(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年7 月3 日 (03.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/054110 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09K 11/59, 11/08, H01J 11/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13361

(22) 国際出願日: 2002 年12 月20 日 (20.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-389143
2001 年12 月21 日 (21.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 和彦 (SUGIMOTO,Kazuhiko) [JP/JP]; 〒612-8485 京都府 京都市伏見区羽束師志水町 １３８－８－Ａ－２０１ Kyoto (JP). 大谷 光弘 (OTANI,Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒590-0024 大阪府 堺市向陵中町 ３－８－３１ Osaka (JP). 河村 浩幸 (KAWAMURA,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒576-0022 大阪府 交野市 藤が尾５－２８－９ Osaka (JP). 青木 正樹 (AOKI,Masaki) [JP/JP]; 〒562-0024 大阪府 箕面市 粟生新家５－１２－１ Osaka (JP). 日比野 純一 (HIBINO,Junichi) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋川市 打上９１９－１－Ａ７１２ Osaka (JP).

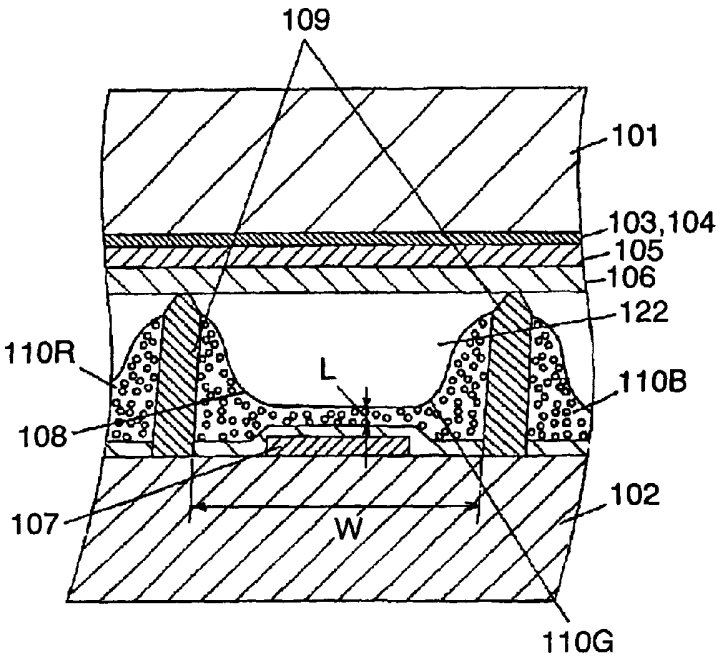
(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI,Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真１００６番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND PLASMA DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体とその製造方法およびプラズマディスプレイ装置



(57) Abstract: A plasma display device which has a green phosphor having a crystal structure of Zn_2SiO_4:Mn, characterized in that a part of the green phosphor is substituted with a monovalent oxide, wherein the monovalent oxide is preferably at least one of lithium oxide (Li_2O), sodium oxide (Na_2O), potassium oxide (K_2O), cesium oxide (Cs_2O), rubidium oxide (Rb_2O), copper oxide (Cu_2O) and silver oxide (Ag_2O). The plasma display has a green phosphor being reduced in oxygen defects formed therein and as a result being suppressed in the deterioration of its brightness, and thus exhibits improved discharge characteristics.

[続葉有]

WO 03/054110 A1

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

蛍光体層の輝度向上と放電特性の劣化防止を図ったプラズマディスプレイ装置とそのための蛍光体に関する。

Zn_2SiO_4：Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、緑色蛍光体の１部を１価の酸化物で置換したプラズマディスプレイ装置であり、１価の酸化物としては、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上とし、緑色蛍光体中に発生する酸素欠陥を低減させ、緑色蛍光体の輝度劣化を抑制し、放電特性の向上を図ることができる。

明 細 書

蛍光体とその製造方法およびプラズマディスプレイ装置

技術分野

本発明は、文字または画像表示用のカラーテレビジョン受像機やディスプレイ等に使用するガス放電発光を利用したプラズマディスプレイパネル（以下ＰＤＰという）を用いたプラズマディスプレイ装置とそれに用いる蛍光体に関する。

