

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01J 17/49

H01J 1/63 C09K 11/77

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02102826.5

[43]公开日 2002 年 9 月 11 日

[11]公开号 CN 1368751A

[22]申请日 2002.1.28 [21]申请号 02102826.5

[30]优先权

[32]2001.2.1 [33]DE [31]10104364.3

[71]申请人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72]发明人 T·于斯特 H·-H·贝赫特尔

W·迈尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

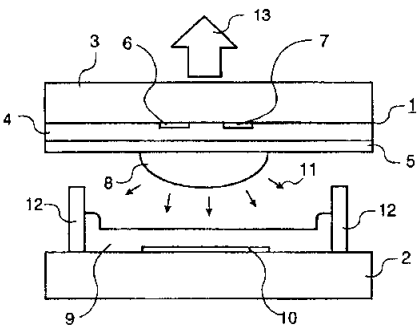
代理人 王 勇 陈 霁

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有荧光层的等离子图像屏幕

[57]摘要

本发明涉及一种具备包括被本征地变色的荧光物质的荧光层 (9) 的等离子图像屏幕。在荧光物质的效率不被损坏的情况下该等 离子图像屏幕具有改进的亮度反差特性值。



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

权 利 要 求 书

1. 具备包括被本征地变色的荧光物质的荧光层(9)的等离子图像屏幕。

2. 如权利要求1中所要求的等离子图像屏幕, 其特征在于荧光物质的主晶格包括在主晶格内在荧光物质发射的波长范围内具有吸收带的离子, 由此荧光物质被本质变色。

3. 如权利要求1中所要求的等离子图像屏幕, 其特征在于荧光物质具有组成 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1-z}\text{Co}_z)_o\text{Al}_p\text{O}_q:\text{Eu}_y$, 其中 $0 \leq x < 1$, $0.01 \leq y \leq 0.40$, $0 \leq z < 1$, 并且其中 o =从组1和3中选出, p =从组10和14中选出, 以及 q =从组17和23中选出。

4. 具备包括被本征地变色的荧光物质的荧光层的发光屏幕。

5. 包括被本征地变色的荧光物质的荧光物质制备。

6. 一种荧光物质, 其组成为 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1-z}\text{Co}_z)_o\text{Al}_p\text{O}_q:\text{Eu}_y$ 其中 $0 \leq x < 1$, $0.01 \leq y \leq 0.40$, $0 \leq z < 1$, 并且其中 o =从组1和3中选出, p =从组10和14中选出, 以及 q =从组17和23中选出。

说明书

具有荧光层的等离子图像屏幕

本发明涉及一种具备荧光层的等离子图像屏幕。本发明进一步涉及一种具备荧光层的发光屏幕，荧光物质制备，和荧光物质。

等离子图像屏幕提供具有高清晰度和大的图像屏幕对角线的可能的彩色图像，并且它们具有紧凑的结构。等离子图像屏幕包括具有安排成栅格的电极、填充有气体的气密密闭玻璃元件。电压的施加导致产生紫外范围内的光的气体放电。该光可借助荧光物质转变为可见光并随后可经玻璃元件的前板发射给观众。

等离子图像屏幕应具有高亮度并同时具有尽可能低的外部光的反射对于实现日光下足够的色调对比是重要的。该性能的特征量即所谓的亮度反差特性（LCP）：

$$LCP = \frac{\text{亮度} (L)}{\sqrt{\text{反射} (R)}}$$

例如，由于荧光物质用无机颜料变色，对比度可被改进，并因此LCP值同样可被改进。无机颜料这样选择，使得它们对由各种荧光物质发射的颜色尽可能地透明而吸收剩余的光谱成分。

JP 11-131059 描述一种以与用于阴极射线管的荧光物质相同的方式用无机颜料变色的用于等离子图像屏幕的荧光物质。由于用于激发等离子图像屏幕中的荧光物质的 VUV 辐射在荧光颗粒中仅有小的透入深度，荧光颗粒的变色将明显地降低其效率。

