(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09K 11/05
C09K 11/84

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0204253
(24) 등록일자 1999년03월26일

(21) 출원번호 10-1995-0029122
(22) 출원일자 1995년09월06일
(65) 공개번호 특1996-0010821
(43) 공개일자 1996년04월20일

(30) 우선권주장 94-216031 1994년09월09일 일본(JP)
95-151927 1995년06월19일 일본(JP)

(73) 특허권자 후다바 덴시 고교 가부시키가이샤 니시무로 아츠시
일본국 지바켄 모바라시 오시바 629반지
(72) 발명자 도키히토시
일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후타바 덴시고교 가부시키가이샤 내
미조하타 다다시
일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후타바 덴시고교 가부시키가이샤 내
이타쿠라 가즈히코
일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후타바 덴시 고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인 장용식, 정진상

심사관 : 윤경애

(54) 형광체 및 표시장치

요약

황화물계 형광체와 ZnO 형광체로 이루어지는 2층 구조의 형광체를 저전압으로 가속시킨 전자의 사돌에의해 충분한 휘도로 발광시킨다.

산소분위기 중에서 Zn 분말을 소성하여 이것을 어닐처리하여 385nm와 505nm의 2점에서 발광피크를 갖는 ZnO 형광체를 얻는다. 양극기판상의 ITO 전극위에 황화물계 형광체인 청색발광의 Zns : Ag 형광체, 녹색발광의 ZnS : Cu, Al 형광체, 적색발광의 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$: Ag 형광체를 각각 피착한다.

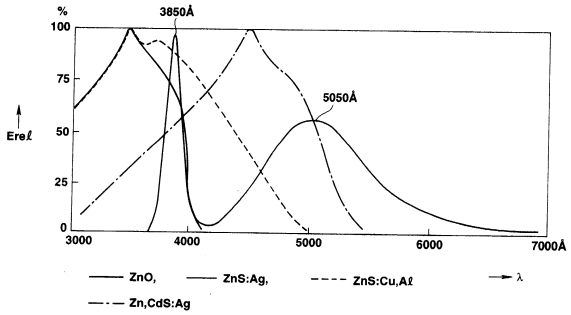
그 표면에 ZnO 형광체를 피착한다. 양극기판을 400-500℃로 소성한다.

1kV 정도의 전압으로 가속된 전자가 사돌하면, ZnO 형광체는 가시파장의 광선과 자외선을 발생한다.

ZnO 형광체의 주요 가시광 성분에 의해 Zn, CdS : Ag 형광체는 적색발광한다.

ZnS : Ag 형광체, ZnS : cU, aL 형광체 등은 400nm 이하의 여기의 피크를 가지나, ZnO 형광체는 385nm에도 피크를 갖기 때문에 고휘도 · 고효율적인 청색 내지 녹색발광이 가능해진다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

형광체 및 표시장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 1실시예에 있어서, 사용되는 각 형광체의 발광 스펙트럼 표시도.

제2도는 본 발명의 1실시예에 있어서의 양극기판 단면도.

제3도는 ZnS : Ag 형광체를 ZnO 형광체로 피복한 본 발명의 1실시예에 있어서, 파장 385㎚를 피크로 하는 자외선 성분 및 파장 505㎚를 피크로 하는 가시광선 성분의 강도비와 형광체층 전체의 상대휘도와의 관계를 표시한 그래프.

제4도는 ZnS : Cu, Al 형광체를 ZnO 형광체로 피복한 본 발명의 1실시예에 있어서, 파장 385㎚를 피크로 하는 자외선 성분 및 파장 505㎚를 피크로 하는 가시광선 성분의 강도비와 형광체층 전체의 상대휘도와의 관계를 표시한 그래프.

제5도는 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$: Ag 형광체를 ZnO 형광체로 피복한 본 발명의 1실시예에 있어서, 파장 385㎚를 피크로 하는 자외선 성분 및 파장 505㎚를 피크로 하는 가시광선 성분의 강도비와 형광체층 전체의 상대휘도와의 관계를 표시한 그래프.

제6도는 본 발명의 1실시예와 비교예의 온도소광 특성을 비교하여 표시한 그래프.

제7a도는 비교예의 수명시험에 있어서 애노드(anode) 전류의 잔존률과 연속 점등 시간과의 관계를 표시한 그래프, b도는 본 발명의 수명시험에 있어서 애노드 전류의 잔존률과 연속 점등시간과의 관계를 표시한 그래프.

제8도는 종래의 ZnO 형광체와 다른 실시예에 있어서 자외선을 방출하는 ZnO 형광체의 스펙트럼 표시도.

제9도는 다른 실시예의 표시장치의 양극기판 단면도.

제10도는 다른 실시예의 형광체 입자 확대도.

제11도는 다른 실시예에 있어서 형광체 (ZnO 형광체 함유량 50%, 80%)와 비교예인 황화물계 형광체 (ZnO 형광체 함유량 0%)의 발광 스펙트럼 표시도.

제12도는 다른 실시예의 형광체에 있어서 ZnO 형광체의 함유량과 상대휘도의 관계 표시도.

제13도는 다른 실시예의 형광체 (ZnO 형광체 함유량 30%, 50%, 80%)를 사용한 표시장치와 비표예인 황화물계 형광체 (ZnO 형광체 함유량 0%)를 사용한 표시장치의 수명시험의 결과 표시도.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

2 : 투광성 전극인 양극도체로서의 ITO 전극

3 : 황화물계 형광체

4 : 전자선여기 자외선발광 형광체로서의 ZnO 형광체

13 : 형광체

20 : 황화물계 형광체로서의 $(Zn_{0.22}, Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체

21 : 전자선여기 자외선발광 형광체로서의 ZnO 형광체

[발명의 상세한 설명]

[산업상의 이용분야]

본 발명은 2종류의 형광체로 이루어지는 형광체와 이같은 형광체를 발광부에 갖는 표시장치에 관한 것이다.

