所用的颗粒通常是在电场的激励下会发光的磷光体颗粒。本发明的电致发光磷光体颗粒例如可以包含硫化锌基磷光体、硫化钙基磷光体、硒化锌基磷光体、硫化锶基磷光体或它们的混合物。本发明所用的磷光体可以按常规的制法来配制。例如，硫化锌基磷光体是众所周知的，并且它一般是在硫化锌晶体结构中包含一种或多种诸如硫化铜、硒化锌和硫化镉化合物的固溶体，或者是这些化合物在颗粒结构中呈第二相。本文所用的磷光体颗粒

可以具有多种大小，这在很大程度上一般取决于所需的用途。本发明所用的磷光体颗粒暴露在湿气或水分中时具有不希望有的加速衰减的特性。

采用金属氧氮化物涂层来保护磷光体颗粒免于发生湿度加速衰减。本文所用的金属氧氮化物涂层是指主要由至少一种金属、氮和氧组成的材料。在本发明中，涂层定义为一层或多层单种金属氧氮化物、金属氧氮化物的混合物或这些层的组合。涂层基本上是透明的，能让磷光体发出的光通过。另外，涂层是充分无孔的，能充分包封住磷光体颗粒，从而减小其对湿度加速衰减的敏感性。通常施加一层或多层涂层，使金属氧氮化物涂层的总厚度约为 0.03 微米至约 1.0 微米。涂层太厚其透明性会变差，所以使亮度下降。

氧氮化物涂层的金属组分较好选自铝、硼、硅、钛、锆或它们的混合物。氧氮化物涂层中各组分的摩尔比表明涂层中氮的含量超过痕量，这样与基本上不含氮的金属氧化物涂层相比，就能充分地提高或改进涂层的电、化学、高温力学的或表面的特性。涂层的氧含量超过存在于纯氮化物涂层中的痕量。一般来说，氧氮化物涂层中的氧组分能提供透明的性能，从而使可见光透过并改进所需的物理性能。金属氧氮化物涂层的透明度足以使可见光从磷光体透过涂层的透光量满足用途要求。氧氮化物涂层中氮与氧的摩尔比较好约为 4:1—1:4，最好约为 3 或 2:1—1:2 或 3，更好约为接近 1:1。由于涂层中所用具体金属的化合价的不同，故金属氧氮化物涂层中金属组分的摩尔比可显著不同。氧氮化物也可以包含一定量的其它元素和化合物，包括那些起源于前体物质或磷光体颗粒的物质，这些物质可以在至少与本文所述相类似的条件下在磷光体颗粒上形成涂层的形式。

本发明的方法包括：提供磷光体颗粒的颗粒床，该颗粒在湿气存在条件下显示湿度加速衰减；提供一种或多种前体，该前体包含气相的含金属前体、气相的含氮前体和气相的含氧前体；将颗粒床与前体接触，使得前体发生化学反应从而用金属氧氮化物涂层包封磷光体颗粒。一种或多种前体包括任何能形成涂层所需的金属氧氮化物的合适前体。所得的涂层基本上是透明的，能抵抗由于湿气和水分引起的化学降解，并能充分包封住颗粒，从而获得对湿度加速衰减的敏感性减小的磷光体颗粒。

本发明的方法通常采用常规的化学气相沉积法（CVD）进行。例如，可以

采用大气压 CVD 法或等离子体增强的 CVD 法，将金属氧氮化物涂层涂覆在磷光体颗粒上。或者，可以采用其它常规的涂覆技术如溅射，来进行金属氧氮化物的涂覆。涂覆方法包括将磷光体颗粒的颗粒床与前体气体混合物接触，通过一种或多种前体的气相反应来涂覆磷光体颗粒，所述前体包含气相的含金属前体、含氮前体和含氧前体。发生反应的温度在至少能基本上尽量减少包封磷光体颗粒受到热化学损害的条件下进行。

在进行本发明方法的过程中，将未涂覆的磷光体颗粒放在反应器中，加热到合适的温度。为了形成充分包封磷光体颗粒的涂层，较好是对反应器中的颗粒进行搅拌。搅拌磷光体颗粒有用方法的例子包括使反应器摇动、振动或转动，用搅拌器搅拌，或将其悬浮在流化床中。在这种反应器中，可以采用多种不同的方式来搅拌颗粒，总要使得各个颗粒基本上整个表面都暴露于气相，并且颗粒和反应前体能很好地混合。一般来说，较好的反应器是流化床反应器。流化通常往往能有效地防止颗粒发生附聚，使颗粒和反应前体物质达到均匀的混合，并提供更为均匀的反应条件，从而获得高度均匀的包封特性。

