

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09K 11/00

(45) 공고일자 1999년07월 15일

(11) 등록번호 10-0211225

(24) 등록일자 1999년04월30일

(21) 출원번호	10-1994-0029256	(65) 공개번호	특1995-0014261
(22) 출원일자	1994년11월09일	(43) 공개일자	1995년06월 15일
(30) 우선권 주장	93-279709 1993년11월09일 일본 (JP)		

(73) 특허권자	후다바 덴시 고교 가부시킴가이샤 니시무로 아츠시 일본국 지바켄 모바라시 오시바 629반지구키 모토 히로시 일본국 가나가와켄 요코하마시 미도리쿠 에다히가시 3-1-12-403
(72) 발명자	이토 시게오 일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후다바 덴시 고교 가부시킴가이샤 내 요네자와 요시히사 일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후다바 덴시 고교 가부시킴가이샤 내 도키 히토시 일본국 지바켄 모바라시 오오시바 629반지 후다바 덴시 고교 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인	장용식, 정진상

심사관 : 윤경애

(54) 형광체 및 형광체의 제조방법

요약

[목적]

수100V~2kV 정도의 양극전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해 높은 발광효율로 발광하는 형광체와, 그 제조방법을 제공한다.

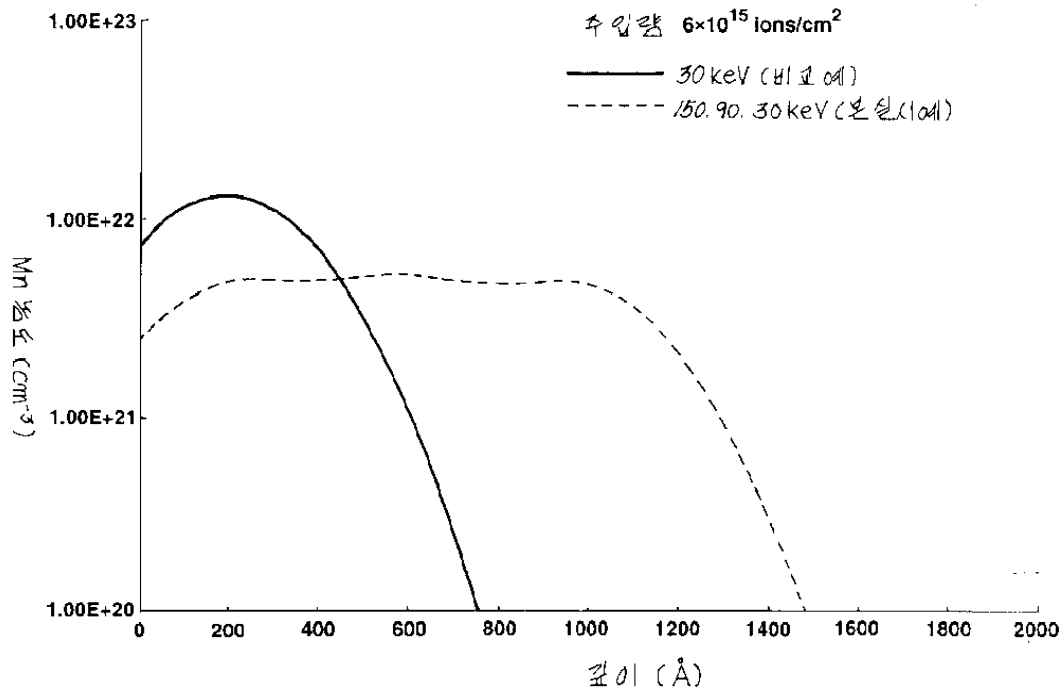
[구성]

기판에 피착한 모체결정 $ZnGa_2O_4$ 에 Mn을 이온주입한다. 150, 90, 30keV의 3종류를 주입에너지로 선택하고, 높은 주입에너지에서 3회로 나누어 순차이온주입을 행한다.

Mn농도는 발광범위인 깊이 2000옹스트롬 범위내에 있어서, 100~1000옹스트롬 범위내에 있어서, 대략 일정해진다. 1회의 이온주입에 의한 비교예에 비하여 높은 발광효율이 얻어진다.

