

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99122142.7

[51] Int. Cl.

C09K 11/61 (2006.01)

C09K 11/54 (2006.01)

C09K 11/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100336883C

[22] 申请日 1999.10.8 [21] 申请号 99122142.7

[30] 优先权

[32] 1999. 5. 11 [33] KR [31] 16814/99

[73] 专利权人 三星电管株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 朴圣圭 朴亨根

[56] 参考文献

CN85109252A 1986.6.10

US3922233A 1975.11.25

JP7-305057 1995.11.21

US3031416A 1962.4.24

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

[54] 发明名称

低压激发的粉红色荧光体

[57] 摘要

提供一种低压激发的粉红色荧光体。该粉红色荧光体包括 $\text{ZnS}:\text{Zn}$ 或 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 荧光体和 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$)，并具有良好的纯度、高亮度和出色的颜色保持特性。

1. 一种低压激发的粉红色荧光体, 包括:
ZnS:Zn 荧光体; 和
(Zn_xCd_{1-x})S:Ag, Cl 荧光体, 式中 $x = 0.1 \sim 0.22$,
其中 ZnS:Zn 荧光体:(Zn_xCd_{1-x})S:Ag, Cl 荧光体的重量比为 20:80~80:20。
2. 如权利要求 1 的低压激发的粉红色荧光体, 还包括 Zn 添加剂。
3. 如权利要求 2 的低压激发的粉红色荧光体, 其中, Zn 添加剂的量是粉红色荧光体的 0.1 至 5.0wt %。
4. 如权利要求 2 的低压激发的粉红色荧光体, 其中, Zn 添加剂包括直径为 0.1 ~ 10 μ m、纯度至少 95 % 的 Zn 粒子。
5. 如权利要求 1 的低压激发的粉红色荧光体, 其中, 粉红色荧光体在 CIE 色品图上有 $x = 0.30 \sim 0.55$ 和 $y = 0.20 \sim 0.40$ 的色坐标。

低压激发的粉红色荧光体

本申请基于 1999 年 5 月 11 日向韩国工业产权局申请的申请号为 No.99-16814 的申请，其内容在此引证。

技术领域

本发明涉及低压激发的粉红色荧光体，特别涉及具有高亮度和优异的颜色保持特性的低压激发的粉红色荧光体。

背景技术

利用 1KV 或更低的电压激发荧光体材料的低压驱动显示器件包括场致发射显示器(FED)、真空荧光显示器(VFD)等。FED 利用结合各象素的点阵蜂窝结构的成熟的阴极-阳极-荧光体技术。VFD 还利用阴极-阳极-荧光体技术，从灯丝发射电子，并由栅极和阳极控制电子，以便轰击阳极上的荧光体材料，使荧光体材料受激。通常，CRT 通过混合由红、绿和蓝荧光体发射的红色、绿色和蓝色光产生各种彩色图像。另一方面，对于 VFD 或 FED 来说，由于 VFD 或 FED 一般仅使用一种颜色的荧光体，因而难以通过混合红色、绿色和蓝色光辐射各种颜色。因此，有不断增长的如下需求，即要求具有各种物理特性的各种颜色的荧光体作为用于低压驱动显示器的荧光体。尤其是需要用于警告危险情况的显示装置的发射粉红色射线的荧光体。

发明内容

本发明的目的在于提供具有良好色纯的低压激发的粉红色荧光体。

本发明的另一个目的在于提供高亮度并具有出色的颜色保持特性的低压激发的粉红色荧光体。

为了实现这些目的和其它目的，本发明提供包括 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体和 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体($x = 0.1 \sim 0.5$)的低压激发的粉红色荧光体。

附图说明

参照下列结合附图进行的详细描述，将更容易对本发明作出完整的评价和更好地理解本发明的许多附加的优点，其中：

图 1 是表示本发明实施方案的粉红色荧光体的 CIE 色品图；

图 2 是表示本发明实施方案的粉红色荧光体的热阻抗的柱形图；

图 3 是表示本发明实施方案的粉红色荧光体亮度的曲线图；

图 4 是本发明实施方案的粉红色荧光体的色坐标图；和
图 5 是表示本发明实施方案的粉红色荧光体波长谱的曲线图。

具体实施方式

为了更好地理解本发明，进行下列详细的公开。

本发明实施方案的粉红色荧光体包括 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体和 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$)。通过将蓝色荧光体与红橙色或红色荧光体混合，并使用 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体作为蓝色荧光体和用 $(\text{ZnCd})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体作为红色荧光体，由此制作粉红色荧光体。