[종래의 기술]

형광표시관이나 전자원에 전계방출형 소자를 사용한 형광표시장치에 있어서는, 예컨대 복수 종류의 발광색으로 표시를 행하는 등을 위하여 ZnS계, CaS계 등의 형광체를 양극의 발광부분에 이용하는 경우가 있다.

예컨대, 적색발광의 형광체로는 $(Zn_X, Cd_{1-X})S$: Ag, Cl($_X$=0.22), ZnS : Cu, Al, Y_2O_2S : Eu 등이 알려져 있고, 또 청색발광계의 형광체로는 ZnS : Zn이 알려져 있고, 또한 녹색발광계의 형광체로는 ZnS : Cu, Al, $(Zn_X, Cd_{1-X})S$: Ag, Cl($_X$=0.6)이 알려져 있다.

상기 황화물계의 형광체는 형광표시관내에서 전자의 사돌(射突)을 받음으로써 서서히 표면으로부터 분해되어 간다. 분해된 형광체는 주위로 비산하고, 전자의 방출부분인 필라멘트상의 음극이나 전계방출형 소자 표면에 피착(被着)되어, 그 전자방출능력을 저하시켜 버린다.

이와 같은 문제를 회피하기 위하여, 상기 형광체층의 위에 $BaSi_2O_5$: Pb 등의 자외선발광형광체를 적층하고, 하층의 피복된 형광체를 보호하는 수단이 제안되어 있다. 이와 같은 2층 구조의 형광체를 갖는 형광표시관에서, 전자는 상층의 $BaSi_2O_5$: Pb 형광체에 사돌하고, 전자가 직접 사돌하지 않는 하층의 황화물계 형광체가 분해하여 비산하지 않는다. 전자가 사돌한 $BaSi_2O_5$: Pb 형광체는 자외선을 방출하고, 이 자외선에 의해 하층의 황화물계 형광체가 여기되어 발광한다.

[발명이 해결하고자 하는 과제]

종래의 형광표시관 등에서, 전자의 가속전압은 일반적으로 1kV 이하이고, 이 구동조건에서 형광체를 실용적인 휘도로 발광시키기에는 형광체층의 저항이 어느 정도 낮을 필요가 있다. 상기한 종래의 2층구조의

형광체에 의하면, $BaSi_2O_5$: Pb 형광체 저항이 높고, 1kV 이하의 가속전압으로는 충분한 휘도가 얻어지지 않았다.

또한, 황화물계의 형광체는 $BaSi_2O_5$: Pb 형광체에 의해 보호되나, 전자가 직접 사돌하는 $BaSi_2O_5$: Pb 형광체의 수명이 짧다는 문제가 있었다.

본 발명은 상기한 종래의 2층구조의 형광체와 같은 황화물계의 형광체와 다른 형광체로 이루어지는 형광체에 있어서, 가령 1kV 이하의 저전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해서도 충분한 휘도로 발광하고, 수명을 길게하는 것을 목적으로 하고 있다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

본발명 제1의 특징에 의한 형광체는 저속전자선에 의한 여기에 의해 400㎚보다 파장이 짧은 자외선을 포함하는 광을 발하는 전자선여기 자외선발광 형광체에 의해 황화물계 형광체를 피복하여 이루어진다.

본발명 제2의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체의 입자가 상기 황화물계 형광체의 입자를 피복하고 있는 것을 특징으로 한다.

본발명 제3의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체의 입자가 상기 황화물계 형광체의 층을 피복하고 있는 것을 특징으로 한다.

본발명 제4의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체가 ZnO인 것을 특징으로 한다.

본발명 제5의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체의 혼합비율이 30~80중량%인 것을 특징으로 한다.

본발명 제6의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 $(Zn_{1-X}Cd_X)S$: M, N(단, X=0~0.8, M=Ag, Cu 또는 Au, N=Cl, I, P, Al 또는 In)으로 표시되는 형광체인 것을 특징으로 한다.

본발명 제7의 특징에 의한 형광체는 본 발명 제1의 특징에 의한 형광체에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 CaS : Eu, CaS : Ce, CaS : Cu, Na, Ln_2O_2S : Re(단, Ln은 Y, Gd, La에서 선택된 1종, Re=Eu 또는 Tb)의 각 형광체 중에서 선택되는 형광체인 것을 특징으로 한다.

본발명 제8의 특징에 의한 표시장치는 전자원에서 방출되는 전자를 양극도체상에 설치된 형광체층에 사돌되는 표시장치에 있어서 상기 형광체층을 구성하는 형광체가 저속전자선에 의한 여기에 의해 400㎚보다 파장이 짧은 자외선을 포함하는 광을 발하는 전자선여기 자외선발광 형광체에 의해 형광체를 피복하여 이루어지는 형광체인 것을 특징으로 한다.

본발명 제9의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체의 입자가 상기 황화물계 형광체의 입자를 피복하는 있는 것을 특징으로 한다.

본발명 제10의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 상기 양극도체상에 층상으로 설치되고, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체가 상기 황화물계 형광체 표면에 피착된 것을 특징으로 한다.

본발명 제11의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체가 자외선 및 가시광을 발광하는 것을 특징으로 한다.

본발명 제12의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8 또는 제11의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체가 ZnO인 것을 특징으로 한다.

본발명 제13의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 $(Zn_{1-X}Cd_X)S$: M, N(단, X=0~0.8, M=Ag, Cu 또는 Au, N=Cl, I, P, Al 또는 In)으로 표시되는 형광체인 것을 특징으로 한다.

