

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C09K 11/56

H01J 29/20

(45) 공고일자 1990년 12월 17일

(11) 공고번호 90-009045

(21) 출원번호

특 1985-0009278

(65) 공개번호

특 1986-0004985

(22) 출원일자

1985년 12월 10일

(43) 공개일자

1986년 07월 16일

(30) 우선권주장

266816 1984년 12월 18일 일본(JP)

(71) 출원인

가세이 오프토닉스 가부시끼가이사 후지이 요시오

일본국 도오쿄오도 미나또꾸 시바다이몬 2쵸오메 12반 7고오

(72) 발명자

가가미 아끼야스

일본국 가나가와켄 나까군 니노미야마찌 잇시끼 642

하세 다까시

일본국 가나가와켄 에비나시 나까노 579

(74) 대리인

장용식

심사관 : 김능규 (책자공보 제2135호)(54) 저속전자선 여기형광체, 발광조성을 및 형광표시관**요약**

내용 없음.

**대표도****도1****영세서**

[발명의 명칭]

저속전자선 여기형광체, 발광조성을 및 형광표시관

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 저속전자선 여기(勵起)형광체의 1예인 ( $Zn_{0.65}, Cd_{0.35}$ )S : Li, Ag, Cl 형광체를 사용한 형광막을 가진 형광표시관에 있어서의 이 형광체중의 Li 함유량과 발광휘도 및 발광개시 전압의 변화와의 관계를 표시한 그래프.

제2도는 본 발명의 발광조성을의 1예인 ( $Zn_{0.70}, Cd_{0.30}$ )S : Li, Ag, Cl 형광체와  $In_2O_3$ 를 중량비 9 : 1로 혼합하여 이루어진 발광조성을에 의해 형성된 형광막을 가진 형광표시관에 있어서의 상기 형광체 중의 Li 함유량과 여기전압 30V일때의 상대 발광휘도와의 관계를 표시한 그래프.

제3도 및 제4도는 본 발명의 형광표시관의 개략 구성도이며, 제3도는 2극관, 제4도는 3극관을 표시한 도면.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

11 : 양극판 12 : 형광막

13 : 세라믹기판 14 : 음극

15 : 격자전극 16 : 용기

17 : 고진공으로 유지된 표시관 내부

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 저속전자선 여기하에 있어서 고휘도의 발광을 표시한 형광체 및 이 형광체를 구성성분으로 하는 형광조성을 및 형광표시관에 관한 것이다.

종래, 가속전압이 1KV 이하, 특히 100V 이하의 저속전자선의 여기에 의해서 고휘도로 발광하는 형광체로서 아연 부활(付活) 산화아연 형광체( $ZnO : Zn$ )가 잘 알려져 있다. 이  $ZnO : Zn$  형광체는 저속전자선으로 여기한 경우에 고휘도의 녹백색발광을 나타내고 저속전자선 여기 형광표시관의 형광막으로서 실용되고 있다.

저속전자선 여기 형광표시관(이하 「형광표시」 이라고 약칭한다)은 기본적으로는 평면에 형광막을

가진 양극판과 이 형광막에 대향하도록 설치된 음극을 그의 내부가 진공인 용기내에 봉입된 것이며, 음극으로부터 방사되는 저속전자선(일반적으로 가속전압이 100V 이하의 저속전자선)에 의해서 양극판상의 형광막을 여기하여 발광시키는 것이다. 상기  $ZnO$  :  $Zn$  형광체로 이루어진 형광막을 가진 형광표시관은 턱상계산기, 각종 계측기기 등의 표시소자로서 널리 이용되고 있다.

근래 형광표시관의 이용분야가 확대됨에 따라 형광표시관의 발광색의 다양화가 요망되게 되어 저속전자선 여기하에서 녹색 이외의 발광을 표시한 형광체의 개발이 활발히 진행되어 왔다.

