

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 12 月 7 日 (07.12.2006)

PCT

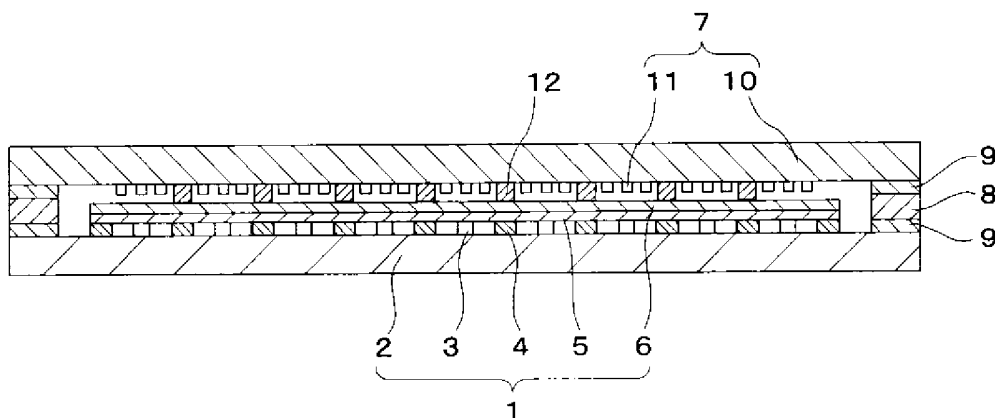
(10) 国際公開番号
WO 2006/129593 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/59 (2006.01) H01J 29/20 (2006.01)
C09K 11/84 (2006.01) H01J 31/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310646
- (22) 国際出願日: 2006 年 5 月 29 日 (29.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-164766 2005 年 6 月 3 日 (03.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横沢 信幸 (YOKO-SAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦
- (74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR FOR DISPLAY AND FIELD EMISSION DISPLAY

(54) 発明の名称: 表示装置用蛍光体および電界放出型表示装置



(57) Abstract: Disclosed is a phosphor for displays which is mainly composed of a ternary compound phosphor activated by Ce or Eu and emits light when excited by an electron beam having an acceleration voltage of not more than 15 kV. This phosphor for displays is characterized in that the first element constituting the ternary compound is at least one element selected from Na, Ba, Sr and Ca, the second element is Y or Si, and the third element is S. This phosphor has high color purity and improved emission luminance. By using such a phosphor, there can be realized a thin flat display having high luminance and excellent display characteristics such as color reproduction.

(57) 要約: この表示装置用蛍光体は、CeまたはEuを付活剤とする三元化合物蛍光体を主体とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて発光する蛍光体である。前記三元化合物を構成する第1の元素が、NaおよびBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素であり、第2の元素がYまたはSiであり、第3の元素がSであることを特徴とする。色純度が高く発光輝度が向上した蛍光体を得られ、このような蛍光体を使用することで、高輝度で色再現性などの表示特性に優れた薄型の平面型表示装置を実現することができる。



WO 2006/129593 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

表示装置用蛍光体および電界放出型表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、表示装置用蛍光体とそれを用いた電界放出型表示装置に関する。

背景技術

[0002] マルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイ装置には、大画面化や高精細化、コンピュータ等の多様なソースへの対応性などが求められている。

[0003] ディスプレイ装置の中で、電界放出型冷陰極素子などの電子放出素子を用いた電界放出型表示装置(フィールドエミッションディスプレイ;FED)は、様々な情報を緻密で高精細に表示することのできる大画面で薄型のデジタルデバイスとして、近年盛んに研究・開発が進められている。

[0004] FEDは、基本的な表示原理が陰極線管(CRT)と同じであり、電子線により蛍光体を励起して発光させているが、電子線の加速電圧(励起電圧)がCRTに比べて低いので、十分な輝度を得るために、CRTに比べて非常に長い励起時間を必要としている。このことは、所定の輝度を得るために単位面積当たりの投入電荷量を多くしなければならないことを意味しており、蛍光体の寿命の悪化を助長している。そのため、従来からCRT用として使用されている硫化亜鉛を母体とする蛍光体を使用したのでは、十分な発光輝度や寿命が得られなかった。このような背景から、発光輝度の高いFED用蛍光体が要望されている。(例えば、特許文献1参照)

特許文献1:特開2002-226847公報

発明の開示

[0005] 本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、発光輝度が高い表示装置用蛍光体を提供することを目的としている。また、そのような蛍光体を用いることによって、高輝度で色再現性などの表示特性に優れた電界放出型表示装置(FED)を提供することを目的としている。