소정범위의 깊이내에 걸쳐 발광중심이 분산되고, 그 농도분포에 일정한 영역이 있으면, 동 범위내에 있어서 결함의 분포도 넓어지고, 특정깊이에 있어서의 결함농도가 상기 비교예보다 작아지기 때문이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

형광체 및 형광체의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 형광체 표면으로부터의 깊이와 Mn의 농도와의 관계를 본 발명의 1 실시예와 비교예에 대하여 비교 표시한 것이다.

제2도는 이온주입 에너지 값과 주입깊이와의 관계를 본 발명의 1 실시예에 대하여 표시한 그래프이다.

제3도는 전자를 가속하는 양극의 양극전압과 그 전자의 사돌(射突)에 의해 발광하는 형광체의 상대 발광 휘도와와의 관계를 본 발명의 1 실시예와 비교예에 대하여 비교 표시한 것이다.

제4도는 형광체의 얇은 깊이범위에 집중적으로 도프된 도판트(dopant)분포와, 그 도프에 의해 생긴 결함의 분포를 비교하여 표시한 그래프이다.

제5도는 전자를 가속하는 양극전압과, 가속되어 형광체에 사돌한 전자가 그 형광체에 침입하는 깊이와의 관계를 예시한 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

[산업상의 이용분야]

본 발명은 특히 수100V~2kV정도의 가속전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해 발광하는 형광체와, 그와 같은 형광체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 형광체는 가령 전계방출 소자를 이용한 표시장치, 형광표시관의 원리를 응용한 프린터용 등의 광원, 그리고 차재용(車載用)의 표시패널 등에 유용한 고휘도 발광형의 형광표시관등, 각종 발광소자의 발광 표시부에 적용될 수 있다.

[종래의 기술]

종래의 일반적인 형광표시관은 100V이하의 비교적 낮은 양극전압으로 구동되고 있었다. 그리고, 이와 같은 형광표시관에서 사용되고 있는 형광체에 있어서는 상기 양극전압으로 가속된 전자가 입사할 수 있는 것은 형광체 표면에서 수10옹스트름 정도의 깊이까지이고, 발광하는 형광체도 그 범위에 한정되어 있었다.

따라서, 비교적 낮은 양극전압으로 가속된 전자에 의해 발광하는 종래의 형광체에서는 그 표면으로부터 얇은 부분에만 발광중심이 되는 첨가제를 도프하고 있었다.

그러나, 상기한 바와 같이 형광체 표면으로부터 얇은 부분에 집중적으로 첨가제를 도프하면 도프된 첨가제 수에 비례한 수만큼 결정의 격자(格子)결함이 발생한다. 도판트 및 결함의 농도의 깊이방향에 관한 분포는 제4도에 도시한 바와 같다. 즉, 도프된 발광중심이 되는 첨가제의 농도분포와 결함의 농도분포는 서로 유사한 형태이고, 전체로서 결함의 농도분포는 약간 얇은 위치로 벗어나 있다.

따라서, 표면으로부터 얇고 좁은 발광영역에 많은 격자 결함이 집중하게 되어 발광시에 충분한 휘도가 얻

어지지 않는 문제점이 있었다.

[발명이 해결하고자 하는 과제]

본 발명자들은 종래 많이 이용되고 있던 상기 저전압 구동의 형광체와 달리, 수100V~2kV정도의 양극전압으로 구동되어 고휘도로 발광할 수 있는 형광체의 개발에 종사해 왔다. 그리고, 이같은 개발을 목표로 한 연구중에 본 발명자들은 다음과 같은 사실은 인식하기에 이르렀다. 즉, 수100V~2kV정도의 양극전압으로 가속된 전자를 형광체에 사돌시키면 제5도에 도시하는 바와 같이 발광에 관여하는 발광영역층의 깊이가 표면으로부터 대략 2500옹스트롬까지 도달한다.

본 발명자들은 이와 같은 형광체에 대한 고전압 구동전자의 진입의 태양으로 보아, 표면으로부터 얇은 범위에 격자 결함과 함께 첨가제를 집중시킨 종래의 형광체는 고전압 여기 발광에는 적당하지 않다고 판단하였다.