본발명 제14의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 CaS : Eu, CaS : Ce, CaS : Cu, Na, Ln_2O_2S : Re(단, Ln은 Y, Gd, La에서 선택된 1종, Re=Eu 또는 Tb)의 형광체 중에서 선택되는 형광체인 것을 특징으로 한다.

본발명 제15의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 양극도체가 투광성 전극인 것을 특징으로 한다.

본발명 제16의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자선여기 자외선발광 형광체가 발생하는 자외선과 가시광의 강도비가 자외선 성분/가시광 성분=100/0~10/90인 것을 특징으로 한다.

본발명 제17의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자원이 전계방출형 음극인 것을 특징으로 한다.

본발명 제18의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 전자원이 선상의 열전자 방출형 음극인 것을 특징으로 한다.

본발명 제19의 특징에 의한 표시장치는 본발명 제8의 특징에 의한 표시장치에 있어서, 상기 형광체층의 발광을 컬러필터를 통과시켜 표시되게 하는 것을 특징으로 한다.

[작용]

전자원으로부터 방출된 전자는 전자선여기자외선발광 형광체에 사돌한다. 전자선여기자외선발광 형광체는

400㎚보다도 파장이 짧은 자외선을 발생시킨다. 전자선여기자외선발광 형광체의 아래에 있는 황화물계 형광체는 전자선여기 자외선 발광형광체가 발생시키는 자외광에 의해 여기되어 발광한다. 황화물계 형광체는 전자가 직접 사돌하지 않으므로 분해비산하기 어렵다.

[실시예]

본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 각종 형광체를 이용하여 실험을 행하였다. 그 결과, 저항이 낮은 ZnO 형광체로 황화물계 형광체를 피복하면, 1kV 이하의 저전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해서도 충분한 휘도로 황화물계 형광체를 발광시킬 수 있다고 하는 인식을 얻었다.

본 발명자들은 저항이 낮은 형광체인 ZnO 형광체로 황화물계 형광체를 피복한 형광체에 대하여 더욱 연구를 진행한 결과, 다음과 같은 사실을 발견하기에 이르렀다. 즉 통상 ZnO 형광체 발광 스펙트럼은 400㎚~700㎚ 범위에 있기 때문에, 이 파장영역에 여기의 피크를 갖는 황화물계 형광체, 예컨대 ZnCdS : Ag 형광체와 같은 황~적색으로 발광하는 형광체와 상기 ZnO 형광체를 조합시키면, 상기와 같은 양호한 결과가 얻어진다.

그러나, ZnS : Ag나 ZnS : Cu, Al 등과 같이 400㎚보다도 짧은 파장영역에 여기의 피크를 갖는 청색발광계의 황화물계 형광체에 관해서는, 그 위에 ZnO 형광체를 적층하더라도 그 황화물계 형광체를 발광시킬 수는 없다. 이는 전자가 사돌한 ZnO 형광체에서 400㎚보다도 짧은 파장의 광이 거의 나오지 않기 때문에 하층의 황화물계 형광체를 여기 발광시킬 수 없기 때문이다.

그래서 본 발명자들은 황화물계 형광체를 ZnO 형광체로 피복한 형광체의 연구에 있어서, 황, 적색뿐만 아니라 청색발광도 얻을 수 있게 하는 것을 목적으로 하여, ZnO 형광체의 발광 스펙트럼에 주목하면서 그 제조방법을 여러 가지로 시도한 결과, 다음과 같은 사실을 발견하였다. 즉, 통상의 ZnO 형광체는 505㎚ 부근에 발광의 피크를 가지고 있으나 ZnO 형광체 중에는 특정 제조방법에 의해 385㎚ 부근에 발광의 피크를 가지고 있는 것도 얻을 수 있다.

제1도는 실시예의 방법에 의해 얻은 ZnO 형광체 발광 스펙트럼과 ZnS:Ag 형광체, ZnS : Cu, Al 형광체, Zn,CdS : Ag 형광체의 각 여기(흡수) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이와 같이 ZnO 형광체가 가시파장의 광선과 함께 400㎚보다도 짧은 파장의 자외선을 발생시키면, ZnCdS : Ag 형광체에 의한 적색발광과 동시에, ZnS : Ag 형광체·ZnS : Cu, Al 형광체 등에 의한 청색 및 녹색발광도 가능해진다.

본 발명자들의 식견에 의하면, ZnO 형광체의 발광 스펙트럼에 있어서의 385㎚의 피크는 밴드간의 발광에 의해 생긴다. 그리고, 이와 같은 발광의 피크를 갖는 ZnO 형광체는 환원처리로 제조되는 통상의 ZnO 형광체를 O_2 분위기내에서 소성함으로써 얻어진다. 이와 같이 하여 얻은 385㎚의 피크를 갖는 ZnO 형광체는 종래의 ZnO 형광체 보다도 모체 저항이 다소 높으나 형광표시관의 표시부에 사용되는 형광체로서는 실용상 거의 문제가 없다.

다음에, 본 실시예의 표시장치에 적용하는 ZnO 형광체로 황화물계 형광체를 피복한 2층 구조의 형광체층과 그 제조방법에 대하여 설명한다.

산소를 갖는 분위기 중(예컨대 공기중)에서 Zn 분말을 소성하여 ZnO를 얻는다. 이 형광체를 어닐처리하여 385㎚에만 발광의 피크를 갖는 시료와 385㎚와 505㎚ 2점에 발광의 피크를 갖는 시료를 제작하였다. 또한, 이 어닐처리에 의해 형광체 자체의 저항치는 감소한다.

ZnO의 어닐은 통상의 노를 사용하여 행하여도 좋고, 램프어닐이라도 좋다. 램프어닐의 경우, 전류는 ZnO 입자의 표면을 통하여 흐르기 때문에 형광체 입자의 표면층만이 처리된다. 발광은 형광체 입자의 표면외에 내부로부터도 나오기 때문에, 램프어닐에 의하면 자외선 성분을 감쇠시키지 않고 형광체의 도전성을 향상시킬 수 있다.

