[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09K 11/02
B05D 3/14

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98811428.3

[43]公开日 2001年1月10日

[11]公开号 CN 1279705A

[22]申请日 1998.10.7 [21]申请号 98811428.3
[30]优先权
[32]1997.11.26 [33]US [31]08/978,716
[86]国际申请 PCT/US98/21123 1998.10.7
[87]国际公布 WO99/27033 英 1999.6.3
[85]进入国家阶段日期 2000.5.22
[71]申请人 美国3M公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 M·M·戴维 D·L·约翰逊

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 余 颖

权利要求书2页 说明书17页 附图页数5页

[54]发明名称 无机磷光体上的金刚石样碳覆层

[57]摘要

本发明涉及具有金刚石样碳覆层的无机磷光体颗粒和制造此类颗粒的方法。无机磷光体颗粒可用金刚石样碳包覆,覆层中还可以包含添加剂。包覆在等离子体反应器内进行。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种无机磷光体颗粒，其表面的至少一部分具有金刚石样碳覆层。

2．根据权利要求 1 所述的无机磷光体颗粒，其中金刚石样碳覆层基本覆盖无机磷光体颗粒的整个表面。

3．根据权利要求 2 所述的无机磷光体颗粒，其中金刚石样碳覆层的厚度与组成均匀。

4．根据权利要求 1 所述的无机磷光体颗粒，其中金刚石样碳覆层的厚度为 1-1000nm。

5．根据权利要求 1 所述的无机磷光体颗粒，其中金刚石样碳覆层还包含由以下一种或多种物质组成的添加剂：氢、氮、氧、氟和硅。

6．根据权利要求 1 所述的无机磷光体颗粒，其中无机磷光体颗粒包含选自以下物质的无机磷光体：荧光、磷光、电发光和热发光磷光体。

7．根据权利要求 6 所述的电发光无机磷光体颗粒，其中的无机磷光体包含一种或多种以下物质：硫化铜、硫化锌和硫化镉。

8．根据权利要求 1 所述的无机磷光体颗粒，颗粒表面和金刚石样碳覆层之间还具有一种或多种有机或无机材料透明层。

9．根据权利要求 8 所述的无机磷光体颗粒，其中的透明层包含一种或多种以下物质：聚甲基丙烯酸甲酯，聚硅氧烷和聚氟乙烯。

10．根据权利要求 8 所述的无机磷光体颗粒，其中的透明层包含一种或多种以下物质：二氧化钛，二氧化钛/二氧化硅，二氧化硅，氧化铝，氧化锡和多铝红柱石。

11．根据权利要求 8 所述的无机磷光体颗粒，其中的金刚石样碳覆层基本覆盖整个透明层。

12．一种在无机磷光体颗粒上包覆金刚石样碳覆层的方法，包括：

提供众多无机磷光体颗粒；

在众多无机磷光体颗粒附近由含反应性物质碳源形成等离子体；

使众多无机磷光体颗粒与等离子体内的反应性物质接触；

由此使得金刚石样碳沉积在无机磷光体颗粒的至少部分表面。

13．根据权利要求 12 所述方法，还包括搅动众多无机磷光体颗粒。

14．根据权利要求 13 所述的方法，其中的搅动包括使众多无机磷光体颗粒流态化。

15．根据权利要求 13 所述的方法，其中的搅动包括振动装有众多无机磷光体颗粒的盘。

16．根据权利要求 13 所述的方法，其中的无机磷光体颗粒与反应性物质接触足够的时间，并充分搅拌，使得金刚石样碳覆层基本覆盖无机磷光体颗粒的整个表面。

17．根据权利要求 12 所述的方法，其中的无机磷光体颗粒表面还具有预先包覆的透明层，该透明层包含一种或多种有机或无机材料。

18．根据权利要求 12 所述的方法，其中的含碳源是烃气体，选自乙炔、甲烷和丁二烯。

19．根据权利要求 12 所述的方法，其中的等离子体是用射频能源形成的。

20．根据权利要求 12 所述的方法，其中的能量与等离子体电容耦合。

21．根据权利要求 20 所述的方法，能量通过不对称电极与等离子体电容耦合，所述电极的结构具有由射频电源供电的平面电极和接地的反应室。

22．根据权利要求 12 所述的方法，其中的等离子体形成步骤还包括在金刚石样碳覆层中加入添加剂，所述添加剂包括一种或多种以下成分：氢、氮、氧、氟和硅。

23．根据权利要求 20 所述的方法，所述方法形成离子鞘，在金刚石样碳沉积过程中，搅拌着的颗粒基本上维持在接电电极周围的离子鞘内。

00.05.22

说　明　书

无机磷光体上的金刚石样碳覆层

技术领域

本发明涉及无机磷光体。具体地说，本发明涉及具有金刚石样碳(DLC)覆层的无机磷光体和制造这种具有金刚石样碳覆层的无机磷光体的方法。

技术背景

磷光体颗粒被广泛用于例如平面显示器、装饰装置、阴极射线管和荧光照明设备。磷光体发光可通过给予热（热发光）、光（光学发光）、高能辐射（例如 X 射线或电子束）或电场（电发光）来激发。

电发光的无机磷光体是特别重要的商品。它们被用于电发光的照明器中，这种照明器又用在例如钟表和通讯设备中。发光亮度和持久性是描述这些无机磷光体颗粒的两项重要标准。无机磷光体会变质，使亮度降低，寿命缩短。通常记录磷光体受激发后的发光量作为发光亮度。在记录亮度（又称发光度）时，必须同时记录磷光体的激发条件。因为，亮度值取决于多个因素，包括所施电场的电压和频率，以及磷光体所处的温度。持久性指无机磷光体发光时亮度降低的速度。水蒸气是降低持久性最重要的因素之一。本文将水汽或高湿度的作用称为受湿加速衰变。

保护无机磷光体，减慢湿度促进的衰败的方法之一是将它们包在无机覆层中，例如，氧化物覆层。这类覆层通常是透明的，以避免降低无机磷光体发出的光，其中包含例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝，以及它们的混合物。目前，在流化床中用化学蒸气沉积法将这些覆层沉积在磷光体颗粒上。美国专利 5,156,885，5,418,062 和 5,439,705（Budd）描述了一种被包覆的电发光无机磷光体，它具有很高的最初发光亮度，并且抵抗受湿加速衰变。

本发明的内容

虽然，目前在包覆磷光体领域取得了一些进展，但无机磷光体的寿命和发光亮度，尤其是在潮湿环境中的寿命和发光亮度，仍有待进一步提高。迄今，还没有报道过在磷光体颗粒上沉积金刚石样碳覆层来达到以上目的。

一方面，本发明是一种无机磷光体颗粒，至少其部分表面上具有金刚石样碳覆层。

00·05·22

在优选实施例中，所述无机磷光体颗粒在颗粒表面和金刚石样碳覆层之间还具有由一种或多种有机或无机材料透明层。

另一方面，本发明是一种用金刚石样碳包覆无机磷光体颗粒的方法，包括：

提供众多无机磷光体颗粒；

在众多无机磷光体颗粒附近由包含反应性物质的含碳源形成等离子体；

令众多颗粒与等离子区内的反应性物质接触；

金刚石样碳因而沉积在无机磷光体颗粒的至少部分表面上。

在优选方法中，能量电容耦合在等离子区中。

在最好的方法中，所述电容耦合系统中还包含离子鞘。

在本申请中，“金刚石样碳”指一层无定形薄膜或覆层，包含约 50-90 原子百分比的碳和约 10-50 原子百分比的氢，克原子密度为每立方厘米约 0.20-0.28 克原子，并具有约 50-90%四面体键。

在本申请中，“无定形”指没有 X 射线衍射峰的随机排列非晶体材料。

如本发明所述，本发明具有多个优点。本发明的发明人发现，用金刚石样碳包覆无机磷光体，特别是包覆具有氧化物覆层的无机磷光体，具有很高的最初发光亮度，而且，对湿加速衰变的抗性出人意料得高。金刚石样覆层的好处在于为基质同时提供了化学和机械保护。DLC-包覆的无机磷光体颗粒因为能在高温高湿条件下抗变质而被使用。用 DLC-包覆无机磷光体颗粒制成的电发光照明器与用（只）有氧化物覆层的磷光体颗粒制成的类似照明器相比，能在更长的时间内维持更高的亮度既发光度。