[0006] 本発明の表示装置用蛍光体は、セリウム(Ce)またはユーロピウム(Eu)を付活剤と

し、周期律表I族またはII族に属する第1の元素と、第2の元素、および周期律表VI族に属する第3の元素を組合せた三元化合物蛍光体を主体とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて発光する蛍光体であり、前記第1の元素がNa, Ba, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素であり、前記第2の元素がイットリウム(Y)またはケイ素(Si)であり、前記第3の元素がイオウ(S)であることを特徴とする。

[0007] 本発明の電界放出型表示装置は、青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層をそれぞれ含む蛍光体層と、前記蛍光体層に加速電圧が15kV以下の電子線を照射して発光させる電子源と、前記電子源と前記蛍光体層を真空封止する外囲器とを具備する電界放出型表示装置であり、前記蛍光体層が、前記した本発明の表示装置用蛍光体を含むことを特徴とする。

[0008] 本発明の表示装置用蛍光体は、Na, Ba, Sr, およびCaから選ばれる少なくとも1種類の元素と、イットリウム(Y)またはケイ素(Si)と、イオウ(S)とを組合せた三元化合物を母体とし、電子状態が基底準位から励起準位に遷移する確率の高いセリウム(Ce)またはユーロピウム(Eu)が付活剤として含有されているので、加速電圧が15kV以下の電子線の照射により優れた発光効率が実現され、高い発光輝度が得られる。

[0009] また、従来からCRT用蛍光体として使用されている硫化亜鉛蛍光体や酸硫化物蛍光体に比べて、色純度の高い発光が得られる。したがって、この表示装置用蛍光体を用いることで、高輝度で表示特性の良好なFEDなどの薄型平面型の表示装置を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態であるFEDを概略的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0012] 本発明の第1の実施形態は、セリウム(Ce)を付活剤とし、第1の元素であるBaと第2の元素であるケイ素(Si)および第3の元素であるイオウ(S)を組合せた三元化合物を主体とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて青色に発光する蛍光体である。

[0013] より具体的には、化学式: $\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}$ で実質的に表されるセリウム付活バリウムチ

オシリケートから構成される青色発光蛍光体である。

- [0014] 第1の実施形態の蛍光体において、Ceは発光中心を形成する付活剤であり、高い遷移確率を有している。したがって、高い発光効率が得られる。付活剤であるCeは、蛍光体の母体であるバリウムチオシリケート(Ba_2SiS_4)に対して0.1～5.0モル%の範囲で含有されることが好ましい。より好ましいCeの含有割合は0.5～3.0モル%である。Ceの含有割合がこの範囲を外れた場合には、発光輝度や発光色度が低下するため好ましくない。
- [0015] 本発明の第1の実施形態であるセリウム付活バリウムチオシリケート蛍光体は、例えば以下に示す方法で製造することができる。
- [0016] すなわち、蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、所望の組成($\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}$)となるように秤量し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを乾式で混合する。具体的には、硫化バリウムとケイ素を所定量混合し、付活剤とフラックスを適量添加することで蛍光体の原料とする。硫化バリウムの代わりに、硫酸バリウムなどの酸性バリウム原料を使用してもよい。
- [0017] 次に、このような蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英るつぼなどの耐熱容器に充填する。硫黄の添加・混合に当たっては、ブレンダなどを使用して硫黄を多めに蛍光体原料に混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を硫黄で覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気(例えば3～5%水素—残部窒素の雰囲気)で焼成する。
- [0018] 焼成条件は、蛍光体母体(Ba_2SiS_4)の結晶構造を制御するうえで重要である。焼成温度は900～1200℃の範囲とすることが好ましい。焼成時間は設定した焼成温度にもよるが15～120分とし、焼成後は焼成と同一雰囲気で冷却することが好ましい。その後、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、セリウム付活バリウムチオシリケート蛍光体($\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}$)を得ることができる。
- [0019] こうして得られる第1の実施形態の青色発光蛍光体は、加速電圧が15kV以下の電

子線の照射により良好な発光効率で発光し、高い発光輝度が得られる。また、従来からCRT用の青色発光蛍光体として使用されている硫化亜鉛蛍光体と比べて、発光の色純度が若干劣るが、既知のセリウム付活蛍光体の中ではかなり良好なものである。したがって、この青色蛍光体を用いることで、高輝度のFEDを実現することができる。

[0020] 本発明の第2の実施形態は、ユーロピウム(Eu)を付活剤とし、第1の元素であるNaと第2の元素であるケイ素(Si)および第3の元素であるイオウ(S)を組合せた三元化合物を主体とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて青色に発光する蛍光体である。より具体的には、化学式： $\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$ で実質的に表されるナトリウムチオシリケートから構成される青色発光蛍光体である。