尽管在许多情况下并不需要，但当使用容易附聚的磷光体颗粒时，最好是加入一些流化助剂如少量的热解法氧化硅。这种助剂的选择和其用量本领域的普通技术人员是不难确定的。

然后将所需的气相前体物质加到反应器中，在其中进行气相反应，在磷光体颗粒的表面上形成金属氧氮化物涂层。气相的含金属前体通常是能与其它前体气流反应获得金属氧氮化物涂层中的金属组分的金属化合物。例如，一般在 CVD 法中使用金属氯化物作为金属源。另外，在制造本发明涂层的过程中还可以使用有机金属源。例如，可使用烷基硅烷来为金属氧氮化物涂层提供硅源。其它含金属的挥发性前体化合物的例子包括烷基金属、金属醇盐、羰基金属和金属二酮酸酯（metal diketonates）。也可以使用一种以上的金属前体，以便形成本发明混合金属氧氮化物涂层。

本发明的含氮前体通常是任何能与其它气相前体流反应形成所需涂层的氮化合物。当使用分开的含金属和含氧前体时，较好使用氨作为含氮前体。含氧前体通常是氧气或水。然而，按本发明，可以使用其它适用于 CVD 应用

的常规氧源。

或者，金属源和氮源可以存在于至少一种化合物中。若使用含金属-氮键的化合物，能在较低的温度下进行 CVD 反应而无需使用等离子体，这样就能减少磷光体颗粒的热化学降解。含金属-氮键化合物的例子是铝、硼、硅、钛或锆等较适宜金属的甲基氨基配合物（例如四(二甲基氨基)钛）。这些化合物可以同时用作金属源和氮源，或者它们可以与其它含金属的前体或含氮的前体结合起来使用，制备金属氧氮化物涂层。

本发明的金属氧氮化物涂层也可以使用包含金属、氮和氧的一种源前体制得。例如，包含金属、烷基氨基配位体和含氧配位体（如烷氧基或羧酸酯基）的气相前体可用于本发明的方法。

在反应器中引入气相前体流。一种使前体物质成为气相并将它们加到反应器中的方法，是将本文中称为载气的气流（较好是惰性的）鼓泡通过前体物质的纯液体，然后通入反应器中。可以在本文中使用的惰性气体的例子包括氩气和氮气。也可以使用氧气和/或空气，只要仍能保持所需的 N/O 之比。然而，若在反应器中加入过量的氧，会妨碍形成含必需氮含量的所需氧氮化物涂层。另外，可能需要依靠开放式反应器的反向扩散或依靠氮气吹扫来获得所需的氧氮化物涂层。使用载气的一个优点是可以使用载气/前体流使反应器中的磷光体颗粒流化，便于进行所需的包封过程。另外，这种方法提供易于控制前体物质通入反应器中流量的手段。

将前体气流与磷光体化合物颗粒接触，进行反应形成本发明的金属氧氮化物涂层。在形成涂层时，不同物质的气流同时输送到反应器中。在形成多层金属氧氮化物涂层时，初始层的前体流首先输送到反应器中，直到颗粒被包封为止。然后将另外的前体流输送到包封颗粒上，形成随后各层。希望在金属氧氮化物涂层上的外层包含至少一层金属氧化物涂层，它是通过将磷光体颗粒床与气相的金属氧化物前体接触，从而在金属氧氮化物涂层上形成金属氧化物涂层，所述金属氧氮化物涂层和所述金属氧化物涂层的总厚度约为 0.03 微米至 1.0 微米。