제2도에 도시하는 바와 같이, 절연성의 유리기판인 양극기판(1) 상에 양극도체로서 투광성 전극인 ITO 전극(2)을 형성한다. 그 위에 황화물계 형광체(3)를 피착한다. 황화물계의 형광체(3)에는 저항을 저하시키기 위하여 In_2O_3 등의 도전성 물질을 혼합하여도 좋다. 이 황화물계 형광체(3) 표면을 피복하도록 가시광선발광 형광체로서의 ZnO 형광체(4)를 피착한다. 이 양극기판(1)을 400~500℃로 소성하여 형광표시관 등의 양극기판(1)으로서 완성한다.

또한, 제2도에는 단일의 황화물계 형광체(3)의 층밖에 표시되어 있지 않으나, 구체적인 황화물계 형광체로서는 청색발광의 ZnS:Ag 형광체, 녹색발광의 ZnS : Cu, Al 형광체, 적색발광의 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$: Ag 형광체를 각각 별도로 사용하고, 상기 양극기판상에 각각 독립된 발광 표시부인 양극을 구성하였다.

또 전자선여기 자외선발광 형광체인 ZnO 형광체인 파장 385㎚를 피크로 하는 자외선성분과 파장 505㎚를 피크로 하는 가시광선 성분의 강도비가 자외선 성분/가시광선 성분=100/0~0/100이 되도록 하는 여러 종류의 시료를 준비하였다. 또한 상기 자외선성분과 가시광선 성분의 강도비를 본 설명에서는 단순히 파장성분 강도비라 칭한다.

상기 양극기판을 이용하여 형광표시관을 구성한다. 그 형광표시관의 양극기판의 ITO 전극에 100~1000V의 전압을 인가하여 10~100㎃/㎠의 전류를 흘린다. 그 때의 각 양극의 형광체층의 발광휘도 및 수명특성을 측정하고, 그 결과를 이용하여 평가를 행하였다. 각 발광색의 상기 황화물계 형광체마다의 평가를 제3도~제5도를 참조하여 이하에 설명한다.

또한, 비교를 위하여 상기 적·청·녹의 각 색으로 발광하는 황화물계 형광체만을 형광체로서 갖는 시료와 파장 505㎚에만 발광의 피크를 갖는 ZnO 형광체만을 형광체로서 갖는 시료도 제작하였다.

(1) 청색발광의 ZnS : Ag 형광체의 경우

ZnS : Ag 형광체상에 설치된 ZnO 형광체의 파장성분 강도비와 형광체층 전체의 상대휘도와의 관계를 제3도에 도시한다. 평가는 양극전압 200V에 있어서 행하였다. ZnO 형광체에 있어서 505㎚ 성분이 많을 경우에는 ZnO 형광체에 있어서 청색성분 이외의 비율이 증가하여 청색의 색순도가 나빠지므로 청색의 필터를

통하여 평가하였다. 비교예로서 발광 스펙트럼의 피크가 505㎚만인 ZnO 형광체에 필터를 병용한 경우의 휘도를 동일한 도면중에 도시한다.

본 실시예에서는 파장성분 강도비가 385㎚/505㎚ = 100/0～10/90 범위에서 상대휘도가 50을 초과하고, 비교예보다도 양호한 실용할 만한 결과가 얻어졌다. 이 범위내에서, 파장성분 강도비가 97/3～40/60이면 더욱 좋은 결과가 얻어진다. 이 범위내에서, 파장성분 강도비가 90/10～75/25이면 더 한층 좋은 결과가 얻어진다.

또한 파장성분 강도비가 5/95보다도 작은 범위에서는 ZnO 형광체의 505㎚ 성분의 청색성분이 하층의 ZnS : Ag 형광체층에서 난반사되어 감쇠되기 때문에 ZnO 필터를 조합시킨 시료보다 특성이 떨어지게 된다. 또한 파장성분 강도비가 99/1보다 크면 ZnO 형광체의 모체저항이 높아지고, 휘도저하를 낳는다.

(2) 녹색발광의 ZnS : Cu, Al 형광체의 경우

상기 ZnS : Ag 형광체의 경우와 동일하게 행한 실험 결과를 제4도에 도시한다. 본 실시예에 있어서, ZnO 형광체가 발생하는 광 중에서 청색성분 내지 파장 385㎚를 중심으로 하는 자외선 외에 파장 505㎚를 중심으로 하는 성분 일부도 황화물계 형광체의 여기에 이용되므로 바람직한 파장성분 강도비는 100/0～7/93으로 확대되었다. 이 범위내에서, 파장성분 강도비가 90/10～40/60이면 더욱 좋은 결과가 얻어진다. 이 범위내에서, 파장성분 강도비가75/25～55/45이면 더 한층 좋은 결과가 얻어진다. CaS : Ce 형광체에 대해서도 같은 결과가 얻어진다.

(3) 적색발광의 $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S$: Ag 형광체의 경우

상기 ZnS : Ag 형광체의 경우와 동일하게 행한 실험 결과를 제5도에 도시한다. 본 실시예에 있어서는, 바람직한 파장성분 강도비는 100/0～0/100이 되었다. 이것은 제1도에 도시하는 바와 같이 적색발광의 형광체의 여기대(勵起帶)가 ZnO 형광체의 발광 스펙트럼의 505㎚ 성분인 가시역에까지 미치고 있기 때문이다. 또한, 본 실시예의 상기 황화물계 형광체에서는 Cd를 80%로 하였으나, Cd량이 80% 이하이면 밴드갭 구조가 ZnS 형광체의 구조에 가까워지기 때문에, ZnO 형광체가 내는 자외선에 의한 효과는 더 커진다. 반대로 Cd가 80%보다 크면 주로 가시영역의 광선에 의해 여기되게 된다.