背景技術

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下ＰＤＰという）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

ＰＤＰは、いわゆる３原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、ＰＤＰには３原色である赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はＰＤＰの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光する（Ｙ，Ｇｄ）BO_3：Eu^{3+}、Y_2O_3：Eu^{3+}、緑色を発光するZn_2SiO_4：Mn^{2+}、青色を発光する$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、１０００℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、蛍光体ハンド

ブック　Ｐ２１９、２２５　オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉砕して赤、緑の平均粒径：２μ～５μｍ、青の平均粒径：３μ～１０μｍのふるいわけ（分級）を行ってから使用している。

蛍光体粒子を粉砕、分級する理由は、一般にＰＤＰに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得やすいためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善され、理論的にはＰＤＰの輝度を上げることができると考えられるからである。

しかしながら蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体表面の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの炭化水素系の有機ガスや水あるいは、炭酸化ガス等が付着しやすくなる。特にZn_2SiO_4：Ｍｎからなる緑色蛍光体の場合は、結晶の表面や結晶中に欠陥（主に酸素欠陥）を有しており、青色や赤色の蛍光体と比較して空気中に存在する炭化水素系ガスや水を吸着しやすい。したがって、特に蛍光体焼成中に発生する炭化水素系ガス、炭酸化ガス等が焼成中の冷却過程や冷却後において緑色蛍光体に多く吸着する。そのため、パネル封着後、これらの炭化水素系ガスが、放電によりパネル内に放出され、それが蛍光体やＭｇＯと反応して輝度劣化や駆動マージンの低下、あるいは放電電圧の上昇といった課題が発生する。

また、従来のZn_2SiO_4：Ｍｎ蛍光体は表面近傍に欠陥が多いため、ノズルから蛍光体インキを塗布する方法を用いて蛍光体層を形成する場合、

有機バインダーが蛍光体と反応してノズルの目づまりを起こすという課題もあった。

本発明は上記課題に鑑みなされたもので、緑色蛍光体中の欠陥（主に酸素欠陥）をなくすことで、緑色蛍光体表面への炭化水素系ガスや水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは、放電特性の改善を行うものである。

発明の開示

本発明は、１色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するＰＤＰを備えたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層は、紫外線により励起されて可視光を発光するZn_2SiO_4：Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、緑色蛍光体の１部を１価の酸化物で置換したプラズマディスプレイ装置であり、１価の酸化物としては、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上としている。

この構成により、緑色蛍光体中に発生する酸素欠陥を低減させることができ、緑色蛍光体の輝度劣化を抑制することが可能になるとともに、ディスプレイ装置駆動時のアドレス放電ミスの低減などの放電特性の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

図１は本発明の一実施の形態によるＰＤＰの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図２は同じくＰＤＰの画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図３は本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置を示すブロック図である。

図４は本発明のＰＤＰの画像表示領域の構造を示す断面図である。

図５は本発明において、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

ＰＤＰなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作製されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に固相反応では蛍光体を焼成後粉砕することで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が１４７ｎｍの紫外線によっても、蛍光体に欠陥が発生するということも知られている（例えば、電子情報通信学会　技術研究報告，ＥＩＤ９９－９４　２０００年１月２７日）。

特に緑色蛍光体であるZn_2SiO_4：Ｍｎは、上記欠陥に加えて蛍光体自身をSiO_2をＺｎＯに対して過剰に加えて１１００℃～１３００℃で焼成するため特に酸素欠陥が発生しやすい構成になっている（蛍光体ハンドブック、ｐｐ２２０、昭和６２年、(株)オーム社）。

本発明者らは、緑色蛍光体の輝度劣化の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、その欠陥（主に酸素欠陥）に選択的に炭化水素系ガスや炭酸化ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体がこれらのガスと反応して輝度劣化や色ずれが起こることを見出した。すなわち、緑色蛍光体中のＺｎ－Ｏ，Ｓｉ－Ｏ近傍の酸素欠陥に炭化水素系ガスや炭酸化ガスを吸着することによって、種々の

