

(19)日本国特許庁（J P）

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002－373599  
(P2002－373599A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

|                         |      |               |                           |
|-------------------------|------|---------------|---------------------------|
| (51)Int.Cl <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード <sup>*</sup> ( 参考 ) |
| H 0 1 J 29/20           |      | H 0 1 J 29/20 | 4 H 0 0 1                 |
| C 0 9 K 11/08           |      | C 0 9 K 11/08 | F 5 C 0 3 6               |
|                         |      |               | G                         |
| 11/56                   | CPC  | 11/56         | CPC                       |
| H 0 1 J 31/15           |      | H 0 1 J 31/15 | E                         |
|                         |      | 審査請求 未請求      | 請求項の数 5 O L ( 全 5 数 )     |

(21)出願番号 特願2001－182271(P2001－182271)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71)出願人 000117940  
ノリタケ伊勢電子株式会社  
三重県伊勢市上野町字和田700番地  
(72)発明者 辻 斉  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢電  
子工業株式会社内  
(72)発明者 北村 仁美  
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢電  
子工業株式会社内  
(74)代理人 100100251  
弁理士 和気 操

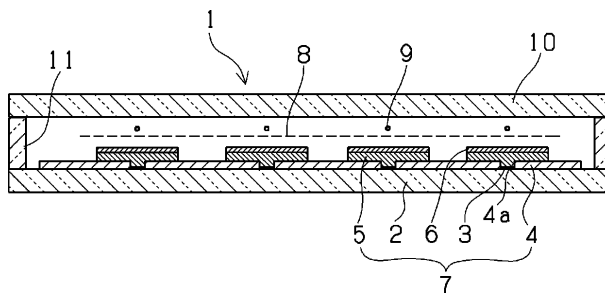
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低速電子線用蛍光体、その製造方法および蛍光表示管

(57)【要約】

【課題】 高温度雰囲気においても、発光輝度が径時的に不均一化しない低速電子線用蛍光体、その製造方法およびその蛍光体を用いた蛍光表示管を提供する。

【解決手段】 無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体であって、該無機物粒子の表面に導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆されてなり、蛍光体を製造するための印刷ペーストにはバインダー樹脂および有機金属アルコラートを含有し、蛍光表示管は上記低速電子線用蛍光体を用いる。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体であって、前記無機物粒子の表面に導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆されてなることを特徴とする低速電子線用蛍光体。

**【請求項 2】** 前記導電性およびガスバリアー性酸化物層は蛍光体全体に対して 1~10 質量%含まれていることを特徴とする請求項 1 記載の低速電子線用蛍光体。

**【請求項 3】** 無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体に塗膜形成剤を加えて印刷ペーストにする工程と、該ペーストを基板上に印刷、乾燥、焼成する工程とを備えた導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆された低速電子線用蛍光体の製造方法であって、  
前記塗膜形成剤は、バインダー樹脂および有機金属アルコラートを含有することを特徴とする低速電子線用蛍光体の製造方法。

**【請求項 4】** 前記バインダー樹脂がセルローズ誘導体であることを特徴とする請求項 3 記載の低速電子線用蛍光体の製造方法。

**【請求項 5】** 真空容器内に形成された蛍光体層に低速電子線を射突させて発光させる蛍光表示管において、前記蛍光体層が請求項 1 または請求項 2 記載の低速電子線用蛍光体で形成されてなることを特徴とする蛍光表示管。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は数 V~数 10 V 程度の低い加速電圧で発光するいわゆる低速電子線用蛍光体、その製造方法および該低速電子線用蛍光体を用いた蛍光表示管に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 電卓、オーディオ、家電製品、計測器、医療機器などの表示部に所定のパターンあるいはグラフィックを表示する表示素子や、バックライト、プリンタヘッド、ファックス用光源、複写機用光源などの各種光源、平面テレビ等に自発光型の素子として蛍光表示管が多用されている。これら蛍光表示管は、各種の発光色やマルチカラー化が求められ、また表示部の大型化が進んでいる。従来、導電性が低い蛍光体の場合、蛍光表示管動作中に蛍光体層表面に電荷が蓄積されて、カソード電極とアノード電極との間の電位差が小さくなり輝度が低下するので、例えば粒子径 0.1~1 $\mu$ m 程度の導電性酸化物粒子、例えば  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、インジウムスズオキシサイド（以下、ITO と略称）、 $\text{SnO}_2$  等が機械的に混合されている。