[0021] 第2の実施形態の蛍光体において、Euは発光中心を形成する付活剤であり、高い遷移確率を有している。したがって、高い発光効率を得られる。付活剤であるEuは、蛍光体の母体であるナトリウムチオシリケート(Na_4SiS_4)に対して0.2～10モル%の範囲で含有されることが好ましい。より好ましいEuの含有割合は1～5モル%である。Euの含有割合がこの範囲を外れた場合には、発光輝度や発光色度が低下するため好ましくない。

[0022] 本発明の第2の実施形態であるユーロピウム付活ナトリウムチオシリケート蛍光体は、例えば以下に示す方法で製造することができる。

[0023] すなわち、蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、所望の組成($\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$)となるように秤量し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを乾式で混合する。具体的には、硫化ナトリウムとケイ素を所定量混合し、付活剤とフラックスを適量添加することで蛍光体の原料とする。硫化ナトリウムの代わりに、硫酸ナトリウムなどの酸性ナトリウム原料を使用してもよい。

[0024] 次いで、このような蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英るつぼなどの耐熱容器に充填する。硫黄の添加・混合に当たっては、ブレンダなどを使用して硫黄を多めに蛍光体原料に混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を硫黄で覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰

囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気(例えば3~5%水素—残部窒素の雰囲気)で焼成する。

- [0025] 焼成条件は、蛍光体母体(Na_4SiS_4)の結晶構造を制御するうえで重要である。焼成温度は900~1200℃の範囲とすることが好ましい。焼成時間は設定した焼成温度にもよるが15~120分とし、焼成後は焼成と同一雰囲気で冷却することが好ましい。その後、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、ユーロピウム付活ナトリウムチオシリケート蛍光体($\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$)を得ることができる。
- [0026] こうして得られる第2の実施形態の青色発光蛍光体は、加速電圧が15kV以下の電子線の照射により良好な発光効率で発光し、高い発光輝度が得られる。また、従来からCRT用の青色発光蛍光体として使用されている硫化亜鉛蛍光体と比べて、同等の色純度を有する発光が得られる。したがって、この青色蛍光体を用いることで、高輝度で色純度の高いFEDを実現することができる。
- [0027] 本発明の第3の実施形態は、ユーロピウム(Eu)を付活剤とし、Ba, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素(第1の元素)と第2の元素であるケイ素(Si)、および第3の元素であるイオウ(S)を組合せた三元化合物を主体とするもので、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体である。より具体的には、化学式: $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$ で実質的に表されるユーロピウム付活バリウム・ストロンチウムチオシリケートから構成される緑色発光蛍光体を例示することができる。
- [0028] 第3の実施形態であるユーロピウム付活バリウム・ストロンチウムチオシリケート蛍光体において、Euは発光中心を形成する付活剤であり、高い遷移確率を有しているので、高い発光効率を得られる。付活剤であるEuは、蛍光体母体であるバリウム・ストロンチウムチオシリケートに対して0.2~10モル%の範囲で含有されることが好ましい。より好ましいEuの含有割合は1~5モル%である。Euの含有割合がこの範囲を外れた場合には、発光輝度や発光色度が低下するため好ましくない。
- [0029] 本発明の第3の実施形態であるユーロピウム付活バリウム・ストロンチウムチオシリケート蛍光体は、例えば以下に示す方法で製造することができる。
- [0030] すなわち、蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する

化合物を含む原料を、所望の組成 $((\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu})$ となるように秤量し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを乾式で混合する。具体的には、硫化バリウムおよび硫化ストロンチウムとケイ素を所定量混合し、付活剤とフラックスを適量添加することで蛍光体の原料とする。硫化バリウムおよび硫化ストロンチウムの代わりに、硫酸バリウムおよび硫酸ストロンチウムなどの酸性バリウム原料並びに酸性ストロンチウム原料を使用してもよい。

[0031] 次いで、このような蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英るつぼなどの耐熱容器に充填する。硫黄の添加・混合に当たっては、ブレンダなどを使用して硫黄を多めに蛍光体原料に混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を硫黄で覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気（例えば3～5%水素－残部窒素の雰囲気）で焼成する。

[0032] 焼成条件は、蛍光体母体 $((\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4)$ の結晶構造を制御するうえで重要である。焼成温度は900～1200℃の範囲とすることが好ましい。焼成時間は設定した焼成温度にもよるが15～120分とし、焼成後は焼成と同一雰囲気で冷却することが好ましい。その後、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、ユーロピウム付活バリウム・ストロンチウムチオシリケート蛍光体 $((\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu})$ を得ることができる。