劣化が起こるという知見を得た。これらの知見から緑色蛍光体の酸素欠陥を低減させることで、緑色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の緑色蛍光体の劣化防止を行った。

ここで緑色蛍光体の酸素欠陥を低減させるために、Zn_2SiO_4：Mnの結晶構造を有する緑色蛍光体（$Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$に１価の酸化物M_2O（ただしMは、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇの内のいずれか一種以上）を添加し、緑色蛍光体の一部を１価の酸化物で置換することによって、酸素欠陥を低減させ、結果として緑色蛍光体の輝度劣化とアドレス放電ミスの低減（放電特性の向上）を図った。

一般に緑色蛍光体であるZn_2SiO_4の結晶構造を有する酸化物（MnはＺｎと置換）は、熱解離によって酸素欠陥と欠陥に伴って電子（酸素欠陥の＋帯電を補償するために－電荷を持つ電子が発生する）が発生する。この酸素欠陥と電子が、炭化水素系ガスの吸着と関係していると考えられる。

そこで、緑色蛍光体を構成している２価、４価のＺｎ，Ｍｎ，Ｓｉイオンに対して１価のイオンを添加（置換）することで、酸素欠陥を抑え、あわせて電子の発生も低減することによって炭化水素の吸着を低減するものである。

次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物原料をフラックスを用いて焼結する固相反応法、有機金属塩や硝酸塩を水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても、

$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$蛍光体に１価の酸化物を添加することの効果があることが判明した。

ここで蛍光体作製方法の一例として、緑色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、ＺｎＯ，SiO_2，$MnCO_3$，M_2O（ただしＭはＬｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇの内のいずれか一種以上）等の炭酸化物や酸化物を、先ず蛍光体母材の組成〔$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$〕のモル比になるように、ＺｎＯ，SiO_2，$MnCO_3$を配合し、次に〔$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$〕に対してM_2Oを０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％添加して混合した後、１１００℃～１３００℃で２時間焼成した後、これを粉砕した後ふるい分けを行い蛍光体とする。

水溶液から蛍光体を作製する液相法の場合は、蛍光体を構成する元素（Ｚｎ，Ｓｉ，Ｍｎ，Ｌｉ，Ｋ，Ｎａ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇ）を含有する有機金属塩（例えばアルコキシドやアセチルアセトン）、あるいは硝酸塩を水に溶解後、加水分解して共沈物（水和物）を作製し、それをオートクレーブ中で結晶化させる水熱合成や、空気中で焼成あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を一度粉砕した後、再び１１００℃～１３００℃で２時間、空気中で焼成して蛍光体とする。

なお、$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$に１価の酸化物M_2Oを置換する量は、０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％が望ましい。置換量が０．００１ｗｔ％以下では輝度劣化やアドレスミスを防止する効果はなく、０．５ｗｔ％以上になると不純物となって蛍光体の輝度が低下する。

このように従来の緑色蛍光体粉作製工程を用いて、$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$結晶中のＺｎ，Ｓｉ，Ｍｎイオンの一部を１価のイオンで置換することで、輝度を低下させることなく、蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいはパネル駆動中に発生する炭化水素系ガスや

炭酸化ガスに耐久性を持つ緑色蛍光体が得られる。

また、１価のイオンで置換することで欠陥が低減されるため、蛍光体を有機バインダーと混練して蛍光体インキを作製した場合に、蛍光体とバインダーとの反応が少ないため、このインキを用いてノズルからインキを塗布する方法で蛍光体層を形成しても目づまりを起こさず均一な塗布膜が得られる。

また、前記緑色蛍光体粒子の粒径が０．０５μｍ～３μｍと小さく、粒度分布も良好であり、さらに蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であれば、さらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、ＰＤＰの輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

ここで、蛍光体粒子の平均粒径としては、０．１μｍ～２．０μｍの範囲が好ましく、粒度分布は最大粒径が平均値の４倍以下で最小値が平均値の１／４以上が好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百ｎｍ程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が２．０μｍ以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率は高い状態に保たれる。なお、３．０μｍ以上であると、蛍光体の厚みが２０μｍ以上必要となり、放電空間が十分確保できない。また、０．１μｍ以下であると、欠陥が生じやすく輝度が向上しない。