$(\text{ZnCd})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体的颜色取决于 Zn 和 Cd 的组成。为了获得本发明的粉红色荧光体，最好采用含有 10-50mol% 的 Zn 和 90-50mol% 的 Cd 的 $(\text{ZnCd})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体。就是说，可由 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 分子式表示该荧光体，其中，x 在 0.1 至 0.5 的范围内。如果 x 不在该范围内，产生的荧光体发射与预定粉红色不同的颜色。

通过混合 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 蓝色荧光体和 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 红色荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$)，制成的荧光体在 CIE 色品图中发射粉红色。制成的荧光体的波长谱精确地显示蓝色和红色波长的两个峰值，但用户不能区分各种颜色，而只能看见混合的粉红色。

ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体具有良好的发光效率，其亮度也高。 $(\text{ZnCd})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体具有良好的导电性和低阈值电压，但有在荧光体上经常出现亮度饱和现象的缺点。因此，由适当混合两种荧光体产生的粉红色荧光体具有高亮度和良好的发光效率，并用相对低的驱动电压发射可见射线，而不会亮度饱和。在本发明中， ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体： $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$) 的重量混合比优选为 20:80 ~ 80:20，更优选为 50:50。如果 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体/ $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$) 的比率大于 8/2，那么制成的荧光体的颜色偏向蓝色；而如果 ZnS:Zn 或 ZnS:Ag 荧光体/ $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体 ($x = 0.1 \sim 0.5$) 的比率小于 2/8，那么制成的荧光体的颜色偏向红色。

本发明的粉红色荧光体还包括金属添加剂，以增加发光效率、亮度和其颜色保持特性。优选的金属添加剂包括 Zn，以其直径为 0.1 至 100 微米的微粒形式将 Zn 添加到荧光体中。Zn 粒子的直径最好为 0.1 ~ 10 μm ，并有至少 95% 的纯度。

添加的 Zn 增加了 $(\text{ZnCd})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体的发光效率，从而对应于红色波长的峰值强度增加，荧光体的颜色从蓝色改变为红色，荧光体的亮度增加。

基于粉红色荧光体的 Zn 的优选量为 0.1 至 5.0wt%。如果 Zn 的量小于

0.1wt %，那么粉红色荧光体的亮度不增加，而如果 Zn 的量大于 5.0wt %，那么不能实现上述优点。

在生产 VFD 时，在烘焙步骤期间，荧光体中的 Zn 粒子与氧反应，从而可以避免荧光体中基质材料的氧化。此外，Zn 在荧光体的表面扩散，降低了荧光体的表面电荷，使热电子的入射效率提高。因此，与没有金属添加剂的粉红色荧光体的亮度相比，根据添加于荧光体中的金属量，粉红色荧光体的亮度可增加 20 至 100 %。

同时，普通荧光体的亮度随着其表面温度的上升而减小。但是，含有金属添加剂的粉红色荧光体具有良好的耐热特性，随着温度的增加其亮度降低最小。

该粉红色荧光体的其它优点是其颜色保持特性。由于各荧光体材料的寿命一般彼此不相同，含有两种或更多种荧光体成分的荧光体的颜色一般随着使用情况而改变。相反，在本发明的粉红色荧光体中，各荧光体成分具有相同的寿命，因而粉红色荧光体在其整个寿命期间都保持其颜色。含有金属添加剂的粉红色荧光体具有更好的颜色保持特性。本发明的粉红色荧光体具有 $x = 0.30 \sim 0.55$ 和 $y = 0.2 \sim 0.40$ 的 CIE 色坐标。

参照下列实施例将进一步详细地解释本发明。但是，本发明不限于以下实施例。

实施例 1

将 50wt % 的 ZnS:Zn 荧光体与 50wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 荧光体混合，制成粉红色荧光体。

实施例 2

将 50wt % 的 ZnS:Zn 荧光体和 Zn 添加剂与 50wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 荧光体混合，制成粉红色荧光体。Zn 的量占混合物的 0.4wt %。