本发明的方法，尤其是优选的方法，提供了一种快速而高效地将致密填充的金刚石样碳覆层沉积到无机磷光体颗粒上的方法。

通过以下描述、附图、实施例和权利要求，还可发现本发明的其它优点。

附图简述

图 1 显示本发明包覆方法的实施例之一。

图 2 显示本发明包覆方法的另一实施例。

图 3 显示本发明包覆方法的第三种实施例。

图 4 显示本发明包覆方法的第四种实施例。

图 5 显示本发明包覆方法的第五种实施例。

图 6 显示本发明 DLC 包覆有氧化物覆层无机磷光体和仅有氧化物覆层无机磷光体发光度随时间降低。

详细说明

根据本发明，DLC 覆层至少沉积于无机磷光体颗粒的至少部分表面。较好的是，DLC 覆层沉积于无机磷光体的大部分表面。在更好的实施例中，无机磷光体颗粒被透明的有机或无机层所包覆，DLC 则几乎完全覆盖所述透明层。最好的是，DLC 覆层是均匀的。均匀的覆层指，厚度和组成均匀，没有大缺陷（例如不连续）的覆层。与不均匀的覆层相比，均匀的覆层具有更好的抗湿性。DLC 覆层的厚度以约 1-1000nm 为佳。DLC 覆层对可见光基本上是透明的。

无机磷光体颗粒先包覆以能提高抗湿衰变的无机覆层，例如氧化物和氮化物。然而，由于这类无机覆层的高表面能，它们具有亲水性，所以仍然易被液体水所润湿，结果促进了湿加速衰变。而 DLC-覆层具有强疏水性，提供了很好的水汽渗透屏障。

无机磷光体颗粒还可先包以金刚石薄膜。虽然，人们会推测金刚石与 DLC 的特性和结构相似，但事实并非如此。由于各自碳原子的排列不同，它们具有显著的区别。碳覆层主要含两类碳-碳键：三角形的石墨键（sp^2）和四面体金刚石键（sp^3）。金刚石几乎只含四面体键，DLC 含约 50-90%四面体键，石墨则几乎只含三角键。键的类型与数量用红外线（IR）谱和核磁共振（NMR）谱来测定。

结晶度和碳键的性质决定覆层的物理和化学性质。根据 X 衍射，金刚石是晶体，DLC 则是非晶体无定形材料。DLC 含大量氢（约 10-50 原子%），而金刚石则几乎是纯碳。原子百分比由燃烧分析测定。

在常压下，金刚石在各种材料中具有最高的填充密度或克原子密度（GAD）。其 GAD 为 0.28 克原子/cc。金刚石样碳的 GAD 约为 0.20-0.28 克原子/cc。相比之下，石墨的 GAD 为 0.18 克原子/cc。DLC 的高填充密度使得它对液态或气态物质的扩散具有优良的抗性。克原子密度根据覆层的重量和厚度计算。“克原子”指以克表示的材料的原子量。

DLC 覆层类似金刚石是因为，除上述与金刚石相似的物理性质之外，它们还具有许多金刚石的优良性质，例如极高的硬度（1000-2000kg/mm^2），高电阻（10^9-$10^{13}\Omega$-cm），低摩擦系数（0.1），以及在宽幅波长范围内具有光学透明性（在 400-800nm 范围内的消光系数低于 0.1）。

然而，在某些场合，金刚石覆层的某些特性使它们不及 DLC。根据电子显微镜观察，金刚石覆层是晶粒结构的。晶粒边界成为了化学侵蚀和所包覆磷光体颗粒变质的途径。根据电子显微镜观察，无定形 DLC 覆层则没有晶粒结构。

金刚石和 DLC 的光吸收特性也不同。例如，金刚石在蓝光范围内没有固有基本吸收，因为它的光学带宽是 5.56eV，在紫外区的透射性很好。相反，DLC 只有少量不饱和碳碳双键，形成了位于电磁波谱蓝光区的光吸收带。无机磷光体的主要光发射位于电磁波谱的蓝-绿区。人们会推测，晶体金刚石覆层因光带很宽，所以其可见光部分的吸收可以忽略。另一方面，人们可能进一步推测，DLC 的光吸收将干扰无机磷光体颗粒的光发射。然而，尽管金刚石晶格具有优良的光透射特性，金刚石覆层的多晶结构造成颗粒边缘的光散射，这会降低无机磷光体颗粒的发光度。出人意料的是，本发明发现，无定形 DLC 覆层尽管吸收蓝光，但具有优良的光透射性。此外，发明人还发现，沉积过程中，在无定形金刚石样碳网络中添加硅和氧原子能进一步改善 DLC 的可见光透射。这对于金刚石薄膜来说是不可能的，因为添加剂会干扰它的晶格结构。

许多添加剂可用于 DLC 覆层改变并增强它赋予无机磷光体颗粒的性能。这些添加剂可能包含氮、氧、氟或硅中一种或多种。例如，可能需要进一步增强对水汽渗透的屏障特性。降低覆层的表面能被认为因提高覆层的疏水性而增强上述性能。可能还需要增强 DLC 包覆无机磷光体颗粒分散在一般情况下本非相容性基质中的性能。通常，所述添加剂的量不超过 DLC 覆层的约 30 原子%。

加氟特别有利于增强 DLC 覆层对水汽的屏障和表面性能（包括分散性）。氟源包括诸如四氟化碳（CF_4），六氟化硫（SF_6），C_3F_8 和 C_4F_{10} 等化合物。

在 DLC 覆层中添加硅和氧能提高覆层的光学透明度和热稳定性。可通过加氮来增强抗氧化性和提高电导。氧源包括氧气（O_2），水汽，乙醇和过氧化氢。硅源以诸如 SiH_4，Si_2H_6 等硅烷和六甲基二硅氧烷为宜。氮源包括氮气（N_2），氨（NH_3）和肼（N_2H_6）。

添加剂可加入金刚石样基质或结合于表面原子层。如果添加剂加入金刚石样基质，它们会影响密度和/结构，但所得材料本质上呈致密填充的网络，具有金刚石样碳的特性（化学惰性，硬度，屏障特性等）。如果添加剂浓度相对于碳浓度很高，即高于 50 原子%，密度会受影响，金刚石样碳网络的优良特性可能丧失。如果添加剂结合于表面原子层，它们将只改变表面的结构和特性。金刚石样碳网络的本体特性将保留。

适用于本发明的无机磷光体颗粒包括以多种金属硫化物、氧化物、氮化物和氟化物等为基础的荧光、磷光、电发光和热发光的无机磷光体。所述无机磷光体例如硫化锌、氧化锌、硫化锶、氮化铟镓、氮化铝镓、氮化镓等。无机磷光体颗粒通常还包含其他物质，例如杂质（例如溴、氯、锰、铜、银、锌、铈等），色素，活化剂

或改变磷光体晶格或引入缺陷的物质。所述颗粒的大小约 5-2-mm，但也可使用更大的颗粒，将它们研磨成小颗粒。

本发明的优选无机磷光体颗粒是电发光的无机磷光体颗粒。这些无机磷光体颗粒一般包含一种多多种以下化合物，例如硫化锌（ZnS）,硫化铜（CuS）和硫化镉（CdS），其中，CuS 或 CdS 含于 ZnS 晶体结构内的固溶体中，或在 ZnS 颗粒中呈第二相即第二结构域。

较好的是，本发明的无机磷光体颗粒先已包覆了一种或多种有机或无机物质透明层。该层的透明度足以让来自无机磷光体颗粒的光透过。该层可用于改变诸如表面能、耐化学侵蚀性、附着性等特性。有用的有机覆层包括例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚硅氧烷、聚氟乙烯等中一种或多种。有用的无机层包括含金属阳离子和氧的氧化物层。这些氧化物包括以下化合物或其混合物：二氧化钛、二氧化钛/二氧化硅、二氧化硅、氧化铝、氧化锡、氧化锆和多铝红柱石（$3Al_2O_3.2SiO_2$）之类复合氧化物。较好的是，无机磷光体颗粒至少部分表面被透明层所包覆。更好的是，透明层几乎覆盖整个无机磷光体颗粒表面。透明层的厚度约 0.1-3.0mm，以约 0.1-0.5mm 为佳。

透明层可以通过化学蒸气沉积法由蒸气相前体沉积而成，此时，前体在无机磷光体颗粒表面反应形成透明层。例如，美国专利 5,439,705（Budd）描述了一种用金属氧化物包裹无机磷光体颗粒的方法。

合适的氧化物包覆的无机磷光体颗粒由 Osram Sylvania of Towanda, PA 和 Durel Corporation of Chandler, AZ 生产。

已经有了在无机磷光体颗粒上沉积无机覆层和金刚石薄膜的方法，但这些方法不适用于在无机磷光体颗粒上沉积 DLC。美国专利 5,439,705（Budd）描述了一种在无机磷光体颗粒上沉积氧化物覆层的化学蒸气沉积法。日本专利公开 HEI4[1992]-304290 描述了连续地在磷光体颗粒表面沉积金刚石薄膜的微波等离子体方法。

化学蒸气沉积（CVD）氧化物覆层的必要条件不包括 DLC 沉积所必需的等离子体。而且，化学蒸气沉积不形成 DLC 沉积所必需的离子物质。而且，CVD 是一种形成平衡态的平衡过程。DLC 是非平衡态。