**【0003】** また、少量の導電性物質の添加で十分な導電性を示し低電圧で高効率にて発光できる蛍光体として、蛍光体粒子と導電性膜形成剤とにバインダーを加えて混練し、微粒子塗布法に適したペースト状にして、該ペーストを微粒子塗布法により基板上に塗布して層形成

し、乾燥後、脱バインダー工程において、蛍光体粒子表面に、均一で、かつ連続した導電性膜を付着させた蛍光体知られている（特開平 6-96670 号公報）。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、連続した導電性膜を付着させた蛍光体層を形成することにより、ある程度の輝度は向上するが、次のような問題がある。近年の蛍光表示管は、用途の広がりに伴って大型化し、同一管内に多種多様の記号、図形、数値などの表示部を備え、多数のセグメントで構成されている。表示部の点灯頻度は所望の表示形によって各種多様であり、セグメントによって大幅に異なるため、同一の色表示であっても発光輝度の差があると、表示が不均一化して表示品位が低下する。また、表示の大型化が進むに伴い、振動や衝撃により蛍光体の剥がれが生じやすくなり、連続した導電性膜にクラックや剥がれが生じ、蛍光体の発光輝度が不均一化し、表示品位が低下する。特に高い温度雰囲気で使用される蛍光表示管に、この現象がみられる。

**【0005】** 本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、高温雰囲気においても、発光輝度が径時的に不均一化しない低速電子線用蛍光体、その製造方法およびその蛍光体を用いた蛍光表示管の提供を目的とする。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明の低速電子線用蛍光体は、無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体であって、該無機物粒子の表面に導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆されてなることを特徴とする。また、上記導電性およびガスバリアー性酸化物層は蛍光体全体に対して 1~10 質量%含まれていることを特徴とする。

**【0007】** 本発明の低速電子線用蛍光体の製造方法は、無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体に塗膜形成剤を加えて印刷ペーストにする工程と、該ペーストを基板上に印刷、乾燥、焼成する工程とを備えた導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆された製造方法であって、上記塗膜形成剤は、バインダー樹脂および有機金属アルコラートを含有することを特徴とする。また、上記バインダー樹脂がセルローズ誘導体であることを特徴とする。

**【0008】** 本発明の蛍光表示管は、無機物粒子の表面に導電性およびガスバリアー性酸化物層が被覆されてなる蛍光体層に低速電子線を射突させることにより発光させる蛍光表示管であることを特徴とする。

**【0009】** 発光輝度が径時的に不均一化する原因について研究したところ、表示の大型化が進むに伴い、振動や衝撃により蛍光体表面にクラックや剥がれが生じやすくなり、蛍光表示管内の残留ガスが蛍光体に吸着することがわかった。本発明は、このような知見によりなされたもので、蛍光体粒子の表面に導電性およびガスバリア

一性酸化物層を被覆することにより、特に蛍光体全体に対して1~10質量%被覆することにより、管内残留ガスとの直接的な接触が防げる。その結果、表示が大型化しても、また高温雰囲気においても輝度の変化がなく、表示品位の一定した蛍光表示管が得られる。導電性およびガスバリアー性酸化物層の被覆形成は、バインダー樹脂、特にセルローズ誘導体からなるバインダー樹脂と有機金属アルコラートとを含有する塗膜形成剤を用いることにより、蛍光体粒子の表面にバインダー樹脂が凝集し、次いでこのバインダー樹脂に有機金属アルコラート10が配位すると考えられ、その結果、蛍光体粒子表面に均一に酸化物層が形成される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に使用できる低速電子線用蛍光体は、無機物粒子で数V~数10V程度の低い加速電圧で発光する周知の蛍光体を使用できる。例えば、(Zn, Cd)S系を母体とする(Zn, Cd)S:Ag, Cl蛍光体、ZnS系を母体とする(ZnS:Mn, ZnS:Au, Al)蛍光体、(Zn, Mg)O:Zn蛍光体、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn蛍光体、ZnSiO<sub>4</sub>:Mn蛍光体、ZnS:Mn蛍光体、ZnO:Zn蛍光体等を例示できる。ZnO:Zn蛍光体は導電性は良好であるが残留ガス特性に劣るので、導電性およびガスバリアー性酸化物層を被覆することで、高温雰囲気においても発光輝度特性が経時的に変化しなくなる。