实施例 3

将 40wt % 的 ZnS:Zn 荧光体与 60wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 荧光体混合，制成粉红色荧光体。

实施例 4

将 40wt % 的 ZnS:Zn 荧光体和 Zn 添加剂与 60wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 荧光体混合，制成粉红色荧光体。Zn 的量占混合物的 0.4wt %。

实施例 5

将 30wt % 的 ZnS:Zn 荧光体与 70wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体混合, 制成粉红色荧光体。

实施例 6

将 30wt % 的 ZnS:Zn 荧光体和 Zn 添加剂与 70wt % 的 $(\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.78})\text{S:Ag, Cl}$ 荧光体混合, 制成粉红色荧光体。Zn 的量占混合物的 0.4wt %。

用实施例 1-6 的粉红色荧光体制成六种 VFD。在栅极和阳极的 E_{bc} 为 21Vp-p 和占空率为 1/7 情况下驱动各 VFD 时, 测量亮度、发光效率、色坐标和热阻抗特性。表 1 示出其结果。在表 1 中, ft-L 是亮度单位, 表示尺-郎伯(foot-lambert)。发光效率表示每瓦亮度。一般来说, 亮度随着温度增加而下降, 表 1 中的热阻抗表示与室温(25 °C)时的荧光体亮度相比的在高温(85 °C)时的荧光体亮度。

表 1

	亮度 [ft-l]	发光效率 [Lm/w]	色坐标 (x × y)	相对于绿色 荧光体的亮度	85 °C 时的 热阻抗[%]
实施例 1	20.2	0.99	0.320 × 0.297	6.3	47.0
实施例 2	31.1	1.48	0.398 × 0.320	9.7	68.4
实施例 3	16.6	0.89	0.380 × 0.314	5.2	47.2
实施例 4	31.0	1.52	0.466 × 0.341	9.6	74.1
实施例 5	17.8	0.92	0.429 × 0.330	5.5	49.7
实施例 6	31.7	1.58	0.504 × 0.343	9.9	73.4

如表 1 所示, 实施例 1-6 的大多数荧光体在 CIE 色品图上发射粉红色, 实施例 1-6 的荧光体颜色随着红色荧光体量的增加而偏向红色。在图 1 中, A 表示实施例 1 荧光体的 CIE 色品图, 而 C、B、D、E 和 F 分别表示实施例 2、3、4、5 和 6 的荧光体的 CIE 色品图。如图 1 所示, C 有最接近粉红色的色坐标, 而 A 有白色色坐标, 但用户一般将该颜色看成粉红色。

如表 1 所示, 与不含 Zn(实施例 1、3 和 5)的粉红色荧光体相比, 含有 Zn(实施例 2、4 和 6)的粉红色荧光体改善了亮度和热阻抗。因此, 通过将 Zn 添加到荧光体中, 使高温时荧光体亮度的降低最小。

图 2 和图 3 是表示实施例 1-6 的荧光体的热阻抗和亮度的曲线图。如图 2 和图 3 所示, 通过添加 Zn 可极大地改善热阻抗和亮度。图 4 表示当 E_{bc} 从 15V 改变为 50V 时, 实施例 1-6 的粉红色荧光体在 CIE 色品图上的移动。

如图 4 所示, 当将 Zn 添加到荧光体中时, 红色荧光体的亮度增加, 与未添加 Zn 的荧光体相比, 荧光体的 CIE 色品偏向红色。

用实施例 2 的粉红色荧光体制成 VFD, 并测量驱动前和驱动 1000 小时后其粉红色射线的波长谱。图 5 表示其结果。如图 5 所示, 本发明的粉红色荧光体有蓝色和红色波长的两个峰值, 而产生粉红色射线的颜色质量取决于蓝色和红色峰值的高度(强度)之间的差。如果蓝色峰值高于红色峰值, 那么产生明亮的粉红色, 而如果红色峰值高于蓝色峰值, 那么产生暗粉红色。如果蓝色荧光体的寿命与红色荧光体的寿命不同, 那么由于两个峰值高度之间的高度差随驱动 VFD 而变化, 因而粉红色射线的质量也变化。但是, 如图 5 所示, 本发明的粉红色荧光体的蓝色和红色峰值之间的高度差在使用前后保持恒定。这表示由于蓝色和红色荧光体具有相同的寿命, 所以在粉红色荧光体的整个寿命期间都保持粉红色的质量。