また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の８～２５倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、ＰＤＰの輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が３μｍ以下であるとその効果は大きい。

また、ＰＤＰの緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$を母体とし、これに１価の酸化物M_2O（ただし、ＭはＬｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇ）を０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％置換した化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体におけるＸの値は、０．０１≦Ｘ≦０．２であることが、輝度および輝度劣化に優れているため、好ましい。

また、青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$、もしくは$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるＸの値は、０．０３≦Ｘ≦０．２０，０．１≦Ｙ≦０．５であれば輝度が高く好ましい。さらに、赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、$Y_{2x}O_3:Eu_x$、もしくは$(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるＸの値は、０．０５≦Ｘ≦０．２０であれば、輝度および輝度劣化に優れ、好ましい。

また、本発明に係るＰＤＰの製造方法は、一方のパネルの基板上に、$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$緑色蛍光体の一部を１価の酸化物で置換した蛍光体粒子、および赤色、青色蛍光体粒子とバインダとからなるペーストを配設する配設工程と、このパネル上に配設されたペーストに含まれるバインダを消失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設されたパネルと他方のパネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えている。

以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

図１はＰＤＰにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図２はＰＤＰの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図１においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数な

どについては分かり易くするため一部省略して図示している。両図を参照しながらＰＤＰの構造について説明する。

図１に示すように、ＰＤＰ１００は、前面ガラス基板１０１（図示せず）と、背面ガラス基板１０２と、Ｎ本の表示電極１０３と、Ｎ本の表示スキャン電極１０４（Ｎ本目を示す場合はその数字を付す）と、Ｍ本のアドレス電極１０７（Ｍ本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層１２１からなり、各電極１０３，１０４，１０７による３電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極１０４とアドレス電極１０７との交点にセルが形成されている。なお、前面ガラス基板１０１と背面ガラス基板１０２により放電空間１２２が形成され、表示領域１２３が形成される。

このＰＤＰ１００は、図２に示すように、前面ガラス基板１０１の１主面上に表示電極１０３、表示スキャン電極１０４、誘電体ガラス層１０５およびＭｇＯ保護層１０６が配設された前面パネルと、背面ガラス基板１０２の１主面上にアドレス電極１０７、誘電体ガラス層１０８、隔壁１０９および蛍光体層１１０Ｒ，１１０Ｇ，１１０Ｂが配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間１２２内に放電ガスが封入された構成であり、図３に示すＰＤＰ駆動装置１５０に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図３に示すように、ＰＤＰ１００の各電極に表示ドライバ回路１５３、表示スキャンドライバ回路１５４、アドレスドライバ回路１５５を接続し、コントローラ１５２の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極１０４とアドレス電極１０７に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極１０３、表示スキャン電極１０４間にパルス電圧を印加し

て維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したＰＤＰ１００について、その製造方法を説明する。

前面パネルは、前面ガラス基板１０１上に、まず各Ｎ本の表示電極１０３および表示スキャン電極１０４（図２においては各２本のみ表示している。）を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層１０５で被覆し、さらに誘電体ガラス層１０５の表面にＭｇＯ保護層１０６を形成することによって作製される。表示電極１０３および表示スキャン電極１０４は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層１０５は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば５６０℃で２０分焼成することによって、所定の層の厚み（約２０μｍ）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばＰｂＯ（７０ｗｔ％），B_2O_3（１５ｗｔ％），SiO_2（１０ｗｔ％）、およびAl_2O_3（５ｗｔ％）と有機バインダ（α－ターピネオールに１０％のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤、例えばグリセルトリオレエートを混入させてもよい。

ＭｇＯ保護層１０６は、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）からなるものであり、例えばスパッタリング法やＣＶＤ法（化学蒸着法）によって層が所定

の厚み（約０．５μｍ）となるように形成される。

背面パネルは、まず背面ガラス基板１０２上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極１０７が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層１０８が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁１０９が形成される。この隔壁１０９により、放電空間１２２はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