[0033] こうして得られる第3の実施形態の緑色発光蛍光体は、加速電圧が15kV以下の電子線の照射により良好な発光効率で発光し、高い発光輝度が得られる。また、従来からCRT用の緑色発光蛍光体として使用されている硫化亜鉛蛍光体に比べて、色純度が高い発光が得られる。したがって、この緑色蛍光体を用いることで、高輝度で色純度の高いFEDを実現することができる。

[0034] 本発明の第4の実施形態は、ユーロピウム(Eu)を付活剤とし、Ba, Sr, Caから選ばれた少なくとも1種類の元素(第1の元素)と第2の元素であるイットリウム(Y)、および第3の元素であるイオウ(S)を組合せた三元化合物を主体とするもので、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて赤色に発光する蛍光体である。より具体的に

は、化学式： $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ で実質的に表されるユーロピウム付活ストロンチウムチオイトトリウムから構成される赤色発光蛍光体が例示される。

- [0035] 第4の実施形態であるユーロピウム付活ストロンチウムチオイトトリウム蛍光体において、Euは発光中心を形成する付活剤であり、高い遷移確率を有している。したがって、高い発光効率が得られる。付活剤であるEuは、蛍光体母体であるストロンチウムチオイトトリウム(SrY_2S_4)に対して0.1～10モル%の範囲で含有されることが好ましい。より好ましいEuの含有割合は1～5モル%である。Euの含有割合がこの範囲を外れた場合には、発光輝度や発光色度が低下するため好ましくない。
- [0036] 本発明の第4の実施形態であるユーロピウム付活ストロンチウムチオイトトリウム蛍光体は、例えば以下に示す方法で製造することができる。
- [0037] すなわち、蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、所望の組成($\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$)となるように秤量し、さらに塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックスを必要に応じて添加し、これらを乾式で混合する。具体的には、硫化ストロンチウムとイトトリウムを所定量混合し、付活剤とフラックスを適量添加することで蛍光体の原料とする。硫化ストロンチウムの代わりに、硫酸ストロンチウムなどの酸性ストロンチウム原料を使用してもよい。
- [0038] 次に、このような蛍光体原料を、適当量の硫黄および活性炭素とともに石英るつぼなどの耐熱容器に充填する。硫黄の添加・混合に当たっては、ブレンダなどを使用して硫黄を多めに蛍光体原料に混合し、この混合材料を耐熱容器に充填した後、その表面を硫黄で覆うようにすることが好ましい。これを硫化水素雰囲気、硫黄蒸気雰囲気などの硫化性雰囲気、あるいは還元性雰囲気(例えば3～5%水素—残部窒素の雰囲気)で焼成する。
- [0039] 焼成条件は、蛍光体母体(SrY_2S_4)の結晶構造を制御するうえで重要である。焼成温度は900～1200℃の範囲とすることが好ましい。焼成時間は設定した焼成温度にもよるが15～120分とし、焼成後は焼成と同一雰囲気で冷却することが好ましい。その後、得られた焼成物をイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、ユーロピウム付活ストロンチウムチオイトトリウム蛍光体($\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$)を得ることができる。

- [0040] こうして得られる第4の実施形態の赤色発光蛍光体は、加速電圧が15kV以下の電子線の照射により良好な発光効率で発光し、高い発光輝度が得られる。また、従来からCRT用の赤色発光蛍光体として使用されている酸硫化物蛍光体に比べて、色純度が高い発光が得られる。したがって、この赤色蛍光体を用いることで、高輝度で色純度の高いFEDを実現することができる。
- [0041] 本発明の第1乃至第4の実施形態の蛍光体の少なくとも一つを使用し、公知の印刷法あるいはスラリー法により蛍光体層を形成することができる。印刷法により蛍光体層を形成するには、実施形態の蛍光体を、例えばポリビニルアルコール、n-ブチルアルコール、エチレングリコール、水などからなるバインダ溶液と混合して調製したペーストを、スクリーン印刷などの方法で基板上に塗布する。次いで、例えば500℃の温度で1時間加熱してバインダ成分を分解・除去するベーキング処理を行う。
- [0042] また、スラリー法では、実施形態の蛍光体を、純水、ポリビニルアルコール、重クロム酸アンモニウムなどの感光性材料、界面活性剤などとともに混合して蛍光体スラリーを調製し、このスラリーをスピコートなどを用いて基板上に塗布・乾燥した後、紫外線などを照射して露光・現像し、乾燥する。こうして、所定のパターンの蛍光体層を形成することができる。
- [0043] 次に、第1乃至第4の実施形態の蛍光体の少なくとも一つを用いて、青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層のうちの少なくとも一つの層を形成した電界放出型表示装置(FED)について説明する。
- [0044] 図1は、FEDの一実施形態の要部構成を示す断面図である。図1において、符号1はフェイスプレートであり、ガラス基板2などの透明基板上に形成された蛍光体層3を有している。この蛍光体層3は、画素に対応させて形成した青色発光蛍光体層、緑色発光蛍光体層および赤色発光蛍光体層を有し、これらの間を黒色導電材から成る光吸収層4により分離した構造となっている。青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層のうちの少なくとも一つの層が、前記した第1乃至第4の実施形態の蛍光体の少なくとも一つを用いて形成されている。
- [0045] これらの実施形態の蛍光体により形成される蛍光体層の厚さは1~10 μm とすることが望ましく、より好ましくは6~10 μm とする。蛍光体層の厚さを1 μm 以上に限定し