尽管参照优选实施方案已经详细说明了本发明, 但本领域的技术人员应该明白, 可以进行各种改进和变换而不会脱离如所附权利要求所述的本发明的精神和范围。

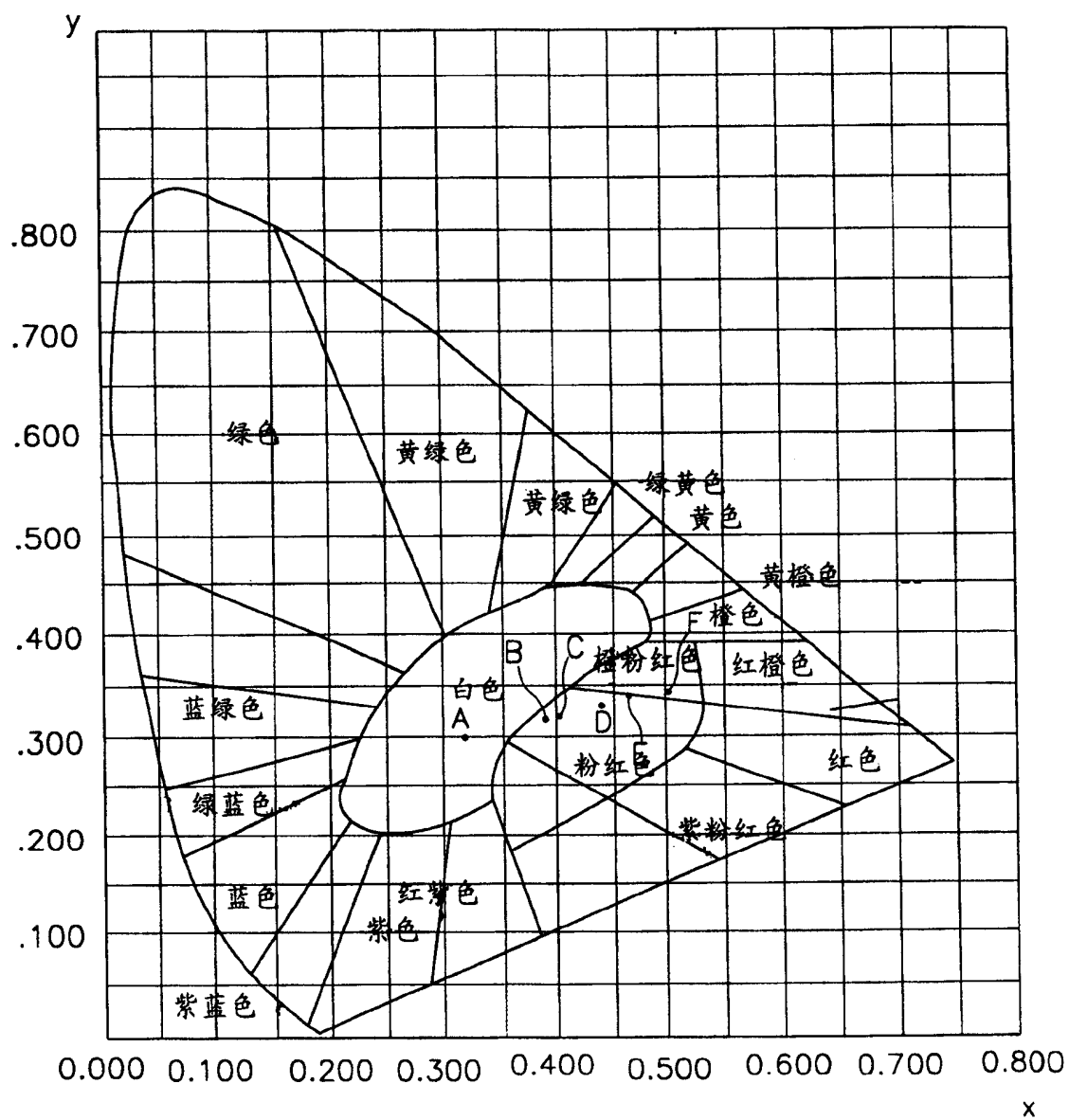


