

公告本

295672

申請日期	84年8月25日
案號	84108870
類別	H01J 3/20

A4
C4

295672

Int. (C) (以上各欄由本局填註)

發明型專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	螢光體及使用該螢光體之陰極射線管和顯示裝置
	英文	
二、發明人 創作	姓名	(1) 椎木正敏 (2) 外山久 (3) 松清秀次
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都武藏村山市中央三丁目一一番地 (2) 日本國東京都國分寺市西恋ヶ窪四丁目一四番地六 (3) 日本國埼玉縣川越市四都野台一三番地八
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 日立製作所股份有限公司 株式会社日立製作所
	國籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目六番地
代表人 姓名	(1) 金井務	

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
日本 1994 年 9 月 20 日 6-224500
有 無主張優先權
無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明(1)

本發明係關於螢光體，尤關於提供顯示裝置之發光之螢光膜，及使用該螢光膜之顯示裝置，尤其陰極射線管，電致發光元件及螢光顯示管。本發明又關於本身可發射光線之發光型顯示裝置，尤關於資訊影像裝置及系統。

今後實施高精細電視（以後稱HDTV）廣播時，必須使用投射型及直視型陰極射線管之高精細化技術。目前廣播之電視機或視頻顯示器亦要求提高陰極射線管之特性。尤其做為大型影像顯示裝置使用之投射型陰極射線管必須提高其解像度，及擴大視野角。但高精細化，及高解像度化之結果，陰極射線管之畫面亮度降低，故必須提高螢光體之效率。高精細化，及高解像度化對陰極射線管以外之發光型顯示裝置，例如電致發光元件及螢光顯示管亦為必須之條件。

有關投射型陰極射線管之亮度之提高主要係利用螢光體之粒徑擴大及螢光膜厚度之加大達成。但如第9圖所示，這種膜厚會因膜構造所造成之光之散亂軌跡，使得外觀上之電子線之光束直徑（發光點直徑）變大，解像度降低。第9圖中，在面板71上形成有由直徑為 $10 - 13 \mu m$ 之螢光體粒子所構成，厚度94為 $50 \mu m$ 之螢光膜72，而在螢光膜72上形成有Aλ反射膜91。具有電子線直徑92為 $110 \mu m$ 之電子線經由Aλ反射膜91射入螢光膜72後，從面板71之螢光膜72側與相反側表面射出時，其發光點之斷面95成為如第9圖所示的粗於射入之電子線，發光點直徑93成為 $180 \mu m$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

亦於大於光束直徑 9 2 為 $110 \mu m$ 之射入電子線 $70 \mu m$ 。該 $70 \mu m$ 之光束較大部份 9 6 係因螢光膜 7 2 中之光散亂，及螢光體之亮度飽和而產生。第 9 圖中，9 7 為因螢光膜 7 2 中之光散亂及反射而形成之螢光軌跡。

採用這種具有解像度降低之缺點之厚膜化技術之理由為，由於陰極射線管之激起電流密度之增大，使得螢光體之實質效率降低。亦即由於螢光體之激起電流強度（對數刻度）與發光強度（對數刻度）間之關係，使得其傾斜度（電流係數）變成非直線性，發光強度之展現性鈍化（亮度飽和）。這種電流係數之降低係目前之投射型陰極射線管之重要課題之一。如第 8 圖所示，尤其高照射電流中之藍色螢光體 ($ZnS : Ag$) 之藍色成份中之電流係數之降低成爲問題。藍色螢光體之粒子直徑爲 $10 \mu m$ 以上而膜厚爲 $50 \mu m$ 以上，故因光散而造成之光點直徑劣化亦顯著的出現。隨著對高解像度化之要求之加強，爲了製造高精細，高亮度陰極射線管，必須解決主要問題之電流係數之降低，實現螢光體之小粒子化及薄螢光膜。

這種特性係直視型陰極射線管之綠色螢光體 ($ZnS : Cu$) 亦共有之問題。隨著畫面之增大及高精細化，直視型陰極射線管之每單位面積對螢光體之激起密度亦增加。畫面增大後，電子線需要掃描之線寬度加大。因此，在各發光點之電子束之滯留時間縮短，實質上之激起時間較短，亦即高度降低。在大型畫面時，提高激起電流，並加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

強螢光體之激起而補償亮度之降低。改善亮度之一種方法係與投射型陰極射線管相同的加大螢光體粒子之粒徑。但如此，則解像度降低，畫面變成粗糙，畫面之均勻性降低。加大螢光體粒子之粒徑後，i) 可改善螢光體粉末之粒子之結晶品質，ii) 發光中心擴散，iii) 由於比表面積之降低，表面缺陷之影響減少。因此可提高粉末微結晶之品質，可提高螢光面之亮度。

由以上說明可知，為了更提高亮度，必須改善主要缺點之電流係數。

解像度及亮度之降低之共有基本原因係電流係數 γ 之降低。提高電流係數 γ 對於提高陰極射線管之亮度及解像度最有效。

電流係數 γ 係無次元，由假設螢光面之亮度 B 與因電子線照射而產生之照射電流密度 I_k 之 γ 方成為比例時之指數 γ 表示，亦即

$$B \propto I_k^\gamma$$

上述習用技術中，並不改善電流係數 γ 而利用螢光體之粒徑擴大提高亮度。因此，並未充分考慮如何不降低解像度而更加提高亮度。因此，需要有可抑制電流係數之降低而可實現高解像度之螢光體材料及陰極射線管，以及自發光型顯示裝置。

本發明之目的為提供一種可解決習用技術之缺點，具有高亮度及／或高解像度之螢光體，及使用該螢光體之高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

亮度及／或高解像度螢光膜，以及使用該螢光膜之高亮度及／或高解像度顯示裝置，尤其是陰極射線管。

為達成上述目的，本發明之螢光體係以厚度 $5 \mu m$ 以下之披覆層披覆構成粉末螢光體之各螢光體粒子本體（視需要而添加接受體（Acceptor））表面而構成。

披覆螢光體粒子之披覆層係由 i) 與披覆之螢光體粒子本體相同之材料，i i) 只包含該螢光體粒子本體之接受體或給予體（Donor），母體材料係與其螢光體粒子本體相同而不包含接受體及給予體之材料，i v) 構成該螢光體粒子本體之母體材料之至少 1 種元素之任一種所構成。所謂母體材料係指構成螢光體而不添加接受體，給予體之材料。

亦可在由 i)，i i) 或 i i i) 所述之材料所構成之披覆層外側形成例如非發光性薄膜，尤其 SiO_2 ， Al_2O_3 等氧化膜做為高耐性膜，形成雙重之表面披覆層。

披覆螢光體粒子表面之披覆層之厚度為 $5 \mu m$ 以下，或 $1.5 \mu m$ 以下，最好為 $0.5 \mu m$ 以下。若披覆層之厚度超過 $5 \mu m$ 時，射入電子線射入螢光體粒子中心之量顯著的降低，甚不恰當。若電子線之加速電壓為 25 - 30 KV 時，電子線射入披覆層及螢光體之距離為 3 - 5 μm 。假設披覆層之形成時間為 1 小時以下時，披覆層之厚度通常為 $1.5 \mu m$ 以下。披覆層之厚度下限不特別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(5)

的限制，只要可形成健全之原子層即可。若披覆膜形成技術進步，則厚度之減少降低。

包括披覆層在內之螢光體粒子之粒徑可依照習用之粒徑，但爲了顯示裝置之高解像度化，及高精細化，粒徑最好爲 $8 \mu m$ 以下，更好爲 $5 \mu m$ 以下。粒徑之最小限度爲 $1 \mu m$ 。其理由爲，層疊螢光體粒子而形成螢光膜時之最佳層數爲3~4層，故爲了將螢光膜之膜厚設定爲大於電子線之侵入距離之最小限度($3 \mu m$)以上，必須設定爲 $1 \mu m$ 以上之粒子直徑。該粒徑之最小限度係在電子線之加速電壓爲 $25 \sim 30 KV$ 之時，可能因加速電壓之增減或電子線激發以外之用途而稍微變化。