金刚石薄膜沉积所需的条件可能损害磷光体颗粒。金刚石薄膜沉积过程使用 1.33-13.3Pa 的沉积压力和 90-900℃的沉积温度（以 700-800℃为佳）。金刚石沉积所需的高温会损害无机磷光体颗粒。而且，金刚石沉积需要一定的氢通量来形成晶体结构。沉积过程的大通量原子氢会钝化磷光体颗粒，消耗表面硫。而且，膜生长表面的氢重组会产生大量热，造成磷光体的热损伤。

此外，金刚石薄膜沉积所用的方法与 DLC 覆层沉积有本质区别，而且不适用于 DLC。在形成金刚石薄膜的过程中，气相中有原子氢。金刚石等离子体中的原子氢会腐蚀 DLC 而不是将其沉积成薄膜。相反，在 DLC 的形成过程中，气相中几乎没有原子氢，虽然 DLC 薄膜本身含氢。DLC 薄膜内的结合氢促进四面体键的形成，提高原子填充密度。而且，金刚石反应器结构不允许有利于 DLC 覆层沉积的离子鞘的形成，见后文。在优选 DLC 沉积法中发生的离子鞘形成和离子轰击，不会形成或增强金刚石覆层。

在本发明方法中，金刚石样（DLC）覆层通过等离子体沉积从含碳气体中沉积到无机磷光体颗粒上。沉积在低压（相对于大气压）和受控环境中进行。通过给含碳气体施加电场在反应器内形成富碳等离子体。待包覆的颗粒装在反应器内的容器中，可以在等离子体附近搅拌。等离子体内的物质在无机磷光体颗粒表面反应形成共价键，在颗粒表面形成 DLC 覆层。在优选方法中，使用的是平行板式反应器。这种反应器内有一个与接地电极平行的接电电极，使能量与等离子体电容耦合。用射频电源进一步在电极周围形成离子鞘。将颗粒保持在离子鞘内，能够使 DLC 在颗粒上沉积得更快，更密。

在本发明的过程中，众多颗粒被包覆。“众多”指一个以上颗粒。通常，在本发明方法中，同时有数千颗颗粒被包覆。包覆的颗粒量取决于反应器的大小和结构以及要求的搅拌方式。

无机磷光体颗粒装在容器中，位于一个可抽真空的反应室内。较好的是，在反应器内搅拌颗粒，使得每颗颗粒的整个表面与等离子体内的反应性物质接触。搅拌无机磷光体颗粒的方法包括晃动、振动、或转动容器、搅动颗粒、或将它们悬浮在流化床或喷射床中。还可以用变化的磁场来搅拌颗粒。

合适的颗粒容器包括振动盘或装有合适的多孔材料（例如石英或玻璃料）的反应器，气体能够通过多孔材料流动从而搅拌颗粒。可以在包覆过程中使用一种以上搅拌方法；重要的是，几乎每颗颗粒的整个表面都与等离子体中的包覆材料通量接触，而且，颗粒与反应前体充分混合。实施本发明时，搅拌颗粒的优选方法包括流化床、喷射床和振动盘。

有时，例如流化床或喷射床情况中，装颗粒的容器就是可抽真空的反应室。因此，容器可以指反应器或反应室。将反应室抽真空，去除其中的空气和所有杂质。可以在反应室内充入惰性气体（例如氩气）来改变压力和/或促进颗粒的流化。

宜用流化床来搅拌颗粒，此时，颗粒保持在多孔材料上，气体（例如氩气之类的惰性气体和/或反应性气体）可通过多孔材料流动，使颗粒流化。通常，当颗粒被

流化，它们升到等离子区并发生沉积。这描绘在例如图 3 中。类似的设置可用于“喷射床”，但此处，颗粒不就在等离子区。喷射床是这样一种流化床，它要求的气体流速低于稳态流化床。在喷射床中，随着气泡的形成和升腾到表面，以喷射的形式间断性地发生搅拌和流化，就象刚开始沸腾的液体。这与流化床中类似完全沸腾液体的连续搅拌和流化不同。颗粒位于等离子区附近，这样，当反应性物质从等离子体中扩散出来时就发生包覆。喷射床见例如图 4。

将颗粒装入反应室并抽真空后，加入含碳物质，以气体为佳（例如气体烃）。施加电场后，气体形成等离子体。在 DLC 沉积压力和温度下（一般是 0.13-130Pa（本文中的压力都是表压），低于 55℃），含碳物质将呈蒸气形式。等离子体指含电子、离子、中性分子、自由基、和/或其他激活态原子和分子的物质被部分离子化的气体或液体状态。当构成等离子体的物质由不同的激发态回到较低能态或基态时，等离子体会发射可见光或其他辐射。

在反应室内，等离子体形成在颗粒附近。在等离子体反应器内，“位于附近”指主等离子体区与无机磷光体颗粒之间的距离近到足以使沉积因反应性物质从等离子体中扩散到颗粒上而得以发生。反应器的大小以及反应压力影响着扩散距离。例如，当等离子体沉积系统内的压力在约 1.3-130Pa 之间，反应器的大小约为内径 10.2cm，高 61cm 时，扩散距离约为 5-20cm。这样的结构参见例如图 4。或者，“位于附近”指这样的反应器，氧化物包覆的颗粒就在等离子区。这种设置参见例如图 3 和 5。

形成等离子体特别好的气体是烃；包括乙炔、甲烷、丁二烯、苯、甲基环戊二烯、戊二烯、苯乙烯、萘和甘菊环。也可以使用上述烃的混合物。优选离子化势能较低（即不超过 10eV）的气体有效沉积 DLC。

虽然许多能源可用来形成等离子体，例如直流（DC），微波（MW），脉冲 DC 和脉冲 MW，但是优选对含碳物质施加高频电场来形成等离子体。优选的是射频（RF）电源。在 RF 产生的等离子体中，能量通过电子的激发与等离子体耦合。就本发明而言，RF 电源被用来提供一个 0.001-100MHz 之间的频率。所述的 RF 电源可以是一个 RF 发生器，例如 13.56MHz 的振动器。

本领域技术人员知道多种能够在平面基质上进行 DLC 等离子体沉积的反应器结构。发明人发现，可以对这些结构加以修改以适用于 DLC 在颗粒上的沉积。两种反应器可用于 DLC 沉积：感应耦合等离子体反应器和电容耦合等离子体反应器，前者的圆柱形反应器上绕有线圈，后者的反应室内一般具有平行电极。与根据 DLC 在平面基质和在颗粒上沉积的机制差异所做的推测不同，发明人发现，电容耦合的平行板式反应器能产生优良的沉积结果。也可以用其他结构。

在感应耦合的反应器内，可抽真空的反应室通常是柱状反应室。筒形线圈围绕着反应室。电源与线圈相连。较好的是，用 RF 电源提供 0.001-100MHz 的频率。通电后，线圈区内的反应室内形成等离子体。RF 流经线圈产生磁场，为等离子态提供能量。以这种方式，即感应耦合，所得等离子体密度偏高，可能对无机磷光体颗粒造成热损伤。

就平面基质而言，优选电容耦合，因为它增强离子轰击，提高 DLC 覆层的密度，即紧密填充。虽然，没有离子轰击也能够形成 DLC 沉积，但要形成紧密填充的 DLC 覆层则最好有离子轰击。电容耦合最好用平行板式反应器结构来实现，该结构将 RF 电源与接电电极相连，另一电极接地，等离子体则作为电极之间的电荷载体。最好的方法使用“不对称”平行板式反应器，其中接地电极的面积是接电电极的 2 到 4 倍，并具有接地反应室。（在不对称反应器中，接电电极不一定是较小的电极，但一般优选这样的结构。）

根据 DLC 在平面基质上沉积所涉及的物理方面内容，平行板式反应器系统可能不适用于颗粒。对平面基质来说，致密金刚石样碳薄膜沉积是使用不对称反应器和将基质与接电电极直接接触获得的，接电电极的表面积小于接地电极。由于接电电极与基质之间的电容耦合，基质起着一个电极的作用。这可参见 M.M.David 等，金刚石样碳薄膜的等离子体沉积与腐蚀，AIChE Journal, vol.37, No.3, p.367(1991)。已经发现，当基质远离接电电极时，所得覆层不致密，而且沉积时间长。据信，随着基质远离接电电极，它逐渐离开了电容耦合的有效范围，丧失了作为电极的作用。根据颗粒在颗粒床中的特性，例如非平面几何形状，疏松的结构，形成和分散于流化床中的空隙，不难推测：颗粒床不会存在接电电极与众多颗粒之间的电容耦合。人们会推测，接电电极与颗粒之间的电连续性将丧失。

出人意料的是，平行板电容耦合系统在用于颗粒床时实现了类似上文就平面基质而言的优点。即使单个颗粒并不始终与接电电极接触，仍实现了高速沉积。据信，来自接电电极的电荷通过颗粒级连传递，由此将电荷从电极传给众多单个颗粒。

