

特許公報

昭52-23914

① Int.Cl. ²	識別記号	②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 11/46		13(9) C 1	7433-4 A		
H 01 J 31/10		99 F 6	7328-54		
		13(9) C 111	7433-4 A	発明の数	1
		13(9) C 112	7433-4 A		
		13(9) C 114 .2	7433-4 A		(全 26 頁)

1

2

⑤4 緑色発光低速電子線励起蛍光表示管

する低速電子線励起蛍光表示管。

発明の詳細な説明

⑥1 特 願 昭 5 0 - 8 1 9 4 9
 ⑥2 出 願 昭 5 0 (1 9 7 5) 7 月 4 日
 公 開 昭 5 2 - 1 0 8 7 6
 ⑥3 昭 5 2 (1 9 7 7) 1 月 2 7 日
 ⑦2 発 明 者 長谷堯
 藤沢市藤沢 3 6 4 0 の 2 8
 同 鏡味昭行
 神奈川県中郡二宮町川匂 8 5 の 5
 同 三村義行
 鎌倉市台 2 の 2 0 の 4 1
 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 8 0 7
 ⑦1 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
 1 2 4
 ⑦4 代 理 人 弁理士 柳田征史 外 1 名

本発明は緑色の発光を呈する新規な低速電子線励起蛍光表示管、さらに詳しくは酸化インジウム (In₂O₃) と加速電圧が数KVの電子線励起下で高輝度の緑色発光を呈する蛍光体とを適当量混合してなる発光組成物を蛍光膜とする新規な緑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(以下「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、陽極14、および格子電極15

⑥7 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、その内部に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いて、前記蛍光膜が酸化インジウム(In₂O₃)と、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛カドミウム蛍光体〔(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Al、但し 0 ≤ x ≤ 0.1〕、ユーロピウム付活硫化ストロンチウムガリウム蛍光体(SrGa₂S₄:Eu²⁺)、セリウム付活酸化イットリウムアルミニウムガリウム蛍光体〔Y₃(Al_{1-y}, Ga_y)₅O₁₂:Ce、但し 0 ≤ y ≤ 0.5〕、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体(Zn₂SiO₄:Mn)およびテルビウム付活硫化イットリウム蛍光体(Y₂O₂S:Tb)のうちの少

25
30
35

3

(第2図)はガラス等の透明な容器16中に封入されており、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に酸化亜鉛(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、したがつて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。また前に述べたようにZnO:Znは発光色が緑白色であり、したがつてZnO:Znを用いた蛍光表示管は緑色発光蛍光表示管としては色純度が不十分なものであり、より色純度の良好な緑色発光蛍光表示管が望まれている。

本発明は色純度の良好な、高輝度の緑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およ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。その結果加速電圧が数KVの電子線励起下では高輝度の緑色発光を示すが低速電子線励起下ではほとんど発光を示さない

$(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Al$ (但し $0 \leq x \leq 0.1$) (以下蛍光体(1)と略称する)、

$SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ (以下蛍光体(2)と略称する)、

$Y_3(Al_{1-y}, Ga_y)_5O_{12}:Ce$ (但し $0 \leq y \leq 0.5$) (以下蛍光体(3)と略称する)、

$Zn_2SiO_4:Mn$ (以下蛍光体(4)と略称する) および $Y_2O_2S:Tb$ (以下蛍光体(5)と略称する) のうちの少なくとも1つである蛍光体と、

In_2O_3 とを適当量混合することによつて得られる組成物は低速電子線励起下で高輝度の緑色発光を示すようになることを見出し、さらにこの発光

4

組成物を蛍光膜として用いた緑色発光の蛍光表示管を発明するに至つた。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 と蛍光体(1)~(5)のうちの少なくとも1つとを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り、本発明の緑色発光蛍光表示管の発光色の色純度はZnO:Znを蛍光膜とする従来の蛍光表示管よりもより良好なものである。

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 に変わり得るインジウム化合物を空気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 $2000^\circ C$)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 $1500^\circ C$ 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、したがつて焼成 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。

発光組成物のもう一方の構成成分である蛍光体(1)~(5)は一般に以下に述べるような方法で製造される。

蛍光体(1)は、硫化亜鉛(ZnS)生粉と硫化カドミウム(CdS)生粉とを、CdS生粉 x モルに対してZnS生粉が $(1-x)$ モルとなる割合(但し $0 \leq x \leq 0.1$ である)で混合してなる混合硫化物生粉に、硫酸銅($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)等の銅化合物および硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)等のアルミニウム化合物を所定量添加混合し、硫化水素雰囲気、硫黄雰囲気等の硫化性雰囲気中で $900^\circ C$ 乃至 $1200^\circ C$ で1時間乃至5時間焼成することによつて得られる。この蛍光体(1)の好ましい付活剤CuおよびAlの量は母体 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 1 μ に対していずれも 10^{-5} μ 乃至 10^{-3} μ であり、より好ましくは 5×10^{-5}

5

φ 乃至 $5 \times 10^{-4} \varphi$ である。なお x の値が0.1よりも大きい場合は x の値が大きくなるに従つて黄色乃至赤色発光を示すようになり、したがつて本発明の蛍光表示管に用いられる発光組成物の構成成分とはなり得ない。

蛍光体(2)は、高純度の硫酸塩、炭酸塩あるいは塩化物等のような硫化性気流中にて加熱して容易に硫化物になるストロンチウム化合物に高純度の酸化ガリウム(Ga_2O_3)を調合比で等モル加え、さらに付活剤であるユーロピウムイオンを硫酸ユーロピウム $[\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、硝酸ユーロピウム $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ 、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)等の形で所定量添加混合した後、700℃乃至1000℃の温度範囲、より好ましくは800℃乃至900℃の温度範囲で硫黄蒸気、硫化水素、二硫化炭素等の硫化性気流を吹き込みながら3時間乃至5時間焼成することによつて得られる。この蛍光体(2)の好ましい付活剤Eu量は母体 SrGa_2S_4 1モルに対して $10^{-4} \varphi$ 原子乃至 $5 \times 10^{-1} \varphi$ 原子であり、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \varphi$ 原子乃至 $10^{-1} \varphi$ 原子である。

蛍光体(3)は、酸化イットリウム(Y_2O_3)もしくは高温で容易に Y_2O_3 に変わり得るイットリウム化合物と、酸化アルミニウム(Al_2O_3)もしくは高温で容易に Al_2O_3 に変わり得るアルミニウム化合物と、 Ga_2O_3 もしくは高温で容易に Ga_2O_3 に変わり得るガリウム化合物とを

(1) Ga_2O_3 y モルに対して Al_2O_3 を $(1-y)$ モル(但し $0 \leq y \leq 0.5$ である)

(2) 上記 Ga_2O_3 と Al_2O_3 とからなるその1モルが組成式 $(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_2\text{O}_3$ で表わされる混合酸化物5モルに対して Y_2O_3 が3モルとなる割合で混合し、さらに付活剤であるセリウムイオンを酸化セリウム(Ce_2O_3)もしくは高温で容易に Ce_2O_3 に変わり得るセリウム化合物の形で所定量添混合した後、空気中もしくは弱還元性雰囲気中で1200℃乃至1700℃の温度範囲、好ましくは1400℃乃至1600℃の温度範囲で1時間乃至5時間焼成することによつて得られる。前記焼成は2回以上行なうのがより好ましい。この蛍光体(3)の好ましい付活剤Ce量は母体 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}$ 1モルに対して $10^{-4} \varphi$ 原子乃至 $10^{-1} \varphi$ 原子であり、より好ましくは $10^{-3} \varphi$ 原子乃至 $5 \times 10^{-2} \varphi$ 原

6

子である。なおこの蛍光体(3)において y の値が0.5より大きい場合は、発光輝度が低下し本発明の蛍光表示管に用いられる発光組成物の構成成分として好ましくない。

5 蛍光体(4)は、酸化亜鉛(ZnO)もしくは高温で容易に ZnO に変わり得る亜鉛化合物と酸化珪素(SiO_2)もしくは高温で容易に SiO_2 に変わり得る珪素化合物とを ZnO 2モルに対して SiO_2 が1モルとなる割合で混合し、さらに付活性であるマンガンイオンを酸化マンガン(MnO)もしくは高温で容易に MnO に変わり得るマンガン化合物の形で所定量添加混合した後空気中で1000℃乃至1400℃の温度範囲、好ましくは1200℃乃至1300℃の温度範囲で1時間乃至5時間焼成することによつて得られる。前記焼成後2回以上行なうのが好ましい。この蛍光体(4)の好ましい付活剤Mn量は母体 Zn_2SiO_4 1モルに対して $10^{-4} \varphi$ 原子乃至 $10^{-1} \varphi$ 原子であり、より好ましくは $10^{-3} \varphi$ 原子乃至 $5 \times 10^{-2} \varphi$ 原子である。

蛍光体(5)は、 Y_2O_3 に所定量の酸化テルビウム(Tb_2O_3)を混合してなる混合希土類酸化物に、さらに20乃至40重量%の硫黄(S)および融剤として20乃至40重量%の炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を添加混合し、空気中で1200℃乃至1300℃で1時間乃至5時間焼成することによつて得られる。なお Y_2O_3 と Tb_2O_3 とからなる混合希土類酸化物を得る方法としては、単に両者を物理的に混合してもよいが、一般には混合性を良くするために両者を一度硝酸、塩酸等の鉱酸にて溶解し、これに蓚酸水溶液を添加して蓚酸イットリウムと蓚酸テルビウムとを共沈させ、この共沈希土類蓚酸塩を加熱分解して混合希土類酸化物とする方法が採用されている。この蛍光体(5)の好ましい付活剤Tbの量は母体 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 1 φ に対して $10^{-2} \varphi$ 乃至 $1.5 \times 10^{-1} \varphi$ であり、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \varphi$ 乃至 $6 \times 10^{-2} \varphi$ である。

上述の製造方法によつて得られる蛍光体(1)~(5)は加速電圧が数KVの電子線励起下では高輝度の緑色発光を示すが、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り、実用にならない。

7

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 と蛍光体(1)~(5)のうちの少なくとも1つである蛍光体とを乳鉢、ボールミル、ミキサ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 / 蛍光体の値が 1/9 乃至 9/1 となる重量比で混合される。 In_2O_3 / 蛍光体の値が 1/9 より小さいと、得られる組成物はその特性が蛍光体に近いものとなり低速電子線励起下で発光しなくなり、実用にならない。一方 In_2O_3 / 蛍光体の値が 9/1 より大きいと、得られる組成物は蛍光体量が少ないために発光が非常に弱いものとなり、やはり実用にならない。しかがつて、両者の混合比は 1/9 乃至 9/1 であるのが望ましい。なお、輝度の点からより好ましい混合比は 1/4 乃至 7/3 である。低速電子線励起下ではほとんど発光を示さない蛍光体に 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、主として蛍光体(1)~(5)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の現象がなくなり、励起効率が向上する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没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 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 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に蛍光膜に対向させて約 5mm 程度の間隔をおいて配置し、この一對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

8

とも 10^{-4} Torr 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さらに高める。このよう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上であり、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図のよう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ように網目ができるだけ細か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 In_2O_3 と蛍光体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と発光輝度との関係(曲線 a)を本発明の蛍光表示管の蛍光膜に用いられている発光組成物の構成成分である蛍光体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、Aは In_2O_3 生粉と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である ZnS:Cu、Al(蛍光体(1)の1)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(曲線 a)と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である蛍光体(1)の1単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線 b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフ、Bは In_2O_3 生粉と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である