螢光體粒子之代表性材料爲 $ZnS : Ag$, $A\ell$, $ZnS : Ag$, $C\ell$, $ZnS : Ag$, Ga , $ZnS : Cu$, $A\ell$, $ZnS : Cu$, $C\ell$ 。通常使用 ZnS 做爲母體材料時，必須添加從由 Cu , Ag , Au , Na 及 K 所構成之群中選擇之至少1元素做爲接受體，及從由 $A\ell$, Ga , In , $C\ell$, I 及 Br 所構成之群中選擇之至少1元素做爲給予體。亦可添加 Tb , Tm , Sm , Ce 及 Mn 中之至少一元素做爲接受體。亦可不添加給予體。若母體材料係使用包含稀土類元素之氧化物之材料時，則添加從由 Eu , Tb , Tm , Ce 及 Mn 所構成之群中選擇之至少一元素做爲接受體。

具有上述結構之本發明之螢光體中，以加速電壓 $25 KV$ 以上之條件照射電子線而測定之電流係數 γ 之數值在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(6)

電流密度（以電子線照射面積除照射電流之數值）為 $15\mu A/cm^2$ 時以 0.70 以上為佳，最好為 0.75 以上，而在電流密度為 $75\mu A/cm^2$ 時以大於 0.65 為佳，最好為 0.70 以上。本發明中，更佳之電流係數 γ 之數值為 0.85 以上。電流係數 γ 之數值通常小於 1 。若電流係數 γ 之數值小於上述最小限度值，即不能達成本發明之高亮度及／或高解像度之目的。

在基板上形成本發明之螢光體做為螢光膜使用時，若希望產生高解像度，最好將螢光膜厚度設定為 $30\mu m$ 以下，最好為 $25\mu m$ 以下。但必須形成可產生必要亮度之厚度。如上所述，本發明之螢光體之亮度高，故可將使用該螢光體之本發明之螢光膜厚度設定為小於習用厚度而提高解像度。

將本發明之螢光膜做為顯示裝置尤其陰極射線管之發光膜使用，即可製造自發光型之高亮度及／或高解像度之顯示裝置，尤其陰極射線管。

第6圖表示習用之螢光體之電流特性（螢光體之照射電流密度與發光強度間之關係）61與本發明之螢光體之電流特性62，63。如第6圖所示，依照本發明可實現電流係數 γ 高之螢光體。關於第6圖，將於後述之實施例中詳細說明。

由以上所述，可瞭解本發明之螢光體之電流特性優異之原因為，因以披覆層披覆螢光體粒子而降低由於螢光體粒子之缺陷而形成之陷阱準位之密度。第5圖表示習用之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(7)

螢光體之熱發光光譜 5 1 及本發明之螢光體之熱發光光譜 5 2 (在後述之實施例中詳細說明)。第 5 圖之熱發光光譜表示在 100 °C 以上之溫度時出現之螢光體粒子之缺陷準位之密度因為以披覆層披覆螢光體粒子表面而降低。由此可知以披覆膜消滅螢光體粒子表面之構成元素之缺陷，證明缺陷之修復作用。

亦即本發明之螢光體以添加於螢光體粒子本體之做為發光中心之成對之接受體及給與體之發光尖峰波長做為監視波長，其在激起紫外線後，從室溫昇溫而測定之熱發光光譜中之 10.0 °C 以上之熱發光強度為出現於室溫附近之最初之尖峰強度之 1 / 3 。

修復這種螢光體粒子表面之缺陷之披覆層之構成材料原理上亦可使用單元素。然而，為了提高安定性，披覆層係使用薄膜。該薄膜最好使用在低溫下形成之低缺陷膜。

本發明中，因缺陷而造成之陷阱密度之降低成為一個主要原因，可製成電流係數高之螢光體。

使用這種電流係數高之螢光體，即可實現高亮度，高精細度之陰極射線管及自發光型顯示裝置。若使用具有電導性披覆層之本發明之螢光體，即可製作壽命，安定性優異之電致發光元件螢光顯示管。

最好不以披覆膜吸收螢光體粒子本體之發光光譜。為達成上述目的，必須將披覆膜之發光光譜，尤其主波長設定為與螢光體粒子本體之發光光譜，尤其主波長相同，或高能量側 (亦即短波長側)。因此，做為披覆膜之螢光體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(8)

薄膜中之添加於螢光體母體中之發光中心之濃度最好低於螢光體粒子本體中之濃度。具體言之，將披覆膜之螢光體中之接受體及給與體之濃度(ZnS時為Ag, Cu, Al等，其中尤其Al濃度)設定為低於螢光體粒子本體之濃度。然而以披覆膜吸收螢光體粒子本體之發光光譜並非本發明之必要條件。

螢光體粒子表面之披覆層或螢光體薄膜之披覆又可抑制因減小習用之螢光體粒徑而產生之發光效率之降低，又可實現電流係數高之小粒子螢光體。因此，可實現電流係數高之膜厚薄之螢光膜，可實現亮度高，解像度高之投射型及直視型陰極射線管。將本發明適用於具有習用之粒子直徑之螢光體，即可製造電流係數高之螢光體，可提供亮度高之陰極射線管及顯示裝置。

本發明之螢光體因為在螢光體粒子本體上形成薄膜，故表面成為濺積膜面，其表面較不設置表面薄膜時更粗。本發明之螢光體可利用SEM(掃描型電子顯微鏡)確認表面薄膜之存在。

欲使對高解像度化有效之小粒子直徑之螢光體成為更高效率化，必須減少隨著小粒子化而發生之非發光中心之濃度增加。例如，因小粒子化而產生之比表面積之增加使表面缺陷增加而陷阱準位密度增大，因而使非發光中心之濃度亦增加而成爲亮度降低之主因，故最好降低表面缺陷。習用之粒子徑之螢光體中，亦因有表面缺陷，故最好亦同樣的降低。因此，在本發明中，在合成之螢光體粒子之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(9)

粒子表面披覆螢光體薄膜等所需之披覆層而防止表面缺陷之形成。第1圖之上部表示披覆螢光體粒子本體表面之螢光體之概略斷面圖。例如在直徑 $5 - 8 \mu m$ 之螢光體粒子本體11表面形成披覆層12而披覆。螢光體薄膜等披覆層在利用氣相成長法等薄膜形成法單獨的形成時，可形成其材料之本來之真密度之70%以上之密度，故亦可承受來自外部之能量照射（充填粉體而製成之材料之密度不可能達到70%）。然後，降低表面缺陷及改善結晶品質。如第1圖之下部所示，使用該螢光體在任意基板14上形成提供光線之例如厚度 $25 \mu m$ 之螢光膜13，做為顯示裝置之發光部。以後說明本發明之螢光體，直視型陰極射線管，投射型陰極射線管，及自發光型顯示裝置之實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

[實施例]

本實施例中，於合成螢光體粒子11後，利用化學氣相成長法(MOCVD法)在表面上披覆螢光體薄膜12。此時使用之螢光體係在ZnS中添加Al(250 ppm)做為給與體，及Ag(500 ppm)做為接受體)而成之藍色發光之ZnS:Ag，Al螢光體，其平均粒徑大約為 $11 \mu m$ 。利用MOCVD法在該成為核心之螢光體粒子表面形成厚度大約 $3 \mu m$ 之ZnS:Ag，Al薄膜($\text{Al} = 250 \text{ ppm}$, $\text{Ag} = 500 \text{ ppm}$)，製成表面披覆螢光體。此外，將螢光體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

A7

B7

五、發明說明 (10)

薄膜中之添加於螢光體之母體中之發光中心之濃度設定為低於螢光體粒子本體中之濃度，即可將螢光體薄膜之發光光譜變成與螢光體粒子本體之發光光譜相同或高能量側，形成為不以披覆膜吸收螢光體粒子本體之發光光譜之組合。如此，可不降低電流係數高之螢光體之色純度使用。