电容耦合可通过给感应耦合系统加一根接地线来实现。接地线可围绕反应室，从而在反应室内维持一个轴向电场，形成等离子体的电容耦合。这种设置参见图 5。然而，这种结构几乎不产生离子轰击。用这种方法的 DLC 沉积很慢。

如前所述，DLC 沉积设备的优选结构是平行板式反应器，其中，电极之一靠近众多颗粒，大小相似的另一电极在反应室内，与第一电极平行。更好的方法是，电极之一（通常是 RF 接电电极）的表面积是另一电极（一般是接地电极）的 2-4 分之一。这种结构的一种改变是以反应室作为接地电极。这种设置参见图 1 和 2。反应

室通常呈柱状，但也可以是任何其他形状。不论接地电极是何种电极，由电源传给接电电极的 RF 能因平行板式结构而与等离子体电容耦合。

在使用 RF 能的平行板式反应器中，所用频率应在 0.001-100MHz 之间，以 13.56 MHz 或其整数倍为佳。RF 电源可通过网络与接电电极相接，网络的作用是将电源的阻抗与导线和等离子体载荷的阻抗（为了 RF 能的有效耦合，一般约为 50Ω）进行匹配。因此，称为匹配网络。

本领域技术人员知道，RF 供电平行板式反应器产生主等离子区和离子鞘。含碳气体进入反应室和 RF 电源接通接电电极后，形成可见颜色（颜色取决于气体）的等离子体云。电极周围形成较暗的离子鞘。离子鞘的电子密度低于主等离子区。因此它比主等离子区暗，显得颜色较深。随着电极表面积差异增大，大电极获得较小的离子鞘，小电极获得较大的离子鞘。在典型的不对称系统中，大电极周围的离子鞘可以忽略。离子鞘造成显著量的离子轰击。离子鞘中的电场使得来自主等离子区的正电离子在穿越离子鞘时加速并获得能量。离子轰击使得正在颗粒上沉积的碳变得致密，在磷光体颗粒上形成致密填充的金刚石样碳覆层。离子轰击还提高了沉积速度。有关离子鞘形成的解释参见 Brian chapman, Glow Discharge Process，153（John Wiley & Sons, New York, 1980）。

离子鞘还造成接电电极相对等离子体的负自偏压。负偏压的范围一般是 100-2000 伏。虽然，可接受的频率范围可能高到足以在接电电极上形成大的负直流（DC）自偏压，但不能高到在所得等离子体中形成驻波，以至不发生 DLC 覆层沉积。

因为离子鞘内的离子轰击能够提高 DLC 覆层沉积的速度和密度，控制反应室的条件，保持颗粒主要位于离子鞘内并增强离子轰击将优化沉积过程。例如，使用电极表面积之比为 4:1，和/或降低反应室内的压力，将增加离子鞘的大小，用喷射床或振动盘而不是流化床将减小搅拌颗粒区体积，使颗粒主要位于离子鞘内。而且，提高跨离子鞘的电压将增强离子轰击。

添加剂源通常在 DLC 沉积之时或之后以蒸气形式引入反应室。添加剂源本身或含于载体气中（尤其是在固体或液体添加剂源的情况下）进入反应室。添加剂可在 DLC 沉积之时或之后进入，这取决于所需的效果。如果在 DLC 沉积之时添加，添加剂将进入金刚石样基质中，可能改变 DLC 网络的本体特性。如果在 DLC 沉积之后加入，添加剂将结合于表面原子层，只改变表面结构和特性。例如，含氟化合物一般在含烃气流停止后引入包覆室。这样，含氟等离子体轰击 DLC 覆层足够长的时间，在氟与 DLC 覆层内的碳原子之间形成共价键。

附图更详细地说明了本发明制备 DLC 包覆的无机磷光体颗粒的方法。

图 1 展示了制造 DLC 包覆无机磷光体颗粒的方法和设备。包覆系统 1 包括接 RF 电源的平面电极和接地的反应室。无机磷光体颗粒在振动盘上，振动盘用于在 DLC 等离子体沉积过程中搅拌颗粒。RF 产生的等离子体的电容耦合在振动盘周围形成离子鞘。跨离子鞘形成一个电场，足以使覆层致密，一般高于 20 伏特。该电场的存在产生了离子轰击，并且，与没有电容耦合的系统相比，进一步提高了 DLC 覆层的密度。

众多颗粒 6 装在作为接电电极 4 的铝盘上。也可用其他合适的导体材料作为该电极，包括例如不锈钢、铜、石墨、镍、黄铜等。优选的电极材料是铝，因为它易于加工，在它上面的溅射（sputter）量少，成本低。电极 4 靠气动振动器、超声波振动器或电机械振动器（例如 McMaster-Carr Supply Co., Chicago Illinois 的产品，例如零件号 5802K11(未显示)）来振动。接电电极 4 位于可抽真空的铝反应室 2 内，该反应室与两台串联真空泵相连：罗茨增压泵 15（Leybold Hareus, Export, PA 的一种泵，型号：WSU501），后接机械真空泵 16，例如 Leybold Hareus, Export, PA 的 D-60 型号，它产生废气 17。仍优选铝作为该反应室的材料，因为在它上面的溅射量少，这意味着极少因反应室表面对 DLC 覆层造成污染。然而，也可以使用例如石墨或不锈钢等其他合适的材料。

闸式阀 14 用于在将反应室 2 通大气或接合适的洗涤器（未显示）时将反应室 2 与泵断开。所需的加工气体从各自储罐（烃气体罐 20 和其他气体罐 22）经不锈钢入口管 25 进入真空反应室 2。气动隔离阀 23 控制着气流。气体流量由质量流速控制器 21 控制。气流 8 经铝孔板 10（又称篷头）在反应室 2 内均匀分布，孔板 10 上有许多孔径约 750 微米的孔，每平方厘米 2-4 孔。篷头还可以是其他材料的，例如铜和不锈钢等可加工材料。

将颗粒装入作为电极 4 的铝盘后，关闭反应室 2，抽至 0.65Pa 以下。抽去反应室内空气的作用在于去除氧气和任何会污染 DLC 覆层的物质。所需气体（例如含烃气体）以所需流量引入反应室 2，流量取决于反应器的大小和其中颗粒的量。所述的流量必须满足进行等离子体沉积的压力要求，通常为 0.13-130Pa。对内径约 55cm，高 20cm 的反应器来说，所述流量一般为每分钟 50-500 标准立方厘米（sccm）。

当气流稳定后，通过启动电源 11（例如工作频率为 0.001-100MHz 的 RF 发生器）来激发并维持等离子体。为了获得有效的能量耦合（即，反射能仅为入射能的一小部分），等离子体的阻抗通过匹配网 12 与电源 11 匹配，网 12 有两个可变电容器和一个感应器，购自 RF Power Products, kresson, NJ, 型号：AMN3000。有关此类网的描述可参见 Brian Chapman, Glow Discharge Process, 153(John Wiley & Sons, New

York 1980)。整个反应室 2 内形成等离子区 5。等离子区有 2 个区域：主等离子区和离子鞘。离子鞘（未显示）围绕着接电电极 4，是一个高电场区。气动振动器（未显示）与接电电极 4 连接，在等离子体处理过程中振动搅拌颗粒。

维持等离子体一定的时间，直至金刚石样碳网络在颗粒上沉积至所需厚度。通常，所述沉积时间通常约 10 分钟至 10 小时。如果需要添加剂，可将其他气体进入系统，例如储罐 20、质量流速控制器 21 和气动隔离阀 23 相组合，与进入管 25 相连。

图 2 显示另一种制备方法。这种方法显示另一种包覆系统 30，另一种平行板式反应器设置，其中，板式接电电极 34 位于作为接地电极的可抽真空铝反应室 32 内。因为是平行板结构，RF 能以电容方式与等离子体耦合。反应室 32 通过合适的质量流速控制器和气动隔离阀与气体源 40 和 42 相通。反应室 32 通过两台真空泵抽真空：罗茨增压泵 48 后接机械泵 49，它们与反应室 32 通过铝板 33 串联。闸阀 45 在反应室通大气时将反应室 32 与泵断开的作用。绝缘板 36 夹持着电极 34。绝缘板 36 的绝缘材料例如树脂，例如聚酯酰亚胺（ULTEM™）。所需气体由各自储罐 40 和 42，经玻璃料 38 下面的入口 44 进入。由气动隔离阀 47 控制气流。气体流量由质量流速控制器 46 控制。气体的作用是通过形成喷射床 35 来搅动颗粒，喷射床与稳态流化床相似，但喷射床的气体流速低得多，所以，颗粒所占反应器的体积不象流化床那样大。在喷射床中，随着气泡形成并升至表面，以喷射方式间歇性地发生搅拌和流化，类似于刚沸腾的液体。这与稳态流化床中与完全沸腾的液体相似的连续搅拌和流化不同。喷射床能将颗粒维持在离子鞘而不是主等离子区中，仍能混合良好。对内径约 15.2cm，高约 15.2cm 的反应室来说，喷射床的气体流量一般为 100-500sccm。由电源 41（工作频率为 13.56MHz 的 RF 发生器）在等离子区 37 形成并维持等离子体。在形成于接电电极 34 周围的离子鞘（未显示）内发生 DLC 覆层的致密化。等离子体的阻抗通过匹配网 43 与电源 41 匹配。