因此本发明的目的在于避免现有技术中的缺点并提供改进的等离子图像屏幕。

该目的借助具备包括被本征地变色的荧光物质的荧光层的等离子图像屏幕实现。

在此荧光物质的变色不是经在荧光颗粒的表面上施加无机颜料在外部实现的，而是在荧光物质的内部变色，是有利的。从而可以避免由于提供在表面上的颜料吸收 VUV 光使荧光物质效率降低。

由于荧光物质的主晶格包括在其主晶格内在荧光物质发射的波

长范围内具有吸收带的离子使荧光物质被本征地变色，是特别有利的。

5 归因于该有利的变色的实施例，荧光物质被给定一种对应于其发射颜色的本征地颜色。因为荧光物质的本征地颜色对应于其发射颜色，荧光物质在其发射颜色显示高反射，而剩余的光谱成分的反射不强。反射的日光本身与由荧光物质发射的彩色光的混合以及由此的对比度的减弱从而被防止。

10 荧光物质具有组成 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1-z}\text{Co}_z)_o\text{Al}_p\text{O}_q:\text{Eu}_y$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0.01 \leq y \leq 0.40$ ， $0 \leq z < 1$ ， o = 从组 1 和 3 中选出， p = 从组 10 和 14 中选出，以及 q = 从组 17 和 23 中选出，是特别有利的。

这些本征地变色的荧光物质有效地将 VUV 辐射转变为彩色光。

本发明进一步涉及具备荧光层的发光屏幕并涉及荧光物质制备，它们都包括被本征地变色的荧光物质。

15 本征地变色的荧光物质可被特别有利地用于其中激发辐射不能渗透颜料颗粒的光学显示装置的发光屏幕，藉此实现荧光物质的相似本征地颜色，而没有明显的能量损失。

20 本发明进一步涉及一种具有组成 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1-z}\text{Co}_z)_o\text{Al}_p\text{O}_q:\text{Eu}_y$ 的荧光物质，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0.01 \leq y \leq 0.40$ ， $0 \leq z < 1$ ， o = 从组 1 和 3 中选出， p = 从组 10 和 14 中选出，以及 q = 从组 17 和 23 中选出。

现在将参照两幅附图和两个实施例在下面更为详细地解释本发明，其中

图 1 示出 AC 等离子图像屏幕中的单个等离子元件的结构和工作原理，以及

25 图 2 示出 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 的发射和反射光谱。

30 图 1 中，具有共面排列电极的 AC 等离子图像屏幕的等离子光电单元包括前板 1 和载板 2。前板 1 包括其上提供有介电层 4 和它上面的保护层 5 的玻璃板 3。保护层 5 优选由 MgO 制成并且介电层 4 例如由含 PbO 的玻璃制成。平行的、条形的放电电极 6，7 提供在玻璃板 3 上并由介电层 4 覆盖。放电电极 6，7 例如由金属或 ITO 制成。载板 2 由玻璃制成，而例如由 Ag 制成的平行的、条形的地址电极 10 提供在载板 2 上以便垂直通到放电电极 6，7。地址电极 (10) 用发射

三基色红，绿或蓝之一光的荧光层 9 覆盖。为此荧光层 9 被细分为几个颜色段。通常荧光层 9 发射红，绿和蓝的颜色段以垂直条纹三元组的形式提供。各个等离子光电单元由具有优选由介电材料制成的分开的肋的加肋结构 12 隔开。

- 5 优选为例如氩，氙，或氩与氙的稀有气体混合物的气体作为产生紫外线光成分存在于等离子元件中，同样存在于交替用作阴极和阳极的放电电极 6，7 之间。在表面放电被点燃后，使得电荷可沿位于等离子区域 8 中的放电电极 6，7 间的放电路径流动，等离子体借助取决于气体组成产生的 UV 范围内，特别是 VUV 范围内的辐射 11 形成在
10 等离子区域 8 中。该辐射 11 激发荧光层 9 发光，以三基色之一发射光 13，该光穿过前板 1 至外部并由此形成图像屏幕上的发光像素。