전자가 형광체에 사돌하여 이것을 여기 발광시키는 경우, 전자 에너지의 대부분은 열로되고, 형광체를 발열시켜 형광체의 발광휘도를 저하시킨다. 이와 같은 형광체 온도와 발광휘도의 관계를 온도소광특성이라고 한다. 이상 설명한 각 예에 있어서, ZnO 형광체의 385㎚를 피크로 하는 발광은 온도소광특성이 양호하다. 종래의 ZnO 형광체에 있어서 파장 505㎚를 중심으로 한 발광과 같이 온도소광특성이 떨어지는 발광을 이용하고, 여기에 필터를 병용하여 적청록의 각 색을 얻는 경우에 비해, 제6도에 도시하는 바와 같이 본 실시예의 형광체는 온도소광특성이 우수하다.

이상 설명한 실험결과로 보아, 본 실시예의 표시장치의 형광체에 있어서의 ZnO는 그 파장성분 강도비를 385㎚/505㎚ = 100/0 ～10/90 범위에서 선택하는 것이 실용상 유효하다고 생각된다.

이상 설명한 ZnO 형광체에 의해 하층의 황화물계 형광체의 분해열화가 억제되는 것을 확인하기 위하여 수명시험을 행하였다. 제7도 (a)는 ZnS : Ag만의 경우이고, 제7도 (b)는 ZnS : Ag의 표면을 ZnO로 피복한 상기 예 (1)의 경우이다. 이들 도면에 도시된 그래프에 있어서, 횡축은 시간, 종축은 애노드 전류의 잔존율이다. 황화물계 형광체층의 상층을 ZnO로 덮은 경우는 애노드 전류의 감소가 인정되지 않고, 캐소드 내지 에미터의 오염을 방지하는 에미션 대책으로서 효과가 있는 것이 확인되었다.

이상 설명한 형광체외에 CaS : Cu, Na (청색발광), Ln_2O_2S:Eu (적색발광, Ln =Y, La, Gd의 적어도 하나), CaS : Eu계(적색발광) 등에 있어서도 같은 효과가 인정되었다.

이상 설명한 실시예에 따르면, 가시광선과 함께 400㎚보다도 파장이 짧은 자외선을 발하는 형광체에 의해 황화물계 형광체를 피복하였기 때문에, 가령 1kV 이하라는 비교적 낮은 전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해 적청록의 어느 발광색의 황화물계 형광체라도 고효율, 고휘도로 발광시킬 수 있다. 또한 황화물계 형광체는 다른 형광체에 피복되어 전자의 직접적인 사돌에 의한 황화물계 형광체의 분해비산이 방지될 수 있으므로, 표시장치의 전자원을 오염시킬 우려가 없고 표시장치로서의 신뢰성과 수명이 향상된다.

상기 실시예에서 설명한 형광체는 양극도체상에 황화물계 형광체를 층상으로 형성하고, 그 표면을 층상의 ZnO 형광체로 피복하는 구성이었다. 그러나, ZnO 형광체로 황화물계 형광체를 피복한 본 발명의 형광체 구조는 반드시 상기와 같은 적층된 2종류의 형광체 구조만을 가르키는 것은 아니다. 예컨대, 미시적으로 관찰하면, 전자선여기 자외선발광 형광체의 입자가 황화물계 형광체의 입자를 피복하고 있는 구조의 형광체도 본 발명의 범위에 들고, 이러한 형광체를 표시장치의 발광부에 사용한 경우에는 앞에 설명한 실시예와 대략 동일한 효과가 얻어진다.

그래서, 다음에 ZnO 형광체의 입자가 황화물계 형광체의 입자를 피복하고 있는 구조의 형광체와 이러한 형광체를 이용한 표시장치의 실시예에 대하여 설명한다. 본 실시예에서 사용하는 황화물계 형광체는 $(Zn_{0.22}Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체이다. 이 형광체는 적색발광의 형광체이고, 전기저항을 작게하기 위하여 In_2O_3가 첨가되어 있다. 본 실시예에서 사용하는 전자선여기 자외선발광 형광체는 ZnO 형광체이다. 제8도에 도시하는 바와 같이 종래의 통상의 ZnO 형광체는 505㎚ 부근에 피크가 있는 발광 스펙트럼을 가지고 있으나, 본 실시예에서 사용하는 ZnO 형광체는 상기 실시예에서 설명한 것과 달리 가시광선의 강도는 억제되고, 385㎚에서 현저한 피크가 있어 고효율로 자외선을 방출할 수 있다. ZnO 형광체를 이와 같은 발광 스펙트럼으로 하는데는 상기 실시예에 있어서의 ZnO 형광체의 제조공정에 있어서, 환원된 Zn의 양을 적게하면 좋다.

$(Zn_{0.22}Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체의 평균입경은 5～10㎛, ZnO 형광체의 평균입경은 0.1～2㎛(더욱 바람직하게는 0.1～1㎛)로 한다. 양 형광체와 다른 첨가제를 더하여 페이스트로 한다. 본 실시예에서는 ZnO 형광체의 혼합량을 변화시킨 복수의 시료를 준비하여 실험을 행하였다. 예컨대, 0, 30, 50, 80 중량%의 ZnO 형광체를 가한 시료를 작성하여 실험을 행하였다.

제9도에 도시하는 바와 같이, 기판(10)상에 양극도체(11)와 그 양극도체(11)를 둘러싸는 크로스층(12)을 형성한다. 이 양극도체(11) 위에 상기 페이스트를 소정의 패턴으로 인쇄하여 피착한 후, 그 기판(10)을 소성한다. 도포막 10~20㎛이다. 이 기판(10)을 양극기판으로 사용하여 표시장치를 구성한다.

