[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480013351.0

[43] 公开日 2006 年 6 月 21 日

[11] 公开号 CN 1791702A

[22] 申请日 2004.5.13
[21] 申请号 200480013351.0
[30] 优先权
[32] 2003. 5.15 [33] US [31] 60/470,635
[32] 2003. 5.15 [33] US [31] 60/470,734
[86] 国际申请 PCT/US2004/014948 2004.5.13
[87] 国际公布 WO2004/104131 英 2004.12.2
[85] 进入国家阶段日期 2005.11.15
[71] 申请人 奥斯兰姆施尔凡尼亚公司
地址 美国马萨诸塞州
[72] 发明人 范振文 周仲年 G·A·马金
W·F·伊德格顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 段晓玲

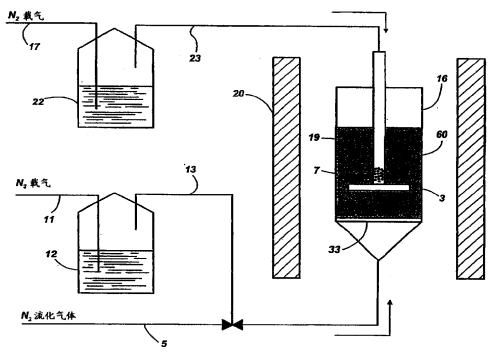
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

通过化学气相沉积封装磷光体的方法

[57] 摘要

通过在约 430℃或更高的温度下使汽化的三甲基铝与水蒸气反应来施加氢氧化铝化合物涂层以改进用于 VUV－激发装置如等离子体显示板中的磷光体(60)的保持特性。 特别地，向高强度 VUV 通量暴露后的铕激发、钙取代的六铝酸钡磷光体(60)的保持性得到显著改进。



1、封装磷光体的方法，包括：

（a）在流化床反应器中流化磷光体颗粒；

（b）将所述颗粒暴露于汽化的三甲基铝；

（c）在约 430℃或更高的温度下使水蒸汽与三甲基铝反应，从而在磷光体颗粒上形成水解三甲基铝化合物的涂层。

2、权利要求 1 的方法，其中的磷光体颗粒包含铕-激发、钙取代的六铝酸钡磷光体。

3、权利要求 1 的方法，其中的磷光体颗粒包含锰激发的硅酸锌磷光体。

4、权利要求 2 的方法，其中的反应在约 430℃发生。

5、权利要求 3 的方法，其中的反应在约 430℃发生。

6、权利要求 2 的方法，其中铕激发、钙取代的六铝酸钡磷光体的组成由式 $Ba_{1.29-x-y}Ca_xEu_yAl_{12}O_{19.29}$ 表示，其中 $0<x<0.25$ 和 $0.01<y<0.20$。

7、权利要求 6 的方法，其中的反应在约 430℃发生。

8、根据权利要求 1 的方法封装的磷光体，其中的磷光体是铕-激发、钙取代的六铝酸钡磷光体。

9、权利要求 8 的磷光体，其中铕激发、钙取代的六铝酸钡磷光体的组成由式 $Ba_{1.29-x-y}Ca_xEu_yAl_{12}O_{19.29}$ 表示，其中 $0<x<0.25$ 和 $0.01<y<0.20$。

10、根据权利要求 1 的方法封装的磷光体，其中的磷光体是锰激发的硅酸锌磷光体。

通过化学气相沉积封装磷光体的方法

与相关申请的交叉参考

本申请要求均于 2003 年 5 月 15 日申请的美国临时申请 No.60/470,734 和 60/470,635 的权益.