たのは、厚さが $1\mu\text{m}$ 未満で蛍光体粒子が均一に並んだ蛍光体層を形成することが難しいためである。また、蛍光体層の厚さが $10\mu\text{m}$ を超えると、発光輝度が低下し実用に供し得ない。第1乃至第4の実施形態の蛍光体により形成される蛍光体層以外の蛍光体層は、それぞれ公知の蛍光体を用いて形成することができる。各色の蛍光体層の間に段差が生じないように、各色の蛍光体層の厚さを同じにすることが望ましい。

[0046] 上述した青色発光蛍光体層、緑色発光蛍光体層、赤色発光蛍光体層、およびそれらの間を分離する光吸収層4は、それぞれ水平方向に順次繰り返して形成されており、これらの蛍光体層3および光吸収層4が存在する部分が画像表示領域となる。この蛍光体層3と光吸収層4との配置パターンには、ドット状またはストライプ状など、種々のパターンが適用可能である。

[0047] そして、蛍光体層3上にはメタルバック層5が形成されている。メタルバック層5は、A1膜などの金属膜からなり、蛍光体層3で発生した光のうち、後述するリアプレート方向に進む光を反射して輝度を向上させるものである。

[0048] また、メタルバック層5は、フェイスプレート1の画像表示領域に導電性を与えて電荷が蓄積されるのを防ぐ機能を有し、リアプレートの電子源に対してアノード電極の役割を果たす。また、メタルバック層5は、フェイスプレート1や真空容器(外囲器)内に残留したガスが電子線で電離して生成するイオンにより蛍光体層3が損傷することを防ぐ機能を有し、さらに、使用時に蛍光体層3から発生したガスが真空容器(外囲器)内に放出されることを防ぎ、真空度の低下を防止するなどの効果も有している。

[0049] メタルバック層5上には、Baなどからなる蒸発型ゲッタ材により形成されたゲッタ膜6が形成されている。このゲッタ膜6によって、使用時に発生したガスが効率的に吸着される。

[0050] そして、このようなフェイスプレート1とリアプレート7とが対向配置され、これらの間の空間が支持枠8を介して気密に封止されている。支持枠8は、フェイスプレート1およびリアプレート7に対して、フリットガラス、あるいはInやその合金などからなる接合材9により接合され、これらフェイスプレート1、リアプレート7および支持枠8によって、外囲器としての真空容器が構成されている。

[0051] リアプレート7は、ガラス基板やセラミックス基板などの絶縁性基板、あるいはSi基板などからなる基板10と、この基板10上に形成された多数の電子放出素子11とを有している。これら電子放出素子11は、例えば電界放出型冷陰極や表面伝導型電子放出素子などを備え、リアプレート7の電子放出素子11の形成面には、図示を省略した配線が施されている。すなわち、多数の電子放出素子11は、各画素の蛍光体に応じてマトリックス状に形成されており、このマトリックス状の電子放出素子11を一行ずつ駆動する、互いに交差する配線(X-Y配線)を有している。なお、支持枠8には、図示を省略した信号入力端子および行選択用端子が設けられている。これらの端子は前記したリアプレート7の交差配線(X-Y配線)に対応する。また、平板型のFEDを大型化させる場合、薄い平板状であるためにたわみなどが生じるおそれがある。このようなたわみを防止し、また大気圧に対して強度を付与するために、フェイスプレート1とリアプレート7との間に、補強部材(大気圧支持部材、スペーサ)12を適宜配置してもよい。

[0052] このFEDにおいては、加速電圧が15kV以下の電子線の照射により発光する各色の蛍光体層のうちの少なくとも一つの層が、第1乃至第4の実施形態の蛍光体のうちの少なくとも一つにより形成されているので、発光輝度や色純度などが高く表示特性が良好である。