以下說明具體之表面披覆螢光體之製作方法。首先，本實施例中，係在合成螢光體粒子後，利用化學氣相成長法進行表面披覆。本發明可適用於利用任何方法合成之螢光體。

以下說明本發明所使用之螢光體之製造方法。首先在 ZnS 粉末中添加適當量之 Ag 之硝酸鹽等包含 Ag 之鹽做為給與體 Ag 之原料。然後，再添加 $A\ell$ 或 $C\ell$ 做為給予體。本實施例中 Ag 之接受體量為對 ZnS 母體 1 g 之 Ag 為 $500 \mu g$ ，而 $A\ell$ 之接受體量為對 Ag 接受體量為原子量比 2.0 時。此時不添加做為融劑之鹵化鈰等低融點化合物。其理由為不使用融劑時電流係數提高之效果較大。在硫化周圍環境下合成如此製作之螢光體原料混合物。硫化劑亦可使用例如硫黃粉末或二硫化碳等固體或液體硫黃原料。本實施例中係使用硫氫氣體，而合成時間為 2 小時。此時，可製成將合成溫度設定為 $1200^{\circ}C$ 之六方晶 ZnS 融光體。

本實施例中，將如此製成之螢光體粒子做為表面披覆螢光體之核心，在螢光體粒子本體表面以 MOCVD 法形成 $ZnS : Ag$ ， $A\ell$ 融光體薄膜。第 3 圖表示本實施例

五、發明說明(11)

所使用之表面披覆裝置之概念圖。該表面披覆裝置係在準備室內，於保持粉末之工模31中填充做為核心之螢光體粒子本體32，將工模31導入氣相合成室33中。箭頭37表示工模31之導入，及取出方向。然後可利用真空排氣裝置將氣相合成室33排氣，或可利用惰性氣體充分的進行氣體置換。此外，為了測定做為工模31或核心之螢光體32之溫度而具有溫度測定部34。為了加熱成為核心之螢光體粒子本體32而在氣相合成室33又具有加熱源35。氣相合成係從氣體噴嘴36導入原料氣體而進行。在披覆表面時，將保持粒子之工模31從外部如箭頭38所示的旋轉而消除因各螢光體粉末互相接觸而產生之披覆薄膜之不均勻性。然而，在薄膜形成當中，若可使成為核心之螢光體本體移動，則即使利用旋轉以外之任何方法，皆可產生充分之效果。形成薄膜時，亦可使用其他物理蒸著法。即使不使其移動，仍可產生某一程度之效果。

首先，將六方晶ZnS:Ag，Al螢光體粒子大約100g填充於第3圖所示之石英製旋轉工模31，將旋轉工模31搬入進行薄膜形成之氣相合成室33中。本實施例中，排氣至大約 1×10^{-4} Pa。然後，以加熱源35將試料之形成溫度加熱至350°C並予以保持。然後，從氣體噴嘴36導入原料氣體於氣相合成室33內，開始在螢光體粒子本體表面形成螢光體薄膜。鋅及硫黃之原料氣體係分別使用二乙基鋅及硫化氫。硫化氫係使用氫做為載氣，以氫為基礎稀釋成1%之硫化氫。銀及鋁之原料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (12)

分別使用氯化銀及三異丁鋁。以氫做為載氣將各原料同時導入氣相合成室 33，將薄膜形成速度設定為大約 $1.5 \mu\text{m/h}$ 而進行 2 小時之成長。成長終了後，停止供給各原料，進行真空排氣同時降低形成溫度後，取出試料。披覆薄膜後，粉末中之 Ag 濃度與初期濃度相同，ZnS 1 g 大約 500 ppm，而披覆之薄膜中之 Ag 濃度亦為同一數值。製成之表面披覆螢光體之斷面構造成為如第 4 圖所示之構造。成為核心之螢光體有六方晶 ZnS 融光體粒子 41，而在其表面上形成有膜厚大約 3 μm 之 ZnS : Ag，Al 薄膜螢光體 42 做為披覆薄膜。各表面披覆螢光體之平均粒子直徑大約為 17 μm 。

為了確認各螢光體之結晶特性，以熱發光光譜評估缺陷準位。第 5 圖表示測定本實施例之表面披覆螢光體之熱發光光譜之結果。測定時，係以紫外線激起形成載體，填埋全部陷阱後，將試料溫度從室溫以大約 6 K / 分之速度昇溫至 650 K (377 °C) 進行。因為溫度上昇，從陷阱中放出電子及正孔而發光。成為習用例之處理前之六方晶 ZnS : Ag，Al 融光體之熱發光光譜 51 在室溫附近 330 K (57 °C) 具有尖峰，又在 450 (177 °C) 至 550 K (227 °C) 之範圍內具有強度相同之尖峰。本實施例之表面披覆螢光體之熱發光光譜 52 不能觀測除了室溫附近之尖峰以外又具有同等強度之其他尖峰。如此，利用習用之熱發光光譜 51 觀測之強大尖峰 (450 K 以上)，因該表面披覆而可將其強度降低成室溫附近之尖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (13)

峰之 $1/4$ 以下。如此，可改善螢光體之發光效率及電流特性。

本實施例中使用之披覆螢光體層 $ZnS:Ag$ ， $A\lambda$ 螢光體42與成爲核心之螢光體之六方晶 $ZnS:Ag$ ， $A\lambda$ 螢光體粒子41之發光光譜重疊，故實用上不會發生色調之變化等問題。

[實施例 2]

然後，與實施例相同的使用六方晶 $ZnS:Ag$ ， $A\lambda$ 螢光體做爲螢光體粒子本體，使用不添加不純物之 ZnS 做爲粒子表面披覆用螢光體薄膜，改變其利用MOCVD法形成時之條件中之S與Zn之原料供給比，製作表面披覆螢光體。原料供給比 S/Zn 係設定爲0.5，1.0，2.0，5.0而製作螢光體薄膜。所使用之原料與實施例1相同。形成薄膜之時間皆爲1小時。此時之形成溫度爲 350°C 。

然後，爲了確認各條件下之表面披覆螢光體之結晶特性，與實施例1相同的利用熱發光光譜進行缺陷準位之評估。測定時，係與實施例1相同的在紫外線激起後，將試料溫度以大約 $6\text{ K}/\text{分}$ 之速度從室溫昇高至 650 K 而進行。習用例之披覆膜形成處理前之六方晶 $ZnS:Ag$ ， $A\lambda$ 螢光體之熱發光光譜在室溫附近 330 K 具有尖峰，而在 370 K （大約 100°C ）以上，尤其在從 $450\sim 500\text{ K}$ 之範圍內具有強度相等之尖峰。本實施例之各表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (14)

面披覆螢光體之熱發光光譜不能觀測室溫附近以外具有同等強度之其他尖峰。如此，可知由習用之熱發光光譜觀測之強大尖峰（450K以上）在任何表面披覆條件下皆可將其強度降低至室溫附近之尖峰之1／3以下。然而，其降低現象在表面披覆螢光體中之S成分增加時顯著的出現。本實施例之螢光體中，螢光體之發光效率可改善20%以上。由實驗結果可知，即使形成S或Zn等單元素膜時，仍產生其效果。

本實施例所使用之披覆薄膜，亦即ZnS螢光體薄膜對螢光體本體之六方晶ZnS:Ag, Al螢光體粒子之發光光譜只在紫外領域具有發光帶，故對其可視領域，尤其對具有藍色發光成份之六方晶ZnS:Ag, Al螢光體粒子之色調變化，在實用上並無問題。

此外，對於實施薄膜披覆處理時之形成溫度亦加以檢討。關於形成溫度，在ZnS時做為合成溫度之900°C以上之溫度時，相反的發光效率降低而不能產生滿意之效果。因此，在ZnS之合成溫度以下進行薄膜披覆處理較為有效。在形成溫度時，由於ZnS之安定性，及容易形成薄膜之溫度，在600°C以下之披覆薄膜形成溫度時，可產生最佳特性。