($\text{Zn}_{0.95}$ 、 $\text{Cd}_{0.05}$)S:Cu、Al(蛍光体(1)の2)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(曲線 a)と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である蛍光

体(1)の2単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフ、Cは In_2O_3 生粉と Eu^{2+} 付活量が 3×10^{-2} g原子/モルである蛍光体(2)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(曲線a)と Eu^{2+} 付活量が 3×10^{-2} g原子/モルである蛍光体(2)単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフ、Dは In_2O_3 生粉とCe付活量が 10^{-2} g原子/モルである $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (蛍光体(3)の1)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(曲線a)とCe付活量が 10^{-2} g原子/モルである蛍光体(3)の1単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフ、Eは In_2O_3 生粉とCe付活量が 10^{-2} g原子/モルである $\text{Y}_3(\text{Al}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (蛍光体(3)の2)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(曲線a)とCe付活量が 10^{-2} g原子/モルである蛍光体(3)の2単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフ、Fは In_2O_3 生粉とMn付活量が 2×10^{-2} g原子/モルである蛍光体(4)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(曲線a)とMn付活量が 2×10^{-2} g原子/モルである蛍光体(4)単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフおよびGは In_2O_3 生粉とTb付活量が 5×10^{-2} g/gである蛍光体(5)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(曲線a)とTb付活量が 5×10^{-2} g/gである蛍光体(5)単独を蛍光膜とする蛍光表示管(曲線b)の陽極プレート電圧と発光輝度との関係を示すグラフである。

第3図から明らかなように、本発明の蛍光表示管は該発光組成物の構成成分である蛍光体単独の場合には輝度が急速に低下して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も高輝度の緑色発光を示す。例えば陽極プレート電圧が100Vの低速電子線励起下においては、本発明の蛍光表示管は該

本発明の蛍光表示管の蛍光膜に用いられている発光組成物の構成成分である蛍光体単独を蛍光膜とする蛍光表示管の数100倍〔第2図-A, B, C〕乃至数1000倍〔第2図-C, D, E, F〕の発光輝度を有する。

第4図は陽極プレート電圧80Vの場合の本発明の蛍光表示管の蛍光膜である発光組成物の In_2O_3 /蛍光体の値(重量比)と発光輝度との関係を示すグラフであり、A, B, C, D, E, FおよびGはそれぞれ蛍光体(1)の1、(1)の2、(2)、(3)の1、(3)の2、(4)および(5)の場合のグラフである。第4図から明らかなように蛍光体がいずれの場合も In_2O_3 /蛍光体の値が1/9より小さい場合あるいは9/1より大きい場合は、発光輝度は極度に低下する。また蛍光体がいずれの場合も In_2O_3 /蛍光体の値が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。

なお上述のように第1図は In_2O_3 生粉を用いた場合の In_2O_3 /蛍光体の値と発光輝度との関係を示すグラフであるが、 In_2O_3 生粉のかわりに焼成 In_2O_3 を用いた場合も第1図とはほぼ同様の結果が得られる。また第1図には示されていないが蛍光体が蛍光体(1)~(5)のうちの2種以上より構成される場合でも同様の結果が得られ、

In_2O_3 /蛍光体の値が1/9乃至9/1の範囲にあれば本発明に含まれることは言うまでもない。

第5図A~Fは本発明の蛍光表示管および $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を蛍光膜とする蛍光表示管の発光スペクトルであり、A, B, C, DおよびEは In_2O_3 と蛍光体(1)の1、(2)、(3)の2、(4)および(5)とをそれぞれ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の発光スペクトルであり、Fは $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を蛍光膜とする従来の蛍光表示管の発光スペクトルである。第5図A~Eに示される本発明の蛍光表示管の発光スペクトルのピークは第5図-Fに示される $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を蛍光膜とする蛍光表示管の発光スペクトルのピークよりも緑色に近いものであり、かつ発光スペクトル半値幅は $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を蛍光膜とする蛍光表示管のそれよりもせまく、したがって本発明の蛍光表示管の発光色は $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を蛍光膜とする蛍光表示管の発光色もより色純度の良い緑色であることがわかる。第6図は第5図A~Fに示される本発明の

蛍光表示管および $ZnO:Zn$ を蛍光膜とする蛍光表示管の発光スペクトルの色度点を CIE 表色系色度座標上に示すものであり、色度点 A~F はそれぞれ第 5 図 A~F の発光スペクトルに相当する。第 6 図からも本発明の蛍光表示管の発光色（色度点 A, B, C, D および E）が $ZnO:Zn$ を蛍光膜とする蛍光表示管の発光色（色度点 F）よりも色純度の良い緑色であることがわかる。なお発光スペクトルが第 5 図 A~E に示される本発明の蛍光表示管はその蛍光膜に用いられる発光組成物の構成成分である蛍光体が単一の蛍光体よりなるものであるが、構成成分である蛍光体が蛍光体(1)~(5)のうちの 2 種以上からなるいかなる組合せの場合であつても本発明の蛍光表示管は $ZnO:Zn$ を蛍光膜とする蛍光表示管と比較して色純度の良い緑色発光を示す。

以上述べたように本発明は高輝度の緑色発光を示す新規な蛍光表示管を提供するものであり、また本発明の蛍光表示管は $ZnO:Zn$ を蛍光膜とする従来の蛍光表示管よりもより色純度の良い緑色発光を示すものであつて、その工業的利用価値は極めて大なるものである。

次に実施例について本発明を説明する。

実施例 1

In_2O_3 生粉（セラック製試薬）1 重量部と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である蛍光体(1)の 1, 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 200 mg を 0.01% の水ガラスを含む蒸留水 100 cc 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り支持された $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ のアルミニウム陽極プレート上に塗布密度がおよそ 10 mg/cm^2 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プレート上の蛍光膜に対向させておよそ 5 mm の間隔をおいて配置し、この一対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^{-5} Torr 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さらに高めた。このようにして第 1 図に示される構造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 80 V、陰極電圧を 0.6 V および電流を 40 mA とすると発光輝度が 10 ft-L の緑色発光を示した。

実施例 2

In_2O_3 生粉（セラック製試薬）をアルミナルツボに詰めて空気中で 1400°C 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砕した後、この焼成 In_2O_3 1 重量部と Cu および Al 付活量がいずれも 10^{-4} g/g である蛍光体(1)の 2, 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 80 V、陰極電圧を 0.6 V および電流を 40 mA とすると発光輝度が 8 ft-L の緑色発光を示した。

実施例 3

In_2O_3 生粉（守随彦太郎商店製試薬）1 重量部と Eu^{2+} 付活量が 3×10^{-2} g 原子/モルである蛍光体(2) 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 80 V、陰極電圧を 0.6 V および電流を 40 mA とすると発光輝度が 6.5 ft-L の緑色発光を示した。

実施例 4

In_2O_3 生粉（守随彦太郎商店製試薬）をアルミナルツボに詰めて窒素 98% と水素 2% とからなる弱還元性雰囲気中で 1200°C 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砕した後、この焼成 In_2O_3 1 重量部と Ce 付活量が 10^{-2} g 原子/モルである蛍光体(3)の 1, 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 80 V、陰極電圧を 0.6 V および電流を 40 mA とすると発光輝度が 6 ft-L の緑色発光を示した。

実施例 5

In_2O_3 生粉（セラック製試薬）1 重量部と Ce 付活量が 10^{-2} g 原子/モルである蛍光体(3)の 2, 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 80 V、陰極電圧を 0.6 V および電流を 40 mA とすると発光輝度が 7 ft-L の緑色発光を示した。

実施例 6

13

In_2O_3 生粉(セラック製試薬)をアルミナルツボに詰めて空气中で 1200°C 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 1重量部とMn 付活量が 2×10^{-2} g原子/モルである螢光体(4) 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と同様にして螢光表示管を作製した。この螢光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6Vおよび電流を40mAとすると発光輝度が4 ft-Lの緑色発光を示した。

実施例 7

In_2O_3 生粉(守随彦太郎商店製試薬) 1重量部とTb 付活量が 5×10^{-2} g/gである螢光体(5) 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と同様にして螢光表示管を作製した。この螢光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6Vおよび電流を40mAとすると発光輝度が4 ft-Lの緑色発光を示した。

実施例 8

In_2O_3 生粉(セラック製試薬) 2重量部とMn 付活量が 2×10^{-2} g原子/モルである螢光体(4) 1重量部と Eu^{2+} 付活量が 3×10^{-2} g原子/モルである螢光体(2) 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と同様にして螢光表示管を作製した。この螢光表示管は陽極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6Vおよび電流を40mAとすると発光輝度が5 ft-Lの緑色発光を示した。

実施例 9

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气中で 1000°C 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 2重量部とCuおよびAl 付活量がいずれも 10^{-4} g/gである螢光体(1)の1、1重量部とMn 付活量が 2×10^{-2} g原子/モルである螢光体(4) 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と同様にして螢光表示管を作製した。この螢光表示管は陽

14

極プレート電圧を80V、陰極電圧を0.6Vおよび電流を40mAとすると発光輝度が7 ft-Lの緑色発光を示した。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は螢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……螢光膜、13……セラミック基板、14……陰極、15……格子電極、16……容器、17……高真空に保たれた表示管内部。

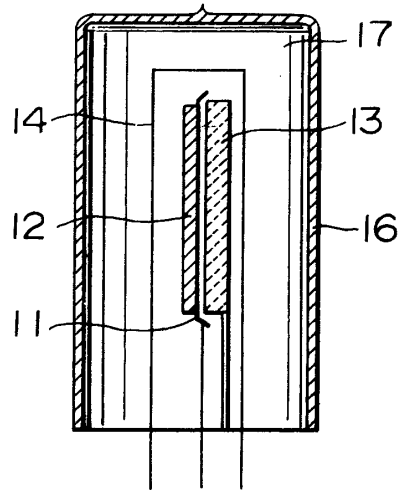
第3図A~Gは本発明の螢光表示管の陽極プレート電圧(加速電圧)と発光輝度との関係(曲線a)と本発明螢光表示管の螢光膜に用いられている発光組成物の構成成分である螢光体単独を螢光膜とする螢光表示管の陽極プレート電圧と発光輝度との関係(曲線h)とを対比して示すグラフであり、A、B、C、D、E、FおよびGはそれぞれ In_2O_3 生粉に螢光体(1)の1、(1)の2、(2)、(3)の1、(3)の2、(4)および(5)を等重量部混合した場合を示すものである。

第4図は陽極プレート電圧80Vの場合の本発明の螢光表示管の螢光膜である発光組成物の In_2O_3 /螢光体の値(重量比)と発光輝度との関係を示すグラフであり、A、B、C、D、E、FおよびGはそれぞれ螢光体(1)の1、(1)の2、(2)、(3)の1、(3)の2、(4)および(5)の場合のグラフである。

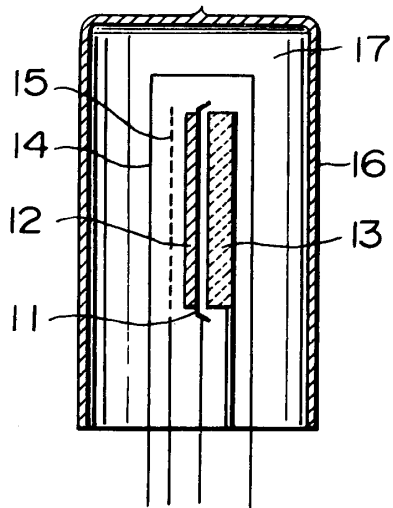
第5図は本発明の螢光表示管および $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を螢光膜とする従来の螢光表示管の発光スペクトルであり、A、B、C、D、およびEは In_2O_3 と螢光体(1)の1、(2)、(3)の2、(4)および(5)とをそれぞれ混合してなる発光組成物を螢光膜とする本発明の螢光表示管の発光スペクトル、Fは $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を螢光膜とする従来の螢光表示管の発光スペクトルである。