调节前体的流量可以提供合适的沉积速度和所需质量和性能的金属氧氮化物涂层。应将流量调节到能使反应器中存在的前体物质的比率能促进氧氮化物沉积在磷光体颗粒的表面上。

在具体使用中，最佳流量一般部分取决于反应器中的温度、前体气流的温度、反应器中颗粒的搅拌程度和所用的具定前体物质。本领域的技术熟练

者不难通过试验确定合适的流量。希望将前体物质输送到反应器所用的载气的流量足以如希望的那样搅拌磷光体颗粒，同时将最佳量的气体前体物质输送到反应器中。

5 还希望前体物质具有足够高的蒸气压，以便将足够大量的前体物质输送到反应器中，使涂覆过程便利快速地进行。例如，与蒸气压较低的前体物质相比，蒸气压较高的前体物质一般能提供较快的沉积速度，所以可以采用较短的包封时间。可以对前体源物质进行加热提高其蒸气压。为了防止在受热源和反应器之间发生冷凝，可能还必需对用于将前体物质输送到反应器的管道或其它装置进行加热。在许多情况下，象下表所列的那样，前体物质在室
10 温下是纯液体的形式。在某些情况下，可用的前体物质是呈固体的形式，可以令其升华产生气体前体物质。

最适宜的前体物质是那些在低得不会明显损害磷光体颗粒的温度下能形成本发明涂层的物质。希望反应器的温度保持在这样的温度下，该温度能确保沉积的涂层充分地包封住颗粒，提供所需的抗湿度加速衰减的保护并能耐
15 液体水引起的腐蚀，同时在颗粒的表面上避免产生会使初始亮度不适宜损失的内在热损害或有害的热化学反应。在 CVD 反应中形成氧氮化物化合物所需的温度往往高于形成氧化物的某些反应的温度。然而，环境气氛往往氧化性并不强，所以可以使用在此所列举的反应性前体或含金属-氮键的前体，能够减少对磷光体颗粒的热化学损害或将其降至最小。在太低温下下进行包封过
20 程，会无法获得所需抗湿度加速衰减性能的涂层。这种涂层不能充分地不透湿气的原因被认为是它具有较为开放的结构或者含过量夹带的未反应前体组分的结构。若在太高温下下进行包封过程，会例如使电致发光亮度下降，所述磷光体发光的颜色产生不适宜的改变或波长移动，或者所述磷光体材料的固有衰减特性下降。

25 本发明的包封磷光体颗粒对湿度的敏感性有所减小，并且能提供改进的电、化学、高温力学的或表面的特性。本发明所得的涂层充分无孔，从而提供在将包封颗粒暴露在硝酸银溶液中时能明显防止变暗的磷光体颗粒。另外，包封的磷光体颗粒能保持可接受的高的初始发光亮度。各包封颗粒的初始电致发光亮度较好等于或大于未包封磷光体颗粒初始电致发光亮度的大约 50%。包

封颗粒的初始电致发光亮度最好等于或大于未包封磷光体颗粒初始电致发光亮度的大约 80%。

下述一些非限制性的实施例进一步说明本发明。除非另有说明外，在实施例中采用下述测试方法。在这些实施例中所述的具体材料和用量以及其它条件和细节在此技术中将作广泛说明，它们不应被理解成以任何方式不恰当地约束或限制本发明。

实施例

包封过程

本发明实施例中所用的涂覆过程是与美国专利 5,156,885 中所披露的那种相类似的常规包封过程，该专利的全部内容在此参考引用。使用直径 40 毫米的流化床反应器（150 克样品），或者 20 毫米的反应器（样品量较少），该反应器的形式是个多孔玻璃漏斗，底部有个入口，在反应器床底部是由粒度（如粒度为 C 或 D）合适的玻璃粉烧结制成的板，即基板，在基板的上面是磷光体颗粒。对反应器配以必要的装置，以便以受控的方式将其加热（如通过油浴或电热丝带加热）到所需的温度。使用另一些气体入口管将各前体蒸气送入反应器中。也可以不使用烧结玻璃，而是将各入口管的末端制成锥形以便分散前体蒸气。也就是说，将管口制成锥形能使前体蒸气从入口管鼓泡进入放在基板上面的磷光体颗粒中。

对于反应器，是将前体气体入口管插入流化床中，穿过磷光体颗粒而延伸至能将前体气流（即载气和前体蒸气）输送到反应器中刚好高出基板接近于或在磷光体颗粒底部的地方（即反应区）。这些入口管也可以穿过反应器的一侧安装。

对于各前体使用合适尺寸的鼓泡器。各鼓泡器的尺寸和各入口管口锥形的程度至少部分取决于前体物质的挥发性和为获得通过反应器适宜流量所需的流经鼓泡器的流量。除非另有说明，鼓泡器分别保持在大约室温。使用氮气作为载气。