【0011】蛍光体の母体となる無機物粒子の調整、粒径、および付活の方法、付活量等については、従来公知の方法を採用できる。例えば、酸化物原料としては、酸化物自身、大気中の焼成により金属酸化物となる水酸化物、硝酸塩、塩化物、炭酸塩となる無機塩類等が挙げら30れる。これらの原料を乾式または湿式で混合して焼成することにより得られる。なお、低温度で反応を達成するため、リン酸リチウム化合物などのフラックスを少量添加することができる。

【0012】表面に被覆される導電性およびガスバリアー性酸化物層は、上記蛍光体粒子の表面を覆い蛍光表示管内の残留ガスが直接蛍光体に触れるのを阻止し、かつ導電性を付与できる無機酸化物層であれば使用できる。例えばIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、ITO、SnO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>等が例示できる。40

【0013】導電性およびガスバリアー性酸化物層は蛍光体粒子全体に対して1~10質量%となるように形成する。好ましくは1~5質量%、より好ましくは3~4質量%である。1質量%未満では蛍光体の表面を覆うのに十分でなく、導電性が向上せず、また残留ガスの影響を受けやすくなる。10質量%をこえると、被覆層の膜厚が厚くなりすぎ、低速電子線が十分に蛍光体層に侵入せず輝度が向上しない。

【0014】表面に酸化物層を有する低速電子線用蛍光体を製造する方法について説明する。まず印刷ペースト50

を調製する。印刷ペーストは、上記無機物粒子からなる低速電子線用蛍光体と塗膜形成剤とからなり、該塗膜形成剤はバインダー樹脂および有機金属アルコラートを溶媒に溶解して得られる。バインダー樹脂としては有機金属アルコラートを印刷ペースト中で安定化させることができる樹脂であれば使用できる。好適なバインダー樹脂は、セルローズ誘導体であり、エチルセルローズ、メチルセルローズ、酢酸セルローズ、カルボキシメチルセルローズ等が挙げられる。これらの中で、エチルセルローズが後述する有機金属アルコラートとの親和性、印刷性に優れるため好ましい。

【0015】有機金属アルコラートは、アルコールの水酸基の水素を金属で置換した化合物であり、上述した導電性およびガスバリアー性酸化物層を形成できる金属のアルコラートであれば使用できる。好適なアルコラートとしては、エチラート、メチラート等が挙げられる。

【0016】塗膜形成剤の溶媒は、スクリーン印刷用に採用されている従来周知の溶媒を用いることができる。そのような溶媒としては、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートなどのカルビトール類、α-テルピネオール、2-フェノキシエタノールなどの高沸点溶媒が挙げられる。

【0017】印刷ペーストは、有機金属アルコラートを溶媒に溶解し、粘度調整するとともに、有機金属アルコラートの径時的沈殿や混濁を生じることなく、かつ蛍光体の表面を均一に覆うことができるエチルセルローズ等を配合して得られる。印刷ペーストの有機金属アルコラート成分濃度、あるいは、浸漬、乾燥、焼成を繰り返すことにより、酸化物層の膜厚を調整できる。また、印刷ペーストを用いて印刷、乾燥、焼成する工程は、陽極パターン上に周知の方法によって行なうことができる。

【0018】本発明の蛍光表示管について図1および図2により説明する。図1は蛍光表示管の断面図であり、図2は蛍光表示管を構成する陽極基板の部分拡大断面図である。蛍光表示管1は、陽極基板7と、この陽極基板7上方にグリット8と陰極9とを設け、フェースガラス10およびスペーサガラス11を用いて封着して真空引きして形成される。陰極9より発生した低速電子線が陽極基板7上の蛍光体層6に射突して発光する。陽極基板7は、ガラス基板2上に銀を主成分とする導電性ペーストを印刷塗布法により、またはアルミニウムの薄膜法により配線層3を形成した後、スルーホール4aを除くほぼ全面にわたって低融点フリットガラスペーストの印刷塗布法により絶縁層4を形成し、このスルーホール4aを介して電氣的に接続された陽極電極5をグラファイトペーストの印刷塗布法により形成する。この陽極電極5上に、蛍光体層6を印刷塗布法より塗布したのち焼成して陽極基板7が得られる。図2に示すように、蛍光体層6は表面に導電性およびガスバリアー性酸化物層6bが被覆された無機物粒子6aを用いて形成される。蛍光体