第6図は本発明の螢光表示管および $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を螢光膜とする従来の螢光表示管の発光色度点をCIE表色色度座標上に示すものであり、色度点A~Eは第5図A~Eの発光スペクトルに対応するものであり、色度点Fは $\text{ZnO}:\text{Zn}$ を螢光膜とする従来の螢光表示管の発光色度点である。

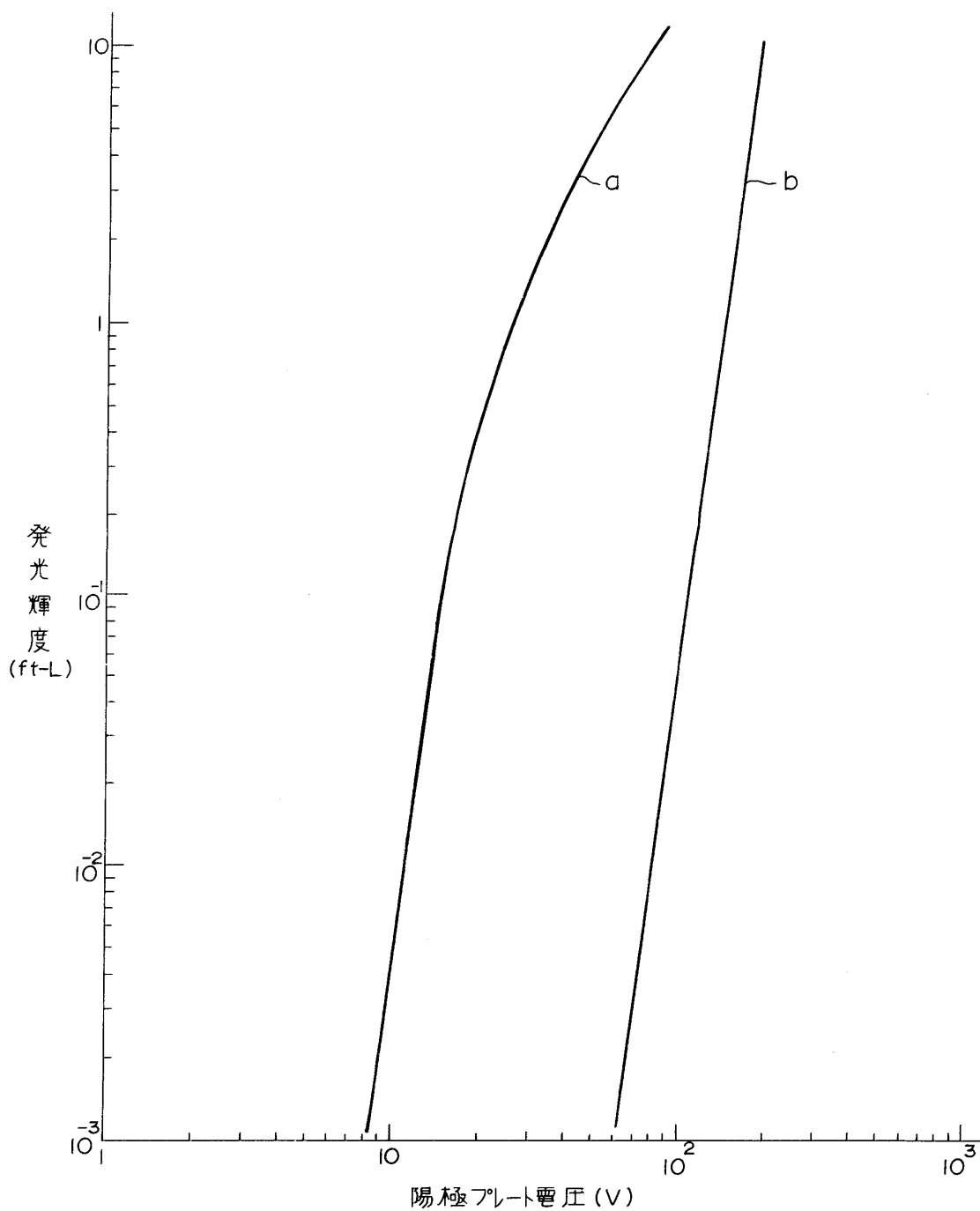
第 1 図



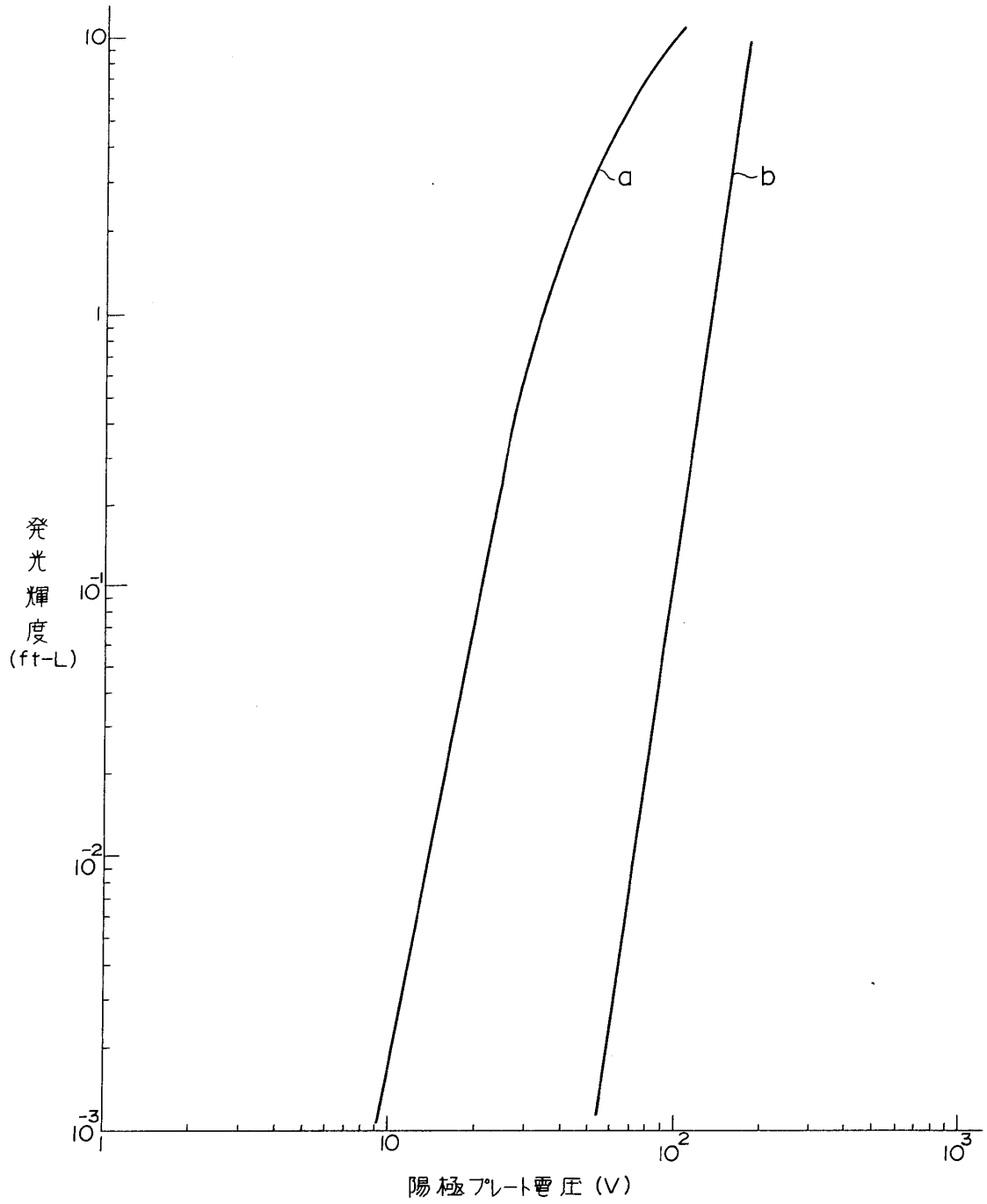
第 2 図



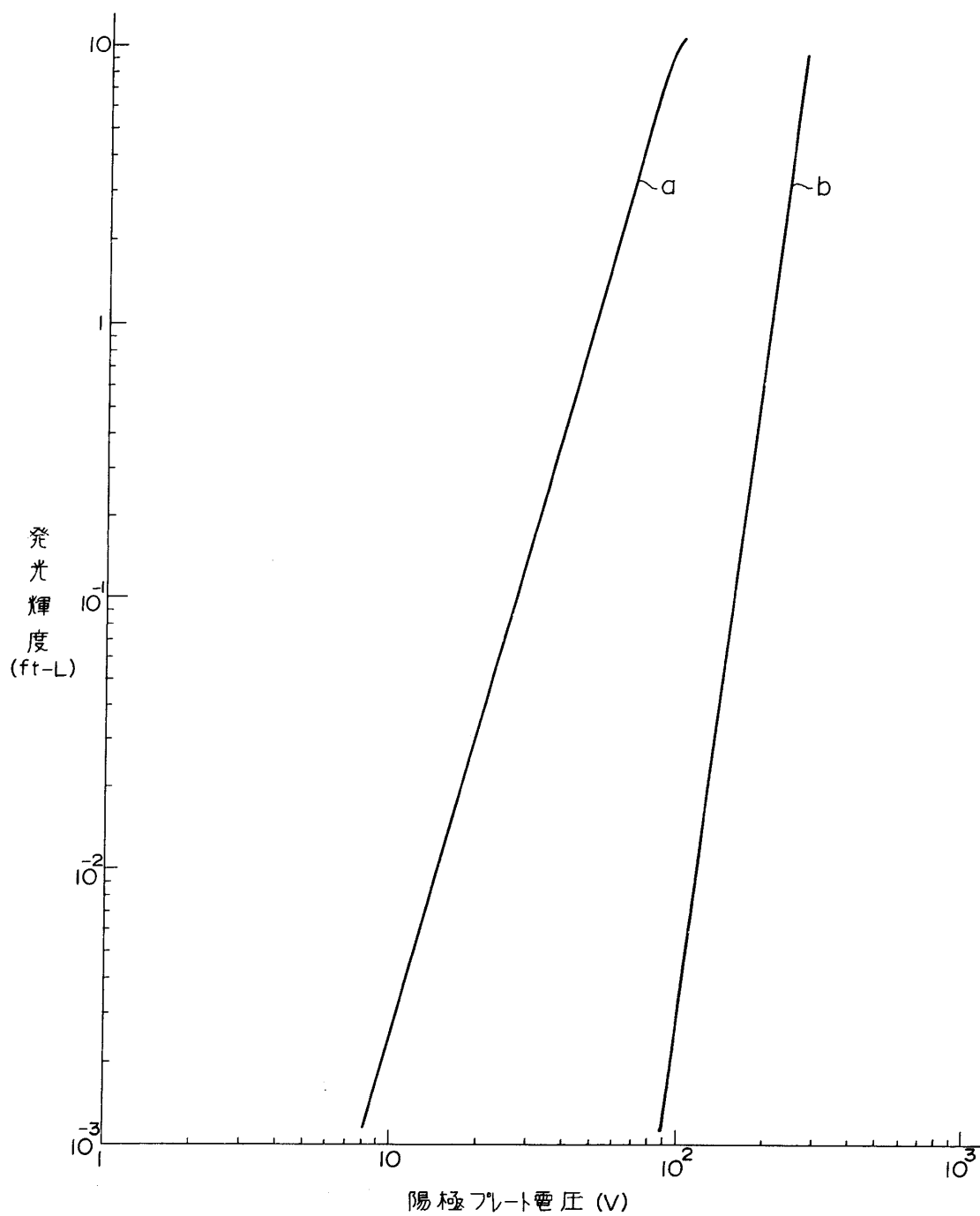
第3図 -(A)