图 3 显示另一种制造 DLC 包覆的无机磷光体颗粒的方法。在该方法中，用流化床搅动颗粒，无机磷光体颗粒被 DLC 均匀包覆。众多无机磷光体颗粒 54 装在石英管 51 内玻璃料 56 上。线圈 55 围绕着石英管 51，与 RF 发生器 57 电连接，形成感应耦合等离子体。所需的加工气体由各自储罐（含碳气体罐 63 和选用的添加剂前体气体罐 64）经不锈钢进入管 62 进入石英管 51，流经玻璃料 56。气体流量由质量流量控制器 65 控制。由气动隔离阀 67 控制气流。用真空泵 68 和后面的机械泵 69 获得低压。当系统压力降至约 0.65Pa 后，含碳气体经进入管 62 进入反应室。所需气体（例如惰性气体，含碳气体和/或选用的添加剂前体气体）以所需流量引入反应室，

使众多无机磷光体颗粒 54 流化。对内径 10.2cm，高 61cm 的反应器来说，流量一般为 100-400sscm。气流稳定后，通过启动 RF 发生器 57 来激发等离子体，由此形成等离子区 60。流化的颗粒 54 就在等离子区 60 处，由此发生迅速的 DLC 沉积。该系统的废气通过废气管 70 排向大气和/或洗涤器（未显示）。因为颗粒位于因感应耦合而很强的主等离子区内，该方法可能造成对无机磷光体颗粒的热损伤。

图 4 显示另一种制造 DLC 包覆的无机磷光体颗粒的方法。该方法与图 3 所示相似，但使用的无机磷光体颗粒喷射床。颗粒床 74 位于玻璃料 56 之上，气体经入口管 62 进入石英管。等离子区 80 形成在颗粒床之上。通常，喷射床的气体流量比流化床的低得多，这样，颗粒不象在流化床中那样占据反应器的很大体积。颗粒一般保持在等离子区之下，靠反应性物质从等离子体内扩散进行包覆。

图 5 显示另一种制造 DLC 包覆无机磷光体颗粒的方法。该方法与图 3 所示相似，颗粒 54 在石英管 51 内玻璃料 56 之上，但接地线 92 围绕着石英管 51。接地线在反应室内维持一个轴向电场，形成等离子体的电容耦合。接地线 92 产生一个沿石英管 51 的纵轴的电场，由此产生一个延伸等离子区 94，它自线圈所围绕的石英管部分延伸至接地线 92 所围绕的石英管 51 区域。在延伸等离子体内，不会发生对颗粒 54 的热损伤。在这种设置中，不论流化床（如图所示）还是喷射床（如图 4 所示）都可使用；在两种情况中，无机磷光体颗粒 54 都在等离子区 94，所以，DLC 沉积很快。

图 6 显示了以下照明器的发光度占最初发光度百分比随时间的变化：（1）实施例 5 制备的 DLC 包覆有氧化物覆层的无机磷光体颗粒照明器（曲线 A 和 B），（2）作为对照的氧化物包覆无机磷光体颗粒照明器（曲线 C）和（3）对照照明器曲线 C 的文献数据（曲线 D）。各曲线上各数据点都来自含相应磷光体颗粒照明器 3 次测定的平均值。测定条件为 23±4℃，相对湿度约 45%。实施例 5 将进一步说明图 6。

本发明的 DLC 包覆无机磷光体颗粒可用于各种场合，包括作为光导无机磷光体（例如氧化锌）和磷光性无机磷光体。DLC 包覆无机磷光体颗粒的应用场合包括光导复印机转鼓，磷光标记，阴极射线管（CRT），发光二极管，激光二极管，场致发射显示器，荧光管和 X 线强化屏。特别有用的是在电发光（EL）无机磷光体颗粒上进行包覆，因为使用这种颗粒的装置常会暴露于热和潮湿中。所以，特别需要本发明 DLC 覆层赋予 EL 无机磷光体颗粒的屏障性能。使用 EL 无机磷光体颗粒的装置包括例如钟表、自动显示器和通讯设备。

因为 DLC 包覆的无机磷光体颗粒在 EL 照明器中特别有用，所以测定了 DLC 包覆的颗粒在 EL 照明器中的表现。

实施例

本发明可由以下实施例进行说明。

测试方法

电发光照明器：抗温度和湿度性能

照明器结构

EL 照明器由数层构成，通常包括透明的前电极，无机磷光体层，绝缘层，后电极，和支撑后电极的绝缘衬。这类照明器购自 Durel Corporation of Chandler, Ariaona。

为了考察 DLC 包覆无机磷光体颗粒的发光度和衰变周期，由 Durel Corporation 用本发明发明人提供的 DLC 覆层无机磷光体颗粒制备电发光（EL）照明器，并进行测试。发明人被告知并相信，Durel Corporation 按照“Durel® 3 电发光系统产品选择指南”所述，是用该公司的标准方法制造和测试 EL 照明器。

测试条件和结果

用 400Hz，115V 的电源激发照明器。如图 6 所示，在不同的时间间隔，用 Radiometer(PhotoReaserch, Chatsworth, California 的#PR-650 型)，读取照明器上 1cm 面积上的发光度。根据发光度衰变曲线，确定并报道发光度衰变至半的时间（THL）。

Durel 比较了用 DLC 包覆有氧化物覆层的磷光体颗粒制成的照明器和仅有氧化物保护层的无机磷光体颗粒制成的照明器的初发光度以及 THL 值。与只有氧化物覆层的无机磷光体颗粒相比，本发明 DLC 包覆无机磷光体颗粒的 THL 是前者的 6 倍。（即，6000 小时比约 1000 小时。参见图 6。3000 小时以前的数据未显示）。

抗化学侵蚀性

将少量（数克）DLC 包覆的无机磷光体颗粒分散在 1.0N 的硝酸银水溶液内，测定其抗化学侵蚀性。根据无机磷光体颗粒由其正常的黄白色变成灰黑色所用的时间来衡量该性能。DLC 包覆的无机磷光体颗粒变黑约需 5-10 小时，而无覆层颗粒则只要 5 分钟。

疏水性

将 DLC 包覆的无机磷光体颗粒悬浮在水中来观察其疏水性。DLC 包覆的无机磷光体颗粒不被润饰，而是漂浮或聚集成颗粒团。相反，无覆层或只包覆氧化物的无机磷光体颗粒则被润饰并分散在水中。

表面的表面能与表面的疏水性相关。材料的表面能越低，疏水性越强。疏水性

可以用水的表面张力来衡量，或者，更具体地说，是通过测定一滴水与表面所成的角。因为很难在一颗已包覆无机磷光体颗粒上进行测定，所以在包覆有 DLC 的平面基质上测定接触角。发明人在与颗粒相似的沉积条件下，将 DLC 沉积在基片上，经测定，水在上面的接触角约 70-80°。这说明，DLC 覆层表面的表面能很低，所以，DLC 的疏水性很高。

覆层性能

在扫描电子显微镜下检查颗粒，发现，DLC 覆层是无定形的，没有晶粒结构。根据类似处理的硅片上的莫氏硬度测试来估计覆层的硬度。基片上的 DLC 覆层表现出的硬度为 7-8 级，最高为 10 级。

实施例 1

本实施例说明制备金刚石样碳（DLC）包覆的无机磷光体颗粒的方法，其中，颗粒放在电容耦合等离子体反应器内的振动盘上。

用市售平行板电容耦合等离子体反应器（购自 PlasmaTherm of St. Petersburg, Fl 的 2480 型）进行 DLC 沉积。该反应器由一个反应室构成，其中有一个下方的接电电极和接地的反应室电极，大致如图 1 所示，不同的是，接电电极既包括放颗粒的铝盘 4，又包括位于盘下与电源相连的铝板。铝盘因为具有导电性所以作为电极的一部分。在等离子体反应器下方接电电极上的 10cm×10cm 振动铝盘上装 50g 氧化物包覆的无机磷光体颗粒（购自 Durel Corporation, Chandler, AZ，729 型），它们具有 300nm 厚的 SiO_2:TiO_2 覆层，颗粒大小为 25-30μm。将反应器内压力抽至 0.65Pa 以下，温度为 20℃。以 100sccm 的流量和 3.53Pa 的压力将丁二烯气体引入反应室。给反应器接通 1.3kW 的 RF 电源和 600V 的 DC 自偏电压，引起等离子体的形成。等离子体充满了反应器，盘周围形成离子鞘。等离子体内的离子加速移向并轰击颗粒。沉积过程中，温度升至约 60-70℃。电源接通时间约 17 分钟。根据以类似方法进行沉积的平面基质上的沉积速度数据计算，DLC 覆层的厚度约 10-20nm。平面基质上的沉积速度是发明人用轮廓测定仪进行梯高（step height）测量来测定的，轮廓测定仪用于测定平面材料的轮廓高度。