그 결과 저속전자선 여기하에서 녹색 이외의 발광을 표시한 형광체의 몇개인가를 발견하였으나 그들의 1종에 그 조성식이



로 표시되는 형광체를 1예로 하는  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 계 형광체가 있다.

이와 같은  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$  형광체의 제조에 있어서는 H.W. Leverenz저 「An Introduction to Luminescence of Solids」 196~199page Jphn Wiley & Sons, Inc., 1950년, 특개소 55-129480호 및 특개소 57-167381호에 제시되어 있는 바와 같이  $NaCl$ 을 사용하는 것이 종래부터 알려져 있다.

또 저속전자선 여기형광관을 고취도화 하기 위한 수단으로서 형광체의  $Ag$  함유량을 많이 하는 것이 상기 특개소 57-167381호에 제시되어 있으며, 한편 특공소 59-33153호 등에는 이 목적을 달성하기 위하여 작은 입자경을 가진  $In_2O_3$  등의 도전성 물질과 형광체를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 사용하는 것이 제시되어 있다.

그러나 형광표시관의 컬러화 및 그의 이용분야의 확대에 수반하여 저속전자선 여기하, 즉 저전압, 저전력의 사용시에 있어서의 형광표시관의 발광을 더욱 고취도화 하는 것이 요망되고 있다.

본 발명은 상기 요망을 감안하여 가속전압이 1KV 이하, 특히 100V 이하의 저속전자선 여기하에서 고취도의 발광을 나타내는 형광체를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

또 본 발명은 저속전자선 여기하에서 고취도의 발광을 나타내는 발광조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명자는 상기 목적을 달성하고자 저속전자선 여기하에서 발광을 나타내는 형광체(이하 「저속전자선 여기형광체」라고 칭한다)중 특히 상기한  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 계 형광체에 대하여 예의 연구를 거듭한 결과, 리튬(Li)을 함유하는  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$  형광체는 고속전자선 여기하에서는 종래의 (Li를 함유하지 않음) 형광체와 동등하거나 그 이하의 휘도의 발광을 나타내는데 불과함에도 불구하고 저속전자선 여기하에서 그 발광은 종래의 것보다도 훨씬 향상되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 본 발견은 리튬의 첨가각 종래것과는 근본적으로 다른 특성을 부여하는 것을 나타내는 점에서 극히 중요한 것이라고 생각된다.

이와 같은 발견에 의거한 본 발명의 저속전자선 여기형광체는 일반식



(단, 식중  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < a < 1 \times 10^{-2}$  g/g,  $b \geq 0$ ,  $c > 0$ 이며  $M^1$ 은  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  및  $Au$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소이며,  $X$ 는  $Al$ ,  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소이다)로 표시되는 것이며, Li를 함유하는 것을 특징으로 하는  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 계 형광체이다.

본 발명의 형광체에 있어서는 Li를 함유량이 현재의 분석기술에 있어서의 검출한계 정도의 미량의 것(1ppm 이하)이라 하더라도 소망의 휘도 향상이 얻어진다는 것이 판명되었다. 사용되는 리튬염의 종류 및 조합수는 임의로 조절할 수 있다. 또 Li 함유량의 상한은 현재의 제조기술로부터  $10^{-2}$  g/g(10,000ppm)라고 정하여졌다.

Li은 형광체 모체에 대하여 그의 함유량을 1ppm 내지 7,100ppm의 범위로 하는 것이 바람직하고 보다 바람직하기는 그 함유량을 35ppm 내지 5,000ppm의 범위로 한다.

Li은 형광체중에 대하여, 단체 뿐만 아니라 금속염, 할로겐화물(Br, I), 산소산염 등, 임의의 종료 및 수의 리튬염으로서 공급하는 것이 가능하다.