本征地变色的荧光物质优选被用作荧光物质。

- 所使用的发射蓝色的本征地变色荧光物质可为，例如 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1-z}\text{Co}_z)_o\text{Al}_p\text{O}_q:\text{Eu}_y$ ，其中 $0 \leq x < 1$ ， $0.01 \leq y \leq 0.40$ ， $0 \leq z < 1$ ， $o =$ 从组 1 和 3 中选出， $p =$ 从组 10 和 14 中选出，以及 $q =$
15 从组 17 和 23 中选出。优选使用 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 或 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})_3\text{Al}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.1}$ 。

例如由于其主晶格用在本晶格内在荧光物质发射的波长范围内具有吸收带的离子掺杂，荧光物质可被本征地变色。

- 20 于是，例如， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 的主晶格由 BaO 层和含有 MgAl_2O_4 的尖晶石块的交替序列组成。含有 MgAl_2O_4 的尖晶石块具有与 CoAl_2O_4 的结构非常相似的结构，并且因为 75 pm 的 Co^{2+} 离子具有与 Mg^{2+} 离子（配位数为 6 时 72 pm）相似的离子半径，尖晶石块中几个原子百分比的 Mg^{2+} 可用 Co^{2+} 取代。因为 Co^{2+} 离子在该晶格中的配位球与 CoAl_2O_4
25 中的相同，晶体场和由此的吸收带的位置与 CoAl_2O_4 的一样。用 Co^{2+} 本征地变色的这些荧光物质的本征地颜色由此对应于用 CoAl_2O_4 变色的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 的本征地色。

- 具有绿色本征地色的发射绿色的荧光物质可这样制备，荧光物质的主晶格用几个原子百分比的 Pr^{3+} 离子共掺杂。与主晶格无关， Pr^{3+}
30 离子在 600 和 450 nm 具有强的 f-f 吸收带。可用于等离子图像屏幕中的发射绿色的本征地变色的荧光物质是，例如， $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Pr}_z)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ ($0 \leq x \leq 1$ ， $0.01 \leq y \leq 0.10$ ， $0 < z \leq 0.05$)。

为制备本征地变色的荧光物质，各种原材料例如金属氧化物和/或无机酸按正确的量混合。混合物在含有氢气的氮气气氛或 CO 气氛中加热 2 至 4 小时至 1000 °C 和 1600 °C 之间的温度。随后混合物在含有氢气的氮气气氛或 CO 气氛中在 1000 °C 至 1600 °C 煅烧 2 至 4 小时。此后混合物在 N₂/H₂/水蒸汽的气氛中在 1000 °C 至 1600 °C 再次煅烧至少再一个小时。混合物在含有氢气的氮气气氛或 CO 气氛中冷却至室温，并且最后得到的荧光粉被研磨和过筛。

为制备分段的荧光层 9，荧光物质制备按已知的工艺从本征地变色的荧光物质制造并用例如静电淀积或静电支持的喷粉的干法涂覆工艺，或借助例如丝网印刷、分散器工艺或从液相沉积制备的湿法涂覆工艺提供在具有分开的肋的加肋结构 12 和地址电极 10 的载板 2 上，其中荧光物质制备的分散器工艺由沿沟道移动的喷嘴提供。该方法此后同样用于实现其它两种颜色。