用该方法包覆了多批无机磷光体颗粒。将各批颗粒合并，在振动筛上充分混合，用于测试和制造接受发光度测定的照明器。用前述定性方法测定疏水性和抗化学侵蚀性。DLC 包覆的无机磷光体颗粒的疏水性大大高于氧化物包覆的颗粒，其对化学侵蚀的抗性很高。

实施例 2

本实施例说明 DLC 包覆无机磷光体颗粒的制备，其中，颗粒放在平行板等离子体反应器内带电平面电极正上方的石英料上。用喷射床来搅动颗粒。

大致如图 2 所示来沉积 DLC。反应器具有一个 15.2cm 内径×15.2cm 高度的铝管，其一端被具有泵接口的铝板封闭。该铝管的底部集合了电极、玻璃料和塑料绝缘板盘。接电电极通过匹配网与 RF 电源连接。乙炔气体通过玻璃料下方的入口以 215sccm 的流量引入。将只有氧化物覆层的无机磷光体颗粒（400g，“729 型”）放在石英料上。将该系统压力抽至 0.91Pa 以下。乙炔气体流量保持在 215sccm，反应室压力约 32.5Pa，最初的温度为 20℃。接通电源后，等离子体自动激发，并升至 150W 的水平。DLC 沉积进行 10 分钟。根据颗粒的颜色估计，所得 DLC 覆层的厚度为 20-100nm。DLC 覆层越厚，无机磷光体颗粒越黄。所得 DLC 包覆无机磷光体颗粒的疏水性与抗化学侵蚀性能与实施例 1 所述方法所得相似。

实施例 3

该实施例说明 DLC 包覆的有氧化物覆层的无机磷光体颗粒的制备，其中，用流化床搅动颗粒，用磁场维持等离子体（即感应耦合）。

用于该实施例的反应器具有直径 10.2cm，长 61cm 的石英管，大致如图 3 所示。石英管内装以石英料，上面装约 150g 氧化物包覆的无机磷光体颗粒（“729 型”）。将石英管抽至 0.65Pa 以下。外径 1.25cm 的 OD 铜双股螺旋线圈围绕着石英管，以 2kW 的电功率与等离子体感应耦合。氩气以 58.5Pa 的压力和 250sccm 的流量通过颗粒床流化无机磷光体颗粒。以 60sccm 的流量引入氢气。以 3sccm 的流量引入甲烷气体，持续 25.5 小时。颗粒流化带正位于线圈所在区域。用这种方法生产的无机磷光体会受到一些热损伤，这可以从包覆后颜色变深（发黑）看出。如前所述进行疏水性测定发现，DLC 包覆的无机磷光体颗粒的疏水性强于只有氧化物覆层的无机磷光体颗粒。

实施例 4

本实施例说明 DLC 包覆的有氧化物覆层的无机磷光体颗粒的制备，其中，用喷射床搅动颗粒，并用感应耦合维持等离子体。

本实施例的进行与实施例 3 所述基本相同，最主要的不同在于，用丁二烯而不是甲烷作为烃源，和用大致如图 4 所示的喷射床来搅动颗粒。将约 150g 无机磷光体

颗粒（“729 型”）放在玻璃料上。用 350-500sccm 的氩气形成流化床和维持流化。通入气流后，喷射床比线圈底面低约 7.6cm。以 5sccm 流量向反应室内引入丁二烯。实验全过程中，处理压力约 39-117Pa，这决定于总流量。施加 2kW 的功率 6 小时。

根据颗粒黄色的深度估计，沉积在氧化物包覆无机磷光体颗粒上的 DLC 覆层厚度约 100nm。所得颗粒的性能与实施例 1 所得相似。

实施例 5

本实施例说明 DLC 包覆的有氧化物覆层的无机磷光体颗粒的制备，其中，用流化床搅动颗粒。

该实施例所用设备大致如图 5 所示，但使用双股螺旋线圈。这与实施例 3 相似，但接地线位于包围着石英管的双股线圈之下。接地线用于维持石英管内的轴向电场，增强 RF 能与等离子体的电容耦合。如果没有接地线，因为线圈的电容分布将只有少量的杂散电容耦合。

用该方法对多批颗粒（“729 型”）进行了不同时间的包覆，见下文表格。将包覆时间大致相同的批料合并，充分混合，用于发光度测试。压力维持在 65-130Pa，功率维持在 1-2kW。

表

样品#（号）	样品数量（g）	压力（Pa）	功率	时间
4a	382	78	1kW	4
4b	331	78	1kW	4
4c	285	78	2kW	4
4d	294	78	2kW	4
4e	298	104	2kW	4
4f	300	78	2kW	4
总样品：1.89Kg				
4g	140	78	2kW	20
4h	139	78	2kW	23
4I	66	78	2kW	23
4j	247	91	2kW	23
4k	177	78	2kW	23
4l	268	78	2kW	23
4m	227	78	2kW	23

00.05.22

4n	275	78	2kW	23
4o	270	78	2kW	23
4p	237	78	2kW	20

总样品：2.046Kg

据估计，原有氧化物包覆的无机磷光体颗粒上 DLC 覆层的厚度为 10-200nm。厚度是根据用相同方法沉积在平面基质上的 DLC 薄膜的 Auger 外形深度估计的。Auger 外形深度测定是薄膜技术领域的一种表征技术。其解释参见 Willard, Merrit, Dean, 和 Settle, Instrumental Methods of Analysis, p.380(C.B.S. Publishers and Distrubutors, New Dehli, India(1986))。图 6 显示了例如前文制备的样品的初发光度之与小时的数据。该图显示 4 条曲线：曲线 A 是用样品 4g-4p（包覆时间 20-23 小时）制备的本发明 DLC 包覆的磷光体照明器。曲线 B 是用样品 4a-4f（包覆时间 4 小时）制备的本发明 DLC 包覆的磷光体照明器。曲线 C 是单用氧化物包覆的无机磷光体颗粒制备的对照照明器。曲线 D 是单用氧化物包覆的无机磷光体颗粒制备的对照照明器的文献数据。

照明器电源激发条件为：

电压：115±3V AC

频率：400±5Hz

电压波形：正弦波

温度：23±4℃

相对湿度：45%

照明器大小：7.6cm 长×3.8cm 宽

用 Radiometer 测定 1cm 直径面积上的亮度或发光度。

对照和 DLC 包覆照明器由 Durel Corporation 制备，如前文所述，制备方法与 DLC 包覆照明器相同。

如数据所示，发光度衰变初速度，即 0 至约 1000 小时，只有氧化物覆层的颗粒比 DLC 包覆的颗粒快得多。而且，4 小时包覆的颗粒衰变速度比 20-23 小时包覆的颗粒快的多。从约 1000 至 3000 小时，所有颗粒的衰变速度大致相同。然而，由于衰变速度不同，在各自的使用寿命中，DLC 包覆颗粒的绝对亮度比氧化物包覆颗粒高。

