

特許公報

昭52-23912

⑤ Int.Cl² 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公告 昭和52年(1977) 6月 28日
 C 09 K 11/18 13(9) C 1 7433-4A
 H 01 J 31/10 99 F 6 7328-54
 13(9) C 112 7433-4A 発明の数 1

(全 7 頁)

1

2

④青色発光低速電子線励起蛍光表示管

①特 願 昭50-80608
 ②出 願 昭50(1975)6月30日
 公 開 昭52-10874
 ④昭52(1977)1月27日

②発 明 者 長谷堯
 藤沢市藤沢3640の28
 同 鏡味昭行
 神奈川県中郡二宮町川匂85の5 10
 同 三村義行
 鎌倉市台2の20の41
 同 成田欽一郎
 茅ヶ崎市東海岸北5の9の6
 同 平城実
 茅ヶ崎市今宿807

①出 願 人 大日本塗料株式会社
 大阪市此花区西九条6の1の
 124

④代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名 20

⑦特許請求の範囲

1 片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、前記
 蛍光膜に対向した陰極とを、その内部が真空であ
 る容器内に封入した構造を有する蛍光表示管にお 25
 いて、前記蛍光膜が酸化インジウム(In_2O_3)と
 銀付活硫化亜鉛蛍光体($ZnS:Ag$)とを1:9乃
 至9:1の重量比で混合してなる青色発光組成物
 よりなることを特徴とする低速電子線励起蛍光表
 示管。 30

発明の詳細な説明

本発明は青色の発光を呈する新規な低速電子線
 励起蛍光表示管、更に詳しくは酸化インジウム
 (In_2O_3)と銀付活硫化亜鉛蛍光体($ZnS:Ag$)
 とを適量混合してなる発光組成物を蛍光 35
 膜とする新規な青色発光の低速電子線励起蛍光表
 示管に関するものである。

周知のように、低速電子線励起蛍光表示管(以
 後「蛍光表示管」と略称する)は片面に蛍光膜を
 有する陽極プレートと、前記蛍光膜に対向した陰
 極とを、その内部が真空である容器内に封入した
 5 本質的構造を有し、陰極から放射される低速電子
 線によつて陽極プレート上の蛍光膜を励起して発
 光せしめるものである。第1図および第2図は蛍
 光表示管の典型例の概略構成図であり、第1図は
 二極管、第2図は三極管を示すものである。第1
 10 図および第2図に示すようにアルミニウム板等か
 らなる陽極プレート11の片面に蛍光膜12が設
 けられている。陽極プレート11はセラミック基
 板13によつて支持されている。陽極プレート
 11の片面に設けられた前記蛍光膜12に対向し
 15 て陰極14が設けられ、この陰極14から放射さ
 れる低速電子線によつて蛍光膜12が励起されて
 発光する。特に第2図の三極管においては陰極
 14と蛍光膜12との間隙に、陰極14より放射
 される低速電子線を制御あるいは拡散せしめるた
 20 めの格子電極15が設けられている。なお第1図
 および第2図に示された蛍光表示管においては1
 本の陰極14が使用されているが、蛍光膜12が
 広面積である場合等には陰極を2本以上設けても
 よく、その本数に特に制限はない。片面に蛍光膜
 12を有する前記陽極プレート11、セラミック
 基板13および陰極14(第1図)あるいは片面
 に蛍光膜12を有する陽極プレート11、セラミ
 ック基板13、陰極14および格子電極15(第
 2図)はガラス等の透明な容器16中に封入され
 30 ており、その内部17は $10^{-5} \sim 10^{-9}$ Torr
 の高真空に保たれている。

従来低速電子線励起によつて高輝度に発光する
 蛍光体としては亜鉛付活酸化亜鉛蛍光体($ZnO:Zn$)
 が知られている。この蛍光体は酸化亜鉛(ZnO)
 を還元性雰囲気中で焼成するかあるいは ZnO に
 硫化亜鉛(ZnS)等の亜鉛化合物を微量添加し
 て空気中で焼成することによつて得られ、低速電