본 발명은 수100V~2kV정도의 양극전압으로 가속된 전자의 사돌에 의해 높은 발광효율로 발광하는 형광체와 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

청구항 1의 형광체는 그 모체 결정의 표면으로부터 2500옹스트롬보다 얇은 범위내에 발광에 기여하는 첨가제를 이온주입법에 의해 균일농도로 분산시켜 이루어지며, 100~2kV의 가속전압으로 여기되는 것을 특징으로 한다.

청구항 2의 형광체는 청구항 1에 기재된 형광체에 있어서, 1종류 이상의 첨가제를 이온주입에너지의 값을 복수 선택하고 이온주입에너지의 값에 따라서 순차 이온주입을 행함으로써, 형광체의 모체결정의 표면으로부터 2500옹스트롬보다 얇은 범위내에 균일 농도로 분산시켜 이루어지며, 100v~2kV의 가속전압으로 여기되는 것을 특징으로 한다.

청구항 3의 100V~2kV의 가속전압으로 여기되어 발광하는 형광체 제조방법은 형광체의 모체(母體)결정에 발광에 기여하는 첨가제를 1종류 이상 이온 주입법으로 도프하는 형광체 제조방법에 있어서, 이온주입에너지의 값을 복수 선택하고, 이온주입에너지의 값에 따라서 순차 이온주입을 행하는 것을 특징으로 한다.

[작용]

발광중심이 되는 첨가제의 농도가 양극전압으로 가속된 전자에 의한 발광영역이라고 생각되는 형광체 표면으로부터 2500옹스트롬 깊이의 범위에서 대략 균일하게 되어 있다. 이 때문에 같은 범위에 있어서 격자 결함의 농도가 낮고, 발광특성은 양호해진다.

[실시예]

본 실시예는 이온주입법에 있어서 복수의 주입에너지를 채용하고, 그 값이 높은 쪽으로부터 순차 이온주입되어 가는 것을 특징으로 한다. 발광에 기여하는 첨가제로는 활성제와 저 저항화물질 등이 포함되고, 본 실시예에서는 형광체의 모체 결정인 ZnGa_2O_4 에 활성제로서 Mn을 이온주입한다. 이온주입법에 대해서는 일본국 특공소53-17624호에 기재되어 있다.

형광체의 모체 결정인 ZnGa_2O_4 를 페이스트화하고, Si기판에 인쇄법에 의해 도포한다. 기판으로는 Si 이외의 금속, 유리, 세라믹 등을 사용할 수도 있다. 단, 상기 형광체의 모체결정은 기판상에 설치한 도전막 등으로 이루어지는 전극상에 설치하지 않으면 안 된다. 도포방법으로는 전착법, 스프레이법, 포토레지스트법 등이라도 좋다.

ZnGa_2O_4 를 피착한 상기 기판을 이온주입장치에 수반한다. 본 실시예에서는 복수 종류의 주입에너지로서 150, 90, 30keV의 3종류를 선택하였다. 그리고, 높은 주입에너지로부터 순차 이온주입을 행하였다. Mn의 도즈(Dose)량은 각회 2×10^{15} 개/ cm^2 , 3회의 합계량이 6×10^{15} 개/ cm^2 이다. 또한, 주입시의 이온 전류는 1~100 μA 이다.

ZnGa_2O_4 에 Mn을 이온주입할 경우의 주입에너지와 주입 깊이의 관계를 제2도에 도시한다. 일반적으로는 주입에너지가 클수록 주입깊이는 깊어지나, 형광체 모체와 도프되는 불순물의 조합에 따라서도 다르다.

이온주입에 의해 발광중심을 도프한 후, 이 발광중심의 활성화 및 이온주입시에 발생한 결함을 회복시킬 목적으로 어닐링(anneal)처리를 행한다. 본 실시예에 있어서의 어닐링은 램프어닐링장치를 이용하여 행하였다. 어닐링 조건은 900℃, 30min홀드, Ar분위기였다. 어닐링 수법으로는, 그 밖에 레이저 어닐링, 노(爐)어닐링, 전자빔 어닐링 등이 적용될 수 있다. 어닐링 분위기로는 상기 Ar 이외에 N_2 , O_2 분위기가 바람직하다. 이들 어닐링 조건은 모체결정 및 도프되는 불순물의 종류나 주입조건 등에 따라 다르므로, 최적의 조건을 적용하는 것이 바람직하다.