図４は、ＰＤＰ１００の断面図である。図４に示すように、隔壁１０９の間隙寸法Wが一定値、例えば３２インチ～５０インチのＨＤ－ＴＶの場合は１３０μｍ～２４０μｍ程度に規定される。そして、隔壁１０９と隔壁１０９の間の溝に、赤色（Ｒ）、青色（Ｂ）および$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$中のＺｎ，Ｓｉ，Ｍｎイオンを１価の元素イオンで置換した緑色（Ｇ）の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを４００～５９０℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層１１０Ｒ，１１０Ｇ，１１０Ｂが形成される。この蛍光体層１１０Ｒ，１１０Ｇ，１１０Ｂのアドレス電極１０７上における積層方向の厚みＬは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ８～２５倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層１１０Ｒ、１１０Ｇ、１１０Ｂは、放電空間１２２において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも８層、好ましくは２０層程度積層された厚みを保持することが望ましい。これは、それ以上の厚みとなれば、蛍光体層１１０Ｒ、１１０Ｇ、１

１０Ｂの発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、２０層程度積層された厚みを超えると、放電空間１２２の大きさを十分に確保できなくなるからである。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ、積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。この蛍光体層１１０Ｒ，１１０Ｇ，１１０Ｂの合成方法、および緑色蛍光体層に用いる１価のイオンが置換された緑色蛍光体粒子の製造法については後述する。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば４５０℃程度で１０～２０分間焼成して気密シール層１２１を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間１２２内を高真空、例えば、１．１×10^{-4}Ｐａに排気した後、放電ガス、例えば、Ｈｅ－Ｘｅ系、Ｎｅ－Ｘｅ系の不活性ガスを所定の圧力で封入することによってＰＤＰ１００が作製される。

図５は、蛍光体層１１０Ｒ，１１０Ｇ，１１０Ｂを形成する際に用いるインキ塗布装置２００の概略構成図である。図５に示すように、インキ塗布装置２００は、サーバ２１０、加圧ポンプ２２０、ヘッダ２３０を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ２１０から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ２２０によりヘッダ２３０に加圧されて供給される。ヘッダ２３０にはインキ室２３０ａおよびノズル２４０が設けられており、加圧されてインキ室２３０ａに供給された蛍光体インキは、ノズル２４０から連続的

に吐出されるように構成されている。このノズル２４０の口径Ｄは、ノズルの目づまり防止のため、３０μｍ以上で、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のために隔壁１０９間の間隔Ｗ（約１３０μｍ～２００μｍ）以下にすることが望ましく、通常３０μｍ～１３０μｍに設定される。

ヘッダ２３０は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ２３０を走査させるとともにノズル２４０から蛍光体インキ２５０を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板１０２上の隔壁１０９間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は２５℃において、１５００～３０００センチポアズ（ＣＰ）の範囲に保たれている。

なお、上記サーバ２１０には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ２３０は、インキ室２３０ａやノズル２４０の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、１５００～３００００ＣＰとなるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（０．１ｗｔ～５ｗｔ％）等を添加してもよい。蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの０．１～１０ｗｔ％を混合）、溶媒としては、α－ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、ＰＭＡやＰＶＡなどの高分子を、溶媒として、ジエチレ

ングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、$(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$、または$Y_{2-x}O_3:Eu_x$で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するＹ元素の一部がＥｕに置換された化合物である。ここで、Ｙ元素に対するＥｕ元素の置換量Ｘは、０．０５≦Ｘ≦０．２０の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにい。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるＥｕの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

緑色蛍光体としては、１価の酸化物M_2O（ただし、ＭはＬｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇの内のいずれか一種以上）を０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％置換した$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$で表される化合物が用いられる。この$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$は、その母体材料を構成するＺｎ元素の一部がＭｎに置換された化合物である。ここで、Ｚｎ元素に対するＭｎ元素の置換量Ｘは、０．０１≦Ｘ≦０．２０の範囲となることが好ましい。