3

子線にて励起した場合高輝度の緑白色発光を示す。このZnO : Znよりなる蛍光膜を有する上記構造の蛍光表示管は例えば卓上電子計算機、各種計測機器等の表示素子として工業的に広く利用されている。このようにZnO : Znを蛍光膜とした蛍光表示管は実用されているが、低速電子線励起によつて発光を示す蛍光体はZnO : Zn以外はほとんど知られておらず、従つてZnO : Zn以外の蛍光体を蛍光膜とした蛍光表示管は従来ほとんど知られていない。

本発明は高輝度の青色発光を呈する新規な蛍光表示管を提供することを目的とするものである。

本発明者等は低速電子線励起によつて高輝度の発光を示す蛍光体を得ること及びその蛍光体を用いた蛍光表示管を得ることを目的として、種々の研究を行なつてきた。その結果 In_2O_3 と ZnS : Ag とを適量混合してなる組成物は低速電子線励起下で高輝度の青色発光を示すことを見出し、更にこの発光組成物を蛍光膜として用いた青色発光の蛍光表示管を發明するに至つた。すなわち本発明は片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、前記蛍光膜に対向する陰極とを、その内部が真空である容器内に封入した本質的構造を有する蛍光表示管において、上記蛍光膜は In_2O_3 と ZnS : Ag とを1 : 9乃至9 : 1の範囲の重量比で混合してなる発光組成物よりなることを特徴とするものである。

本発明の蛍光表示管の蛍光膜として用いられる発光組成物の構成成分である In_2O_3 としては、一般試薬の In_2O_3 (以後 In_2O_3 生粉と称する) あるいは前記 In_2O_3 生粉もしくは硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の高温で容易に In_2O_3 に変りうるインジウム化合物を空气中、中性雰囲気中あるいは弱還元性雰囲気中で焼成することによつて得た In_2O_3 (以後焼成 In_2O_3 と称する) が用いられる。焼成 In_2O_3 を得るにあつての焼成温度は In_2O_3 の融点(約2000℃)以下の温度であればいかなる温度であつてもよいが、焼成装置の点から1500℃以下が適当である。なお焼成 In_2O_3 を用いるのは In_2O_3 生粉に比較して焼成 In_2O_3 の方が温度特性の安定性がよいからであり、従つて焼成 In_2O_3 を用いた場合の方が In_2O_3 生粉を用いた場合よりも発光の安定性のよい組成物を得ることができる。

4

一方発光組成物のもう一つの構成成分である ZnS : Ag は硫化亜鉛 (ZnS) 生粉に適量の硝酸銀 (AgNO_3) 等の銀化合物を添加し弱還元性雰囲気中で900℃乃至1200℃で1時間乃至5時間焼成することによつて得られるものである。このZnS : Agは正方晶系と六方晶系の2つの結晶系のものが知られており、蛍光体原料を約1020℃より高い温度で焼成する場合六方晶系 ZnS : Ag が得られ、約1020℃より低い温度

で焼成する場合正方晶系 ZnS : Ag が得られる。いずれの結晶系の ZnS : Ag も発光組成物の構成成分として使用することができる。なお ZnS : Ag の好ましい付活剤 Ag の量は母体 ZnS 1g に対して 10^{-5} 乃至 10^{-3} g である。

ZnS : Ag は加速電圧が数KVの電子線励起下では高輝度の青色発光を示し、この蛍光体は白黒テレビジョンブラウン管及びカラーテレビジョンブラウン管の青色発光成分蛍光体として実用されている。しかしながらこの ZnS : Ag の低速電子線励起下での発光は非常に弱いものであり、特に加速電圧が100V以下の低速電子線励起下では輝度が急速に低下しほとんど発光を示さなくなる。