技术领域

本发明涉及用于真空紫外（VUV）-激发装置中的磷光体颗粒的封装方法．特别地，本发明涉及封装磷光体以保护磷光体颗粒免受水分侵袭、VUV 照射和 Xe 等离子体轰击的方法．

发明背景

常规等离子体显示板和其它真空紫外（VUV）-激发装置是用稀有气体或稀有气体（氦、氖、氩、氙和氪）混合物填充的，通过高压电流将它们激发并在 200nm 波长以下的 VUV 范围内发出紫外辐射.然后采用这一发出的 VUV 辐射来激发各种发蓝-、绿-和红光的磷光体．这些磷光体与通常用于常规荧光灯中的那些的不同在于，它们是被波长小于 200nm 的高能真空紫外光子激发的，而常规荧光灯的激发能量主要是汞蒸汽发射出的 254nm 的较低能量．当前，最常用的 VUV 激发能量来自氙或氙-氯等离子体，其在 147nm-173nm 的区域内发射，准确的发射光谱取决于氙的浓度和气体的总体组成．在高压激发下，基于氙的等离子体一般具有 147nm 处的氙发射谱线和 173nm 附近的氙准分子宽带发射（excimer band emission）．真空紫外和常规短波荧光用途之间激发能量的巨大差别对用于 VUV-激发的显示板或灯的磷光体提出了新要求．进而，VUV-激发和常规的荧光装置生产工艺的差别也对磷光体提出了新要求．

通常，用来发射全部三种颜色（红、绿和蓝）的 VUV-激发的磷光体会呈现出一些不理想的性能，但常用作蓝色发射体的磷光体-$Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$（$0.01<x<0.20$）或 BAM 问题最大．已知该磷光体在生产过程中由于高温和湿度会在亮度和颜色两个方面变差．在长期向高强度氙等离子体和 VUV 光子通量暴露后，该磷光体也会在亮度和颜色

两个方面变差。BAM 退化（degradation）的机理是很多研究的主题并被认为涉及如下变化：Eu^{2+}氧化为 Eu^{3+}，铝酸盐磷光体晶格的实际结构的改变和 E u^{2+}激发剂离子在晶格内不同位置间的运动。由于色移和蓝色磷光体组分强度减弱，商用等离子体显示板的有用寿命短得不能令人接受，这导致显示板整体颜色发生不希望的黄移。与这种变差最为相关的措施是维持强度（I）与 CIE y 色点的比率，I/y。退化产生的强度下降和 CIE y 色坐标的升高共同造成 I/y 比率的下降。

近年来，尝试了多种不同途径以改进蓝色 VUV-激发光子的保持性。这些途径包括将宽带隙金属氧化物在 BAM 磷光体上的溶胶-凝胶涂覆，铝酸盐磷光体与氟化铵混合物的热处理，基于溶液的 BAM 磷光体链状多磷酸盐涂覆，将碱金属、碱土金属或锌取代到 BAM 的化学计量中，以及制备 BAM-六铝酸钡（$0.82BaO \cdot 6Al_2O_3$）相的固溶体，其显示出改进的颜色稳定性和保持性，但具有不理想的色点。另外，研究了具有改进的保持特性的新型磷光体，如（$La_{1-x-y-z}Tm_xLi_ySr_z$）PO_4，$Ba_{1-a}Eu_aMgAl_6O_{11}$，$CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}$和 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$。

虽然这些磷光体或磷光体复合物中的很多显示出颜色和强度稳定性方面的改进，但都尚未证实是可行的替换物。因而，对具有降低的退化特征的蓝色发光 VUV-激发磷光体仍存在商业需求。特别地，希望有以下性能：更深的蓝色、显示板制造过程中改进的颜色稳定性、显示板工作过程中改进的寿命和加速的热、湿、氙等离子体和高强度 VUV 光子通量测试后 I/y 的高相对百分比保持性。

发明概述

最近发现，经铕激发、钙取代的六铝酸钡（CBAL）磷光体可以在 VUV-激发装置中用作可接受的蓝色发光磷光体而不会遭受 BAM 磷光体呈现出的退化。以前，在美国专利 No.4，827，187 中将 CBAL 磷光体描述为常规荧光磷光体，与汞蒸汽放电一起使用，但迄今为止未被描述用于 VUV-激发装置中。优选地，CBAL 磷光体具有式 $Ba_{1.29-x-y}Ca_xEu_yAl_{12}O_{19.29}$ 表征的组成，其中 $0<x<0.25$ 且 $0.01<y<0.20$。