青色蛍光体としては、$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$、または$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$で表される化合物が用いられる。$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$、$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$は、その母体材料を構成するＢａ元素の一部がＥｕあるいはＳｒに置換された化合物である。ここで、Ｂａ元素に対するＥｕ元素の置換量Ｘは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は０．０３≦Ｘ≦０．２０，０．１≦Ｙ≦０．５の範囲となることが好ましい。

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相反応法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

①青色蛍光体

（$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$について）

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウムBa（NO_3）$_2$、硝酸マグネシウムMg（NO_3）$_2$、硝酸アルミニウムAl（NO_3）$_3$、硝酸ユーロピウムEu（NO_3）$_2$をモル比が1－X：1：10：X（0．03≦X≦0．25）となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定の温度（100℃～300℃）、所定の圧力（0．2MPa～10MPa）の下で12時間～20時間で水熱合成を行う。

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5％、窒素を95％含む雰囲気で、所定温度で所定時間、例えば1350℃で2時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて、平均粒径が0．05μm～2．0μm程度と小さく形成することができる。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば0．9以上1．0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

また、前記水和混合物を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても

青色蛍光体を作製できる。

（$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$について）

この蛍光体は、上述した$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、水酸化バリウムBa（OH）$_2$、水酸化ストロンチウムSr（OH）$_2$、水酸化マグネシウムMg（OH）$_2$、水酸化アルミニウムAl（OH）$_2$、水酸化ユーロピウムEu（OH）$_2$を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしてのAlF_3と共に混合し、所定の温度（１３００℃～１４００℃）で１２時間～２０時間の焼成時間を経ることにより、Mg，Alを４価のイオンで置換した$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径は、０．１μm～３．０μm程度のものが得られる。

次にこれを還元雰囲気下、例えば水素が５％、窒素が９５％の雰囲気で所定温度（１０００℃～１６００℃）で２時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作製する。

なお、蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba，Sr，Mg，Al，Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

②緑色蛍光体

〔$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$について〕

まず、原料である、硝酸亜鉛Zn（NO_3）、硝酸珪素Si（NO_3）$_2$、硝酸マンガンMn（NO_3）$_2$をモル比で１－X：１：X（０．０１≦X≦０．２０）となるように混合し、次にこの混合物に１価の酸化物M_2O（ただし、MはLi，Na，K，Rb，Cs，Cu，Agの内のいずれか一種）

を（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$に対して０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％添加し、再び混合を行い、これを１１００℃～１３００℃で２時間焼成する。次に、これを粉砕と分級を行うことによって、０．１μｍ～３μｍの緑色蛍光体を作製する。

緑色蛍光体を水熱合成法で作製する場合は、まず混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウムＢａ（NO_3）$_2$、硝酸アルミニウムＡｌ（NO_3）$_2$、硝酸マンガンＭｎ（NO_3）$_2$がモル比で１－Ｘ：１２：Ｘ（０．０１≦Ｘ≦０．１０）となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、１価の酸化物M_2O（Ｍは、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｃｕ，Ａｇ）の水和溶液を作製し、この添加量が蛍光体に対して、０．００１ｗｔ％～０．５ｗｔ％になるように水溶液同士を混合する。

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で所定温度、所定圧力、例えば温度１００℃～３００℃、圧力０．２ＭＰａ～１０ＭＰａの条件下で所定時間、例えば、２時間～２０時間の水熱合成を行う。

その後、乾燥することにより、所望の１価の酸化物が添加された（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が０．１μｍ～２．０μｍ程度となり、その形状が球状となる。次に、この粉体を空気中で８００℃～１３００℃でアニールした後、分級して緑色の蛍光体とする。

③赤色蛍光体

〔（Ｙ，Ｇｄ）$_{1-x}BO_3$：Eu_xについて〕

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム$Y_2(NO_3)_3$と水硝酸ガドリミウム$Gd_2(NO_3)_3$とホウ酸H_3BO_3と硝酸ユーロピウム$Eu_2(NO_3)_3$を混合し、モル比が$1-X:2:X$（$0.05 \leqq X \leqq 0.20$）（YとGdの比は65対35）となるように混合し、次にこれを空気中で1200℃～1350℃で2時間熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