본 발명의 형광체는 일반적으로 다음에 설명하는 바와 같은 방법에 의해서 제조된다. 즉 황화아연( $ZnS$ )분과 황화카드뮴( $CdS$ )분을  $CdS$ 분  $x$ 몰에 대하여  $ZnS$ 분이  $(1-x)$ 몰로 되는 비율로 혼합하여 이루어진 혼합 황화물분에 1가 금속의 할로겐화물(예컨대  $AgCl$ ) 혹은 3가 금속의 염(예컨대  $Ag(NO_3)_3$ ) 등, 부활제 혹은 공부활제의 화합물을 소정량 첨가 혼합하고, 또 리튬 공급원(예컨대 염화리튬( $LiCl$ ) 등)을 적당량 첨가하여 황화수소 분위기, 유황 분위기 등의 황화성 분위기중에서 500 내지 1,200°C에서 0.2시간 내지 5시간 소성한후 물 등의 용매에 의해 충분이 세정하여 탈수하고 건조시킴으로써 얻어진다.

제1도는 이와 같이 하여 얻은 본 발명의 저속전자선 여기형광체의 1예인  $(Zn_{0.65}, Cd_{0.35})S : Li, Ag, Cl$  형광체를 사용한 형광막을 가진 형광표시관에 있어서의 이 형광체의 Li 함유량과 특성치의 관계를 나타낸 그래프이다.

본 도면에서 곡선  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ 은 리튬염을 LiCl로서 첨가하여 제조한 상기 형광체에 대응하여 곡선  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ 는 리튬염을 NaCl, LiCl,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  및  $Li_2PO_4 \cdot 1/2H_2O$ 를 각각 등물의 비율로 혼합하여 이루어진 염으로하여 첨가하여 제조한 상기 형광체에 대응한다. 그리하여 곡선  $a_1$ ,  $a_2$ 는 발광개시 전압(즉 0.1cd/m<sup>2</sup>의 휘도를 얻기 위하여 필요한 인가전압)의 Li 함유량에 의한 변화를 표시한 것이다, 한편, 곡선  $b_1$ ,  $b_2$ 는 인가전압 50V일때의 Li 함유량에 의한 휘도변화, 곡선  $c_1$ ,  $c_2$ 는 인가전압 12KV일때의 Li 함유량에 의한 휘도변화를 각각 표시한 것이다.

또 본 도면에 있어서의 각 곡선에 있어서 Li 함유량 0로서 표시되는 값은 Li를 함유하지 않은 종래의 형광체를 사용하여 측정한 값이다.

본 도면에 표시한 바와 같이 형광체에 Li를 첨가함으로써 발광개시 전압의 저하 및 저속전자선 여기하에 있어서의 발광휘도의 향상이 인정된다.

본 발명에 의한 저속전자선 여기하에서 발광을 표시하는 발광조성물은 상기한 본 발명에 의한 저속전자선 여기형광체와 도전성 물질을 혼합하여 이루어진 것이다.

이 도전성 물질은 금속산화물 및 금속황화물의 적어도 1종 예컨대  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $In_2S_3$ ,  $Cu_2S$ ,  $Li_2S$  등이며 그 첨가량은 특히 한정되지 않는다.

예컨대 본 발명의 발광조성물중에 사용할 수 있는  $In_2O_3$ 은 일반적으로 공업적으로 입수 가능한 것으로 충분하지만 또 황산염, 질산염, 염화물 등, 고온이며 용이하게  $In_2O_3$ 으로 변화할 수 있는 인듐 화합물을 공기중, 중성 분위기중이거나 약환원성 분위기중에서 1,500°C 이하의 온도에서 소성하여 얻은 소성  $In_2O_3$  혹은 이것을 충분히 미분쇄하여 얻은 분쇄  $In_2O_3$ 도 동일하게 사용할 수 있다. 또한  $In_2O_3$ 의 평균입자경은 10 μ 이하로 하는 것이 바람직하다.

또 가열에 의해서  $In_2O_3$ 을 형성하는 물질을 미리 형광체 표면에 부착시켜서 가열 공정중에서  $In_2O_3$ 과 형광체와의 혼합을 달성하여도 좋다.