本発明の蛍光表示管に用いられる発光組成物は上述の In_2O_3 と ZnS : Ag とを乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等によつて充分混合することによつて得ることができる。両者は In_2O_3 / ZnS : Ag の値が1/9乃至9/1の範囲となる重量比で混合される。 In_2O_3 / ZnS : Ag の値が1/9より小さい時、得られる組成物はその特性が ZnS : Ag に近いものとなり低速電子線励起下で発光しなくなる。一方 In_2O_3 / ZnS : Ag の値が9/1より大きい時、得られる組成物は ZnS : Ag 量が少ないために発光が非常に弱いものとなる。低速電子線励起下ではほとんど発光を示さない ZnS : Ag に In_2O_3 を添加混合することによつて得られる組成物が低速電子線励起下で発光を示すようになる理由はいろいろ考えられるが、主として ZnS : Ag と比較して電導性の良い In_2O_3 を添加混合することによつて組成物全体の電導性が向上し、その結果励起の際のチャージアップ現象がなくなり、励起効率が向上したためであると思われる。

本発明の蛍光表示管は以下に述べる方法によつて作製される。まず上述の発光組成物を沈降塗布

法によつて通常セラミック基板によつて支えられている陽極プレート上に塗布し蛍光膜とする。すなわち組成物を水中に分散させた懸濁液中に陽極プレートをおき、組成物の自重によつて組成物を陽極プレートの片面上に沈降させて塗布し、その後水を除去して塗膜を乾燥させる。この場合得られる蛍光膜の陽極プレートへの接着性を向上させるために懸濁液に微量(0.01~1%)の水ガラスを添加してもよい。また塗布密度は5mg/cm²~30mg/cm²が適当である。なお蛍光膜作成方法は上述の沈降塗布法が一般的であり、広く行なわれているが、本発明の蛍光表示管において蛍光膜の作成方法はこの沈降塗布法に限られるものではない。次に線状ヒーターをBaO、SrO、CaO等の酸化物で被覆してなる陰極を陽極プレート上の蛍光膜に対向させて約5mm程度の間隔をおいて配置し、この一对の電極をガラス等の透明な容器中に設置した後容器内の排気を行なう。容器内が少なくとも10⁻⁴Torr以上の真空度になつた後に排気を止め封止を行なう。封止後ゲッターを飛ばして容器内の真空度を更に高める。この様にして本発明の蛍光表示管を得ることができる。

なお陽極プレート上の蛍光膜は平板状であり、陰極は線状であるので陰極より放射される低速電子線を拡散させるために陰極と蛍光膜との中間に第2図の様に拡散電極として網目状の格子電極を設置するのが望ましい。この場合蛍光膜の発光量の損失が少なくかつ低速電子線が良く拡散する様に網目ができるだけ細い方が好結果を得ることができる。具体的には網目の径が500ミクロン以下であり、開口率(格子電極全面積に対する低速電子線を透過する穴の面積)が50%以上であることが望ましい。陽極プレートはその電極形態を必要とされる文字、図形の形に分割して、それぞれの電極に必要とされる電圧が選択的に印加できるようにしておけば任意の文字、図形を表示することができる。また陽極プレートを点状あるいは線状に分割し、その一部の電極上にIn₂O₃とZnS:Agとを混合してなる発光組成物の蛍光膜を形成し、他の電極上に前記組成物とは発光色が異なる低速電子線励起用蛍光体よりなる蛍光膜を形成することによつて、多色表示が可能な蛍光表示管を得ることができる。