（$Y_{2-x}O_3:Eu_x$について）

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム$Y_2(NO_3)_2$と硝酸ユーロピウム$Eu(NO_3)_2$を混合し、モル比が$2-X:X$（$0.05 \leqq X \leqq 0.30$）となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で温度100℃～300℃、圧力0.2MPa～10MPaの条件下で3～12時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の$Y_{2-x}O_3:Eu_x$が得られる。次に、この蛍光体を空気中で1300℃～1400℃の温度で2時間のアニールを行った後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が0.1μm～2.0μm程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

なお、上述したPDPの赤色、青色の蛍光体層については、従来用いられてきた蛍光体で、緑色については、蛍光体を構成する$(Zn_{1-x}Mn_x)_2$

SiO_4を１価の元素を有する酸化物で置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の緑色蛍光体は、本発明の緑色蛍光体と比べて、各工程中の炭化水素系ガスや水に対する劣化が大きいため、緑色を発光させた時の輝度は低下する傾向があったが、本発明による緑色蛍光体を使用すれば、緑色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程中における劣化も少ないため、色ずれやアドレス放電ミスも起こらない。従って、白表示の時の輝度を上げることができ、また本発明による緑色蛍光体を使用することで、細いノズルを用いて蛍光体インキを隔壁内に塗布しても、目づまりすることなく、蛍光体を塗布できる。

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

作製した各プラズマディスプレイ装置は、４２インチの大きさを持ち（リブピッチ１５０μｍのＨＤ－ＴＶ仕様）、誘電体ガラス層の厚みは２０μｍ、ＭｇＯ保護層の厚みは０．５μｍ、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は０．０８ｍｍとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを５％混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入したものである。

サンプル１～１０のＰＤＰに用いる緑色蛍光体粒子には、蛍光体を構成する$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$に１価の酸化物で置換した蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表１に示す。

【表１】

試料番号	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu$	
	Mn の量 x	製造方法	置換する１価の酸化物の種類と量	Eu の量 x	製造方法	Eu の量 x	製造方法
1	X=0.01	固相反応法	Li_20 0.001%	X=0.1	固相反応法	X=0.03	水熱合成法
2	X=0.05	〃	Na_20 0.01%	X=0.2	〃	X=0.05	〃
3	X=0.1	〃	K_20 0.1%	X=0.3	〃	X=0.1	〃
4	X=0.2	〃	Rb_20 0.2%	X=0.15	〃	X=0.2	〃
	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y_{1-x})_2O_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x-y}Al_{10}O_{17}:Eu_x$	
5	X=0.03	固相反応法	Cs_20 0.1%	X=0.01	水熱合成法	X=0.03 y=0.1	固相反応法
6	X=0.1	水熱合成法	Cu_20 0.05%	X=0.1	〃	X=0.1 y=0.3	〃
7	X=0.1	〃	Ag_20 0.05%	X=0.15	水溶液法	X=0.1 y=0.5	〃
8	X=0.2	固相反応法	Li_20 0.01%	X=0.2	固相反応法	X=0.2 y=0.3	〃
9	〃	〃	Li_20 0.2%	〃	〃	〃	〃
10	X=0.1	〃	Li_20 0.5%	X=0.15	〃	X=0.1 y=0.5	〃
11*	〃	〃	なし	〃	〃	〃	〃

*試料番号 11 は比較例

サンプル１～４は、緑色蛍光体に（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$を、赤色蛍光体に（Y，Gd）$_{1-x}BO_3$：Eu_xを、青色蛍光体に$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}$：Eu_xをそれぞれ用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となるMn，Euの置換比率、すなわちZn元素に対するMnの置換比率、およびY，Ba元素に対するEuの置換比率、および緑色の場合は（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$に対する１価の酸化物の置換量（重量％）とその種類とを表１のように変化させたものである。

サンプル５～１０は、赤色蛍光体に（$Y_{2-x}O_3$：Eu_xを、緑色蛍光体に（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$を、青色蛍光体に$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$：$Eu_x$をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件、および緑色の場合は（$Zn_{1-x}Mn_x$）$_2SiO_4$に対する１価の酸化物の置換量とその種類を表１のように変化させたものである。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表１に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