完成的载板 2 与诸如，例如前板 1 和稀有气体混合物的其它成分共同使用用于制造等离子图像屏幕。

可选择地，本征地变色的荧光物质可用于在低阳极电压下工作的彩色阴极射线管，诸如，例如真空荧光显示器（VFD）或场致发射显示器（FED）。

实施例 1

为制备 Ba_{0.9}(Mg_{0.99}Co_{0.01})Al₁₀O₁₇:Eu_{0.1}，将 11.00 g (55.75 mmole) BaCO₃，1.732 g (42.75 mmole) MgO，1.158 g (18.59 mmole) MgF₂，31.60 g (309.7 mmole) Al₂O₃，982 mg (2.79 mmole) Eu₂O₃，和 50 mg (0.21 mmole) Co₃O₄ 完全混合并放入刚玉坩埚中。混合物在含有氢气的氮气气氛中加热 2.5 小时至 1000 °C 和 1600 °C 之间的温度。随后混合物在含有氢气的氮气气氛中在 1000 °C 至 1600 °C 煅烧 2 至 4 小时。此后，混合物在 N₂/H₂/水蒸汽的气氛中在 1000 °C 至 1600 °C 再煅烧一个小时。随后允许混合物在含有氢气的氮气气氛中冷却至室温。最后得到的荧光粉被研磨并过筛。荧光粉的本征地色为蓝色。

因此获得的荧光物质的彩色点为 $x = 0.15$ 和 $y = 0.04$ 。

在图 2 中，曲线 14 示出发射光谱，而图 15 为 Ba_{0.9}(Mg_{0.99}Co_{0.01})Al₁₀O₁₇:Eu_{0.1} 的反射光谱。

如同 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu，Ba_{0.9}(Mg_{0.99}Co_{0.01})Al₁₀O₁₇:Eu_{0.1} 按六方晶系结

晶 ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) .

表 1 列出 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 和 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 的结晶学数据用于比较. 所有的反射 (reflex) 可用 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 表示.

5

表 1: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 和 $\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 基本晶胞的晶轴尺寸

基本晶胞	$\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ [Å]	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ [Å]
A	5.624 (2)	5.625 (2)
B	5.624 (2)	5.625 (2)
C	22.625 (6)	22.617 (7)

实施例 2

10 为制备 $(\text{Y}_{0.4625}\text{Gd}_{0.4625}\text{Pr}_{0.01})\text{BO}_3:\text{Tb}_{0.065}$, 将 10.00 g (44.29 mmole) Y_2O_3 , 16.05 g (44.29 mmole) Gd_2O_3 , 326.0 mg (319.2 μmole) Pr_6O_{11} , 2.329 g (3.115 mmole) Tb_4O_7 , 和 11.17 g (180.6 mmole) H_3BO_3 完全混合并放入刚玉坩埚中. 混合物在 CO 气氛中在 2.5 小时内加热至 1000 $^\circ\text{C}$ 至 1400 $^\circ\text{C}$ 的温度. 随后混合物在 CO 气氛中在 1000 至 1400
15 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 至 4 小时. 此后, 允许混合物在 CO 气氛中冷却至室温. 最后得到的荧光粉被研磨并过筛. 荧光粉的本征地色为绿色.

由此获得的荧光物质的彩色点为 $x = 0.134$ 和 $y = 0.62$.