在 VUV 激发下，CBAL 磷光体显示出比 BAM 磷光体更深的蓝色发射峰，但仅为商购 BAM 磷光体的初始强度的 80-85%。然而，在暴露于高温高湿条件时，CBAL 磷光体在色点上显示出极接近于零的绿

移和极小的强度损失.进而,在暴露于用作加速老化试验的高强度 VUV 光子通量时,CBAL 磷光体显示出小于商用 BAM 磷光体 1/2 的强度下降和极接近于零的色移.

我们发现,通过经由化学气相沉积(CVD)技术在流化床反应器中将氢氧化铝(aluminium oxyhydroxide)涂层施用到单个的磷光体颗粒上,CBAL 磷光体和其它 VUV 磷光体的某些保持特性可以得到显著改进.该新方法应用了汽化的三甲基铝(TMA)和水蒸气之间的反应.以前,在例如美国专利 No.5,080,928 和 5,220,243 中,将 TMA/水的反应描述为用于涂覆主要为硫化锌基的电致发光磷光体.然而,在本发明的方法中,在比现有技术中指出的 300℃或更低的温度高得多的温度下,约 430℃或更高,实施 TMA/水的反应.在通常用于 ZnS 电致发光磷光体的 180℃下将 TMA/水的反应应用于 VUV-激发磷光体不会产生使 VUV 磷光体避免水分侵袭的任何显著保护作用.低温条件下沉积的涂层据信密度不足以防止水分子的渗透.因而,需要更高的温度条件来施加改进的保持特性.

附图简述

该图说明了用于本发明方法中的设备.

发明详述

为了更好地理解本发明,以及其它的目标、优点和能力,请参考以下公开内容,并结合所附的权利要求书和上述附图.

许多采用流化床反应器中化学气相沉积来防止磷光体颗粒退化的封装方法已获得公开.然而,等离子体显示板(PDP)用小尺寸(3-5 微米,D50 尺寸)蓝色磷光体,如 BAM 和 CBAL 极难于流化,这是由于其粘着特性.还有,这些磷光体中的 Eu^{2+} 激发剂在氧化环境下极易被氧化.本发明的方法是可用于封装对氧化敏感的和其它的 VUV-激发磷光体的水解工艺.水蒸气不仅用来与其它反应剂反应以形成涂层,还有助于细小尺寸磷光体颗粒的流化.该方法应用化学气相沉积技术在单个的磷光体粉末颗粒上沉积了经水解的三甲基铝化合物薄膜.尽管经水解的三甲基铝化合物的组成有些难以确定,在相当程度上可以将其描述为氢氧化铝.在涂覆过程中,将所述颗粒悬浮在流化床中并

于约 430℃或更高的床温下，暴露惰性载气中汽化的三甲基铝前体。同时，使惰性气体，一般是氮气经由加热的水发泡器，将水蒸气载入反应器中。接下来，气态的水分子与三甲基铝蒸汽反应，在磷光体粉末表面形成连续涂层。已经发现，高温条件下沉积在 PDP 磷光体上的涂层显著改进了磷光体的耐湿性能。为演示涂层的效果，用该高温水解涂覆工艺封装磷光体，然后在各种条件下进行测试。