제2도는 ( $Zn_{0.70}$ ,  $Cd_{0.30}$ )S : Li, Ag, Cl 형광체와  $In_2O_3$ 를 9 : 1의 중량비로 혼합하여 이루어진 형광조성물에 의해 형성된 형광막을 가진 형광표시관에 있어서의 상기 형광체중의 Li 함유량과 여기전압 30V일때의 상대 발광휘도와의 관계를 표시한 그래프이다.

본 도면에서 곡선 a는 리튬염을 LiCl로서 첨가하여 제조한 발광조성물에 대응하여 곡선 b는 리튬염을 NaCl, LiCl,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  및  $Li_2PO_4 \cdot 1/2H_2O$ 를 각각 등물의 비율로 혼합하여 이루어진 염으로 첨가하여 제조한 발광조성물에 대응한다.

상대 발광휘도 100%로 한 샘플은 Li 함유량 0의 종래의 형광체를 함유하는 발광조성물이다.

본 도면에 표시한 바와 같이 형광체에 Li를 첨가함으로써 상대 발광휘도의 향상이 인정되었다.

본 발명에 의한 형광표시관은 그의 형광막중에 본 발명에 의한 형광체를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 것이며, 당연한 일이지만 상술한 본 발명의 발광조성물을 그의 형광막중에 함유하는 것이라도 무방하다.

제3도 및 제4도는 본 발명의 형광체 표시관의 전형예를 표시한 개략 구성도이며, 제3도는 2극관, 제4도는 3극관을 표시한 것이다.

제3도 및 제4도에 표시한 바와 같이 이들의 형광표시관중에 있어서는 알루미늄판 등으로 이루어진 양극판(11)의 편면에 형광막(12)이 설치되어 있다. 양극판(11)은 세라믹기판(13)에 의해서 지지되어 있다.

양극판(11)의 편면에 설치된 상기 형광막(12)에 대향하여 음극(14)이 설치되고 이 음극(14)으로부터 방사되는 저속전자선에 의해서 형광막(12)이 여기되어서 발광한다. 특히 제4도의 제3극관에 있어서는 음극(14)과 형광막(12)과의 간극에 음극(14)에서 방사되는 저속전자선을 제어 혹은 확산시키기 위한 격자전극(15)이 설치되어 있다. 또한 제3도 및 제4도에 표시된 형광표시관에 있어서는 1개의 음극(14)이 사용되고 있으나 형광막(12)의 넓은 면적인 경우 음극을 2개 이상 설치하여도 되고 그 개수에 특히 제한은 없다. 편면에 형광막(12)을 가진 상기 양극판(11), 세라믹기판(13) 및 음극(14)(제3도) 혹은 편면에 형광막(12)을 가진 양극판(11), 세라믹기판(13) 음극(14) 및 격자전극(15)(제4도)은 유리 등의 투명한 용기(16)중에 봉입되어 있으며, 그 내부(17)는  $10^{-7}$  Torr 이상의 고 진공으로 유지되어 있다.

또한 양극판의 형광막은 평판상이며, 음극은 선상이므로 음극에서 방사되는 저속전자선을 확산시키기 위하여 음극과 형광막과의 중간에 제4도와 같이 확산전극으로서 그물코모양의 격자전극을 설치하는 것이 바람직하다. 이경우 형광막의 발광량의 손실이 적고 또한 저속전자선이 잘 확산하도록 그물코를 가급적 가늘게 하면 좋은 결과를 얻을 수가 있다. 구체적으로는 그물코의 직경이 500미크론이하이며, 개구율(격자전극 전면적에 대한 저속전자선을 투과하는 구멍의 면적)이 50% 이상인 것이 바람직하다.