実施例

[0053] 次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

[0054] 実施例1, 2(青色発光蛍光体の調製)

蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、表1に示す組成(Ba_2SiS_4 :Ceおよび Na_4SiS_4 :Eu)となるように秤量し、フラックスを添加して十分に混合した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼ内に充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $1000^\circ\text{C} \times 60$ 分とした。その後、得られた焼成物を水洗および乾燥しさらに篩別することによって、セリウム付活バリウムチオシリケート蛍光体(Ba_2SiS_4 :Ce)(実施例1)とユーロピウム付活ナトリウムチオシリケート蛍光体(Na_4SiS_4 :Eu)(実施例2)をそれぞれ得た。

[0055] 次いで、こうして得られた蛍光体を用い、スクリーン印刷により $8\mu\text{m}$ の厚さの青色発光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。また、比較例1として、銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Ag, Al}$)を用いて同様に青色発光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。

[0056] 次に、実施例1, 2および比較例1で得られた青色発光蛍光体層の発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。発光輝度は、各蛍光体層に、加速電圧 10kV 、電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の電子線を照射して測定した。そして、比較例1の蛍光体層の輝度を100としたときの相対値として、発光輝度を求めた。

[0057] 発光色度は、色度測定機器としてトプコン社製SR-3を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。発光輝度および発光色度の測定結果を表1に示す。

[0058] [表1]

	蛍光体組成	発光輝度[%]	発光色度(x, y)
実施例1	$\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}$	180	(0.150, 0.087)
実施例2	$\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$	150	(0.145, 0.073)
比較例1	$\text{ZnS}:\text{Ag, Al}$	100	(0.145, 0.060)

[0059] 表1から明らかなように、実施例1, 2で得られた青色発光蛍光体は、比較例1の青色発光蛍光体に比べて、低加速電圧(15kV 以下)で高電流密度の電子線を照射した際の発光輝度が大幅に向上している。しかも、十分に良好な発光色度を有していることがわかる。

[0060] 実施例3(緑色発光蛍光体の調製)

蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、表2に示す組成($(\text{Ba, Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$)となるように秤量し、フラックスを添加して十分に混合した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼ内に充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は $1000^\circ\text{C}\times 60\text{分}$ とした。その後、得られた焼成物を水洗および乾燥しさらに篩別することによって、ユーロピウム付活バリウム・ストロンチウムチオシリケート蛍光体($(\text{Ba, Sr})_2\text{Si}$

$S_4:Eu$)を得た。

[0061] 次いで、こうして得られた蛍光体を用い、スクリーン印刷により8 μm の厚さの緑色蛍光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。また、比較例2として、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($ZnS:Cu, Al$)を用いて同様にして緑色蛍光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。

[0062] 次に、実施例3および比較例2で得られた緑色蛍光蛍光体層の発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。発光輝度は、各蛍光体層に、加速電圧10kV、電流密度20mA/cm²の電子線を照射して測定した。そして、比較例2の蛍光体層の輝度を100としたときの相対値として、発光輝度を求めた。発光色度は、色度測定機器としてトプコン社製SR-3を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。発光輝度および発光色度の測定結果を表2に示す。

[0063] [表2]

	蛍光体組成	発光輝度[%]	発光色度(x,y)
実施例3	$(Ba, Sr)_2SiS_4:Eu$	200	(0.250, 0.670)
比較例2	$ZnS:Cu, Al$	100	(0.310, 0.590)

[0064] 表2から、実施例3で得られた緑色蛍光蛍光体は、比較例2の緑色蛍光蛍光体と比べて、低加速電圧(15kV以下)で高電流密度の電子線を照射した際の発光輝度が大幅に向上し、かつ良好な発光色度を有していることがわかる。

[0065] 実施例4(赤色蛍光蛍光体の調製)

蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、表3に示す組成($SrY_2S_4:Eu$)となるように秤量し、フラックスを添加して十分に混合した。得られた蛍光体原料に、硫黄および活性炭素を適当量添加して石英るつぼに充填し、これを還元性雰囲気中で焼成した。焼成条件は1000°C×60分とした。その後、得られた焼成物を水洗および乾燥しさらに篩別することによって、ユーロピウム付活ストロンチウムチオイットリウム蛍光体($SrY_2S_4:Eu$)を得た。

[0066] 次いで、こうして得られた蛍光体を用い、スクリーン印刷により8 μm の厚さの赤色発

光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。また、比較例3として、ユーロピウム付活の酸硫酸化物蛍光体($Y_2O_3S:Eu$)を用いて同様にして赤色発光蛍光体層を形成し、さらにその上にラッカー法によりアルミニウムのメタルバック層を形成した。