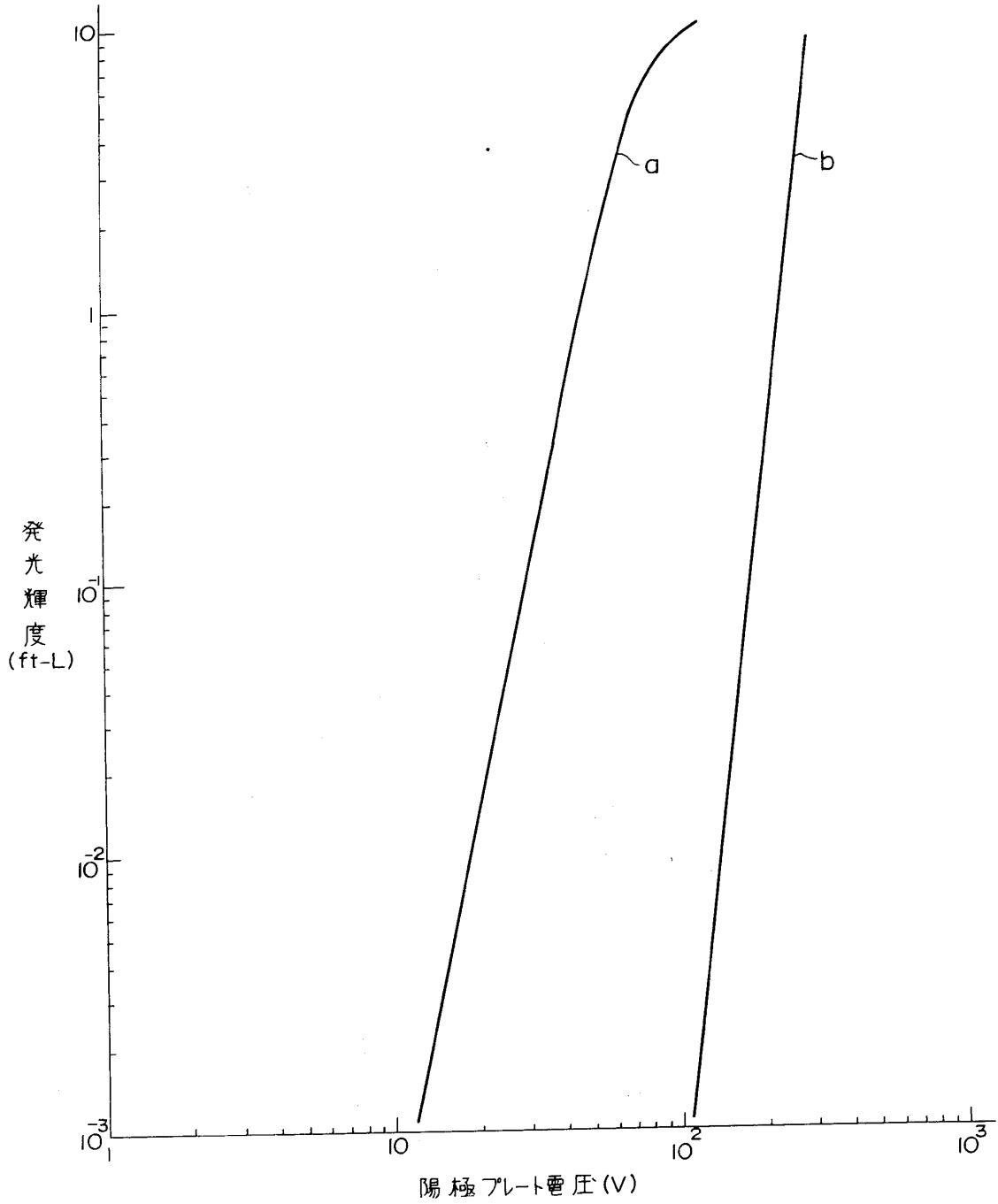
第3図 -(B)



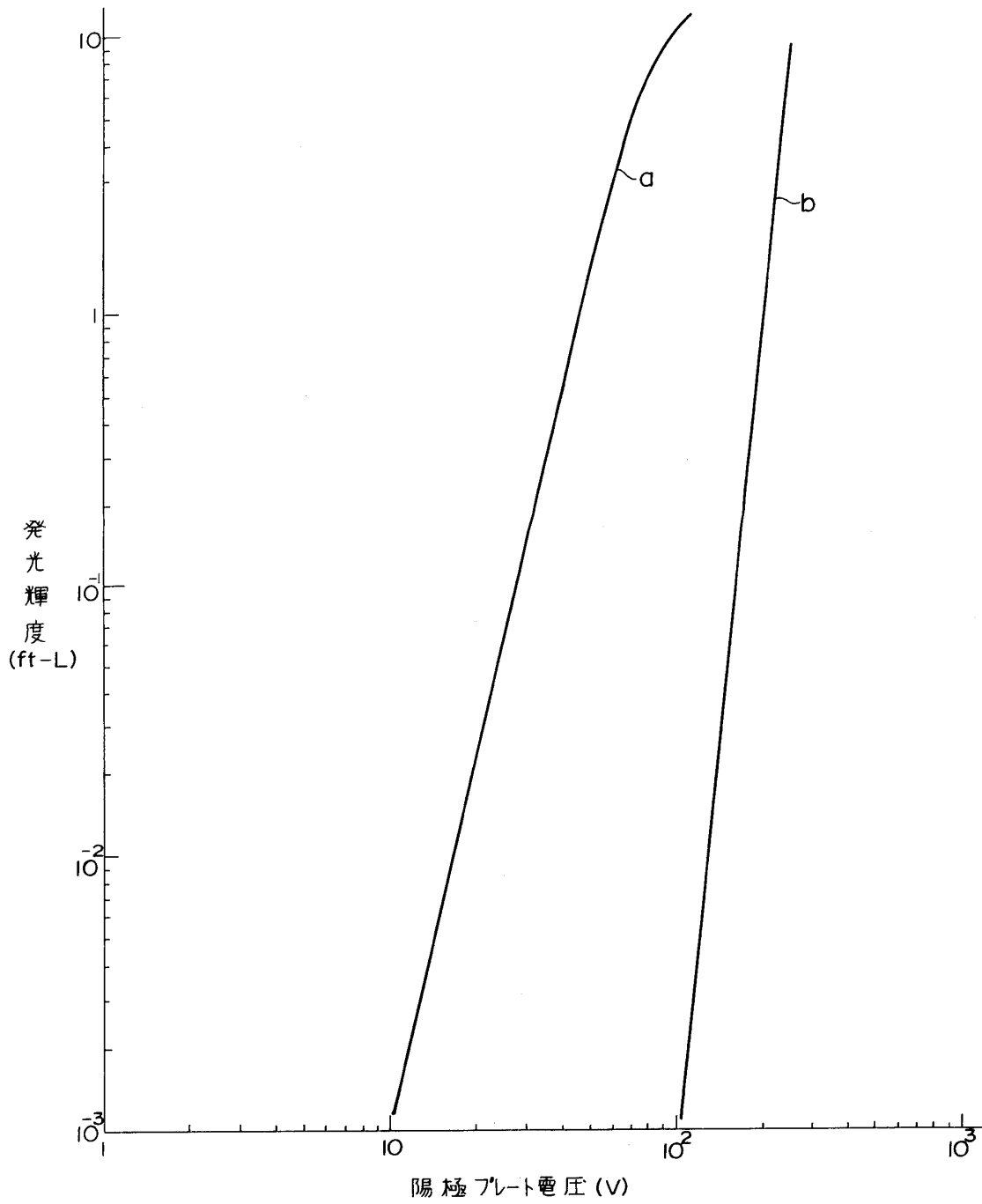
第3図 -(C)



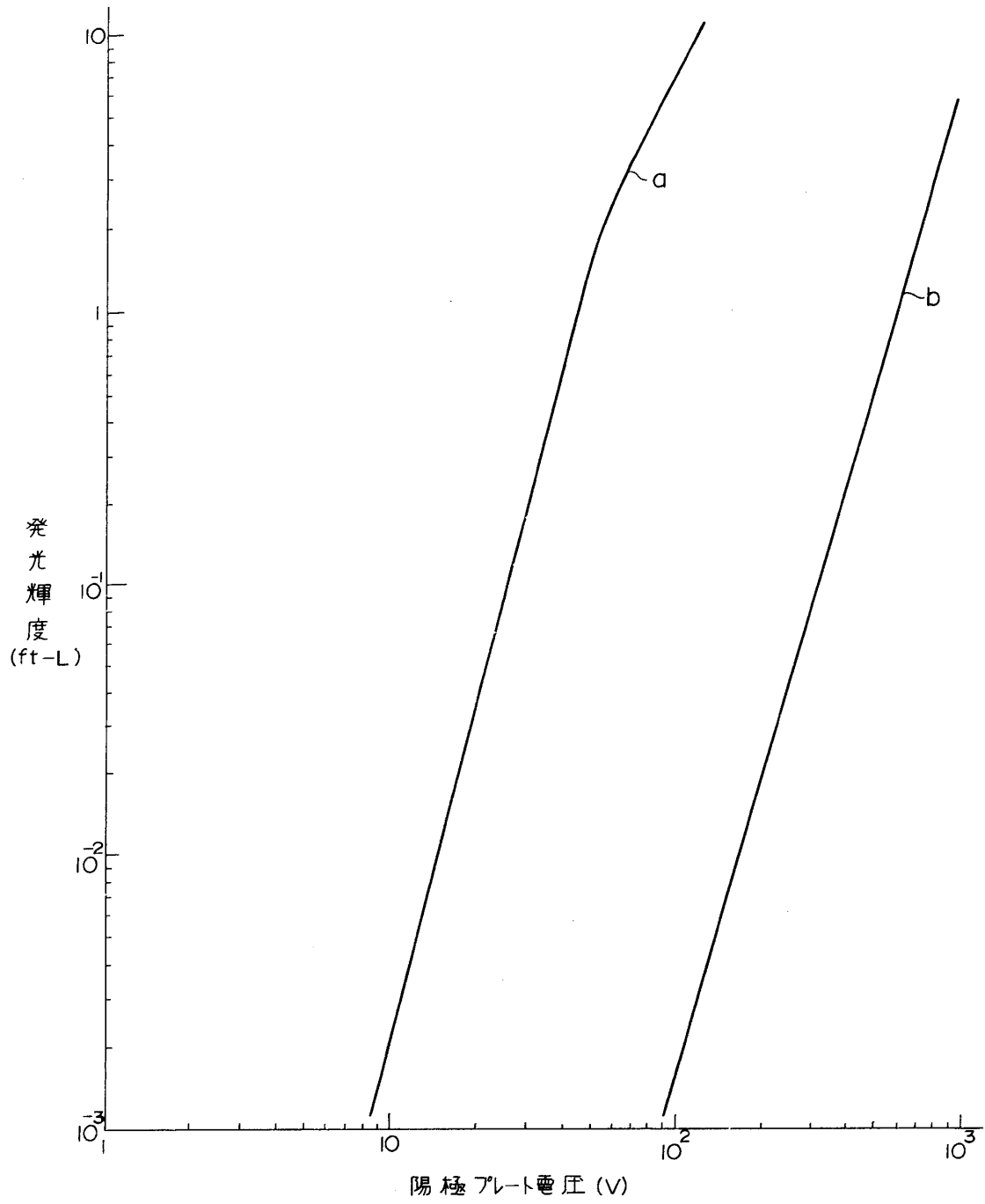
第3図 -(D)