本實施例中，形成表面薄膜前之螢光體粒子本體之直徑為大約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，表面披覆層之厚度為 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[實施例 3]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (15)

利用以與實施例 1 相同之螢光體合成順序在合成溫度 900°C 下產生之立方晶 ZnS : Ag ， Al 融合體做為螢光體粒子，螢光體薄膜係使用 ZnS : Ag ， Al 薄膜，不添加不純物之 ZnS 薄膜，利用 MOCVD 法製作表面披覆螢光體。原料供給比 S / ZnS 為 2.0，使用之原料與實施例 1 相同。各薄膜之形成時間皆為 1 小時。此時之形成溫度為 35°C 。螢光體粒子本體之直徑為 $8 \mu\text{m}$ ，表面披覆層之厚度為 $1.5 \mu\text{m}$ 。

第 6 圖表示測定本實施例之各表面披覆螢光體之電流特性之結果。第 6 圖中，同樣的表示披覆處理前之立方晶 ZnS 融合體之電流特性 6.1 做為習用例。 ZnS : Ag ， Al 表面披覆螢光體之電流特性 6.2 及 ZnS 表面披覆螢光體之電流特性 6.3 在全電流領域超過披覆處理前之 ZnS 融合體之特性 6.1。尤其 ZnS : Ag ， Al 表面披覆螢光體之電流特性 6.2 在低電流領域具有優異之特性。然後，測定使用該螢光體之投射型陰極射線管之發光能量效率之電流係數 γ 。在此，所謂電流係數 γ 係指在某一電流密度領域中，將發光能量效率（量子效率）近似成為與電流密度之 γ 方時之 γ 之數值，表示愈接近 1 其特性愈佳。在此表示將測定照射電流密度在 $15 \sim 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之範圍內之照射電流密度與發光強度之關係之結果，以 2 個對數區劃予以直線近似所產生之數值。依照習用法產生之立方晶 ZnS 融合體之 γ 值在低電流領域 ($15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 時為 0.7，在高電流領域 ($150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 時為 0.9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (16)

cm^2) 時為 0.65。然而，表面披覆螢光體時，分別顯著的改善成為 0.85, 0.80 (ZnS:Ag, Al 披覆) 及 0.75, 0.7 (ZnS 披覆)。由以上結果可知，由於立方晶 ZnS 融光體之表面披覆，可提高電流係數 γ 值。因此，將該表面披覆螢光體做為投射型陰極射線管等在高電流照射之下使用之螢光膜，即可抑制高電流領域時之亮度之降低，又可抑制因亮度飽和而造成之解像度之降低。

第 6 圖表示做為螢光體薄膜使用之 ZnS:Ag, Al 薄膜本身之電流特性 64。該電流特性 64 具有從低電流領域至高電流領域之電流係數 γ 大約為 1 之特性。在成為核心之螢光體粒子本體表面上形成具有上述特性之披覆薄膜，即可顯著的改善螢光體之發光效率及電流特性。

[實施例 4]

其次，與實施例 2 相同的以立方晶 ZnS 融光體做為螢光體粒子本體，利用 MOCVD 法在螢光體粒子上形成其構成要素之硫黃 (S)，及鋅 (Zn) 之單元素薄膜。所使用之原料與在實施例 1 中使用之 S, Zn 原料相同。亦可使用上述原料以外之原料。各薄膜形成之時間皆為 30 分。此時之形成溫度為 450°C 。螢光體粒子本體之直徑為 $10 \mu\text{m}$ ，表面披覆層之厚度為 $1 \mu\text{m}$ 。

然後，為了確認在各條件下之表面披覆螢光體之結晶特性，與實施例 1 相同的利用熱發光光譜評估缺陷準位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (17)

測定時，係在激起紫外線後將試料溫度在大約 $6\text{ K}/\text{分}$ 內從室溫上昇至 650 K 而進行。習用例之披覆膜形成處理前之六方晶 ZnS:Ag ， Al 融光體之熱發光光譜在室溫附近 330 K 具有尖峰，而在從 370 K (大約 100°C) 以上，尤其 450 至 500 K 內具有強度相同之尖峰。然而，本實施例之各表面披覆螢光體之熱發光光譜對室溫附近之尖峰其高溫側之其他尖峰之強度降低。尤其以硫黃薄膜披覆之螢光體中未發現高溫側之尖峰。如上所述，即使在該表面披覆條件下，亦可將以習用之熱發光光譜觀測之強大尖峰 (450 K 以上) 之強度對室溫附近之尖峰降低至 $1/3$ 以下。各螢光體之發光效率及電流係數大約改善 10% 以上。因此，改善螢光體之發光效率及電流特性之方法除了形成成爲發光中心之不包含不純物之 ZnS 之表面披覆膜之外，亦可利用形成 S 或 Zn 等單元素膜之表面披覆膜之形成達成。由上述結果可知，即使採用組成偏離化學論組成之 ZnS 膜，亦可產生效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

[實施例 5]

本實施例中，合成螢光體粒子本體後，在基板上形成由該螢光體粒子構成之薄膜，將之做爲螢光體本體膜，然後利用 MOCVD 法在基板上之螢光體本體膜上以由 ZnS:Cu ， Al 構成之螢光體薄膜披覆螢光體粒子表面。原料氣體滲透於螢光體粒子體間。此時使用之螢光體係在 ZnS 中添加 Al 做爲給予體，添加 Cu 做爲接受體。

五、發明說明 (18)

之發綠色光之 $ZnS : Cu$, $A\lambda$ 螢光體，平均粒徑為 $6 \mu m$ 。利用 MOCVD 法在螢光體表面上形成大約 $0.5 \mu m$ 厚度之 $ZnS : Cu$, $A\lambda$ 而製成表面披覆螢光體。

將螢光體本體之 $ZnS : Cu$, $A\lambda$ 螢光體分散於蒸餾水中後，充分攪拌混合而製成螢光體分散液。以利用矽酸鉀之凝聚沈降法，使用該分散液在 Ni 電鍍銅基板上進行塗敷，製成大約 $5 mg/cm^2$ 膜厚之螢光膜。在將該螢光膜加熱至基板溫度 $350^\circ C$ 之狀態下，以 $0.5 \mu m/\text{小時}$ 之薄膜形成速度進行表面披覆。此時，根據在照射電流密度為 $1 \sim 10 \mu A/cm^2$ 之範圍內測定之結果測定直視型陰極射線管之電流係數 γ 。此時之電流係數 γ 在披覆處理前為 0.65 ，而表面披覆螢光體為 0.70 。因此，將該表面披覆螢光體做為例如直視型陰極射線管等低電流照射之條件下使用之螢光膜時，亦可降低亮度飽和。亦可使用其他接受體及給予體之組合取代此時使用之成對之發光中心 $Cu - A\lambda$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

[實施例 6]

本實施例中，從習用之螢光體粒子本體之合成階段開始使螢光體活動，而在螢光體粒子之合成終了之同時形成螢光體薄膜。螢光體粒子之合成溫度為 $1200^\circ C$ ，形成直徑 $8 \mu m$ 以下之小粒子。此時使用之螢光體係在 ZnS 中添加 $A\lambda$ 做為給予體，添加 Ag 做為接受體之發藍色光

五、發明說明 (19)

之 $ZnS : Ag$ ， Al 螢光體。利用 MOCVD 法在螢光體粒子本體表面形成厚度 $1 \mu m$ 之 $ZnS : Ag$ ， Al 薄膜而製作表面披覆螢光體。