양극판을 그의 전극형태를 필요로 하는 문자, 도형의 형태로 분할하여 각각의 전극에 필요로 하는 전압이 선택적으로 인가할 수 있도록 해두면 임의의 문자, 도형을 표시할 수가 있다. 또 양극판을 점상 혹은 선상으로 분할하고 그의 일부의 전극상에 본 발명의 저속전자선 여기형광체를 함유하는 형광막을 형성하고, 다른 전극상에 이 형광체와는 발광색이 다른 저속전자선 여기형광체를 함유하는 형광막을 형성하면 다색표시가 가능한 형광표시관을 얻을 수가 있다.

본 발명의 형광표시관은 예컨대 이하에 기술하는 방법에 의해서 제작된다. 먼저 상기한 본 발명의 형광체 이거나 발광조성물을 적당한 유기 바인더와 혼합하여 형광체를 함유하는 잉크를 조제한다.

이어서 양극상에 둔 실크스크린상에 이 잉크를 놓고 스키이지로 문지르므로써 양극판상에 형광막을 형성한다.

이와 같이 하여 형성된 형광막을 공기중에 태워서 형광막중에 존재하는 유기 바인더를 분해시킨다. 또한 본 발명의 형광표시관에 있어서의 형광막의 제작법은 이와 같은 스크린 인쇄법에 한정되는 것은 아니다.

또 형광막에는 복수종의 형광체(본 발명의 형광체 이외의 것도 포함될 수 있다)를 함유시킬 수가 있다.

양극판의 재질은 균일할 필요는 없고 예컨대 여러가지의 모양을 형성하는 것이라도 좋으나 평활한 것이 바람직하다. 다음에 선상 텅스텐 히이터에  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  등의 전자방출제를 피복하여 이루어진 음극을 양극판상의 형광막에 대향시켜서 5mm 이하의 간격을 두고 배치한다. 그리하여 이 1쌍의 전극 및 Ba, Ti 등의 게터(getter)를 유리 등으로 된 투명한 용기중에 설치하여 가스를 태워서 로우터리 펌프 등의 진공펌프로 배기하면서 음극을 통전하여 전자방출제를 활성화하여 용기내가 적어도  $10^{-3}$  Torr 이상의 진공도에 달한 후에 봉해 버린다. 봉한 후 게터를 날려서 용기내의 진공도를 더욱 높인다. 이와 같이 하여 본 발명의 형광표시관을 얻을 수가 있다.

이상 설명한 바와 같이 본 발명은  $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}$ 계 형광체에 Li를 첨가함으로써 가속전압이 1KV 이하, 특히 100V 이하의 저속전자선 여기하에서 현저하게 높은 형광체, 발광조성물 및 형광표시관을 제공하는 것이며, 그의 공업적 이용가치는 극히 큰 것이다.

다음에 실시예에 의해서 본 발명을 설명한다.

#### [실시예 1]

황화아연( $\text{ZnS}$ )시약 형광체 등급품	137.5g
황화카드뮴( $\text{CdS}$ )시약 형광체 등급품	87.5g
은 2000ppm을 함유하는 $\text{CdS}$	25g
황화리튬( $\text{LiCl}$ )시약 특급	2.5g

을 잘 혼합하여 석영도가니에 넣어서 전기로내에서 800°C에서 2시간 소성하고, 물체질을 한 후 상정액의 전도도(電導度)가  $3\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 될때까지 수세를 하여, 탈수하고 건조시킴으로써 Li 함량이  $(\text{Zn}_{0.65}, \text{Cd}_{0.35})\text{S} : \text{Ag}, \text{Cl}$  1g에 대하여 6.5ppm인  $(\text{Zn}_{0.65}, \text{Cd}_{0.35})\text{S} : \text{Li}, \text{Ag}, \text{Cl}$  형광체를 얻었다.

이 형광체를 에틸셀룰로오스와 카르비톨로 된 결합제중에 혼합하여 잉크모양으로 하여 250메시의 실크스크린을 사용하여 판위에 도포하고 450°C에서 30분간 가열하고 다시 100°C에서 30분간 건조시켜 형광막(A)을 형성시켰다.