涂覆工序

所有涂覆试验均在内径 14cm、长度 152cm 的石英管反应器中进行。参考附图，对于每个操作过程，将 4.0kg 的磷光体 60 装入反应器 16 中。首先，以 15 升/分钟的流速将惰性氮气流化气体引入反应器 16 的底部从而使磷光体颗粒流化。该磷光体颗粒被氮气悬浮在流化床反应器中，悬浮至约 100cm 的床高度。然后，以 60 周/分钟的速度开动经顶部插入反应器 16 的振动混合器 19 来帮助反应器内磷光体颗粒的循环。利用外置炉 20 将流化床反应器加热并保持在约 430℃时，在该反应器中放置两个热电偶以监控该床的温度分布。一个位于床的中部用于在涂覆工艺中控制反应器温度在±5℃内。另一个位于分配器 33 上方 1 英寸处，分配器 33 位于反应器的底部上。当反应器温度接近 430℃时，起动 TMA 预处理步骤。氮气载气 11 以 8.0 升/分钟流经三甲基铝发泡器 12。将 TMA 发泡器保持在 34℃的温度以保持 TMA 蒸汽压恒定。将含有汽化的三甲基铝前体的氮气流 13 与 15.0 升/分钟的氮气流化气流 5 混合并使其流入流化床反应器的基部。将这一稀释的三甲基铝前体蒸汽经位于反应管下方用来支承磷光体颗粒床的金属烧结分配器 33 输送。在磷光体粉末表面被 TMA 前体饱和 1 分钟后，以 14 升/分钟的流速将水蒸汽经由第三氮气流 23 输送到反应器中。经由充满水的发泡器 22 输送氮气载气流 17，所述发泡器 22 保持在 70℃的温度。水蒸汽和氮气的混合物 23 经由一系列位于振动盘片 3 上方的振动混合器 19 的空心轴 7 上圆周分布的细孔流入反应器以开始涂覆过程。使涂覆反应进行直至产生所需量的水解 TMA 涂层。

设计热湿度和加速老化的测试以模拟实际的 PDP 板生产和运行。通过采用 Perkin-Elmer LS-50B 光谱仪测量发射光谱并使其相对于标准参比 BAM 磷光体发射光谱进行量化处理获得了热湿度和加速老化试验前后的亮度。以该光谱推导出最大强度处的峰值波长并从该光谱

数据采用公知和已接受的基于X，Y，Z-三色曲线的方程计算出y座标色值．激发源是商购的氙激发灯（来自 Resonance，Ltd.，Barrie，Ontario，Canada 的 XeCM-L）用来照亮粉末板，同时将空气排除在VUV射束路径之外．也可以将磷光体混入膏体，涂覆到氧化铝芯片或"载片"上，并以该方式测量．

热湿试验包括将磷光体样品向温暖、水饱和的空气流在425℃暴露2小时．加速老化试验包含向高强度氙等离子体和 VUV 光子通量暴露．采用高功率稀有气体放电室进行加速老化试验．该室由100cm的5cm I.D.Pyrex™环状管组成，其在起初抽空至10^{-6}托耳后具有约5毫托耳的氙气流．在从RF电源以450KHZ施加约280瓦的输入功率后得到了诱导偶合放电．据估计，在样品表面上存在约90毫瓦/cm^2的147nm的VUV辐射．在这些条件下无明显的准分子原子发射发生．在向氙气放电暴露选定量的时间后，按上述测量样品的亮度．

实验例1

制备CBAL和高温水解TMA-涂覆的CBAL（cCBAL）样品并收集它们的发射光谱．然后使样品按上述经受退化试验．高温水解TMA涂层的施用显著改进了 CBAL 磷光体的保持特性．初始的和退化的CBAL和cCBAL磷光体的光学发射结果提供在下表1中（与用作对比的标准 BAM 磷光体作比较）．术语"TH"指的是经向高温高湿暴露而退化的样品；术语"X"指的是经向高强度氙等离子体和VUV光子通量暴露而退化的样品；术语"THX"指的是经向高温高湿暴露并接着向高强度氙等离子体和VUV光子通量暴露而退化的样品．测量相对于标准发蓝光的PDP BAM磷光体的强度．