第3図は本発明の蛍光表示管の陽極プレート電

圧(加速電圧)と発光輝度との関係(曲線a)をZnS:Ag単独を蛍光膜とする蛍光表示管の陽極プレート電圧と発光輝度との関係(曲線b)と対比して示すものであり、第3図から明らかな様に本発明の蛍光表示管は、ZnS:Ag単独の場合輝度が急速に低下しほとんど発光を示さなくなる陽極プレート電圧が100V以下の低速電子線励起下において高輝度の青色発光を示す。第4図は陽極プレート電圧80Vの場合の本発明蛍光表示管の蛍光膜であるIn₂O₃生粉を用いた発光組成物におけるIn₂O₃/ZnS:Agの値(重量比)と発光輝度との関係を示すグラフであるが、第4図から明らかな様にIn₂O₃/ZnS:Agの値が1/4乃至7/3の範囲にある発光組成物を蛍光膜とする蛍光表示管は特に輝度が高い。なお上述のような第4図はIn₂O₃生粉を用いた場合のIn₂O₃/ZnS:Agの値と発光輝度との関係を示すグラフであるが、In₂O₃生粉のかわりに焼成In₂O₃を用いた場合も第4図とほぼ同様の結果が得られる。第5図は本発明の蛍光表示管の発光スペクトルであり、第5図より本発明の蛍光表示管は青色発光を示すことがわかる。

以上述べた様に本発明は高輝度の青色発光を示す蛍光表示管を提供するものであり、この様な青色発光蛍光表示管はこれまでになかつたものであつて、その工業的利用価値は大なるものである。

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1

In₂O₃生粉(セラック製試薬)1重量部とAg付活量が10⁻⁴g/gであるZnS:Ag 1重量部とを乳鉢を用いて充分混合した。得られた組成物200mgを0.01%の水ガラスを含む蒸留水100cc中に分散させた懸濁液を用いて沈降塗布法によつてセラミック基板によつて支持された2cm×1cmのアルミニウム陽極プレート上に塗布密度がおよそ10mg/cm²の蛍光膜を形成した。次にタングステン線状ヒーターを酸化物で被覆してなる陰極を陽極プレート上の蛍光膜に対向させておおよそ5mmの間隔をおいて配置し、この一对の電極を硬質ガラス容器中に設置した後、容器内の排気を行なつた。容器内の真空度が10⁻⁵Torr程度の真空度となつた後に排気を止め封止を行ない、次いでゲッターを飛ばして容器内の真空度を更に高めた。この様にして第1図に示される構造

7

の蛍光表示管を得た。この蛍光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6V及び電流を40mAとすると発光輝度が4ft-Lの青色発光を示した。

実施例 2

In_2O_3 (守随彦太郎商店製試薬)をアルミナルツボに詰めて空気中で1400℃で1時間焼成した。得られる焼成 In_2O_3 をボールミルを用いて充分粉碎した後、この焼成 In_2O_3 1重量部とAg付活量が 10^{-4} g/gであるZnS:Ag 1重量部とを乳鉢を用いて充分混合した。このようにして得た組成物を用いる他は実施例1と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6V及び電流を40mAとすると発光輝度が3ft-Lの青色発光を示した。

実施例 3

In_2O_3 生粉 (セラック製試薬)をアルミナルツボに詰めて窒素98%と水素2%とからなる還元性雰囲気中で1200℃で1時間焼成した。得られた焼成 In_2O_3 をボールミルを用いて充分粉碎した後この焼成 In_2O_3 3重量部とAg付活量が 10^{-4} g/gであるZnS:Ag7重量部とを乳鉢を用いて充分混合した。このようにして得た組成物を用いる他は実施例1と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6V及び電流を40mAとすると発光輝度が3.5ft-Lの青色発光を示した。

実施例 4

硫酸インジウム [$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]をアルミナルツボに詰めて空気中で1000℃で1

8

時間焼成した。得られた焼成 In_2O_3 をボールミルを用いて充分粉碎した後、この焼成 In_2O_3 1重量部とAg付活量が 10^{-4} g/gである

ZnS:Ag 1重量部とを乳鉢を用いて充分混合した。このようにして得た組成物を用いる他は実施例1と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6V及び電流を40mAとすると発光輝度が3ft-Lの青色発光を示した。

10 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は低速電子線励起蛍光表示管の典型例の概略構成図であり、第1図は二極管、第2図は三極管である。