亮度测试

使用上述美国专利 5,156,885 中披露的方法,分别采用油室(oil cell)和油格栅饱和的空气试验来测定各实施例的初始(B_0)和保持的电致发光亮度。对于初始和保持的亮度,分别将所得结果表达为占未涂覆磷光体颗粒或包封磷光体颗粒的初始亮度的百分数。

硝酸银试验

将包封的颗粒浸在 0.1 摩尔浓度的硝酸银溶液中,测定金属氧氮化物涂层的孔隙情况。未涂覆的磷光体颗粒与硝酸银接触后变暗或变黑。包封过的颗粒则变成浅色,这表明是可接受的结果。

N/O 比

用扫描俄歇电子能谱分析测定 N/O 比,为进行此项测定,先溅射穿透涂层露出其一定深度。

磷光体说明

在实施例中使用了商购的 Sylvania 729 型磷光体颗粒。729 型磷光体是硫化锌基磷光体。

实施例 1—6 氧氮化铝涂层

在上述的包封过程中用氧氮化铝包封磷光体颗粒。将约 150 克磷光体放入压力为大气压的反应器中。将反应器保持在表 1 所列的温度($^{\circ}\text{C}$)。三氯化铝用作含金属的前体。将三氯化铝粉末保持在 150°C 的温度,令其升华蒸发。以表中所示的流量(cc/min)让氮气载气流经三氯化铝粉末容器而将三氯化铝蒸气引入反应器中。如表所示,同时将分开的氨气流引入反应器中。对于某些试验,也将空气引入反应器中。总的涂覆时间(hr)也列于表 1 中。

表 1

实施 例#	磷光体 (g)	AlCl ₃ (sccm)	NH ₃ (sccm)	空气 (sccm)	温度 (°C)	时间 (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

硝酸银试验：实施例 1 和 2 对硝酸银的抗性差。需要更高的沉积温度。样品 3—6 具有中等至良好的初始硝酸银抗性（呈浅褐色），但在几小时至几天后变暗，这可能是由于涂层的腐蚀。

亮度：实施例 3 和 4 的亮度增加，这个增加是由于在反应中除有简单的反向扩散外（这种情况的 N/O 之比为 4:1）还使用了空气。基于两个已测量 N/O 比值的流，实施例 4 的该比值估计约为 1:1 或略微更高。

实施例 7—11 氧氮化硅涂层

按与实施例 1—6 类似的方式封装样品，不同的是含金属的前体是三(二甲基氨基)硅烷 (TDAS)。TDAS 在蒸发前在室温下保持为纯液体。处理条件和结果列于表 2 中。

表 2

实施 例#	磷光体 (g)	TDAS (sccm)	NH ₃ (sccm)	空气 (sccm)	N ₂ (sccm)	温度 (°C)	时间 (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%	

*在靠近此样品的表面上氧含量较高

硝酸银试验：所有的实施例都具有良好至优良的初始和保持的硝酸银试验结果（在几星期接触后仍然是浅褐色），这种情况包括实施例 7 和 8。

亮度：实施例 7 和 8 是中等亮度，尽管其氧含量较高。实施例 9—11 的氮含量较高，在这些条件下，随着沉积的氧含量增加，它们的初始亮度可提高达 80%。

实施例 12—14 等离子体增强的 CVD

在实施例 12—14 中，用等离子体增强的 CVD 法来沉积氧氮化硅涂层。反应体系是个直径为 4 英寸的石英管，在石英管上熔合上一块烧结石英板，用来支承磷光体颗粒。前体是三甲基硅烷、TMS、NH₃ 和 O₂。处理条件和结果如表 3 所示。

对 TMS 采用质量流量控制器，对氨气和氧气采用转子流量计来测量进入反应器的气体流量。将各气体预先混合，而后从石英管的底部引入。调节气体的流量，使磷光体颗粒在烧结石英板上保持流化。采用与一真空泵机组（vacuum pumping stack）相连的管道从石英管的顶部抽去气体。该机组由一机械真空泵（Alcatel 制造的 30 cfm 双级机械泵）提供背压的罗茨式通风机（由 Alcatel 制造的 200 cfm 罗茨式真空通风机）构成。在石英管和真空机组之间放置一颗粒阱，防止磷光体颗粒进入泵中。