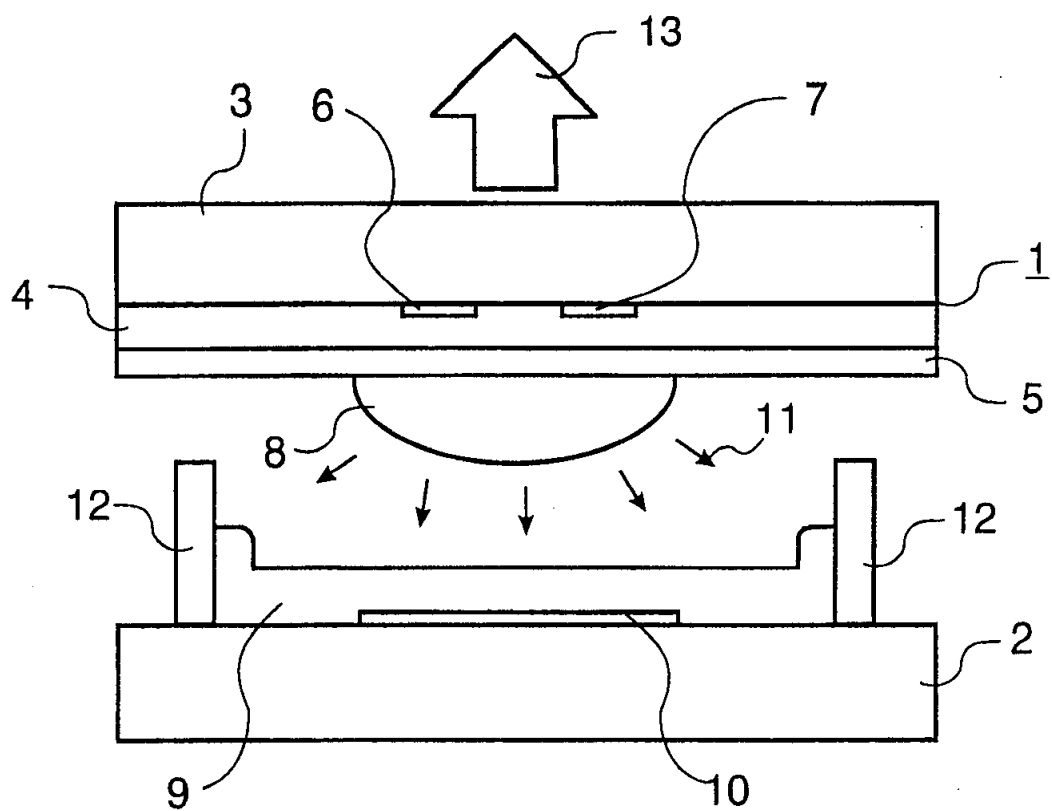


图 1

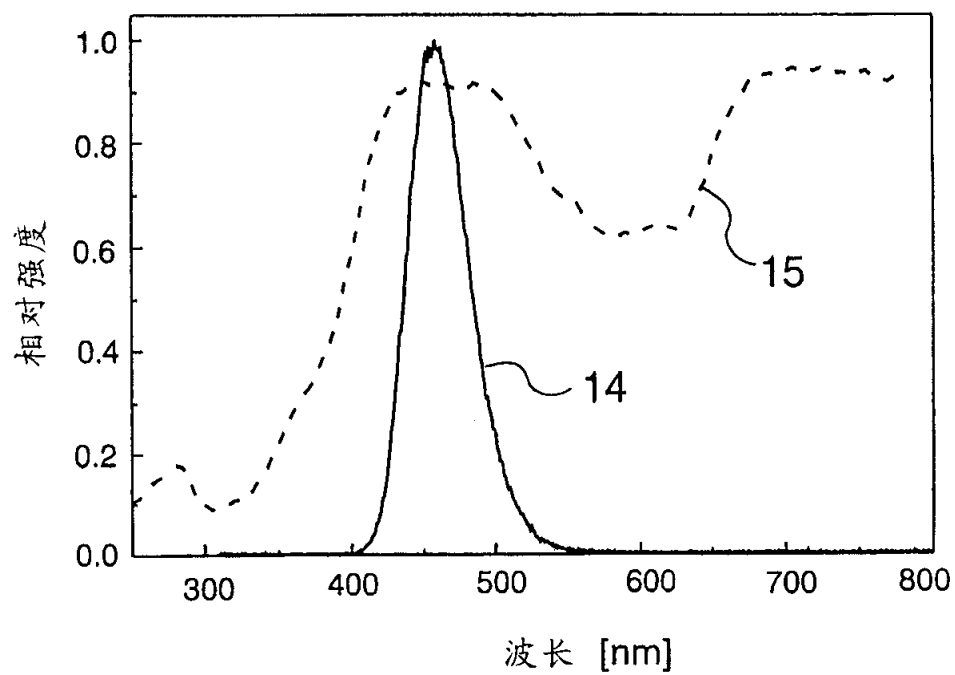


图 2