상기와 같이 얻은 형광체(13)를 미시적으로 보면, 제10도에 도시하는 바와 같이 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체(20)의 입자표면에 ZnO 형광체(21)의 입자가 피착된 구조로 되어 있다. 이와 같은 형광체(13)가 표시부에 있는 표시장치를 구동하고 상기 형광체(13)에 전자를 사돌시키면, 먼저 외측의 ZnO 형광체(21)가 전자의 사돌을 받아 자외선(22)을 방출한다. 자외선(22)은 내부의 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$:Ag, Cl 형광체(20)를 여기하고, 그 형광체(20)의 입자는 적색의 광(23)을 방출한다.

제11도는 본 실시예의 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 비교예인 0% 혼합(즉 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체만의 경우)의 경우와 ZnO 형광체를 50% 혼합한 경우 및 80% 혼합한 경우를 비교하면, 색도값(x,y) 및 피크값은 거의 같다. 즉, ZnO 형광체를 가하여도 형광체 전체로서의 발광의 식체는 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체 단독의 경우에 비해 거의 변화되지 않는다. 이것은 본 실시예의 ZnO 형광체가 가시광선을 거의 방출하지 않고, 자외선인 385㎚에 피크를 가지고 있기 때문이다. 따라서, 본 실시예의 ZnO 형광체로 황화물계 형광체를 피복한 경우, 그 황화물계 형광체의 발광색에 영향을 주지 않는다.

제12도는 상기 ZnO 형광체(도면 중에서는 UV-ZnO라 표시)의 혼합량과 표시장치에서 발광시킨 경우의 상대휘도와의 관계를 나타낸다. 이 실험결과로부터, 상기 ZnO 형광체의 혼합량이 80% 이하이면 상대휘도가 0%인 경우의 50%이상이 된다. 이것은 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체 입자표면의 전면을 ZnO 형광체가 틈새없이 덮거나, 또한 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체 입자의 표면을 ZnO 형광체가 몇층으로라도 덮거나 하면, $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체의 발광이 외부로 방출되기 어렵기 때문에 휘도가 저하되는 까닭이라 생각된다.

따라서, $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체 표면에 ZnO 형광체가 덮지않은 부분이 있고, $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체가 일부 노출되어 있으면, 이 부분에는 표시장치의 전자방출부로부터의 전자와 주변의 ZnO 형광체로부터 오는 자외선 양쪽이 닿기 때문에 형광체 전체로서는 더욱 밝게 발광한다. 또한 ZnO 형광체 입경이 1㎛이하이면, $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체의 발광이 외부에서 더욱 밝게 관찰된다.

제13도는 본 실시예의 형광체를 사용한 표시장치의 수명시험 결과를 나타낸다. 본 실시예의 형광체는 황화물계 형광체인 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체의 입자표면의 적어도 일부를 ZnO 형광체로 덮고 있으므로 전자의 사돌에 의해 황화물계 형광체가 분해될 우려는 단독으로 황화물계 형광체를 사용하는 겨우에 비해 적다. 제13도에 도시하는 바와 같이 ZnO 형광체를 혼합하지 않은 경우(0% 혼합)에는 점등시간(라이프시간) 200시간 경과후에 애노드 전류잔존률이 급격히 감소하고 있다. 이것은 전자사돌에 의해 황화물계 형광체가 분해되고, 분해물이 표시장치의 전자방출부를 오염시켜 그 전자방출능력을 저하시키기 때문이다.

그러나, ZnO 형광체를 혼합한 경우(30, 50, 80% 혼합)에는 황화물계 형광체에 전자가 직접 사돌하는 확률이 낮아지므로, 표시장치의 전자방출부의 전자방출능력이 저하되지 않고, 애노드전류 잔존률이 안정되어 긴 라이프시간이 얻어진다.

이상의 실험결과로부터, ZnO 형광체의 혼합량이 많으면 형광체 전체로서의 휘도가 저하되는 경향이 있으나 수명특성은 좋아진다. 또한 ZnO 형광체의 혼합량이 적으면 형광체 전체로서의 휘도는 높아지는 경향이 있으나 수명특성은 다소 떨어진다. ZnO 형광체의 첨가량이 30% 이하이면 황화물계 형광체의 분해가 심하고 표시장치의 전차방출부의 에미션이 저하된다. ZnO 형광체의 첨가량이 80% 이상이면 황화물계 형광체로부터 방출되어 관찰자에 도달하는 광이 적어지고, 상대휘도는 ZnO 형광체를 첨가하지 않은 경우의 50% 이하가 된다. 이상의 경향을 감안하면, ZnO 형광체는 30-80중량 %의 범위로 첨가할 수 있고, 더욱이 50-80%중량 범위가 바람직한 사용범위가 된다.

이상 설명한 본 실시예에서는 황화물계 형광체로서 $(Zn_{0.22},Cd_{0.78})S$: Ag, Cl 형광체를 들었으나 이는 예시에 불과하다. 상기 ZnO 형광체와 조합시켜서 상기와 같은 효과가 얻어지는 황화물계 형광체로는 $(Zn_{1-x},Cd_x)S$: M, N(단, x=0~0.8, M=Ag, Cu 또는 Au, N=Cl, I, P, Al 또는 In), CaS : Eu, Cas : CE, CaS : Cu,Na, Ln_2O_2S : Re(단 Ln은 Y, Gd, La에서 선태된 1종, Re=Eu 또는Tb) 등의 형광체를 들 수 있다.