粒子の表面が酸化物層6bで覆われているので、蛍光体6aの初期発光輝度が高く、かつ発光輝度が経時的に変化しない。

#### 【0019】

##### 【実施例】実施例1

平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  の (Zn, Cd) S : Ag, Cl 蛍光体と、インジウムエチラートと、 $\alpha$ -テルピネオールと、およびエチルセルローズとを混合して、 $30^\circ\text{C}$ での粘度が  $40\ \text{Pa}\cdot\text{s}$  の印刷ペーストを調製した。この印刷ペーストを用いて、スクリーン印刷して図2に示す陽極基板7を作製し、さらに図1に示す蛍光表示管を組み立てた。得られた蛍光表示管を、陽極電圧  $26\text{V}$ 、デューティー  $1/12$  で初期輝度と85時間放置後の輝度変化率（高温放置特性）、JIS-C0044に規定する自然落下試験法により蛍光体が剥離する落下高さを調べた。それらの結果を表1に示す。なお、蛍光体全体に対する酸化物換算インジウム濃度が3質量%において最大初期輝度を示したので、配合量は3質量%とした。

##### 【0020】実施例2

実施例1と同一の蛍光体粒子を準備し、ITOを形成するエチラートと、 $\alpha$ -テルピネオールと、およびエチルセルローズとを混合して、 $30^\circ\text{C}$ での粘度が  $40\text{Pa}\cdot\text{s}$  の印刷ペーストを調製した。この印刷ペーストを用いて、スクリーン印刷して図2に示す陽極基板7を作製し、さ

表1

|                               | 実施例  |     | 比較例 |     |
|-------------------------------|------|-----|-----|-----|
|                               | 1    | 2   | 1   | 2   |
| 酸化物の配合量（質量%）                  | 3    | 1   | 8   | 0.4 |
| 輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) |      |     |     |     |
| 初期                            | 150  | 180 | 120 | 80  |
| 高温放置後                         | 145  | 165 | 96  | 70  |
| 高温放置変化率 (%)                   | -3   | -8  | -20 | -13 |
| 落下高さ (mm)                     | 1000 | 750 | 500 | 600 |

【0024】表1に示すように、高温放置特性で示される、初期輝度に対する輝度変化率が各実施例は大幅に小さくなっており、経時的な輝度の変化が少なく管内残留ガスの影響が緩和されていた。また、陽極層との接着強度が向上しており、振動や衝撃により蛍光体の剥がれが生じ難くなった。

##### 【0025】

【発明の効果】本発明の低速電子線用蛍光体は、無機物粒子の表面に導電性およびガスバリア性酸化物層が被覆されてなるので、蛍光表示管内の残留ガスとの直接的な接触が防げられる。その結果、高温雰囲気においても発光輝度特性が経時的に変化しない低速電子線用蛍光体を得られる。特に、酸化物層が蛍光体全体に対して1~10質量%含まれているので、初期発光輝度と高温放置特性のバランスに優れた低速電子線用蛍光体を得られる。

##### 【0026】本発明の低速電子線用蛍光体の製造方法

\*らに図1に示す蛍光表示管を組み立てた。得られた蛍光表示管を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。なお、蛍光体全体に対するITO濃度が1質量%において最大初期輝度を示したので、配合量は1質量%とした。

##### 【0021】比較例1

実施例1と同一の蛍光体粒子を準備し、この蛍光体粒子に  $\text{In}_2\text{O}_3$  の粒子と、 $\alpha$ -テルピネオールと、およびエチルセルローズとを混合して、 $30^\circ\text{C}$ での粘度が  $40\ \text{Pa}\cdot\text{s}$  の印刷ペーストを調製した。この印刷ペーストを用いて、スクリーン印刷して図2に示す陽極基板1を作製し、さらに図1に示す蛍光表示管を組み立てた。得られた蛍光表示管を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。なお、蛍光体全体に対する  $\text{In}_2\text{O}_3$  濃度が8質量%において最大初期輝度を示したので、配合量は8質量%とした。