表 1

	粉末板数据			青体载片数据		
	BAM (对比)	CBAL	cCBAL	BAM (对比)	CBAL	cCBAL
强度 (初始)	96%	76%	68%	104%	84%	79%
峰值 λ (初始)	446 nm	439 nm	439 nm	446 nm	439 nm	439 nm
y 值 (初始)	0.0465	0.0568	0.0553	0.0466	0.0518	0.0517
强度 (TH)	87%	74%	69%	96%	82%	79%
峰值 λ (TH)	456 nm	439 nm	439 nm	456 nm	439 nm	439 nm
y 值 (TH)	0.0803	0.0571	0.0566	0.0771	0.0527	0.0542
%I/y (TH)	52%	96%	98%	56%	96%	95%
强度 (X)	57%	42%	49%	76%	61%	66%
峰值 λ (X)	446 nm	439 nm	439 nm	446 nm	439 nm	439 nm
y 值 (X)	0.0527	0.0625	0.0608	0.0504	0.0565	0.0563
%I/y (X)	53%	50%	65%	68%	66%	76%
强度 (THX)	52%	47%	49%	64%	60%	65%
峰值 λ (THX)	454 nm	439 nm	439 nm	454 nm	439 nm	439 nm
y 值 (THX)	0.0901	0.0642	0.0633	0.0905	0.0596	0.0602
%I/y (THX)	28%	54%	63%	32%	62%	70%

从粉末和青体样品得到的退化结果相似．最大强度处的峰值波长对 CBAL 或 cCBAL 而言未发生变化，而 BAM 对比样品在热湿试验之后显示出较大色移．BAM 对比的初始亮度比 CBAL 和 cCBAL 样品的初始亮度高得多，而在向热湿试验和高强度 Xe 等离子体以及 VUV 光子通量暴露之后，全部样品都具有相当的亮度．在热湿和 Xe 等离子体测试（THX）之后，CBAL 样品的 I/y 比率（%I/y）的保持性远远高于

BAM 对比（54%vs.28%和 62%vs.32%），经涂覆的 CBAL（cCBAL）的保持性比未涂覆的 CBAL 有进一步改进（63%vs.54%和 70%vs.62%）。cCBAL 材料在单独的高强度 Xe 等离子体和 VUV 光子通量暴露（X）后显示出显著改进的保持性。