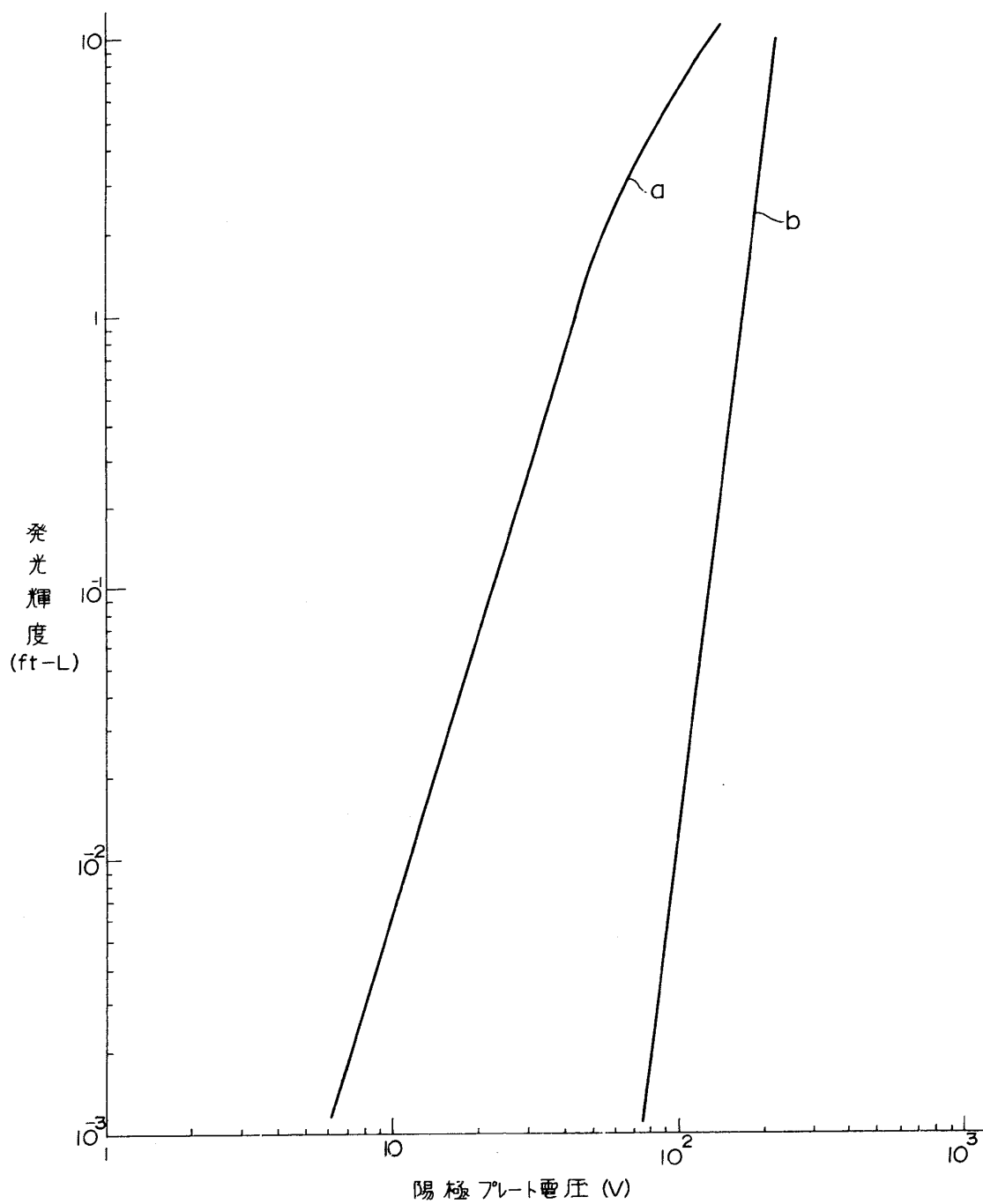
第3図 -(E)



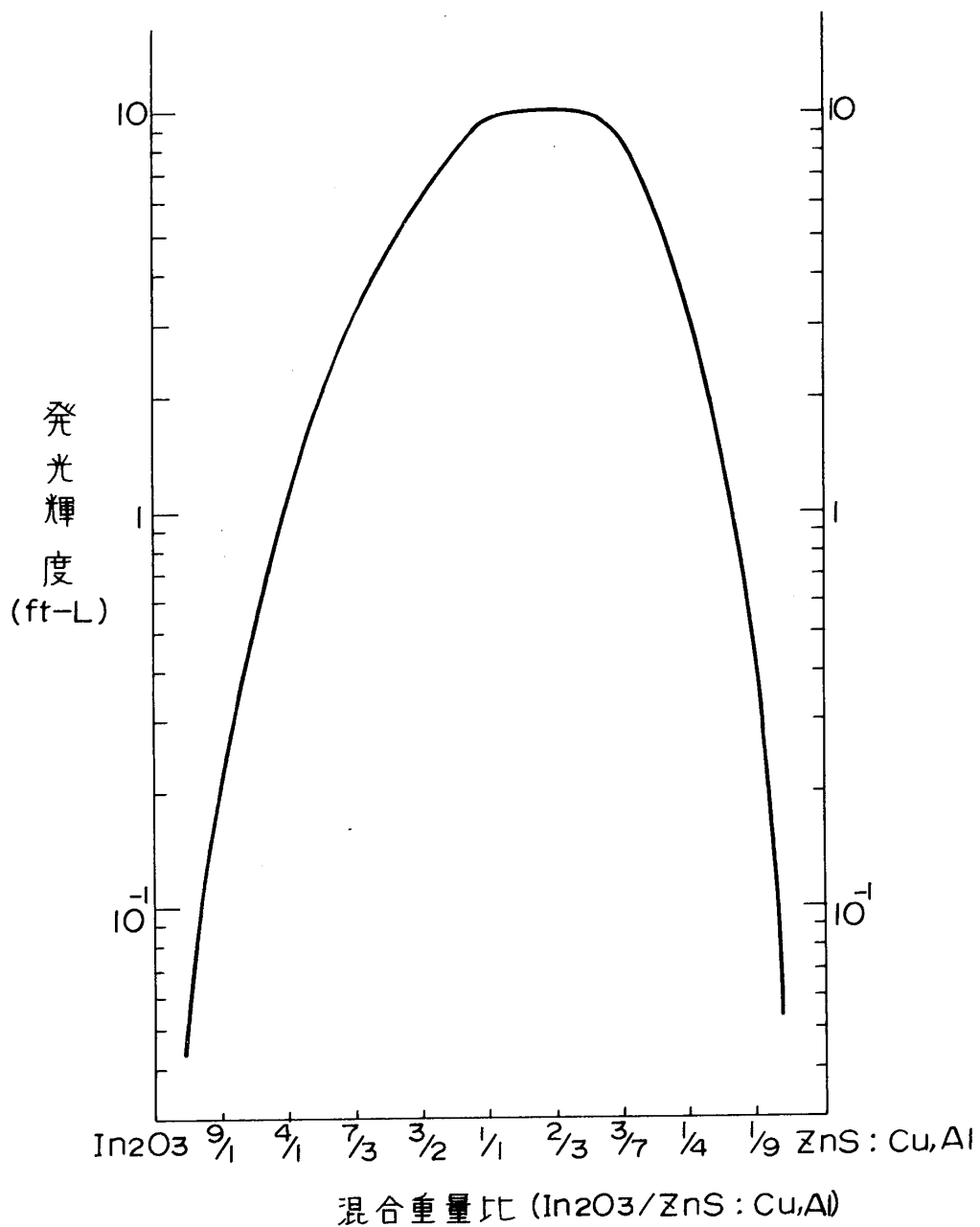
第3図 -(F)



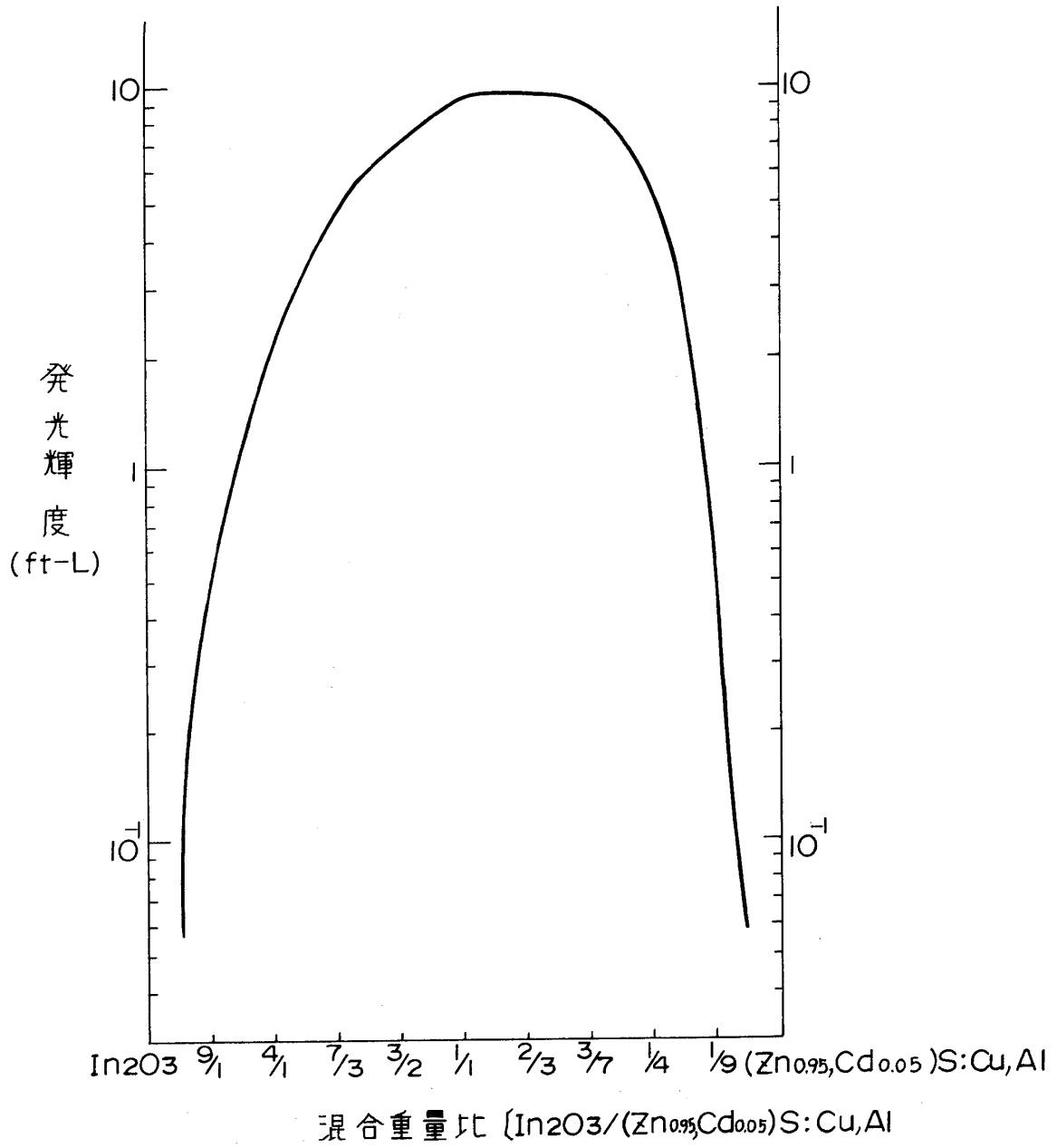
第3図 -(G)