本发明的其他实施方式同属于以下权利要求范围内。

说 明 书 附 图

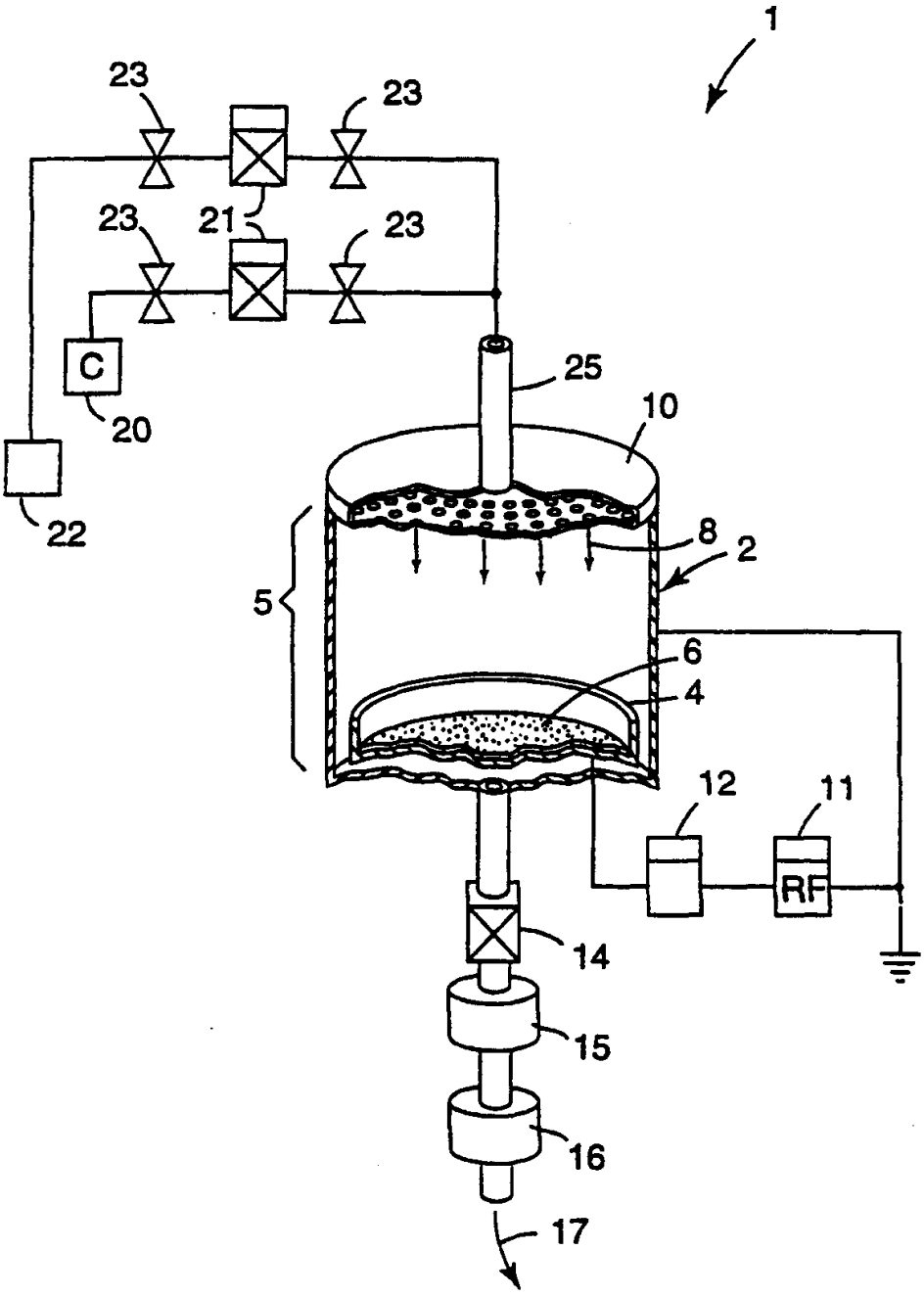

图 1

00-05-22

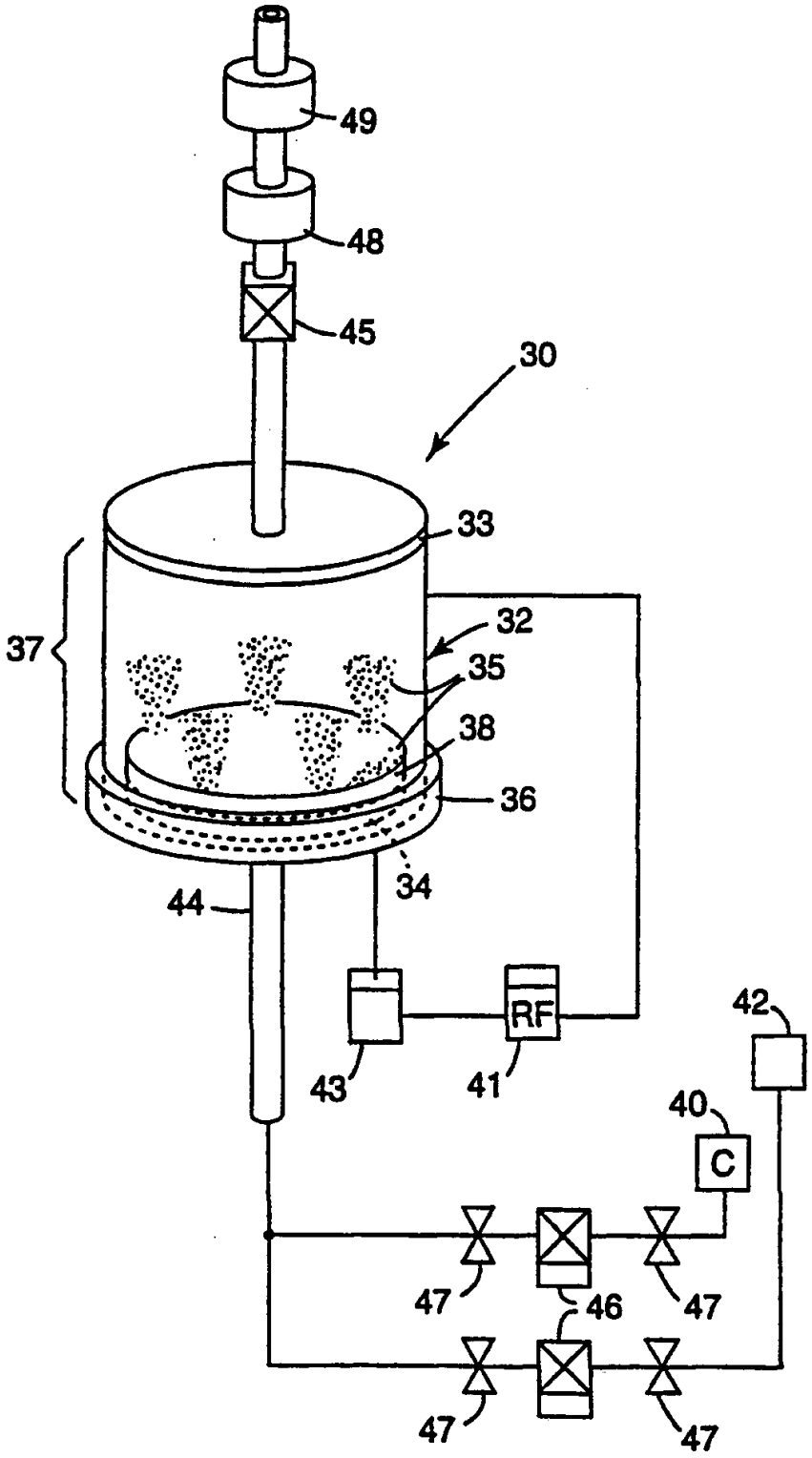

图 2

00-05-22