实施例 2

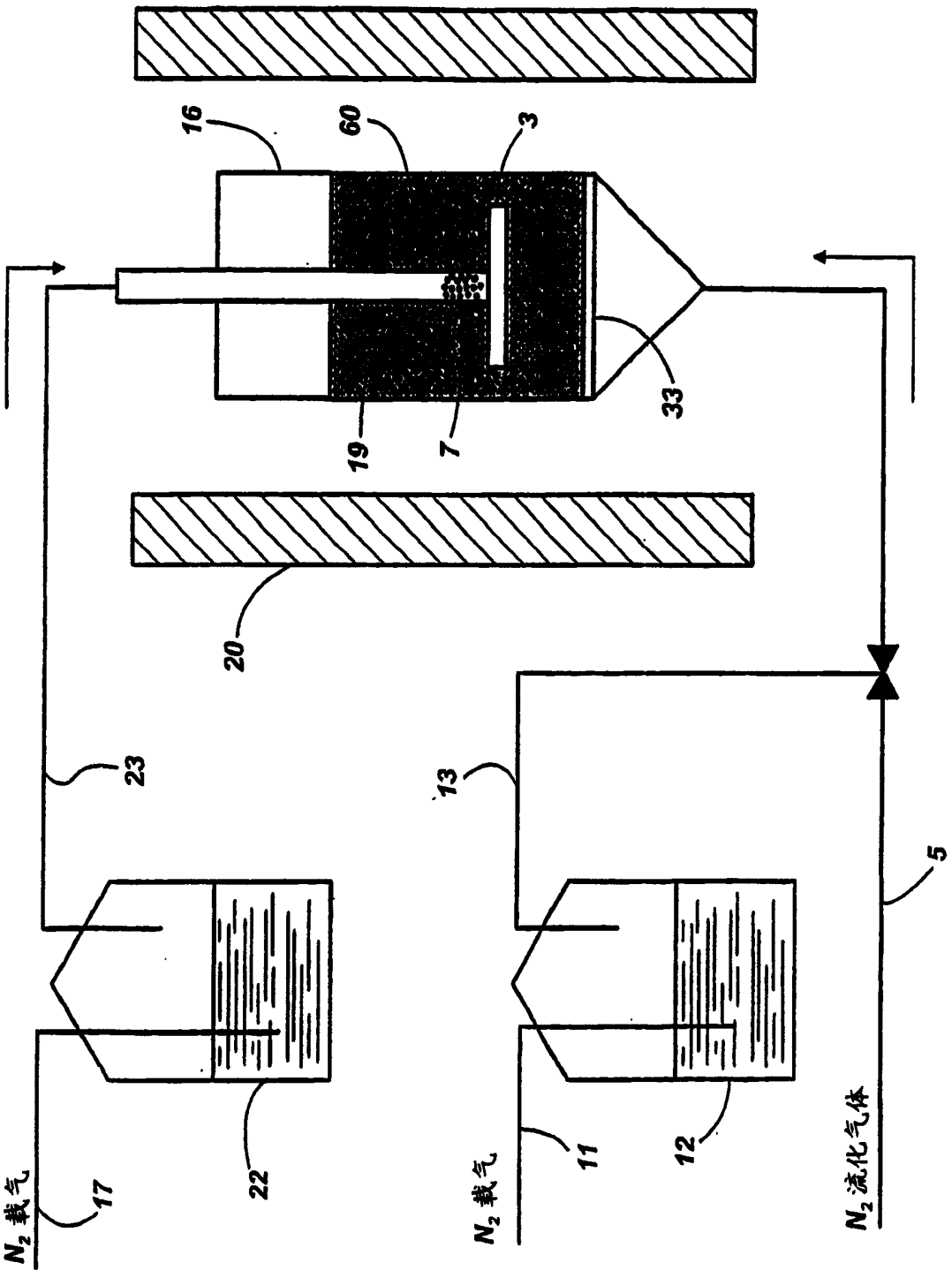
锰激发的硅酸锌（Zn_2SiO_4:Mn）是等离子体显示板的高效率绿光发射磷光体。该磷光体在 PDP 板生产过程中非常稳定。在向高温高湿暴露后未观测到明显的亮度变差和色移。然而，在离子轰击和等离子体 VUV 照射下，磷光体亮度明显变差。为改进亮度保持性，根据本发明的方法，用氧化铝涂层涂覆 Zn_2SiO_4:Mn 磷光体（OSRAM SYLVANIA 9310 型）。为对比加速老化试验条件下水解 TMA 涂层的效果，在低（180℃）和高（430℃）反应温度下封装磷光体粉末。将未涂覆和已涂覆的磷光体与膏体混合并将粘合剂烧掉（BBO）。测量初始亮度（BBO 后）和最终亮度（向高强度 Xe 等离子体和 VUV 光子通量暴露后）的并计算保持性（最终亮度/初始亮度的比率）。这些测量的结果提供在表 2 中。

表 2

样品	初始高度,%	最终亮度,%	保持性,%
未涂覆	100	74.8	74.8
在180℃下涂覆	84.8	62.8	74.0
在430℃下涂覆	80.7	69.5	86.0

基于表 2 中所示的数据，当采用 180℃下的 TMA 水解反应封装磷光体时，未观测到亮度保持性的提高。然而，当在 430℃的温度下将水解 TMA 涂层沉积到磷光体表面时，亮度保持性从 74.8%显著提高到 86.0%。

已经显示和描述了当前认为的本发明优选实施方案，在不背离所附权利要求确定的本发明范围的情况下，可以对其进行各种变化和改良，这对本领域技术人员而言是显而易见的。


16
60
3
33
19
7
20
23
13
5
N_2 载气
17
22
N_2 载气
11
12
N_2 流化气体