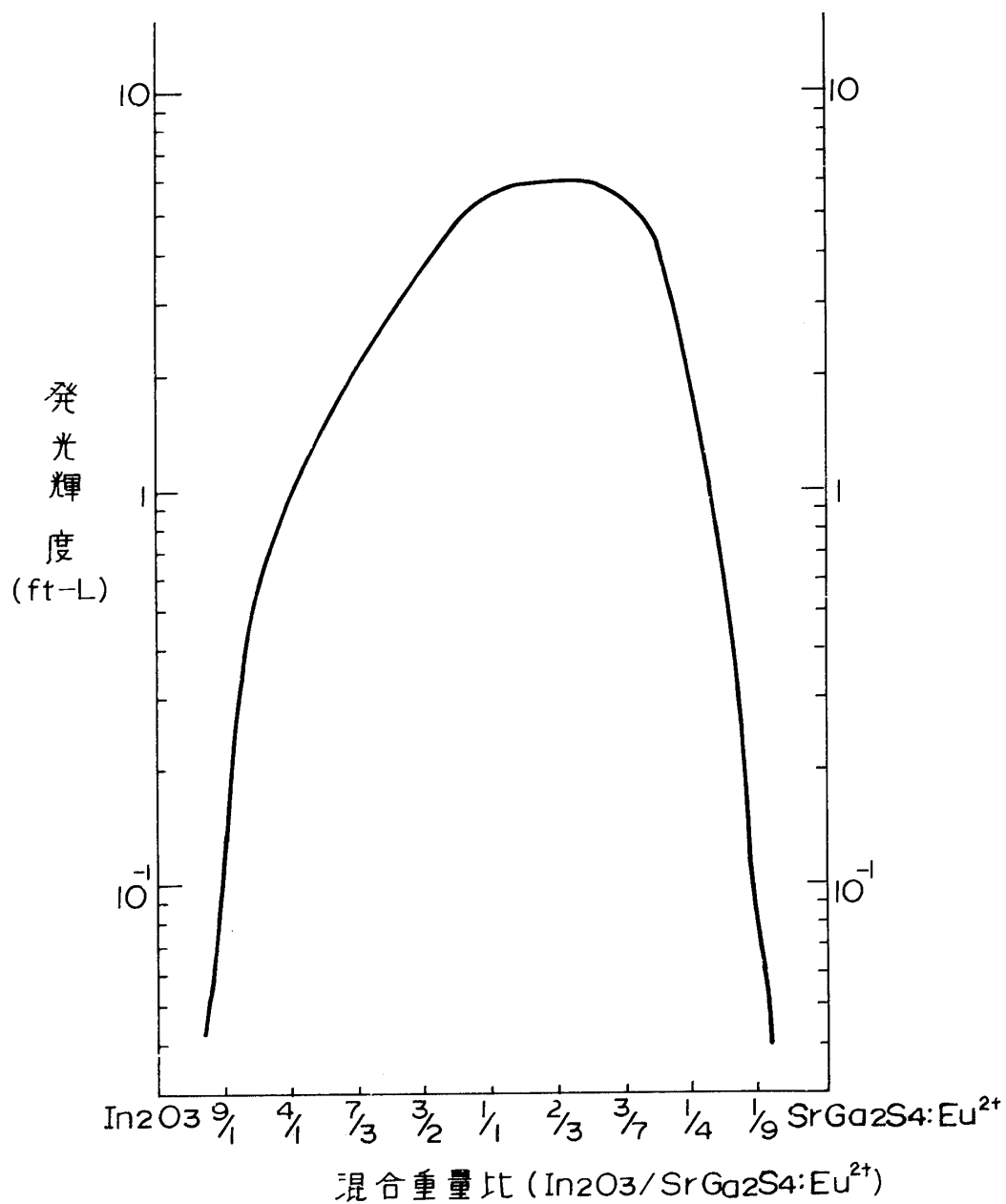
第4図 -(A)



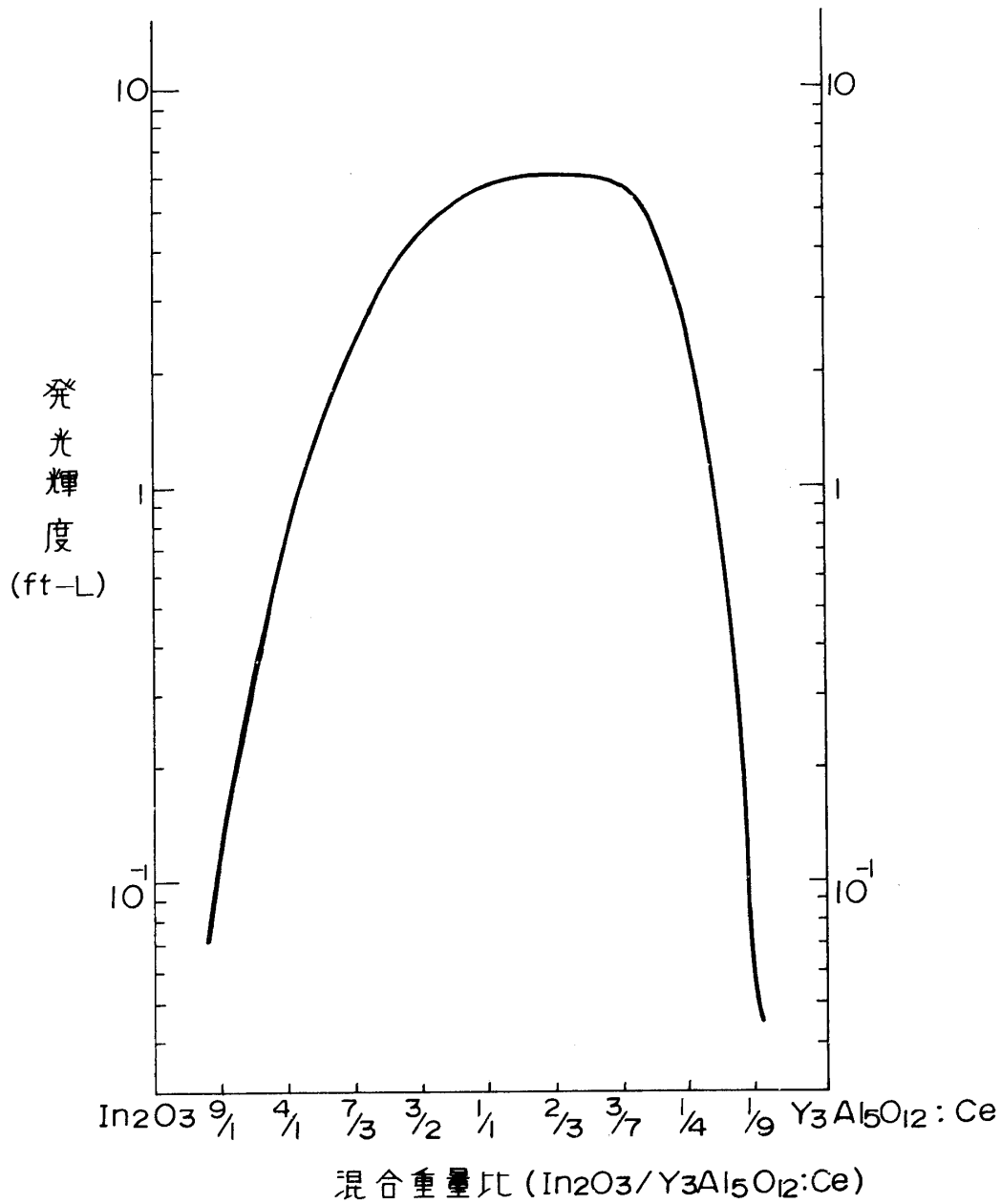
第4図-(B)



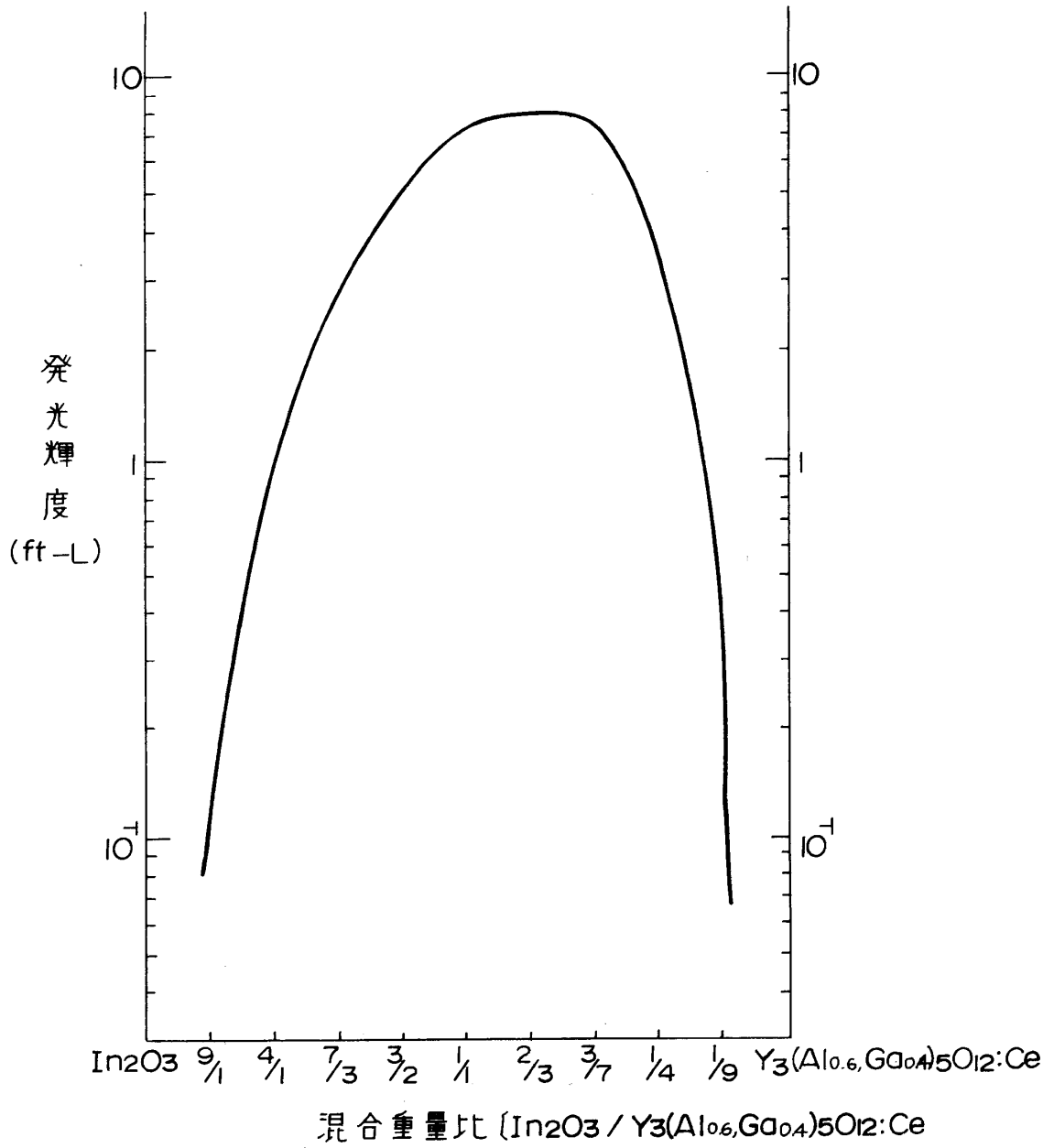
第 4 図 - (C)