[발명의 효과]

본 발명에 의하면, 400㎚보다 파장이 짧은 자외선을 발하는 전자선여기 자외선 발광 형광체에 의해 황화물계의 형광체를 피복하였기 때문에, 예컨대 1kV 이하의 비교적 낮은 전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해 적청록의 어느 발광색의 황화물계 형광체라도 고효율, 고휘도로 발광시킬 수 있다. 또한, 황화물계 형광체는 전자선여기 자외선발광 형광체로 피복되고, 전자의 직접 사돌에 의한 황화물계 형광체의 분해비산이 방지될 수 있으므로, 표시장치의 전자원을 오염시킬 우려가 없고, 표시장치로서의 신뢰성 및 수명이 향상된다. 이 때문에 고전압 구동의 컬러그래픽 표시관이나 전계방출소자 등에 황화물계 형광체를 사용할 수 있게 되었다.

또한, 황화물계 형광체중 특히(Zn,Cd)S계의 형광체의 경우에는 전자선여기 자외선발광 형광체를 혼합하여 사용하므로 황화물계 형광체 중에 함유되는 Cd량을 줄일 수 있다.

또한, 황화물계 형광체중, 특히 Y_2O_2 : S, $CaTiO_3$: Pr 등은 종래 전자선에 의해 휘도열화가 빨리 일어난다고 되어 있었으나 본 발명에서는 자외선으로 발광시키기 때문에 이들 형광체의 휘도열화를 방지하여 긴 수명화가 가능해졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

ZnO 화합물을 환원처리한 후에 산소분위기 내에서 소성하여 얻어지는 저속전자선에 의한 여기에 의하여 자외선 성분과 가시광 성분을 가지는 광을 발광하는 ZnO 형광체에 의해 황화물 형광체를 피복하여 이루어지는 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 ZnO 형광체의 입자로 상기 황화물 형광체의 입자를 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 ZnO 형광체의 층으로 상기 황화물 형광체의 층을 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 ZnO 형광체의 혼합비율이 형광체의 전체의 30~80중량%인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 $(Zn_{1-x}.Cd_x)S$: M, N(단, x=0~0.8, M=Ag, Cu 또는 Au, N=Cl, I, P, Al 또는 In)으로 표시되는 형광체인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 CaS : Eu, Cas : Ce, CaS : Cu, Na, L n_2O_2S : Re(단 Ln은 Y, Gd, La에서 선태된 1종, Re=Eu 또는Tb)의 각 형광체 중에서 선택되는 형광체인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 7

전자원으로부터 방출되는 전자를 양극도체상에 설치된 형광체 층에 사돌시키는 표시장치에 있어서 상기 형광체 층을 구성하는 형광체가 ZnO 화합물을 환원처리한 후에 산소분위기 내에서 소성하여 얻어지는 저속전자선에 의한 여기에 의하여 자외선 성분과 가시광 성분을 가지는 광을 발광하는 ZnO 형광체에 의해 황화물 형광체를 피복하여 이루어지는 형광체인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 8

제8항에 있어서, 상기 ZnO 형광체의 입자로 상기 황화물 형광체의 입자를 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 ZnO 형광체의 층으로 상기 황화물 형광체의 층을 피복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 $(Zn_{1-x}.Cd_x)S$: M, N(단, x=0~0.8, M=Ag, Cu 또는 Au, N=Cl, I, P, Al 또는 In)으로 표시되는 형광체인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 황화물계 형광체가 CaS : Eu, Cas : Ce, CaS : Cu, Na, L n_2O_2S : Re(단 Ln은 Y, Gd, La에서 선태된 1종, Re=Eu 또는Tb)의 각 형광체 중에서 선택되는 형광체인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 양극도체가 투광성 전극인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 ZnO 형광체가 발생하는 자외선과 가시광의 강도비가, 자외선 성분/가시광성분 = 90/10 ~10/90인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 전자원이 전계방출형 음극인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 15

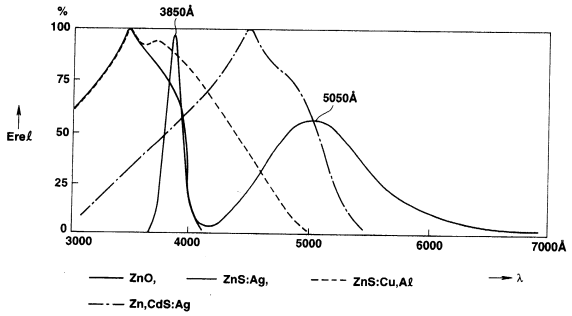
제8항에 있어서, 상기 전자원이 선상의 열전자 방출형 음극인 것을 특징으로 하는 표시장치.

청구항 16

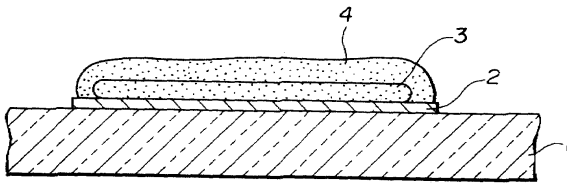
제8항에 있어서, 상기 형광체층의 발광을 컬러필터를 통과시켜 표시되게 하는 것을 특징으로 하는 표시장치.