##### 【0022】比較例2

蛍光体全体に対するITO濃度を、最大初期輝度を示す濃度より低い0.4質量%にする以外は、実施例2と同様にして蛍光表示管を組み立てた。得られた蛍光表示管を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

##### 【0023】

##### 【表1】

は、塗膜形成剤がバインダー樹脂および有機金属アルコラートを含有するので、印刷ペーストの性状が安定する。また、バインダー樹脂がセルローズ誘導体であるので、有機金属アルコラートとの親和性に優れ、蛍光体粒子表面に均一に酸化物層を形成できる。

【0027】本発明の蛍光表示管は、真空容器内に形成された蛍光体層に低速電子線を射突させて発光させる蛍光表示管において、導電性およびガスバリア性酸化物層が被覆された無機物粒子を蛍光体層とするので、輝度の変化がなく、表示品位の一定した蛍光表示管が得られる。また、陽極層との密着性に優れるので、大型の蛍光表示管であっても振動や衝撃により蛍光体の剥がれが少なくなり、経時的な安定した表示品位が得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】蛍光表示管の断面図である。

【図2】陽極基板の部分拡大断面図である。

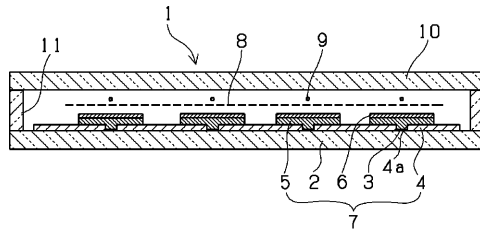
##### 【符号の説明】

- 1 蛍光表示管
- 2 ガラス基板
- 3 配線層
- 4 絶縁層
- 5 陽極電極
- 6 蛍光体層

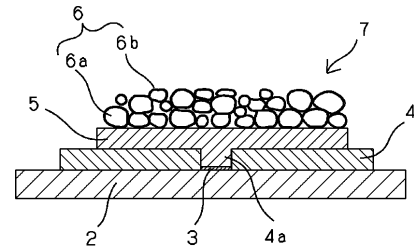
- \*7 陽極基板
- 8 グリット
- 9 陰極
- 10 フェースガラス
- 11 スペースガラス

\*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CB04 CB05 CB06 CB07 CC13  
 XA16 XA30 XA48 YA17 YA47  
 5C036 EE01 EE14 EF02 EF05 EG36  
 EH12

|             |                                                                                                                                                                                 |         |            |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)     | 用于低速电子束的磷光体，其制造方法和荧光显示管                                                                                                                                                         |         |            |
| 公开(公告)号     | <a href="#">JP2002373599A</a>                                                                                                                                                   | 公开(公告)日 | 2002-12-26 |
| 申请号         | JP2001182271                                                                                                                                                                    | 申请日     | 2001-06-15 |
| 申请(专利权)人(译) | 武Itron公司，公司                                                                                                                                                                     |         |            |
| [标]发明人      | 辻 齐<br>北村仁美                                                                                                                                                                     |         |            |
| 发明人         | 辻 齐<br>北村 仁美                                                                                                                                                                    |         |            |
| IPC分类号      | C09K11/08 C09K11/56 H01J29/20 H01J31/15                                                                                                                                         |         |            |
| FI分类号       | H01J29/20 C09K11/08.F C09K11/08.G C09K11/56.CPC H01J31/15.E                                                                                                                     |         |            |
| F-TERM分类号   | 4H001/CB04 4H001/CB05 4H001/CB06 4H001/CB07 4H001/CC13 4H001/XA16 4H001/XA30 4H001/XA48 4H001/YA17 4H001/YA47 5C036/EE01 5C036/EE14 5C036/EF02 5C036/EF05 5C036/EG36 5C036/EH12 |         |            |
| 代理人(译)      | Misao 胁                                                                                                                                                                         |         |            |
| 外部链接        | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                       |         |            |

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种用于低速电子束的荧光体，其制造方法以及使用该荧光体的荧光显示管，该荧光体即使在高温气氛下也不会暂时使发光亮度不均匀。一种包含无机颗粒的低速电子束荧光粉，其中无机颗粒的表面覆盖有导电和阻气性氧化层，一种用于生产荧光粉的印刷浆料。包含粘合剂树脂和有机金属醇盐，荧光显像管将磷光体用于低速电子束。