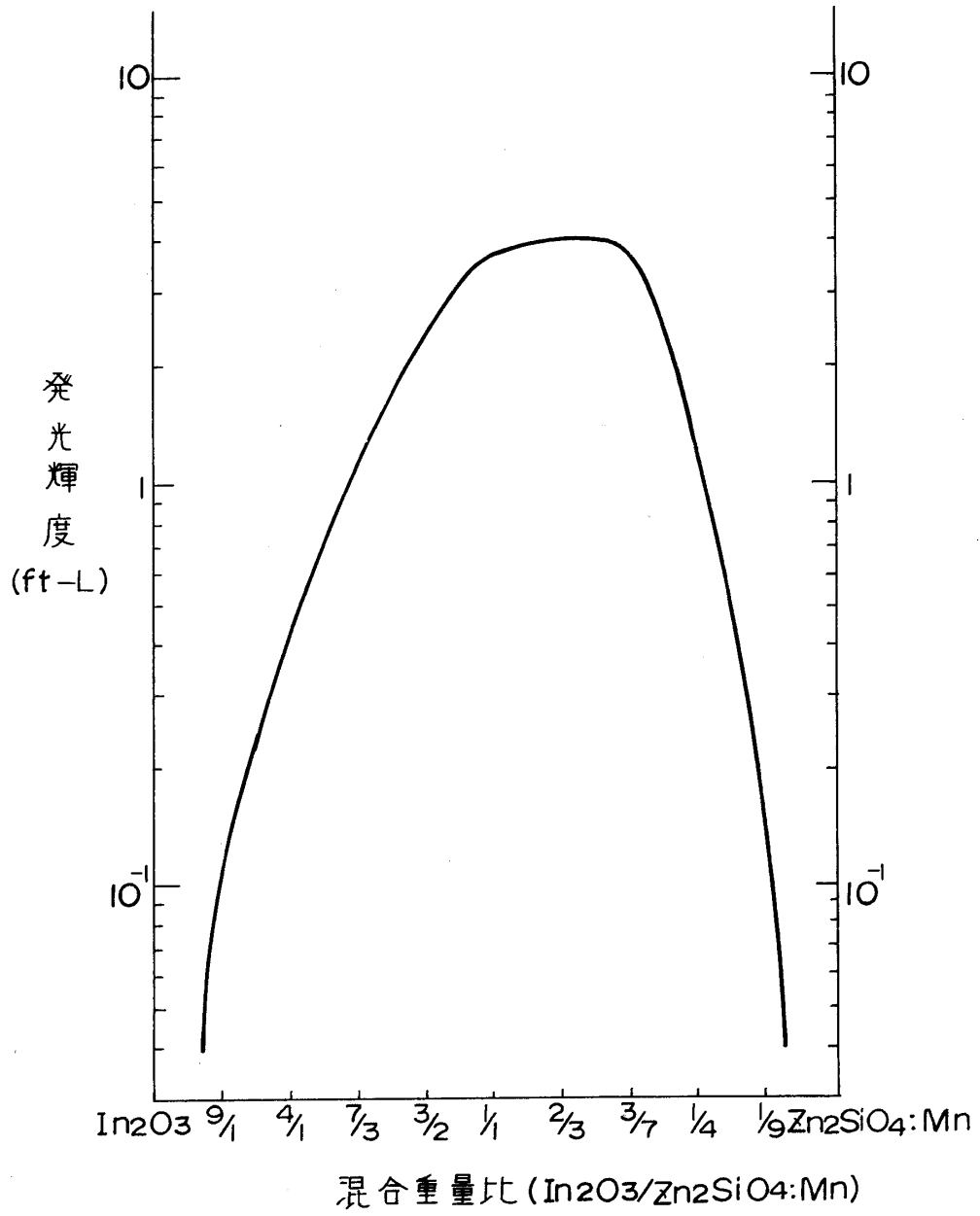
第4図 -(D)



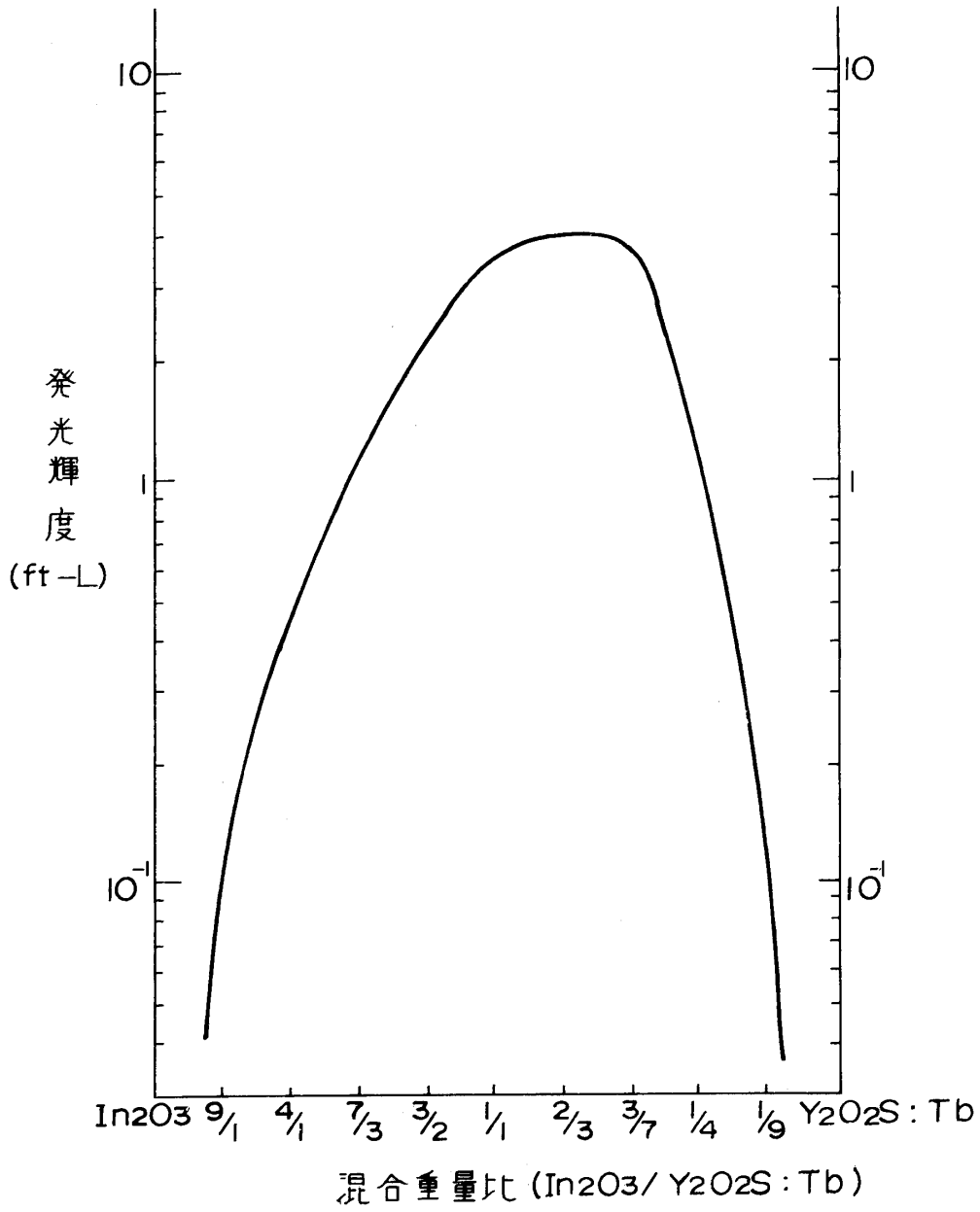
第4図 -(E)



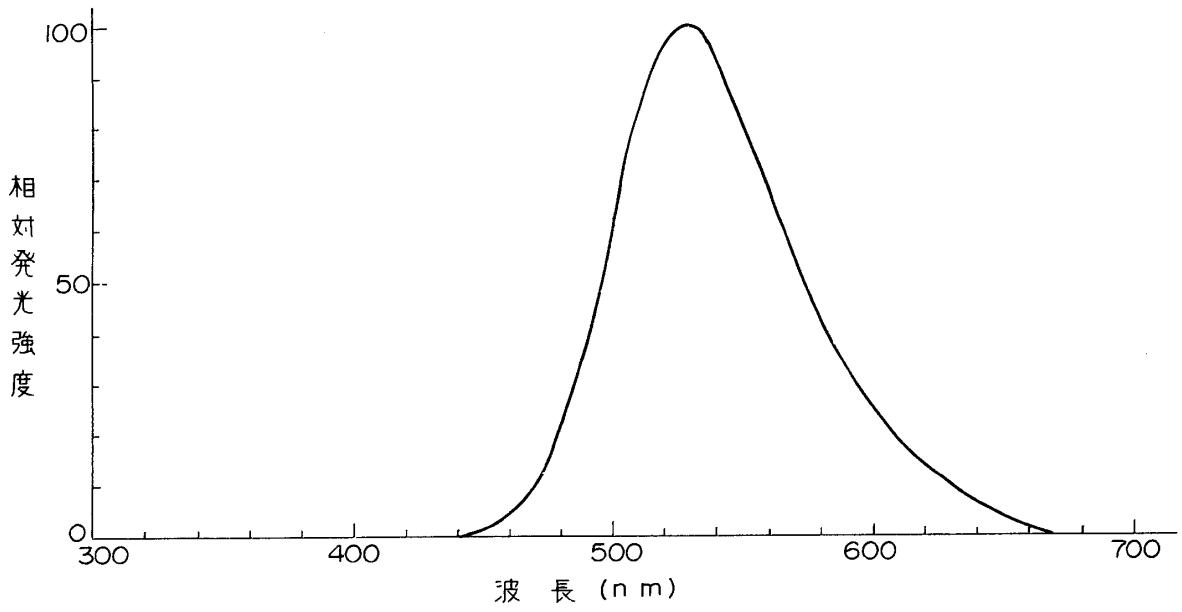
第4図 -(F)