以下說明本實施例中使用之螢光體之製造方法。首先在粒徑 $1 \mu m$ 左右之 ZnS 粉末中添加 Ag 對 ZnS 母體 $1 g$ 之比例為 $600 g$ 之 Ag 之硝酸鹽做為給與體 Ag 之原料， Al 之硝酸鹽對 Ag 添加量為原子數比為 $2:0$ 倍做為給予體 Al 。將如此製成之螢光體原料混合物在硫化周圍環境內合成。此時，使用硫化氫氣體，合成時間為 2 小時，進行合成。此時，設定為在合成溫度 $1200^\circ C$ 下製成六方晶 ZnS 螢光體粒子。本實施例中，為了減小合成當中之螢光體間之接觸，將保持螢光體之工模經常旋轉而進行合成。本實施例中，將如此製成之螢光體粒子本體做為表面披覆螢光體之核心，利用 MOCVD 法在該螢光體粒子本體表面形成 $ZnS : Ag$ ， Al 薄膜。本實施例中，在合成終了後連續的進行薄膜披覆。利用第 3 圖所示之實施例 1 之表面披覆裝置實施螢光體之合成至薄膜之披覆之作業。從 $120^\circ C$ 之溫度開始至進行薄膜披覆之溫度 $600^\circ C$ 以下為止連續的導入反應氣體。此時，將披覆用薄膜之形成溫度保持於 $400^\circ C$ ，而形成時間為 1 小時。

依照上述順序合成之表面披覆螢光體之平均粒子徑在旋轉數為 $0.5 rpm$ 時為 $8 \mu m$ ，在旋轉數為 $50 rpm$ 時為 $5 \mu m$ 。與利用習用之裝置合成之粒徑 $13 \mu m$ 比較，可實現大約 $1/2$ 以下之小粒子化。然而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (20)

，若可在合時使在薄膜形成當中成爲核心之螢光體粒子活動，則即使用採用旋轉以外之任何方法仍可實現螢光體之小粒子化。在以融劑等合成小粒子螢光體後實施薄膜披覆亦非常有效。

爲了確認螢光體之結晶特性，利用熱發光光譜評估缺陷準位。習用之小粒子螢光體在 370 K 以上具有強大熱發光光束。然而，在本實施例之 5 μm 及 8 μm 粒徑之表面披覆螢光體之熱發光光譜時，這種高溫尖峰皆減弱其強度。

然後，使用上述螢光體製作如第 7 圖所示之 7 吋投射型陰極射線管之螢光膜光幕 72，進行其解像度之實驗試驗。以如下之順序形成螢光膜光幕 72，使用與實施例 4 相同的調製之混合螢光體分散液，以使用矽酸鉀之凝集沈降法塗敷在具有漏斗 74 之 7 吋玻璃面板（亦即面板）71 上，製成大約 5 mg / cm² 之螢光膜 72。又經過成膜及形成鋁背 73 之過程後，在頸部 75 裝設照射電流 (IK) 為 0.5 mA 時之點徑爲 0.11 mm 之電子鎗 76，製成投射型陰極射線管。在該陰極射線管上，以加速電壓 30 KV，照射電流 0.5 mA，照射面積 102 × 76 mm² 之條件照射電子線而定亮度及解像度。與使用無表面披覆之 8 μm 粒徑之立方晶 ZnS : Ag, A λ 螢光體時比較，此時之亮度改善成爲 5 μm 粒徑之 ZnS : Ag, A λ 表面披覆螢光體 100%，8 μm 粒徑之 ZnS : Ag, A λ 表面披覆螢光體 115%。其理由爲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (21)

因改善亮度飽和而提高亮度。其解像度在電子線徑爲 0.11 mm 時，依照習用裝置其發光點徑擴大成 0.18 mm，但依照本實施例之 5 μ m 粒徑（膜厚 1.5 ~ 1.8 μ m）及 8 μ m 粒徑（膜厚 2.5 ~ 2.8 μ m）之 ZnS : Ag, Al 表面披覆螢光體，其發光徑分別縮小爲 0.13 mm, 0.17 mm。其理由亦爲因螢光體之小粒子化及亮度飽和而減小解像度之劣化。螢光體膜厚大多形成爲螢光體粒子徑之 3 倍。習用之小粒子螢光體之亮度降低非常嚴重，但依照本實施例之表面披覆螢光體，可提供亮度，低亮度飽和之螢光體，可實現高解像度陰極射線管。以後之 HDTV 用螢光膜必須實現發光點徑爲 0.17 mm 以下，最好爲 0.15 mm 以下之解像度。依照本實施例，可使用 8 μ m 之粒徑，及 6 μ m 之粒徑之螢光體實現上述解像度。依照目前之螢光膜形成技術，可在基板上形成均勻螢光膜之膜厚之極限爲 10 μ m。若可將膜厚形成爲更接近 0，則可更提高解像度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

[實施例 7]

本實施例中，使用 $Y_2O_3 : Eu$, $Y_3Al_5O_{12} : Tb$ 及 $Y_2SiO_5 : Tb$ 等做爲螢光體粒子本體，在各螢光體粒子表面上形成氧化物披覆層而進行表面披覆。爲了實施表面披覆，利用濺射法做爲薄膜形成法。

第 10 圖表示本實施例中使用之濺射裝置之結構。將

五、發明說明 (22)

對向電極 101 橫倒而設置靶 102。將做為螢光體本體之螢光體粒子 103 填充於石英製工模 104 中，在上部裝設帽蓋 105。在工模 104 下部裝設螢光體粒子 103 不能通過之過濾器 106，在帽蓋 105 上設置成為氣體通道之孔，而在該位置裝設過濾器。石英製工模 104 可從其外部導入氣體（例如氬氣）而使螢光體粒子 103 漂浮。導入氣體之構造為可控制氣體壓力及流量而調整流速之配管。成為核心之螢光體粒子本體 103 在石英製工模 104 中由惰性氣體或氧氣賦與適當之活動。測射靶 102 係使用 Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 及 SiO_2 。配合成為核心之螢光體粒子本體 103 更換靶 102。濺射時從靶 102 跳出之活性元素衝撞在石英中漂浮之螢光體粒子 103 而在其表面上形成適當之薄膜。螢光體粒子 103 因氣體壓力而活動，形成均勻之薄膜披覆層。

第 10 圖中，107 為氣體導入部，108 為真空排氣埠。

本實施例中，披覆層披覆前之螢光體粒子之直徑大約為 $8 \mu\text{m}$ ，披覆層之厚度為 $1 \mu\text{m}$ 。

如此製成之表面披覆螢光體係在 Y_2O_3 : Eu 融光體粒子本體表面上形成 Y_2O_3 薄膜，在 $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{O}_{12}$: Tb 融光體表面上形成 Y_2O_3 ， Al_2O_3 , Ga_2O_3 之均勻混合薄膜，及 Y_2SiO_5 : Tb 融光體表面上形成 Y_2O_3 , SiO_2 之均勻混合薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

五、發明說明 (23)

之構造。形成均勻混合膜時，係將各氧化物之混合物做為靶。各螢光體皆改善亮度飽和大約 $2 \sim 4\%$ 。其他螢光體材料中，只要在其成份內含有可由薄膜過程形成之分子，則本發明可適用於任何螢光體材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

[實施例 8]

本實施例中，使用 $ZnS : Cu$ ， $A\ell$ 及 $ZnS : Ag$ ， $A\ell$ 做為螢光體粒子本體，在各螢光體粒子表面上形成低電阻化（亦即導電性）之同種螢光體薄膜而進行表面披覆。此時，與實施例 7 相同的採用濺射法做為表面披覆之薄膜形成法。濺射靶係使用 $ZnS : A\ell$ 。將成為核心之螢光體粒子本體依照各材質填充於石英工模內，使在濺射時從靶中跳出之活性元素衝撞漂浮於其中之螢光體粒子而在其表面上形成適當之薄膜。螢光體粒子因氣體壓力而活動，同時形成均勻之薄膜披覆層。 $ZnS : A\ell$ 面電阻值低於 ZnS 之 $M\Omega$ 級之電阻值 1 位數或 2 位數，大約為 $100K\Omega$ 。本實施例中，表面披覆層形成前之螢光體粒子之直徑為 $5\mu m$ ，表面披覆層之厚度為 $0.5\mu m$ 。