한편 이것과는 별도로 Li 함량이  $(\text{Zn}_{0.65}, \text{Cd}_{0.35})\text{S} : \text{Ag}, \text{Cl}$  1g에 대하여 0ppm인  $(\text{Zn}_{0.65}, \text{Cd}_{0.35})\text{S} : \text{Li}, \text{Ag}, \text{Cl}$  형광체를 얻고, 상기 형광막의 제작과 동일하게 하여 형광막(A')을 형성시켰다.

형광막(A) 및 (A')을 진공용기중에 넣어 50V의 저속전자선으로 여기하면 형광막(A)은 형광막(A')의 약 30배의 상대 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 2]

Li 함유량이  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  1g에 대하여 320ppm( $\text{LiCl}$ 로 하여 첨가)인  $\text{ZnS} : \text{Li}, \text{Cl}$  형광체를 얻었다. 한편 비교를 위하여 Li 함유량이  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  1g에 대하여 10ppm인  $\text{ZnS} : \text{Cl}$  형광체를 얻었다.

이들의 형광체를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 형광막을 형성하고 진공용기중에 넣고, 50V의 저속전자선으로 여기하면  $\text{ZnS} : \text{Li}, \text{Cl}$  형광막의 5배의 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 3]

Li 함유량이  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Au}, \text{Al}$  1g에 대하여 1000ppm( $\text{LiCl}$ 과  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 를 등물량 첨가)인  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Li}, \text{Au}, \text{Al}$  형광체를 얻었다. 한편 비교를 위하여 Li 함유량이  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Au}, \text{Al}$  1g에 대하여 0ppm인  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Au}, \text{Al}$  형광체를 얻었다.

이들의 형광체를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 형광막을 형성하고 진공용기중에 넣어 50V의 저속전자선으로 여기하면  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Li}, \text{Au}, \text{Al}$  형광막은  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Au}, \text{Al}$  형광막의 3.5배의 발광휘도를 표시하였다.

#### [실시예 4]

Li 함유량이  $(\text{Zn}_{0.9}, \text{Cd}_{0.1})\text{S} : \text{Au}, \text{Al}$  1g에 대하여 4000ppm( $\text{LiCl}$ 과  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 를 등물량 첨가)이며, Na 함유량이 7ppm인  $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Cd}_{0.3})\text{S} : \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Al}$  형광체를 얻었다. 한편 비교를 위하여 Li 함유량이  $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Cd}_{0.3})\text{S} : \text{Ag}, \text{Al}$  1g에 대하여 0ppm인  $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Cd}_{0.3})\text{S} : \text{Ag}, \text{Al}$  형광체를 얻었다. 이들의 형광체를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 형광막을 형성하고 진공용기속에 넣어 50V의 저속전자선 여기하면  $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Cd}_{0.3})\text{S} : \text{Li}, \text{Ag}, \text{Al}$  형광막은  $(\text{Zn}_{0.7}, \text{Cd}_{0.3})\text{S} : \text{Ag}, \text{Al}$  형광막

의 4배인 발광휘도를 표시하였다.

#### [실시예 5]

실시예 1의 Li 함유 형광체 9중량부와  $In_2O_3$  1중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 스크린 인쇄하여 형광막(B)을 형성하였다. 한편 비교를 위하여 실시예 1의 Li 무함유 형광체 9중량부와  $In_2O_3$  1중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 사용하여 동일한 방법으로 형광막(B')을 형성하였다.

이들의 형광막을 진공용기속에 넣어 30V의 저속전자선으로 여기하면 형광막(B)은 형광막(B')의 9배의 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 6]

실시예 2의 Li 함유 형광체 6중량부와  $In_2O_3$  4중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 스크린 인쇄하여 형광막(C)을 형성하였다. 한편, 비교를 위하여 실시예 2의 Li 무함유 형광체 6중량부와  $In_2O_3$  4중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 사용하여 동일하게 형광막(C')을 형성하였다.