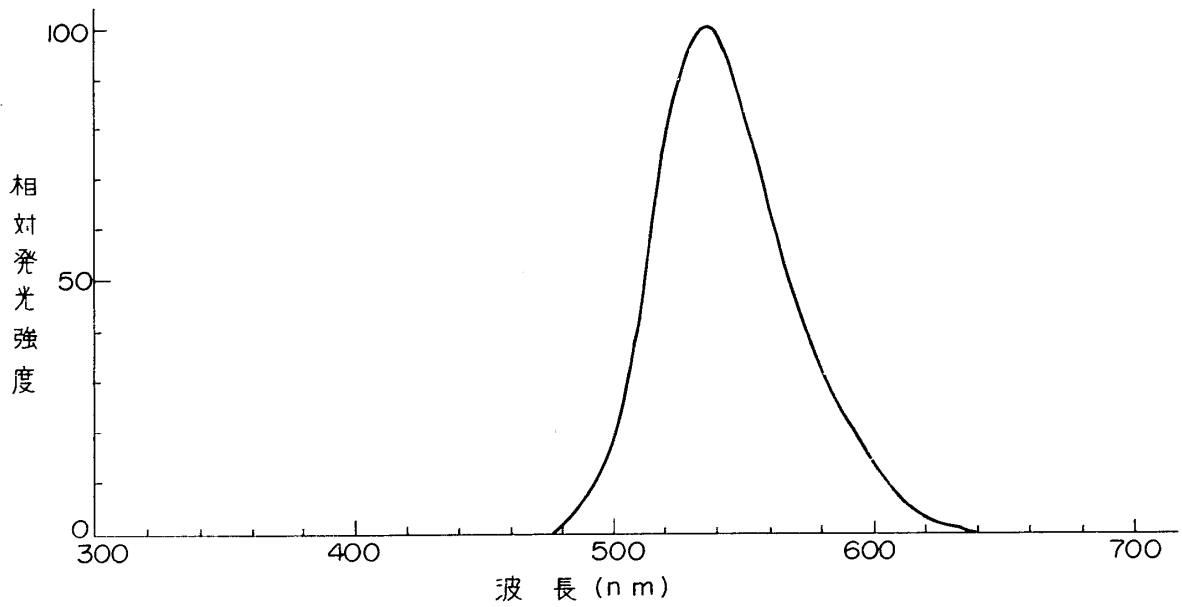
第4図 -(G)



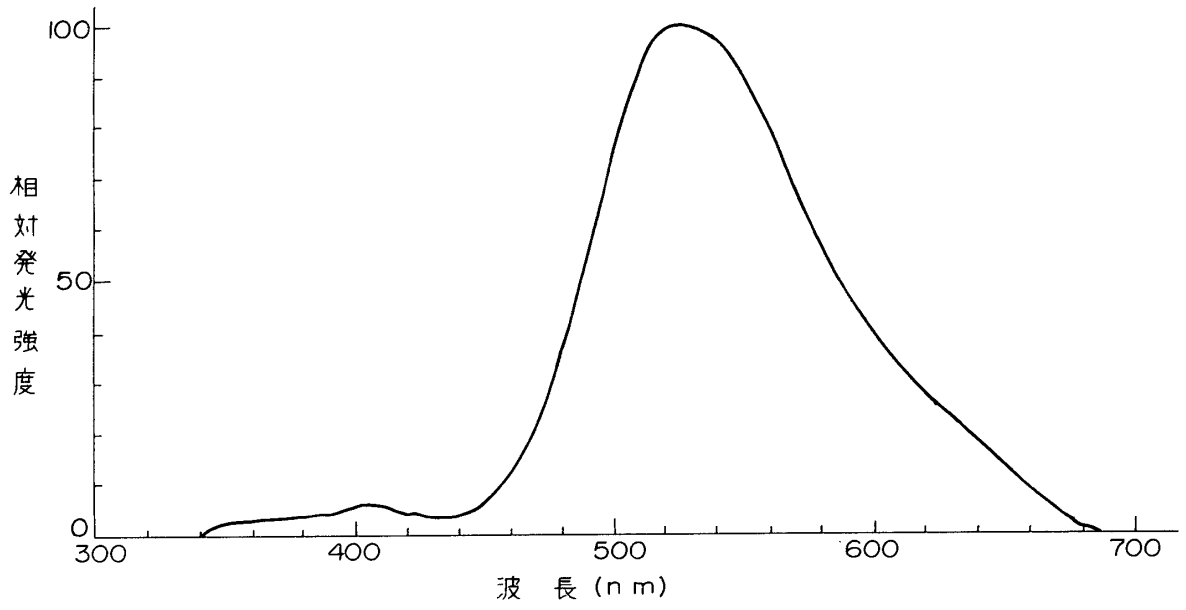
第 5 図 -(A)



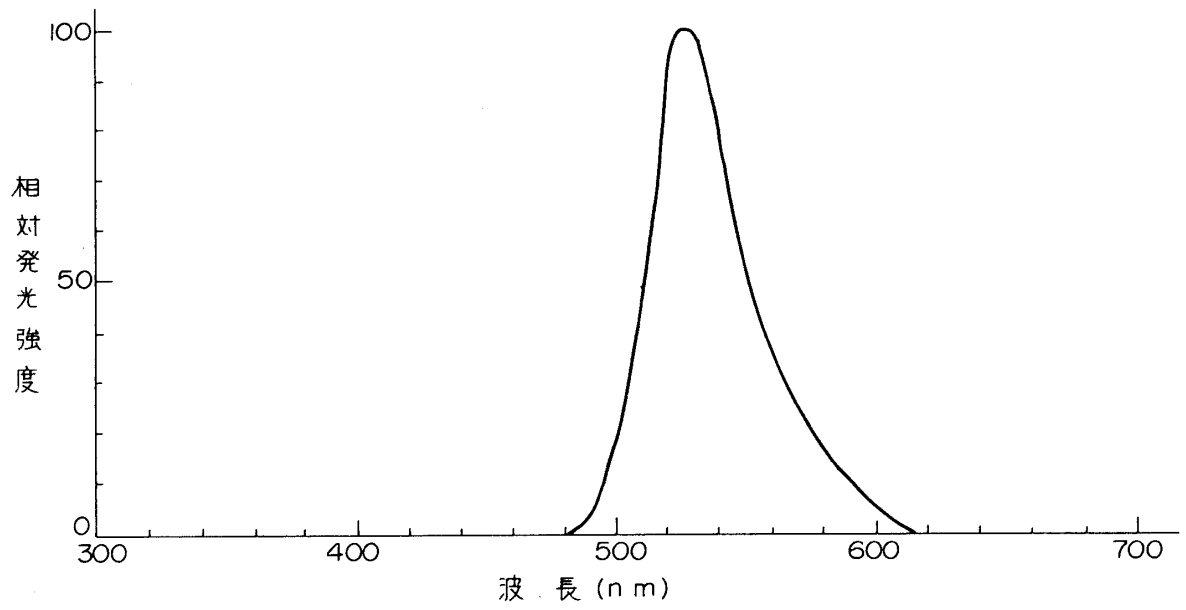
第 5 図 -(B)



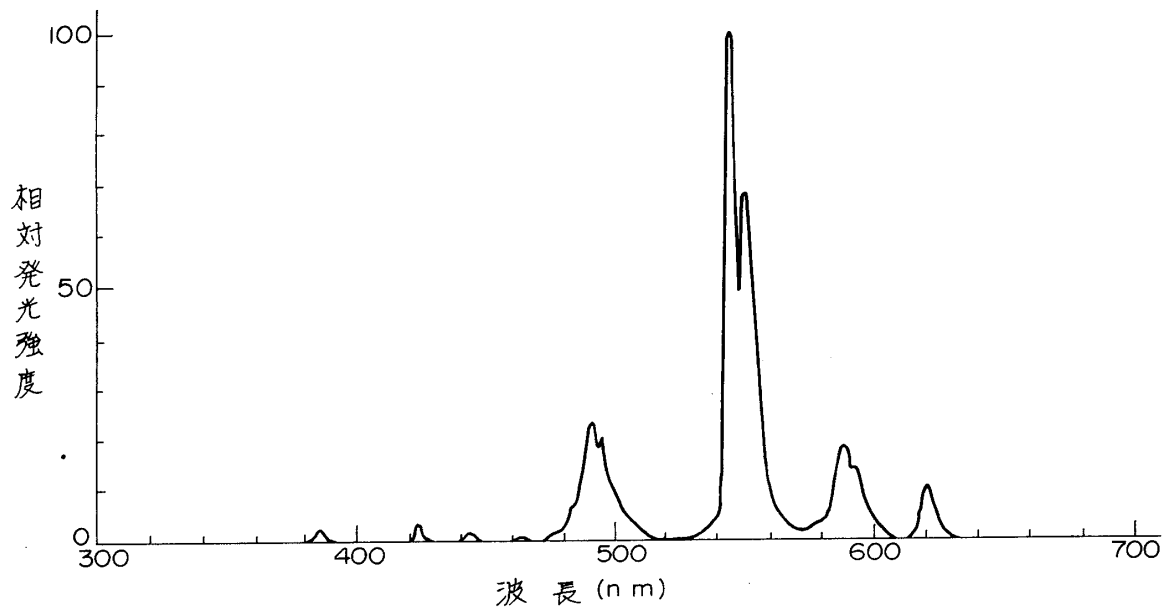
第5図 -(C)



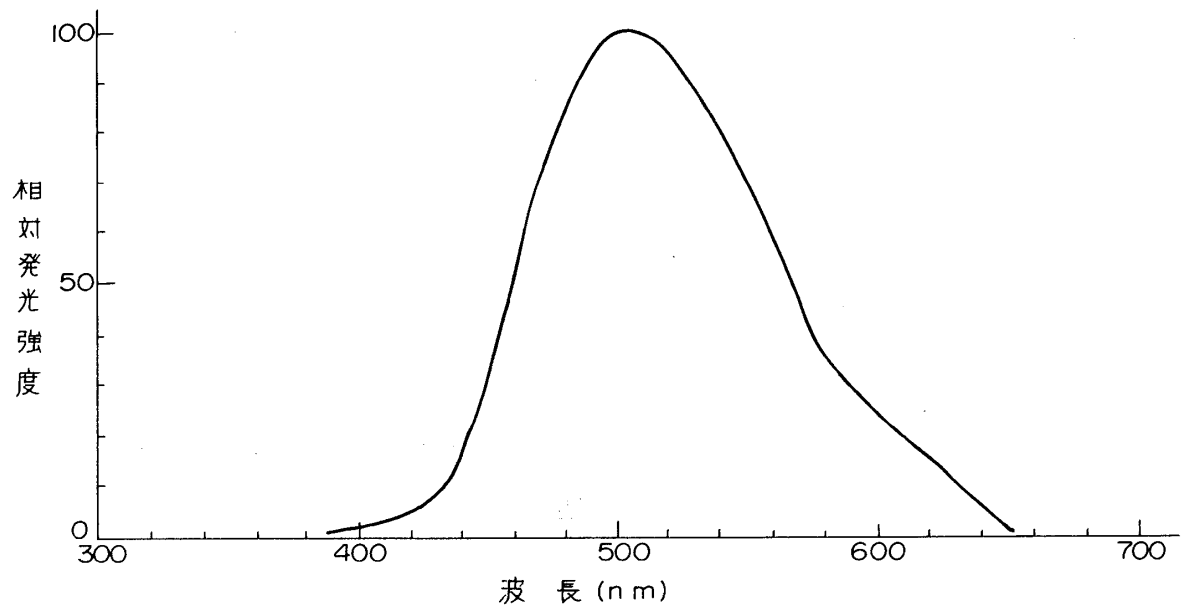
第5図 -(D)



第5図 -(E)



第5図 -(F)



第 6 图

