

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/66 (2006.01)
H01J 31/15 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050913.9

[43] 公开日 2008年11月12日

[11] 公开号 CN 101302426A

[22] 申请日 2008.7.3

[21] 申请号 200810050913.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 尤洪鹏 宋艳华 吴鹏珍 洪广言

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

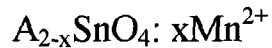
[54] 发明名称

场发射用荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及场发射用荧光粉及其制备方法。场发射用荧光粉的化学组成式为： $A_{2-x}SnO_4 \cdot xMn^{2+}$ ，其中， $0 < x \leq 0.1$ ；A为Mg、Zn中的一种或两种。选择氢氧化物、氧化物或者相应的盐类为原料，并加入0~5%摩尔助熔剂进行混合，在还原气氛或氮气下于1100~1300℃下焙烧2~5小时，冷却得到场发射用荧光粉。本发明制备的新型场发射用荧光粉具有稳定性好，色纯度高，低压阴极射线发光效率高等特点。

1. 场发射用荧光粉，其特征在于，其化学组成式为：



其中， $0 < x \leq 0.1$ ；A 为 Mg 和 Zn 中的一种或两种。

2、如权利要求 1 所述的场发射用荧光粉的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

原料为：用含 A 的氧化物、碳酸盐和氢氧化物至少一种；含锡的氧化物和氢氧化物至少一种；含锰的氧化物、氯化物、硝酸盐和碳酸盐至少一种；所述的 A 为 Mg 和 Zn 中的一种或两种；

助熔剂为：氯化铵、氟化铵、氟化镁或硼酸；所述的助熔剂的摩尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 0~5%；

按化学组成式 $A_{2-x}SnO_4: xMn^{2+}$ ，其中 $0 < x \leq 0.1$ 的化学计量比称取原料，加入助熔剂进行混合，所述的加入的助熔剂的摩尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 0~5%，然后于 $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 在还原气氛或氮气中烧结 2~5 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉；所述还原气氛为碳在空气中燃烧产生的还原气体为反应气氛，或用体积比为 1~5%：99~95%的 H_2 和 N_2 混合气体为反应气氛。

场发射用荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种场发射用荧光粉及其制备方法。

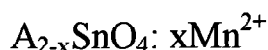
背景技术

场发射显示器(FED)是一种新发展起来的平板显示器,其工作原理和传统的阴极射线管类似,是通过电子束轰击显示屏上的荧光粉而成像的。其不同之处在于 CRT 是加热阴极产生热电子,并利用电磁场控制电子偏向,在荧光屏上扫描寻址,而 FED 的电子发出方式宏观上是平面状,电子直接向前射出到对应的像素发光,不需要偏转线圈、工作电压低可制成很薄的 FED 平板显示器(FPD)。与其它的 FPD 相比, FED 在亮度、视角、响应时间、工作温度范围、能耗等方面均具有潜在的优势。制备优良性能 FED 的关键因素之一是荧光粉的制备。目前采用的荧光材料主要是一些用于普通阴极射线管和投影电视显像管的荧光粉。从组成上这些荧光材料可以分为两大类,即硫化物系列和氧化物系列。硫化物系列主要有:蓝粉 ZnS:Ag,Cl , $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ [Zhang F. L., Yang S., Stoffers C., Appl. Phys. Lett., 72, 2226 (1998)], 绿粉 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ [Yang S., Stoffers C. Zhang F., Appl. Phys. Lett., 72, 158(1998)] 和红色 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ [Shea L. E., Materials Science Program[D]. San Diego, USA: University of California, 1997.]。硫化物系列有较高的发光亮度,而其稳定性较差,在低压大电流电子束轰击下容易分解产生硫,一方面使材料本身的性能衰退,另一方面硫针对

阴极电子发射针有严重的“毒化”作用。氧化物系列主要包括蓝粉 $Y_2SiO_5:Ce$ [Lee R. Y., Kim S. W., J. Lumin., 93, 93(2001)], 绿粉 $ZnGa_2O_4:Mn$ [Kim J. Y., Jeon D. Y., Yu L., J. Electrochem. Soc. 147, 3559(2000)]和红粉 $Y_2O_3:Eu$ [Mays R., Measured data[Z]. Sandia, USA: Sandia National Laboratories, 1997]。氧化物系列具有较高的稳定性, 但发光亮度不如硫化物系列。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种场发射用荧光粉, 其化学组成式
为:



其中, $0 < x \leq 0.1$; A 为 Mg 和 Zn 中的一种或两种。

本发明的另一目的是提供场发射用荧光粉的制备方法, 包括如下
步骤:

原料为: 用含 A 的氧化物、碳酸盐和氢氧化物至少一种; 含锡
的氧化物和氢氧化物至少一种; 含锰的氧化物、氯化物、硝酸盐和碳
酸盐至少一种; 所述的 A 为 Mg 和 Zn 中的一种或两种;

助熔剂为: 氯化铵、氟化铵、氟化镁或硼酸; 所述的助熔剂的摩
尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 0~5%;

按化学组成式 $A_{2-x}SnO_4: xMn^{2+}$, 其中 $0 < x \leq 0.1$ 的化学计量比称取
原料, 加入助熔剂进行混合, 所述的加入的助熔剂的摩尔数与所述荧
光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 0~5%, 然后于 $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$
在还原气氛或氮气中烧结 2~5 小时, 将所得产物冷却至室温, 置于研

钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉；所述还原气氛为碳在空气中燃烧产生的还原气体为反应气氛，或用体积比为 1~5%：99~95%的 H₂ 和 N₂ 混合气体为反应气氛。

有益效果：本发明制备的场发射用荧光粉具有稳定性好，色纯度高，低压阴极射线发光效率高等特点。（如图 1 所示）

附图说明

图 1 是实施例 7 的场发射用荧光粉和商用 ZnO:Zn 的低压(激发电压：1.5kV)阴极射线光谱图。

具体实施方式

实施例 1

室温下，称取 MgO 5.218 克，SnO₂ 9.768 克，MnCO₃ 0.022 克，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 Mg_{1.997}SnO₄:Mn²⁺_{0.003}。

实施例 2

室温下，称取 MgO 5.211 克，SnO₂ 9.765 克，MnCO₃ 0.037 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 Mg_{1.995}SnO₄:Mn²⁺_{0.005}。

实施例 3

室温下，称取 MgO 5.202 克，SnO₂ 9.762 克，MnCO₃ 0.060 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下

于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.992}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.008}$ 。

实施例 4

室温下，称取 MgO 5.195 克，SnO₂ 9.759 克，MnCO₃ 0.074 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.99}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.01}$ 。

实施例 5

室温下，称取 MgO 5.162 克，SnO₂ 9.746 克，MnCO₃ 0.149 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.98}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 6

室温下，称取 MgO 5.129 克，SnO₂ 9.734 克，MnCO₃ 0.223 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.97}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.03}$ 。

实施例 7

室温下，称取 MgO 5.096 克，SnO₂ 9.720 克，MnCO₃ 0.297 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.96}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.04}$ 。

实施例 8

室温下，称取 MgO 5.064 克，SnO₂ 9.720 克，MnCO₃ 0.370 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 Mg_{1.95}SnO₄:Mn²⁺_{0.05}。

实施例 9

室温下，称取 MgO 4.902 克，SnO₂ 9.765 克，MnCO₃ 0.745 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 Mg_{1.9}SnO₄:Mn²⁺_{0.1}。

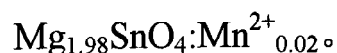
实施例 10

室温下，称取 MgO 5.141 克，ZnO 0.105 克，SnO₂ 9.731 克，MnCO₃ 0.037 克，再加入助熔剂 MgF₂ 0.1986 克进行混合，所述助熔剂的摩尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 5%，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 Mg_{1.975}Zn_{0.02}SnO₄:Mn²⁺_{0.005}。

实施例 11

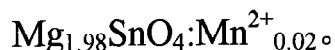
室温下，称取 MgO 5.195 克，SnO₂ 9.759 克，MnCO₃ 0.074 克，再加入助熔剂 H₃BO₃ 0.120 克进行充分混合，所述助熔剂的摩尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 3%，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1100℃ 烧结 5 小时，将所得产物冷却