제1도는 본 실시예에 의해 제조한 형광체에 있어서 ZnGa_2O_4 중의 Mn의 분포상태를 나타낸다. 동 도면중에는 비교를 위하여 단일 주입에너지30keV와 같은 주입량만큼 이온주입할 경우의 분포를 실선으로 표시하고 있다. 이 비교예의 이온주입조건은 본 실시예와 동일하며, 어닐링은 동일 장치에 의해 Ar분위기중에서 900℃, 30min홀드로 행하였다.

이 도면에서 알 수 있듯이, 본 실시예에 있어서 Mn의 농도는 형광체 표면으로부터 서서히 증가하고, 깊이 200옹스트롬 부근으로부터 1000옹스트롬 부근까지의 사이에서 거의 일정하게 된다. 즉, 도프가 종료되는 1400옹스트롬보다 400옹스트롬 앞쪽으로 서서히 감소하여 1400옹스트롬 부근에서 0이 된다.

다음에, 상기 본 실시예의 형광체와 상기 비교예의 형광체의 발광휘도를 비교한다. 제3도는 전자를 가속하는 양극전압과 그 전자의 사돌에 의해 발광하는 양 형광체의 상대 휘도와와의 관계를 도시한다. 본 실시예의 형광체는, 도시된 모든 양극 전압에 대하여 비교예보다 명백하게 높은 휘도를 나타내고 있다.

이와 같이 본 실시예의 형광체가 비교예보다 발광특성이 우수한 것은 다음 이유에 따른 것이라고 생각된다. 즉, 본 실시예의 형광체에서는 제1도에 도시한 바와 같이 Mn이 깊이 1000옹스트롬 이내의 깊이에 균일하게 분포하고 있기 때문이다. 깊이 1000옹스트롬은 상기한 바와 같이 수 100V이상의 비교적 높은 양극 전압으로 가속된 전자가 도달할 수 있는 깊이이고, 즉 본 실시예의 형광체에 있어서의 발광영역이다.

본 실시예에 있어서의 Mn의 농도는 $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이상이면 충분하나, 제1도중에 도시된 비교예에서는 Mn은 0~500옹스트롬의 비교적 좁은 깊이 범위에 집중되어 있으며, 그 농도도 상기 필요정보를 크게 상회하고 있다. 이는 Mn이 집중되어 있는 같은 범위에 있어서 격자결함의 밀도도 높아져 있다는 것을 의미한다. 따라서, 종래의 방법으로 행한 이온주입에 의한 형광체에서는, 좁은 영역에 결함이 축적되어 있기 때문에 어닐링 처리에 의해 이것을 회복하는 것이 곤란하고, 그 결과로서 형광체로서의 높은 발광효율이 얻어지지 않는 것이다.

이에 반하여, 본 실시예와 같이 형광체의 표면으로부터의 깊이에 대하여 소정범위에 걸쳐 발광중심이 분산되고, 그 농도분포에 일정한 영역이 있으면 같은 범위내에 있어서의 결함분포도 확대되고, 특정깊이에 있어서의 결함농도는 상기 비교예보다 작아진다. 본 실시예에서는, Mn은 주로 100~1000옹스트롬의 넓은 범위에 존재하고 있다.

양자를 비교하면 도프량이 같으므로 결함의 양도 같지만, 본 실시예와 같이 복수종류의 이온주입 전압을 순차 적용하여 Mn의 분포를 발광영역내로 확대시키면 결함분포도 확대되고 어닐링 처리에 의해 회복되기 쉬워지며, 그 결과로 높은 발광효율이 얻어지는 것이다.

[발명의 효과]

본 발명의 형광체에 의하면, 형광체의 발광영역내에 발광중심을 분산시켜 분포시켰기 때문에, 격자결함이 특정영역에 집중되는 것을 피할 수 있고, 종래와 다른 비교적 높은 전압으로 가속된 전자에 의해 높은 발광효율을 얻을 수 있다.