이들의 형광막을 진공용기중에 넣어 30V의 저속전자선으로 여기하면 형광막(C)은 형광막(C')의 5배의 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 7]

실시예 3의 Li 함유 형광체 8중량부와  $In_2O_3$  2중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 스크린 인쇄하여 형광막(D)을 형성하였다. 한편 비교를 위하여 실시예 3의 Li 무함유 형광체 8중량부와  $In_2O_3$  2중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 사용하여 동일하게 형광막(D')을 형성하였다.

이들의 형광막을 진공용기속에 넣어 30V의 저속전자선으로 여기하면 형광막(D)은 형광막(D')의 10배의 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 8]

실시예 4의 Li 함유 형광체 99중량부와  $In_2O_3$  1중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 스크린 인쇄하여 형광막(E)을 형성하였다.

한편 비교를 위하여 실시예 4의 Li 무함유 형광체 99중량부와  $In_2O_3$  1중량부를 혼합하여 이루어진 발광조성물을 사용하여 동일하게 형광막(E')을 형성였다. 이들의 형광막을 진공용기속에 넣어 30V의 저속전자선으로 여기하면 형광막(E)은 형광막(E')의 10배의 발광휘도를 나타냈다.

#### [실시예 9]

실시예 5 내지 8에 표시한 형광막을 양극으로 하고 열전자선 방사하는 물질을 코우팅한 필러멘트를 음극으로 하는 형광표시관을 제작하여 각각의 발광휘도를 측정하면 측정하면 실시예 5 내지 8과 동일한 결과가 얻어졌다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

일반식  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$  :  $aLi, bM^1, cX$

(단, 식중  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < a < 1 \times 10^{-2}$  g/g,  $b \geq 0$ ,  $c > 0$ 이며  $M^1$ 은 Na, K, Ag, Rb, Cs, Au 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소, X는 Al, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종의 원소이다)로 표시되는 저속전자선 여기형광체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식에 있어서,  $b \neq 0$ 이며,  $M^1$  가 Ag이며, X가 Cl인 것을 특징으로 하는 저속전자선 여기형광체.

#### 청구항 3

일반식  $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$  :  $aLi, bM^1, cX$

(단, 식중  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < a < 1 \times 10^{-2}$  g/g,  $b \geq 0$ ,  $c > 0$ 이며  $M^1$ 은 Na, K, Rb, Cs, Ag, Au 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소, X는 Al, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종의 원소이다)로 표시되는 저속전자선 여기형광체와, 도전성 금속산화물 및 도전성 금속황화물의 적어도 1종의 도전성 물질을 혼합하여 이루어진 발광조성물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 도전성 물질이  $In_2O_3 \cdot SnO_2$  및  $ZnO$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 도전성 금속산화물인 것을 특징으로 하는 발광조성물.

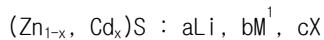
#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 도전성 물질이  $In_2O_3 \cdot CdS$ ,  $Li_2S$  및  $Cu_2S$ 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종

의 도전성 금속산화물인 것을 특징으로 하는 발광조성물.