11……陽極プレート、12……蛍光膜、13……セラミック基板、14……陰極、15……格子電極、16……容器、17……高真空中に保たれた表示管内部。

第3図は In_2O_3 生粉とAg付活量が 10^{-4} g/gであるZnS:Agとを等重量部混合してなる発光組成物を蛍光膜とする本発明の蛍光表示管における陽極プレート電圧と発光輝度との関係(曲線a)を、Ag付活量が 10^{-4} g/gであるZnS:Ag単独を蛍光膜とする蛍光表示管における陽極プレート電圧と発光輝度との関係(曲線b)と対比して示すグラフである。

第4図は陽極プレート電圧80Vの場合の本発明蛍光表示管の蛍光膜である In_2O_3 生粉を用いた発光組成物における $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnS:Ag}$ の値(重量比)と発光輝度との関係を示すグラフである。

第5図は本発明の蛍光表示管の発光スペクトルを示すグラフである。

FIG. 1

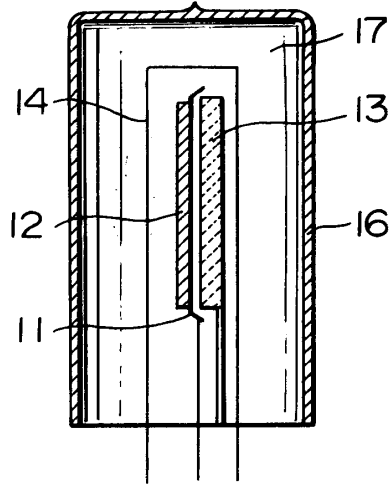


FIG. 2

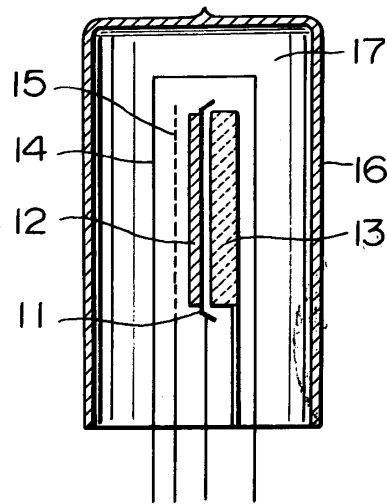


FIG. 3

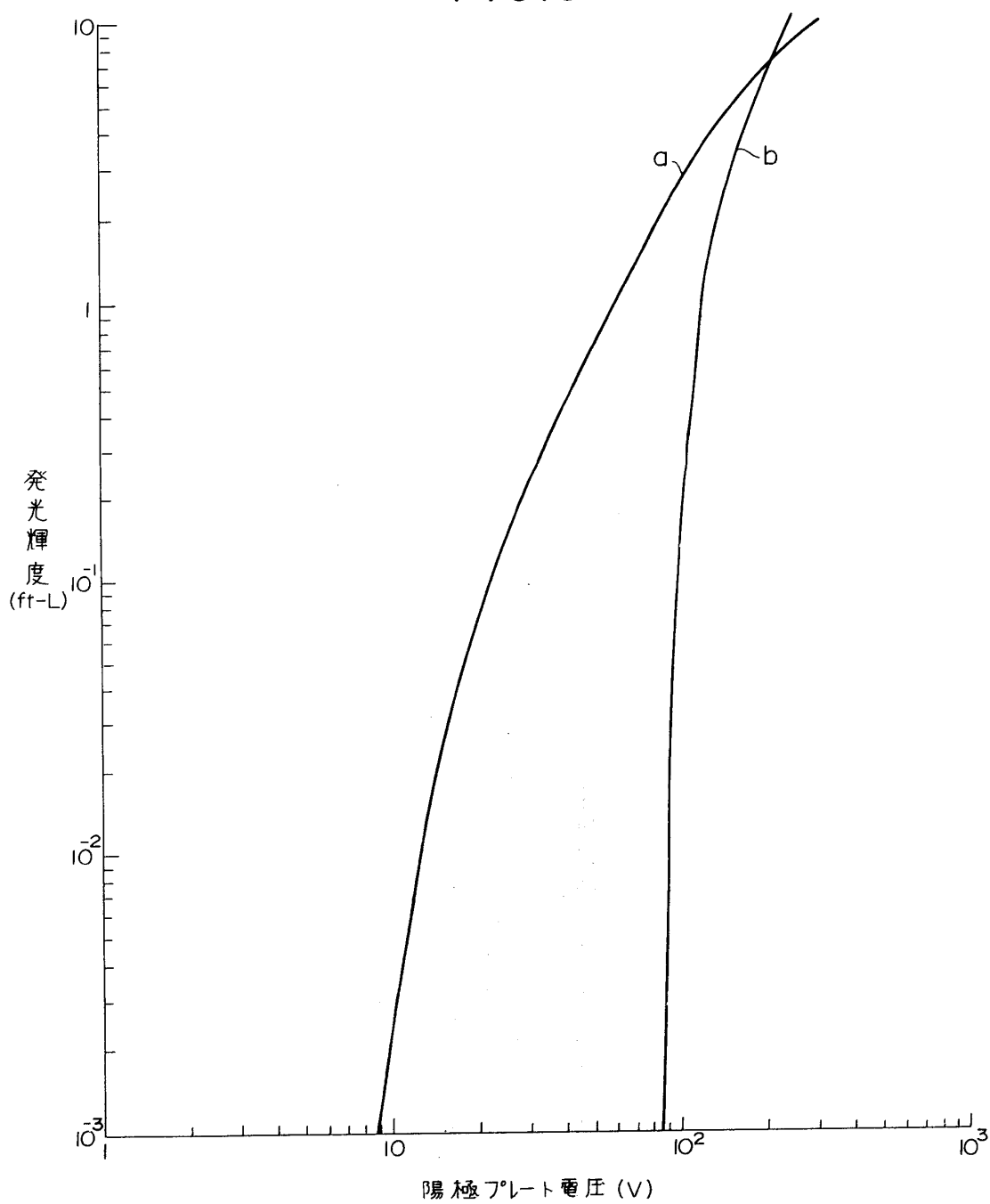


FIG.4

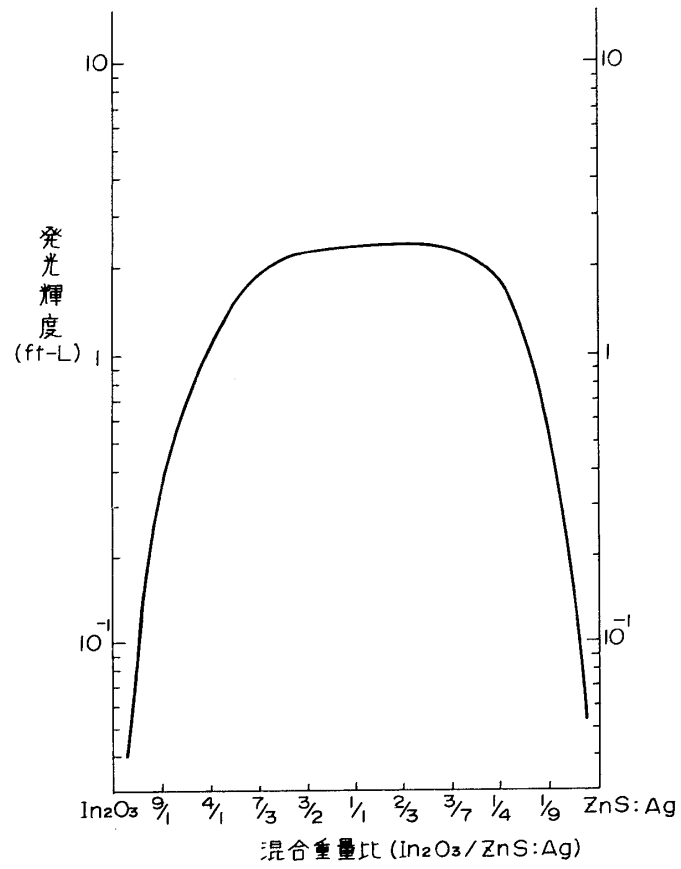


FIG.5