采用与一可变真空电容器（Jennings 2300 pico-Farad 电容器）平行相

连的水冷铜管（双匝）在石英管中产生等离子体。调节可变电容器，使双匝铜管和电容器形成 13 Mhz 的共振回路。此共振 LC 回路由一 C 类振荡器（这种振荡器的一个例子例如参见 E. May 的“工业高频电能”，p 130, Chapman & Hall, London (1949)）所驱动。振荡器的板功率可在 0.9 至 2.5kW 之间变化。而传递给等离子体的实际功率明显较低，计算为在 0.4—1.0 kW 范围内。

所用前体是三甲基硅烷、TMS、 NH_3 和 O_2 。处理条件和结果列于表 3 中。采用俄歇电子能谱分析从石英管壁上收集的样品，结果列于表 3 中。

表 3

实施 例#	磷光体 (g)	TMS (sccm)	NH_3 (sccm)	O_2 (sccm)	P (mtorr)	时间 (hr)	B ₀ (%)	N/O
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		

实施例 15—20 氧氮化钛涂层

按与实施例 1—11 类似的方式制造样品 15—20，不同的是使用四(二甲基氨基)钛作为含金属的前体。对实施例 18—20 来说，将此前体加热到 95℃，以提高前体的蒸气压和相应的热量。处理条件和结果列于表 4 中。

表 4

实施 例#	磷光体 (g)	TDAT (sccm)	NH_3 (sccm)	空气 (sccm)	温度 (°C)	时间 (hr)	B ₀ (%)	N/O
15	15	500	50	0	300	7	小的	3.5:1
16	15	500	50	0	400	5	<10%	2.0:1
17	15	500	50	16	400	5.5	22%	1.5:1
18	150	600	420	100	500	3	21%	
19	150	600	420	250	500	3	32%	
20	150	500	1000	1000	500	4	33%	

对硝酸银的抗性：300℃—400℃沉积的实施例 15—17 包封的颗粒具有差至中等的抗变色性。500℃沉积的实施例 18—20 具有良好至优良的长期抗变色性。在 100% R.H. 条件下保持一定时间后，测试实施例 18—20 所保持的亮度。24 小时后，亮度分别保持为 50%、22%和 63%，而未涂覆的磷光体该值小于 10%。

亮度：含氮量高的实施例显示出氮化钛所特有的褐黄色，并且亮度低。实施例 15 对测试来说导电性太高。在 500℃以较高空气流量涂覆的实施例样品具有略微改进的初始亮度，并且基于外观、流量和 N/O 的数据，较低温度沉积的样品极有可能具有接近大约 1:1 的较低的 N/O 比。

用下列尚未实际操作的预言实施例来进一步说明本发明。

预言实施例 1

将磷光体颗粒放在与上述实施例所用类似的反应器中。将放有磷光体颗粒的反应器保持在约 400—600℃的温度。以能达到与实施例 1—4 相当的总通量的流量，将四氯化硅和三氯化铝这些含金属的前体的气流分别输送到反应器中。按实施例 1—4 所述，同时在反应器中引入氨气和空气前体的气流。

结果应是氧氮化硅铝涂层包封磷光体。涂层的氮与氧之比会大约为 1。涂层会是充分无孔的，能防止颗粒在与硝酸银接触时变暗。

预言实施例 2

将磷光体颗粒放在与上述实施例所用类似的反应器中。将放有磷光体颗粒的反应器保持在约 300—500℃的温度。以能达到与实施例 7—11 相当的通量/克磷光体的流量，将三(二甲基氨基)铝和三(二甲基氨基)硅烷的前体气流引入反应器中。以与实施例 12 相当的流量同样在反应器中引入氧气。

结果应是氧氮化硅铝涂层包封磷光体。涂层的氮与氧之比会大约为 1。涂层会是充分无孔的，能防止颗粒在与硝酸银接触时变暗。

预言实施例 3

将磷光体颗粒放在与上述实施例所用类似的反应器中。将放有磷光体颗

粒的反应器保持在约 300—600℃ 的温度。以能足以达到与实施例 7—11 所述相当的通量的流量，将包含硅、烷基氨基配位体和氧配位体的单股前体气流送入反应器中。

所进行的反应应能用氧氮化硅涂层来包封磷光体颗粒。涂层的氮与氧之比会大约为 1。涂层会是充分无孔的，能防止颗粒在与硝酸银接触时变暗。

从上述对本发明一般原理的披露和上述的详细描述，本领域的技术熟练者不难明白的是，对本发明可以作出各种改进。因此，本发明的范围将只局限于下述权利要求书以及其等同的内容。