### 청구항 6

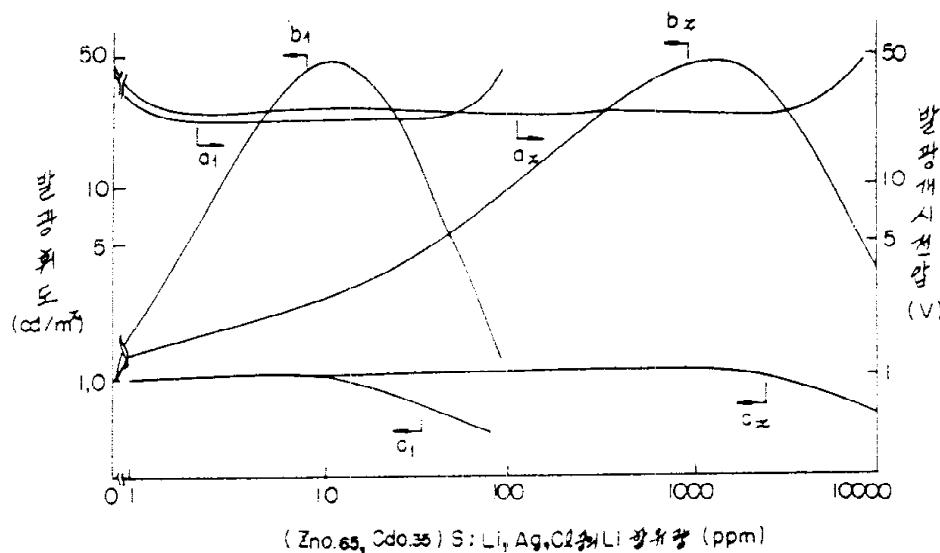
편면에 형광막을 가진 양극판과 이 형광막에 대향한 음극을 그의 내부가 진공인 용기내에 봉입한 구조를 가진 저속전자선 여기 형광표시관에 있어서, 상기 형광막이 일반식



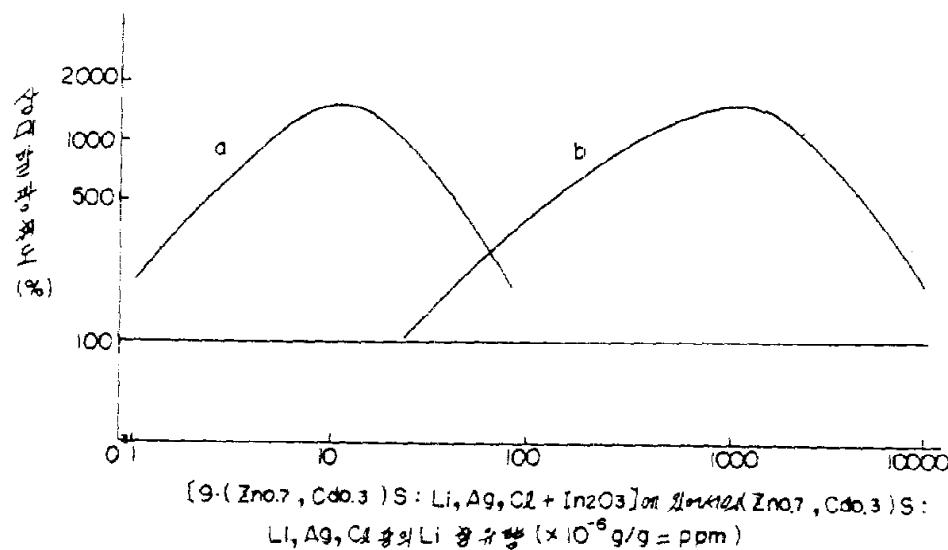
(단, 식중  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < a < 10^{-2}$  g/g,  $b \geq 0$ ,  $c > 0$ 이며,  $M^1$ 는 Na, K, Rb, Cs, Ag, Au 및 Cu로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소, X는 Al, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소이다)로 표시되는 저속전자선 여기 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 저속전자선 여기 형광표시관.

### 도면

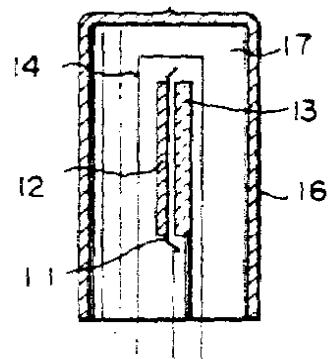
#### 도면1



#### 도면2



도면3



도면4