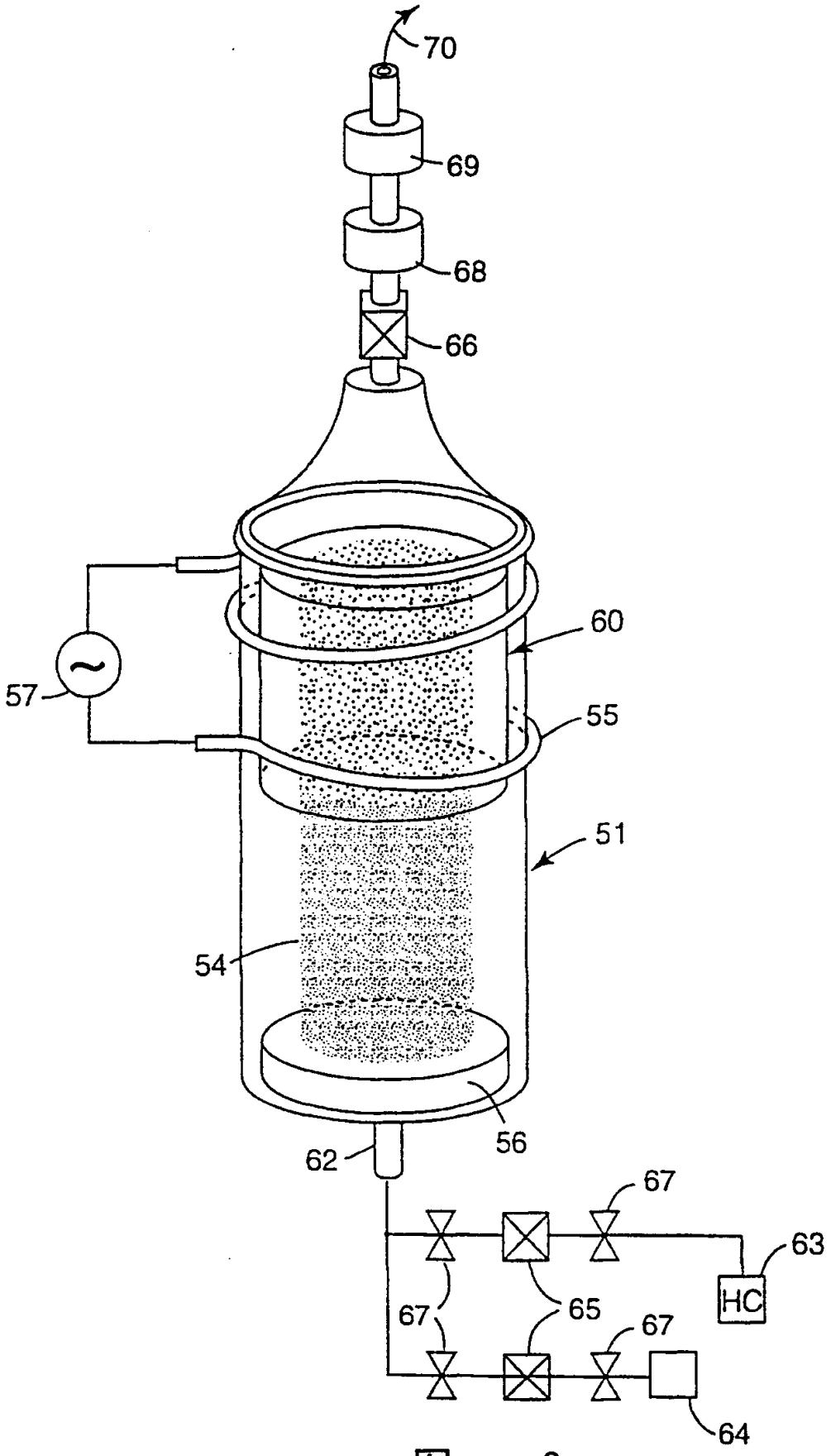

図　3

00-05-22

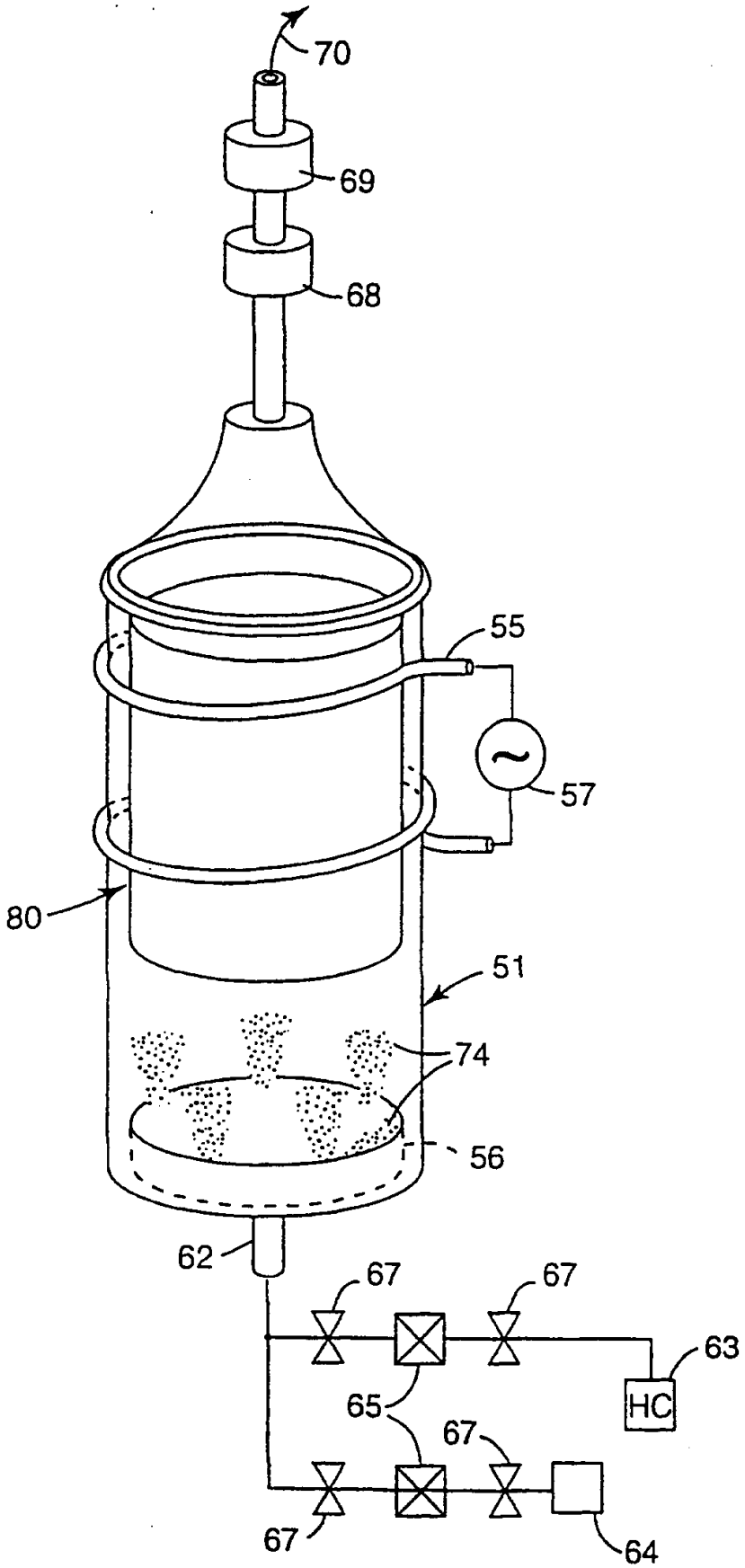

图 4

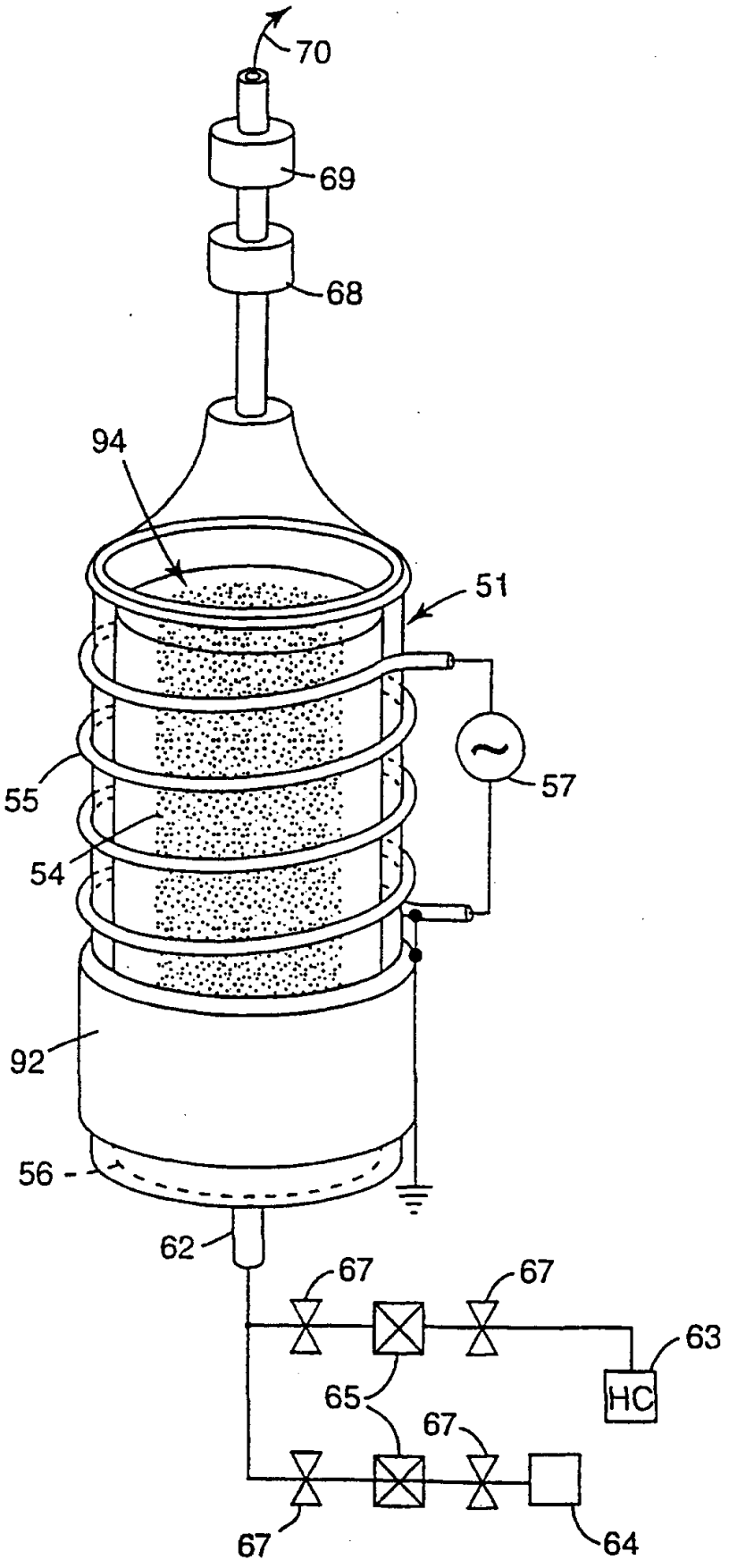

图 5