如此製成之表面披覆螢光體係在 $ZnS : Cu$ ， $A\ell$ 融光體表面上形成 $ZnS : A\ell$ 薄膜，在 $ZnS : Ag$ ， $A\ell$ 融光體表面上形成 $ZnS : A\ell$ 薄膜之構造。各螢光體不但其以上所述之由高電壓加速之電子，即使 $5KV$ 以下之電子線亦充分的改善亮度及亮度飽和。因此，使用上述表面披覆螢光體做為具有低電阻值之螢光膜之粉末型電

五、發明說明 (24)

致發光 ((E L) 元件及螢光顯示管之螢光膜。粉末 E L 時，係在玻璃基板上形成透明電極後，均勻的塗敷包含 Z n S : C u , A l 表面披覆螢光體之有機黏合劑而將之乾燥。然後，形成 A l 薄膜做為金屬電極，在電極施加電壓。如此可發出綠色 E L 光。尤其具有優異之壽命安定性，其半衰期為 1 萬小時以上。同樣的將 Z n S : A g , A l 表面披覆電阻螢光體適用於螢光顯示用螢光膜。如此，可減小習用技術之缺點之陰極因硫黃成份之脫離而劣化之問題，可製成安定性優異之藍色光。如此，將本發明之表面披覆螢光體之一部份適用於本身提供光線之發光型顯示裝置中做為螢光膜或活性層非常有效。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

[實施例 9]

第 2 圖表示本實施例之表面披覆螢光體之雙重披覆構造之斷面圖。在第 1 圖所示表面披覆螢光體（將螢光體粒子本體 2 1 表面以披覆層 2 2 披覆而成之螢光體）之表面上又形成非發光性薄膜 2 3 ，即可更加改善對激起源之耐性。這種構造可防止亮度及電流係數降低，可提供更提高表面披覆螢光體之壽命，可靠性高之陰極射線管，及顯示裝置。

雙層披覆層之內側層只要使用以上所述之披覆層即可。通常外側層係形成為例如氧化膜等之非發光性薄膜，但亦可使用能量大於內側層之發光光譜材料。

本實施例中，在實施例 1 中形成之表面披覆螢光體上

五、發明說明 (25)

再披覆對激起源之耐性高之披覆薄膜而利用 M O C V D 法形成雙重表面披覆膜螢光體。此時使用之成為核心之螢光體粒子本體係第 4 圖所示之 Z n S : A g , A l 融光體粒子 4 1，在其表面上形成由 Z n S : A g , A l 所構成之披覆用螢光體薄膜 4 2 做為表面披覆螢光體。亦即在粒徑 $8 \mu m$ 之 Z n S : A g , A l 融光體粒子表面上形成厚度 $1 \mu m$ 之 Z n S : A g , A l 披覆薄膜。然後，利用濺射法在該表面上形成厚度約 $0.2 \mu m$ 之 S i O ₂ 薄膜做為第 2 層表面披覆薄膜，製成雙重表面披覆螢光體。

將該螢光體分散於蒸餾水中後，充分的攪拌混合而製成螢光體分散液。使用該分散液，以利用矽酸鉀之凝聚沈降法在 N i 電鍍銅基板上進行塗敷，形成厚度大約 $5 mg/cm^2$ 之螢光膜。在將該螢光膜加熱至基板溫度 $300^\circ C$ 之狀態下，於 $1 \times 1 cm^2$ 之範圍內照射 $300 \mu A$ 之電子線 30 分鐘，測定亮度維持率（照射前後之亮度比）。此時，亮度維持率為 0.90。與完全未設置表面披覆膜之習用裝置之數值 0.85 比較，該數值已充分的改善。與表面披覆層為單層之表面披覆螢光體之亮度維持率 0.88 比較，亦有顯著的改善。如此可知，由於雙重表面披覆螢光體，可顯著的改善對激起源之耐性。

由以上實施例可知，將本發明之表面披覆技術適用於習用之螢光體及小粒子螢光體，即可製成電流係數提高之螢光體，又可提高顯示元件之壽命特性。尤其在陰極射線管中，可實現提高亮度及提高解像度之螢光體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

五、發明說明 (26)

依照本發明，可提供電流係數 0.7 以上，或 0.85 以上之亮度飽和小之壽命特性優異之螢光體，尤其以藍色螢光體做為螢光膜之陰極射線管，故可製成具有可對應 HDTV 之解像度，明亮而可靠性高之彩色電視機。該螢光體又可應用於利用低速電子線，紫外線，或電場之激起之其他顯示裝置，故可提供壽命及亮度優異之自發光顯示裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

圖示：

第 1 圖為本發明之螢光體之構造之概略斷面圖；

第 2 圖為表示本發明一實施例之表面被披覆之螢光體粒子之斷面圖；

第 3 圖為用來說明利用本發明之各實施例中使用之化學氣相成長法披覆表面之裝置之概略圖；

第 4 圖為表示本發明之其他實施例中之表面被披覆之螢光體粒子之斷面圖；

第 5 圖為本發明之螢光體與習用螢光體之熱發光光譜之圖表；

第 6 圖為表示本發明之螢光體與習用之螢光體之電流特性之圖表；

第 7 圖為表示具有螢光膜光幕之陰極射線管之概略斷面圖；

第 8 圖為表示習用之陰極射線管中使用之 3 原色螢光體之各電流特性之圖表；

205672

A7

B7

五、發明說明 (27)

第 9 圖為表示使用習用之螢光體之螢光膜中之光線之散亂軌跡之概略說明圖；

第 10 圖為用來說明利用本發明之其他實施例中使用之濺射法進行表面披覆之裝置之概略圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

295672

A5

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：）

螢光體及使用該螢光體之陰極射線管和顯示裝置

一種螢光體及使用該螢光體之陰極射線管和顯示裝置，以厚度 $5 \mu m$ 以下之披覆層（12，22，42），尤其螢光體層披覆構成粉末狀螢光體之各螢光體粒子本體（11，21，41）表面，以便提高螢光體之電流係數，及減少亮度飽和。使用該螢光體之陰極射線管具有高亮度及／或高解像度。若使用具有電導性披覆層之螢光體做為電致發光元件或螢光顯示管，則可提高壽命及安定性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：）

六、申請專利範圍

第 84108870 號 專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 85 年 11 月 修 正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種由螢光體粒子構成之粉末狀螢光體，其特徵為：該螢光體粒子係由螢光體粒子本體（11，21，41）及披覆該螢光體粒子本體表面之披覆層（12，22，42）構成，該披覆層（12，22，42）之厚度係 $5 \mu m$ 以下，以及係從 i) 與該螢光體粒子本體（11，21，41）相同之材料，i) 母體材料與該螢光體粒子本體之母體材料相同，而且包含從添加於螢光體粒子本體之接受體及給予體所構成之群中選擇之 1 種添加劑之材料，i ii) 與該螢光體粒子本體之母體材料相同之材料，i v) 由構成該螢光體粒子本體之母體材料之至少一種元素所構成，而且與該母體材料不同之材料等所構成之群中選擇之 1 種材料所構。

2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中在披覆層（22）外側又披覆高耐性膜（23）。

3. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中披覆層（12，42）係由導電性材料所構成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中螢光體粒子本體（11，21，41）之發光光譜之主波長大於披覆層（12，22，42）之發光光譜之主波長。

5. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中螢光體粒子本體（11，21，41）中之發光中心之濃度高於披

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

一裝

訂

線

六、申請專利範圍

覆層（12，22，42）中之發光中心之濃度。

6. 如申請專利範圍第1項之螢光體，其中螢光體粒子本體（11，21，41）係由ZnS系統之螢光體構成。

7. 如申請專利範圍第1項之螢光體，其中螢光體粒子本體（11，21，41）係由稀土類元素氧化物系統螢光體構成。

8. 如申請專利範圍第2項之螢光體，其中高耐性膜（23）為非發光性薄膜。

9. 如申請專利範圍第2項之螢光體，其中高耐性膜（23）為氧化膜。

10. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中ZnS系統螢光體包含從Cu，Ag，Au，Na，及K構成之群中選擇之至少一種接受體元素及／或從Al，Ga，In，Cl，I及Br構成之群中選擇之至少一種給與體元素。

11. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中披覆層（12，22，42）之厚度為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

12. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中披覆層（12，22，42）之厚度為 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

13. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中披覆層（12，22，42）之厚度為 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

14. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中螢光體粒子之平均粒子徑為 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中螢光體粒子之平均粒徑為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

16. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中在螢光體粒子本體(11, 21, 41)中活化之做為發光中心之成對之給與體與接受體之發光尖峰波長為監視波長，在紫外線激起時，於室溫下測定之熱發光光譜中 100°C 以上之熱發光強度為出現於室溫附近之最先之尖峰強度之 $1/3$ 以下，而且在加速電壓 25 KV 以上之條件下照射電流密度 $15\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電子線而測定之發光能量效率之電流係數之數值為0.75以上。

17. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中在螢光體粒子本體(11, 21, 41)中活化之做為發光中心之成對之給與體與接受體之發光尖峰波長為監視波長，在紫外線激起時，於室溫下測定之熱發光光譜中 100°C 以上之熱發光強度為出現於室溫附近之最先之尖峰強度之 $1/3$ 以下，而且在加速電壓 25 KV 以上之條件下照射電流密度 $75\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之電子線而測定之發光能量效率之電流係數之數值為0.70以上。

18. 如申請專利範圍第6項之螢光體，其中披覆層(12, 22, 42)係由ZnS系統螢光體所構成，而且在低於螢光體粒子本體(11, 21, 41)之溫度或 600°C 以下之溫度形成。

19. 如申請專利範圍第7項之螢光體，其中稀土類元素氧化物系體螢光體包含從Eu, Tb, Tm, Ce及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

M_n 所構成之群中選擇之至少一種元素。

20. 如申請專利範圍第 16 項之螢光體，其中電流係數之數值為 0.85 以上。

21. 如申請專利範圍第 17 項之螢光體，其中電流係數之數值為 0.85 以上。

22. 一種螢光膜 13,72，其特徵為：由申請專利範圍第 1 至第 21 項中之任一項所述之螢光體所構成。

23. 一種顯示裝置，其特徵為：具有申請專利範圍第 1 至第 21 項中之任一項所述之螢光體做為自發光體。

24. 一種電致發光元件，其特徵為：具有申請專利範圍第 1 至第 21 項中之任一項所述之螢光體做為自發光體。

25. 一種螢光顯示管，其特徵為：具有申請專利範圍第 1 至第 21 項中之任一項所述之螢光體做為自發光體。

26. 一種陰極射線管，其特徵為：申請專利範圍第 1 至第 21 項中之任一項所述之螢光體構成面板（71）上之螢光膜光幕（72）。

27. 如申請專利範圍第 26 項之陰極射線管，其中螢光膜（72）之厚度為 30 μm 以下。

28. 如申請專利範圍第 26 項之陰極射線管，其中螢光膜（72）之厚度為 25 μm 以下。

29. 如申請專利範圍第 26 項之陰極射線管，其中螢光膜（72）之發光點徑為 170 μm 以下。

六、申請專利範圍

30. 如申請專利範圍第 26 項之陰極射線管，其中
螢光膜（72）之發光點直徑為 $150 \mu m$ 以下。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

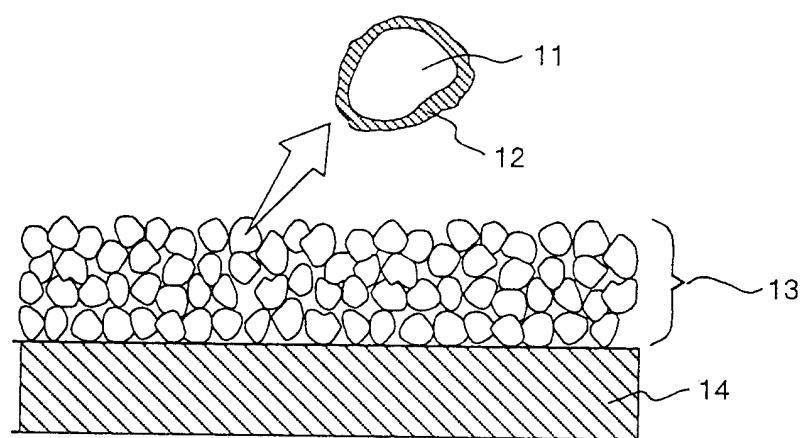
線

(修正本)