도면

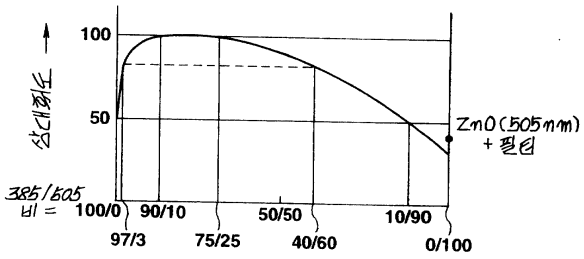
도면1



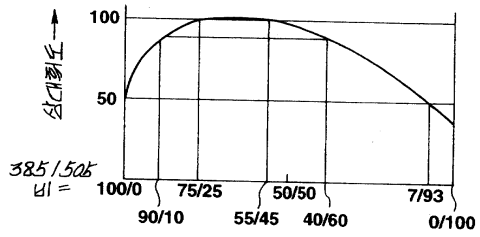
도면2



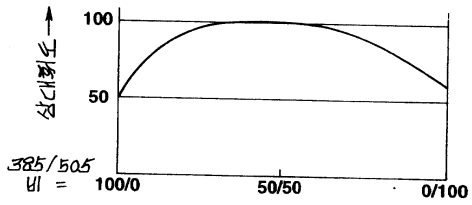
도면3



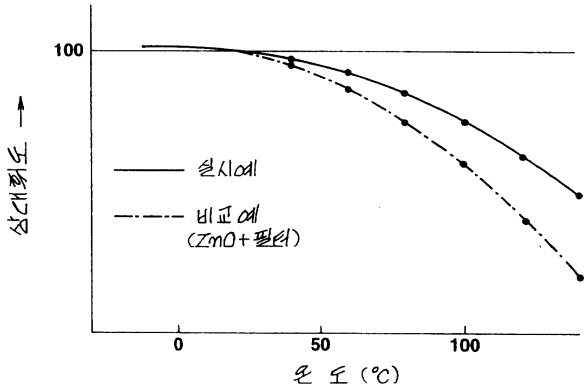
도면4



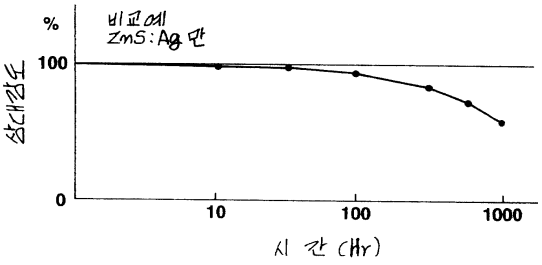
도면5



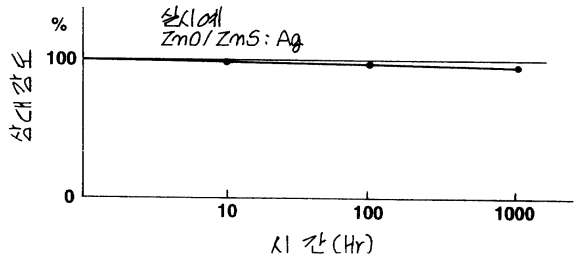
도면6



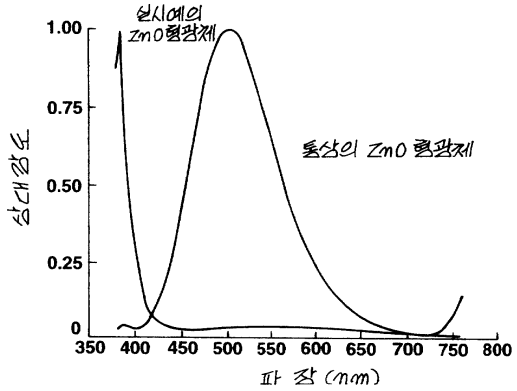
도면7a



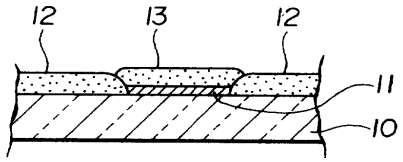
도면7b



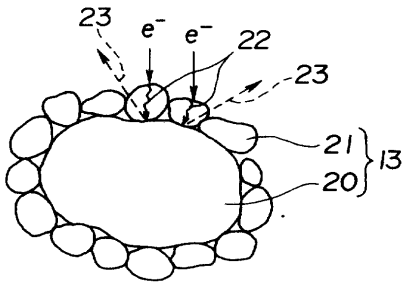
도면8



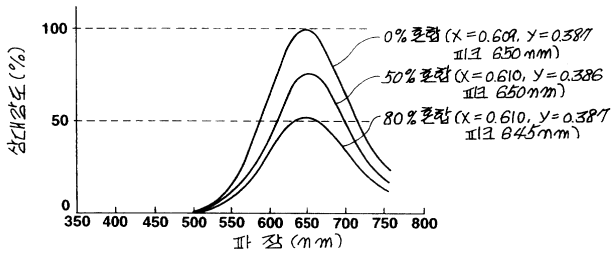
도면9



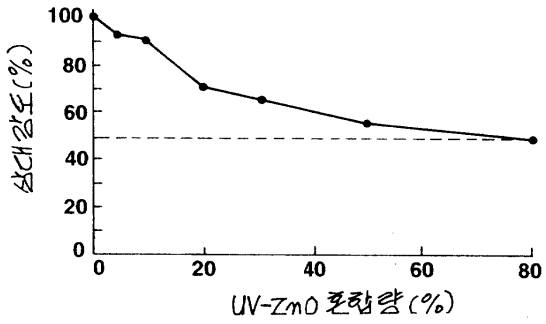
도면10



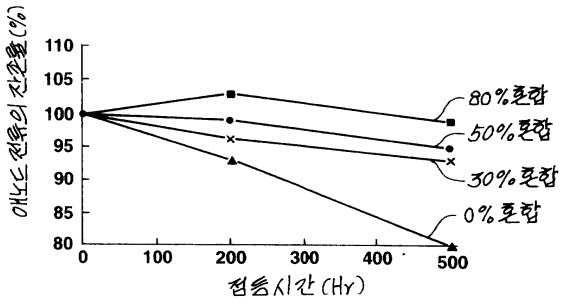
도면11



도면12


100
80
60
40
20
0
상대감도(%)
0
20
40
60
80
UV-ZnO 혼합량(%)

도면13


110
105
100
95
90
85
80
애노드 전류의 잔존율(%)
0
100
200
300
400
500
점등시간(Hr)
80%혼합
50%혼합
30%혼합
0%혼합