图 1

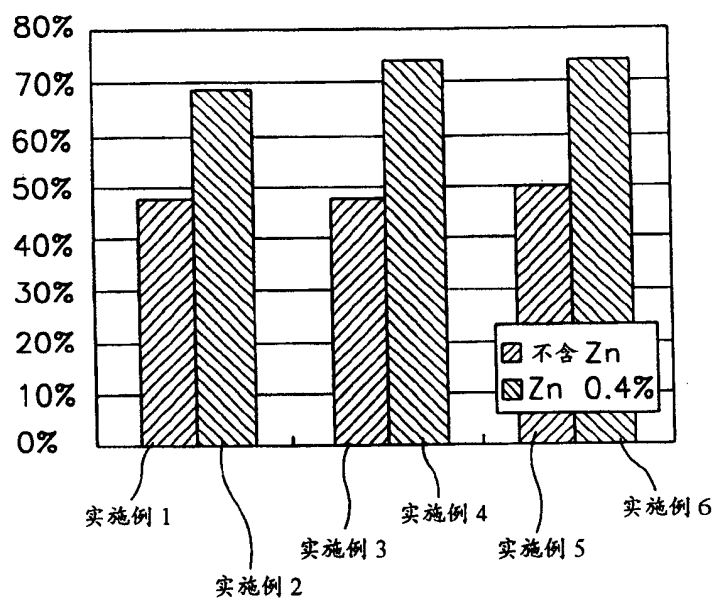


图 2

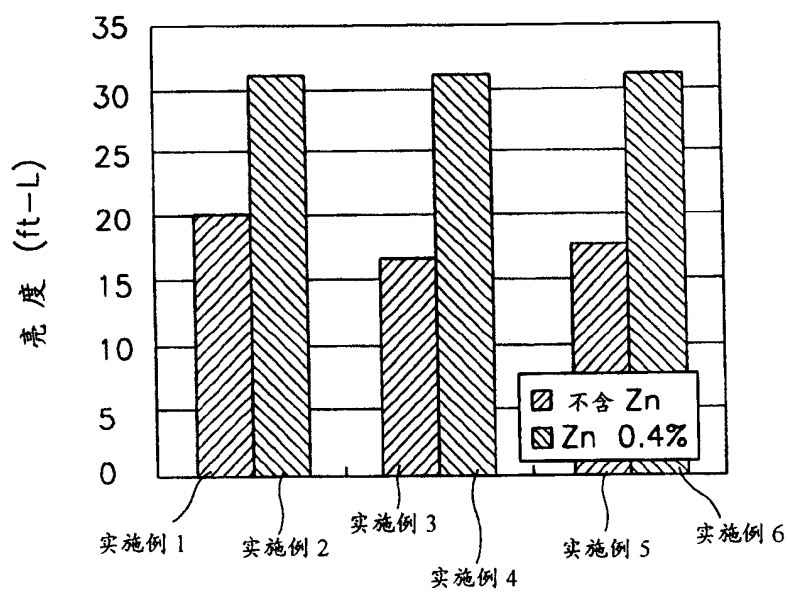