또, 본 발명의 형광체 제조방법에 의하면, 이온주입 에너지의 값을 복수 선택하고 복수회로 나눠서 이온주입을 행하게 했기 때문에, 형광체의 발광영역내에 발광중심을 분산시켜 분포시킬 수 있고, 이 때문에 격자결함이 특정영역에 집중되지 않으며, 따라서 종래와 다른 비교적 높은 전압으로 가속된 전자에 의해 높은 발광효율로 발광하는 형광체를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

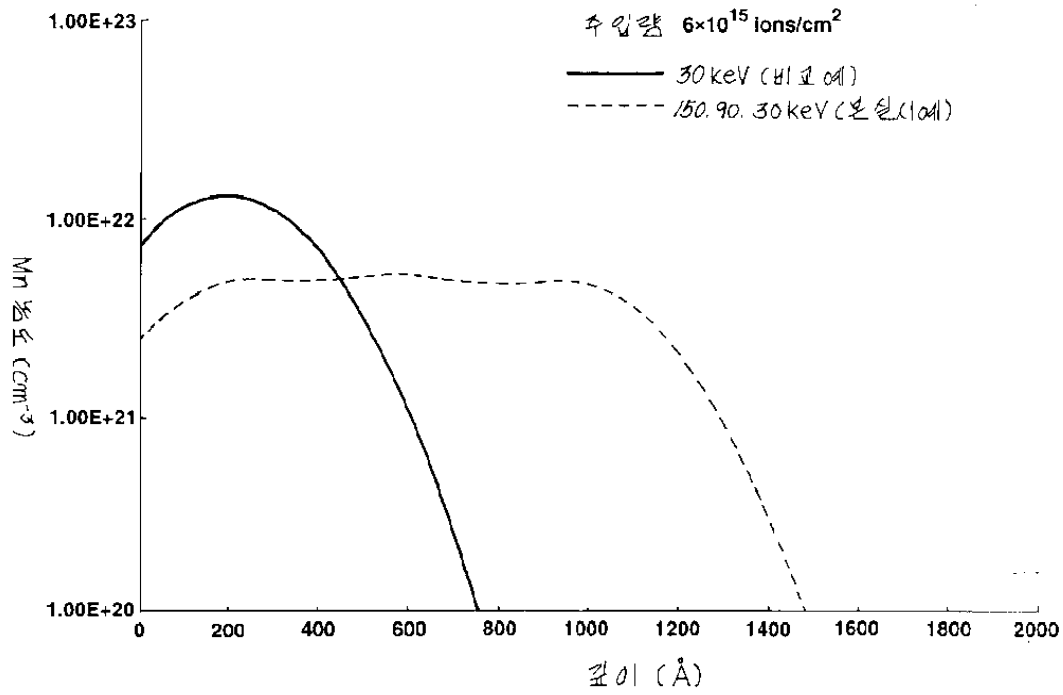
1종류 이상의 첨가제를 이온주입에너지의 값을 복수선택하고 이온주입에너지의 값에 따라서 순차 이온주입을 행함으로써, 일반식 ZnGa_2O_4 로 표현되는 형광체의 모체결정의 표면으로부터 2500옹스트롬보다 얇은 범위내에 균일 농도로 분산시켜 이루어지며, 상기 이온주입에너지가 각각 150keV, 90keV 및 30keV인 100V~2kV의 가속전압으로 여기되어 발광하는 형광체.

청구항 2

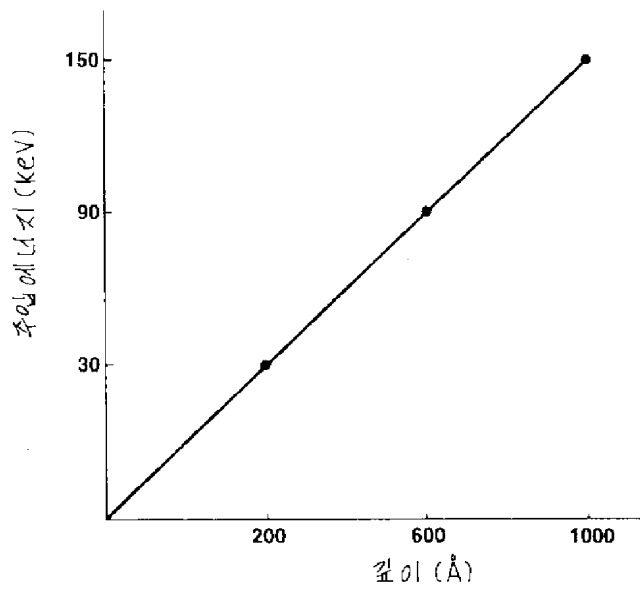
형광체의 모체결정에 발광에 기여하는 첨가제를 1종류 이상 이온주입법으로 도프하는 형광체의 제조방법에 있어서, 이온주입에너지의 값을 복수 선택하고 높은 이온 주입에너지로부터 낮은 이온주입에너지까지 순차 이온주입을 행하는 것을 특징으로 하는 100V~2kV의 가속전압으로 여기되어 발광하는 형광체의 제조방법.