[0067] 次に、実施例4および比較例3で得られた赤色発光蛍光体層の発光輝度と発光色度をそれぞれ調べた。発光輝度は、各蛍光体層に、加速電圧10kV、電流密度20mA/cm²の電子線を照射して測定した。そして、比較例3の蛍光体層の輝度を100としたときの相対値として、発光輝度を求めた。発光色度は、色度測定機器としてトプコン社製SR-3を使用して測定した。発光色度の測定は、発光時の色度が外部から影響を受けない暗室内で行った。発光輝度および発光色度の測定結果を表3に示す。

[0068] [表3]

	蛍光体組成	発光輝度[%]	発光色度(x,y)
実施例4	$SrY_2S_4:Eu$	150	(0.660, 0.330)
比較例3	$Y_2O_3S:Eu$	100	(0.660, 0.330)

[0069] 表3から、実施例4で得られた赤色発光蛍光体は、比較例3の赤色発光蛍光体と比べて、低加速電圧(15kV以下)で高電流密度の電子線を照射した際の発光輝度が大幅に向上し、かつ良好な発光色度を有していることがわかる。

[0070] 実施例5

実施例1で得られた青色発光蛍光体($Ba_2SiS_4:Ce$)と、公知の緑色発光蛍光体である銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($ZnS:Cu, Al$)、および公知の赤色発光蛍光体であるユーロピウム付活酸硫酸化物蛍光体($Y_2O_3S:Eu$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

[0071] 実施例6

実施例2で得られた青色発光蛍光体($\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$)と、公知の緑色発光蛍光体である銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$)、および公知の赤色発光蛍光体であるユーロピウム付活硫酸化物蛍光体($\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

[0072] 実施例7

実施例3で得られた緑色発光蛍光体($(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$)と、公知の青色発光蛍光体である銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$)、および公知の赤色発光蛍光体であるユーロピウム付活硫酸化物蛍光体($\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

[0073] 実施例8

実施例4で得られた赤色発光蛍光体($\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$)と、公知の青色発光蛍光体である銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$)、および公知の緑色発光蛍光体である銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

[0074] 実施例9

実施例1で得られた青色発光蛍光体($\text{Ba}_2\text{SiS}_4:\text{Ce}$)と、実施例3で得られた緑色発光蛍光体($(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$)と、実施例4で得られた赤色発光蛍光体($\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

[0075] 実施例10

実施例2で得られた青色発光蛍光体($\text{Na}_4\text{SiS}_4:\text{Eu}$)と、実施例3で得られた緑色発光蛍光体($(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}$)と、実施例4で得られた赤色発光蛍光体($\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$)をそれぞれ用い、ガラス基板上に各色の蛍光体層を形成してフェイスプレートとした。このフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てると共に、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止した。このようにして作製されたFEDは、発光輝度をはじめとする色再現性に優れ、さらに常温、定格動作で1000時間駆動させた後においても良好な輝度特性を示すことが確認された。

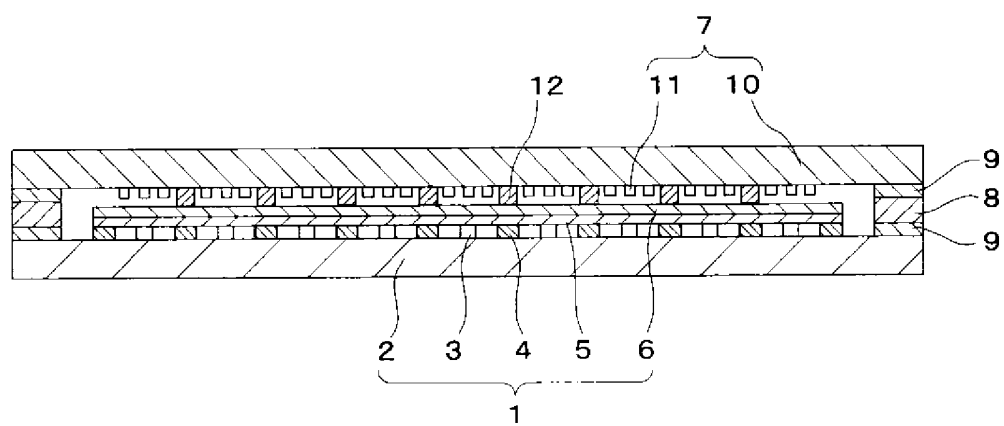
産業上の利用可能性

[0076] 本発明の表示装置用蛍光体によれば、低電圧で電流密度の高い電子線を照射した場合に、高輝度で色純度の良好な発光を得ることができる。したがって、このような蛍光体を使用することにより、高輝度で色再現性などの表示特性に優れた薄型の平面型表示装置を実現することができる。