至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为



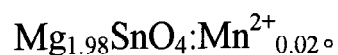
实施例 12

室温下，称取 MgO 5.195 克，Sn(OH)₄ 12.091 克，MnCO₃0.074 克，再加入助熔剂 NH₄F 0.072 克进行充分混合，所述助熔剂的摩尔数与所述荧光粉的化学组成式的总的摩尔数比为 3%，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在 N₂ 保护下于 1100℃ 烧结 3 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为



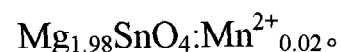
实施例 13

室温下，称取 MgO 5.162 克，SnO₂ 9.746 克，Mn(NO₃)₂ 0.232 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，在另一氧化铝舟上放上碳粒，并通入 N₂ 于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为



实施例 14

室温下，称取 MgO 5.162 克，SnO₂ 9.746 克，MnCO₃ 0.149 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，于 1200℃ 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，再在 950℃ 下 2% H₂ 98% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为



实施例 15

室温下，称取 MgCO_3 10.796 克， SnO_2 9.746 克， MnO 0.091 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，于 1200°C 烧结 5 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，再在 950°C 下 $2\%\text{H}_298\%\text{N}_2$ 混合气体中焙烧 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.98}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 16

室温下，称取 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 7.467 克， SnO_2 9.746 克， MnCl_2 0.163 克，进行充分研磨混合，放入刚玉坩埚内，放入高温炉内，于 1200°C 烧结 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，再在 950°C 下 $5\%\text{H}_295\%\text{N}_2$ 混合气体中焙烧 2 小时，将所得产物冷却至室温，置于研钵中研磨均匀，得到场发射用荧光粉，其组成为 $\text{Mg}_{1.98}\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}_{0.02}$ 。

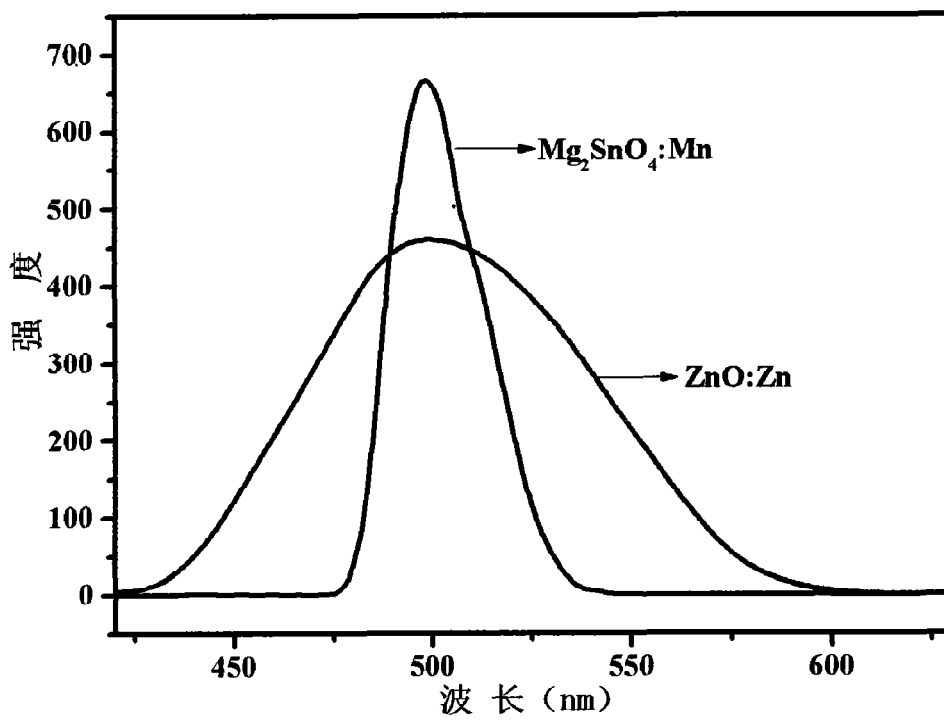


图 1