图 3

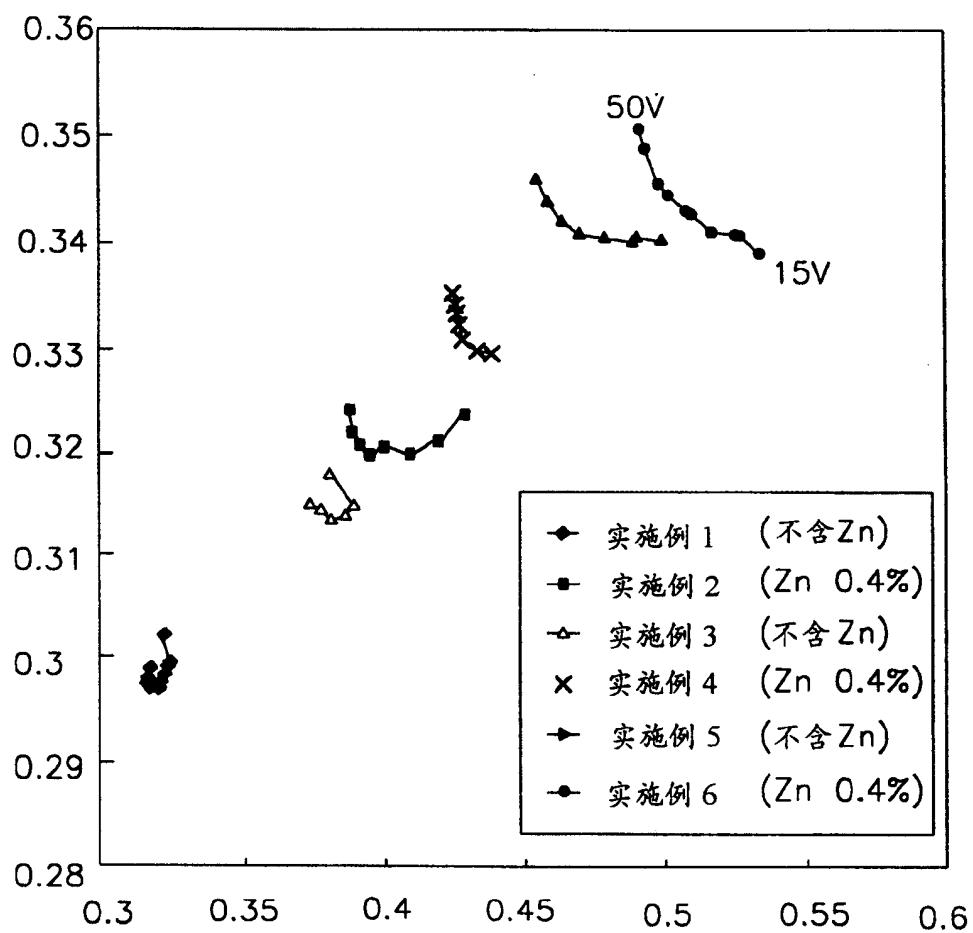


图 4

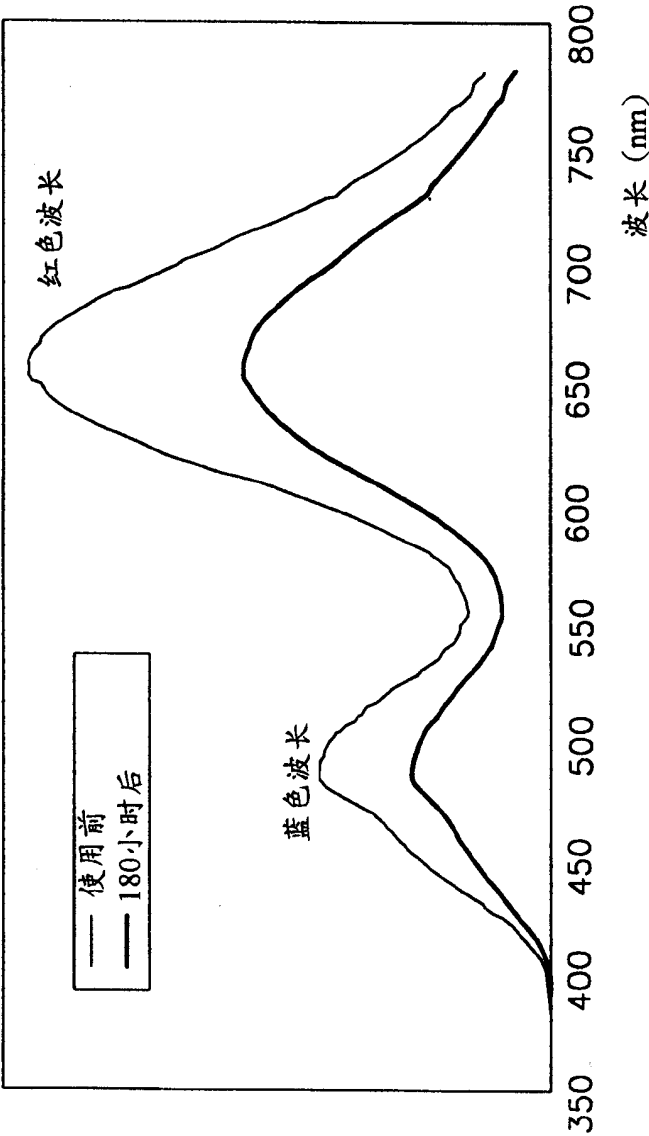


图 5