請求の範囲

- [1] セリウム(Ce)またはユーロピウム(Eu)を付活剤とし、周期律表I族またはII族に属する第1の元素と、第2の元素、および周期律表VI族に属する第3の元素を組合せた三元化合物蛍光体を主体とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて発光する蛍光体であり、
- 前記第1の元素がNa, Ba, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素であり、前記第2の元素がイットリウム(Y)またはケイ素(Si)であり、前記第3の元素がイオウ(S)であることを特徴とする表示装置用蛍光体。
- [2] Ceを付活剤とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて青色に発光する蛍光体であり、前記第1の元素がBaであり、前記第2の元素がSiであることを特徴とする請求項1記載の表示装置用蛍光体。
- [3] Euを付活剤とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて青色に発光する蛍光体であり、前記第1の元素がNaであり、前記第2の元素がSiであることを特徴とする請求項1記載の表示装置用蛍光体。
- [4] Euを付活剤とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて緑色に発光する蛍光体であり、前記第1の元素がBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素であり、前記第2の元素がSiであることを特徴とする請求項1記載の表示装置用蛍光体。
- [5] Euを付活剤とし、加速電圧が15kV以下の電子線により励起されて赤色に発光する蛍光体であり、前記第1の元素がBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種類の元素であり、前記第2の元素がYであることを特徴とする請求項1記載の表示装置用蛍光体。
- [6] 青色発光蛍光体層と緑色発光蛍光体層と赤色発光蛍光体層をそれぞれ含む蛍光体層と、前記蛍光体層に加速電圧が15kV以下の電子線を照射して発光させる電子源と、前記電子源と前記蛍光体層を真空封止する外囲器とを具備する電界放出型表示装置であり、
- 前記蛍光体層が、請求項1乃至5のいずれか1項記載の表示装置用蛍光体を含むことを特徴とする電界放出型表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/59(2006.01)i, C09K11/84(2006.01)i, H01J29/20(2006.01)i, H01J31/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/59, C09K11/84, H01J29/20, H01J31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DO, Young Rag, "Cathodoluminescence properties of SrY ₂ S ₄ :Eu phosphor for application in field emission display." Journal of the Electrochemical Society, 2000, Vol.147, No.4, pages 1597 to 1600	1,5,6 1,5,6
X Y	MATUMURA, Masako et al., "Photoluminescence of sulfide phosphors with MB2S ₄ composition." Journal of the Electrochemical Society, 1992, Vol.139, No.8, pages 2347 to 2352	1,5 1,5,6
X	JP 10-172459 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 26 June, 1998 (26.06.98), Claim 6, SrY ₂ S ₄ : Eu ²⁺ & CN 1185081 A & DE 19722404 A1	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2006 (30.08.06)Date of mailing of the international search report
12 September, 2006 (12.09.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-137480 A (TDK Corp.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims; Par. No. [0002]; table 1 & US 6939482 B2	1, 5
P, X	JP 2006-104413 A (NEC Lighting Kabushiki Kaisha), 20 April, 2006 (20.04.06), Claims; Par. Nos. [0036] to [0047] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/59(2006.01)i, C09K11/84(2006.01)i, H01J29/20(2006.01)i, H01J31/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/59, C09K11/84, H01J29/20, H01J31/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	DO, Young Rag, "Cathodoluminescence properties of $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ phosphor for application in field emission display." Journal of the Electrochemical Society, 2000, vol.147, No.4, p.1597-1600	1, 5, 6
Y		1, 5, 6
X	MATUMURA, Masako et al. "Photoluminescence of sulfide phosphors with MB_2S_4 composition." Journal of the Electrochemical Society, 1992, vol.139, No.8, p.2347-2352	1, 5
Y		1, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.08.2006

国際調査報告の発送日

12.09.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9155

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-172459 A (三星電管株式會社) 1998.06.26, 請求項6のS r $Y_2S_4 : Eu^{2+}$ & CN 1185081 A & DE 19722404 A1	1, 5
X	JP 2004-137480 A (TDK株式会社) 2004.05.13, 特許請求の範囲, 段落【0002】, 表1 & US 6939482 B2	1, 5
P, X	JP 2006-104413 A (NECライティング株式会社) 2006.04.20, 特 許請求の範囲, 段落【0036】～【0047】 (ファミリーなし)	1～4