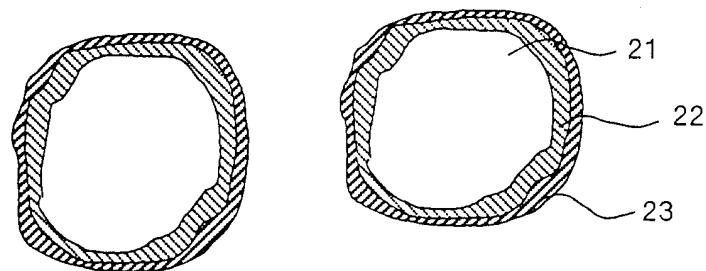
1 / 8

84108870
修正
補充
84年11月7日
123562

第1圖



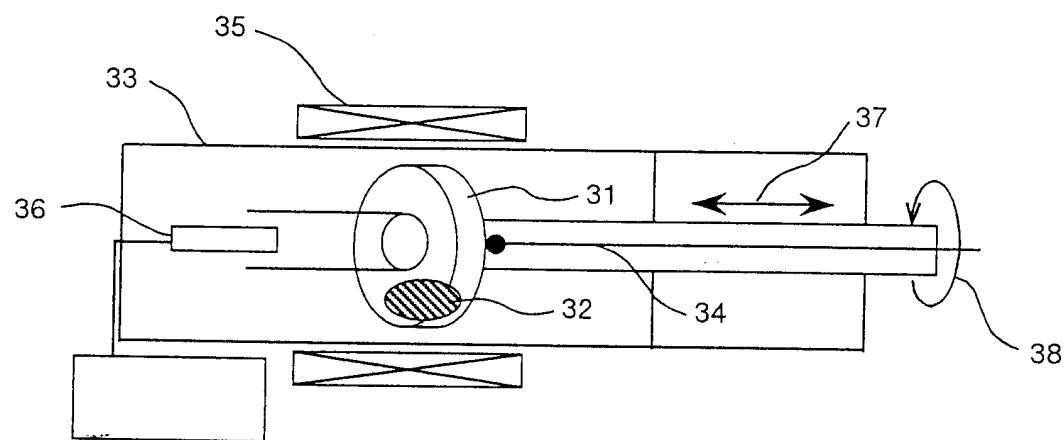
第2圖



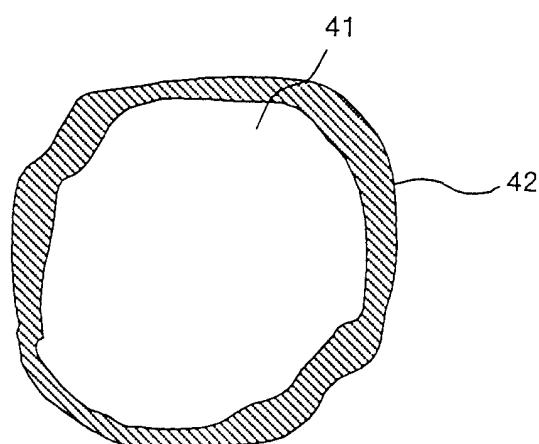
235672

2 / 8

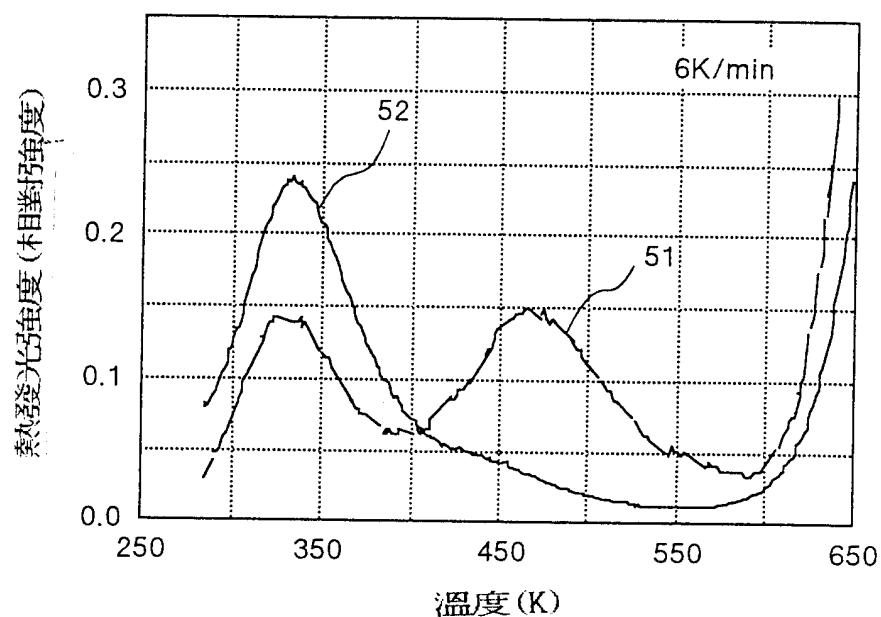
第3圖



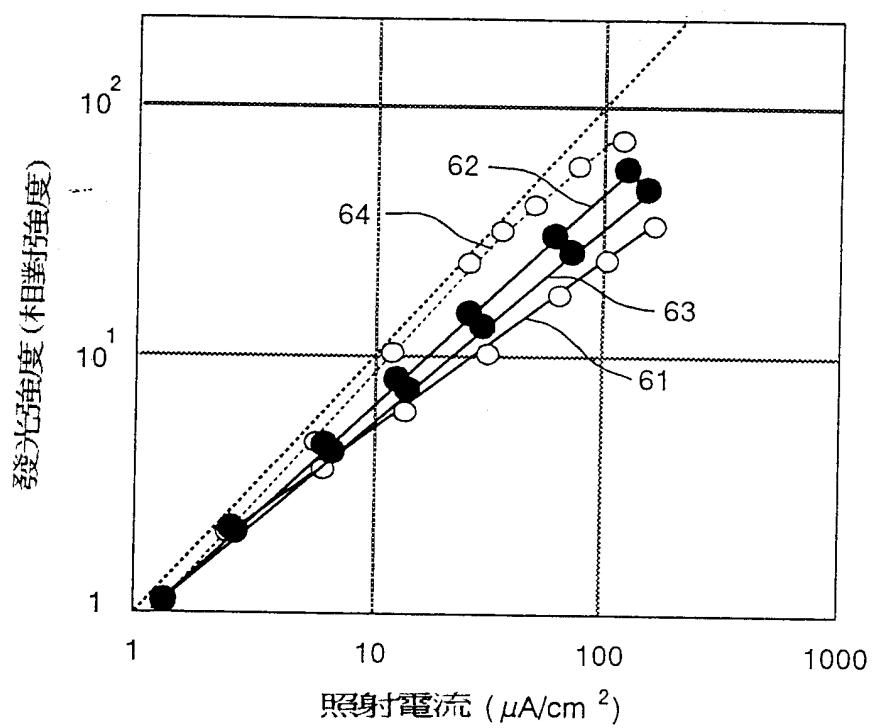
第4圖



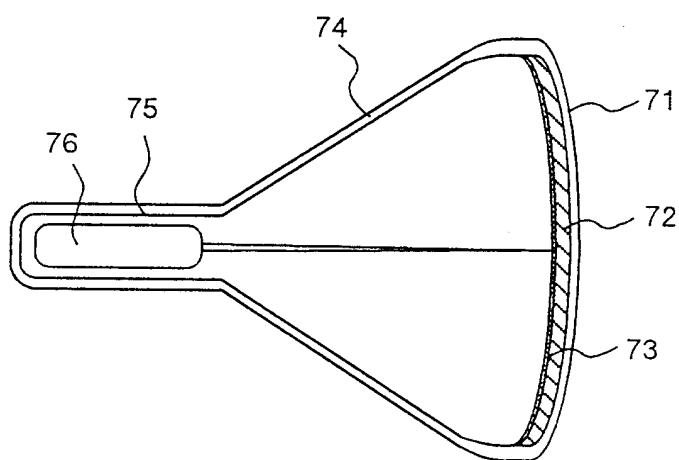
第 5 圖



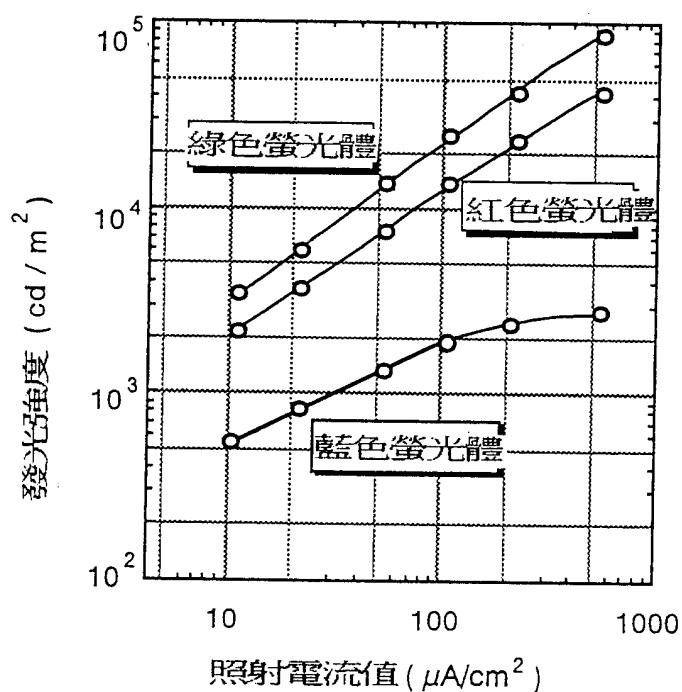
第 6 圖



第 7 圖



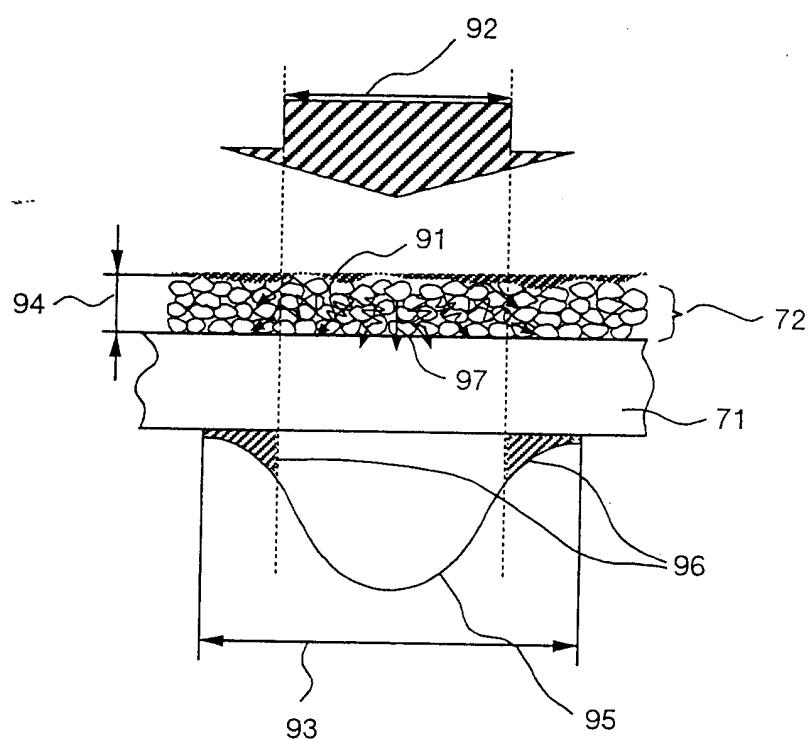
第 8 圖



205672

7 / 8

第 9 圖



第10圖