도면

도면1

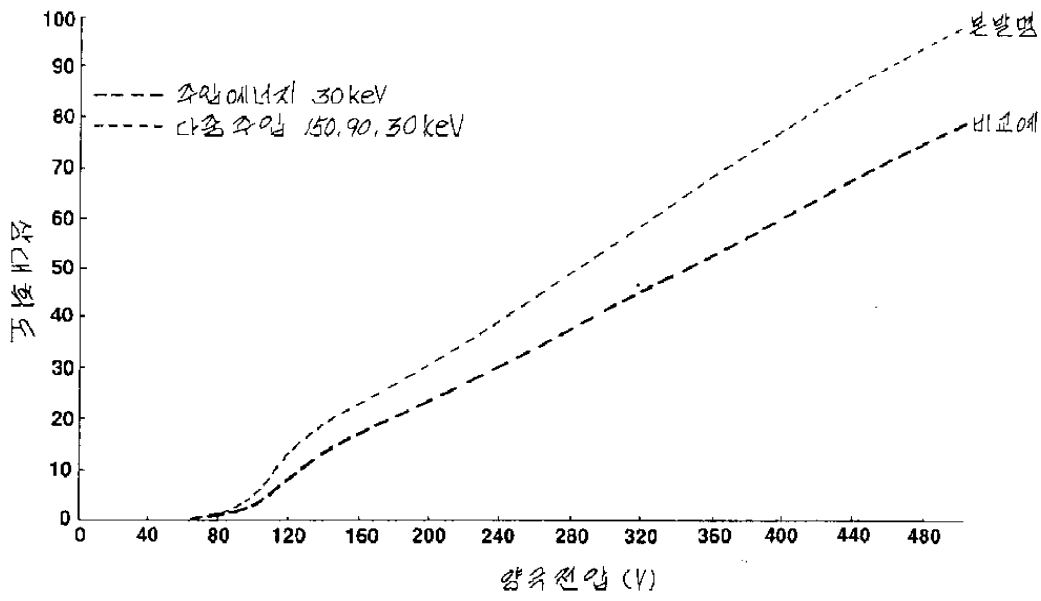


도면2

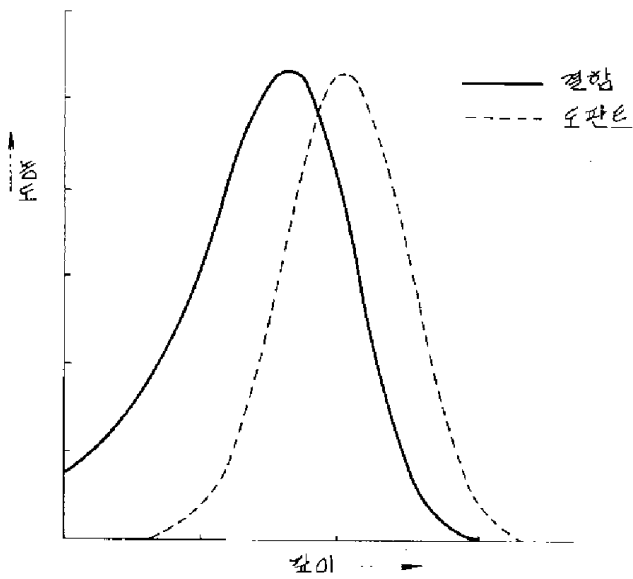


도면3

양극 전압대 휘도특성



도면4



도면5

형광제층에의 전자침입깊이