そのときの蛍光体インキの粘度（２５℃）について測定した結果、いずれも粘度が１５００～３００００ＣＰの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。

また、この時塗布に使用されたノズルの口径は１００μｍであり、蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径０．１～３．０μｍ、最大粒径８μｍ以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

なお、サンプル１１は、緑色蛍光体粒子には１価の酸化物の置換は特に行っていない従来の蛍光体粒子を用いたサンプルである。

（実験１）

作製されたサンプル１～１０および比較サンプル１１について、背面パ

ネル製造工程における蛍光体焼成工程（５２０℃、２０分）において、緑色の輝度がどう変化するかの実験を行い、各色の焼成前後の変化率、すなわち焼成前は粉体の輝度を測定し、焼成後はペーストを塗布、焼成した後の輝度を測定した。

（実験２）

パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程（封着工程４５０℃、２０分）前後の緑色蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

（実験３）

パネルを点灯した時の全面白表示時と緑色表示時の輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧２００Ｖ、周波数５０ｋＨｚの放電維持パルスを２００時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度変化率（＜〔印加後の輝度－印加前の輝度〕／印加前の輝度＞×１００）を求めた。

また、アドレス放電時のアドレスミスについては、画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、１ヶ所でもあればありとしている。さらに、パネルの輝度分布については、白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。

（実験４）

緑色蛍光体インキをノズル口径１００μｍのノズルを用いて１００時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

これら実験１～４の緑色の輝度および輝度劣化変化率についての結果およびノズルの目づまりの結果を表２に示す。

【表２】

試料番号	背面パネル工程蛍光体焼成520℃による輝度劣化率(%)	パネル張り合せ工程封着時(450℃)における蛍光体の輝度劣化率(%)	200V,50kHzの放電維持パルス200時間印加後のパルスの輝度変化率(%)		アドレス放電時のアドレスミスの有無	緑色用インキをノズルから100時間連続塗布後の目づまりの様子
	緑色	緑色	全面白色	緑色		
1	-0.5	-2.0	-3.3	-2.4	なし	目づまりなし
2	-0.4	-2.1	-3.2	-2.2	〃	〃
3	-0.3	-2.0	-3.4	-2.5	〃	〃
4	-0.5	-1.9	-3.1	-2.0	〃	〃
5	-0.5	-1.8	-3.3	-2.1	〃	〃
6	-0.4	-2.0	-3.6	-2.1	〃	〃
7	-0.3	-2.1	-3.7	-2.5	〃	〃
8	-0.2	-2.2	-3.3	-2.3	〃	〃
9	-0.3	-1.8	-3.8	-2.4	〃	〃
10	-0.2	-2.3	-3.0	-1.8	〃	〃
11*	-4.1	-13.2	-20.5	-15.6	あり	4時間で目づまり

*試料番号11は比較例

表２に示すように比較サンプル１１において、緑色蛍光体である（$Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$に１価の酸化物を置換していないサンプルでは、各工程における緑色の輝度劣化率が大きい。特に、蛍光体焼成工程で－４．１％、封着工程で－１３．２％であるのに対して、サンプル１～１０については、それぞれ－０．２％～０．５％、および－１．８％～－２．３％と低い値になっている。また、２００Ｖ、５０ｋＨｚの加速寿命テストで全白表示の変化率がサンプル１１において、－２０．５％であるのに対して、サンプル１～１０では－３．０％～－３．８％と低い値になっている。さらに、緑色の輝度の変化が－１５．６％の低下が見られるのに対し、サンプル１～１０については緑色の変化率がすべて－１．８％～－２．４％の値となっており、しかもアドレスミスもない。

これは、緑色蛍光体である（$Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$を１価の酸化物で置換することにより、緑色蛍光体中の酸素欠陥、特にＺｎ－Ｏ，Ｓｉ－Ｏ近傍の酸素欠陥が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気に存在する炭化水素系ガスや水あるいはパネル封着時のＭｇＯや隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た炭化水素系ガスや水が蛍光体の表面の欠陥（Ｚｎ－Ｏ，Ｓｉ－Ｏ近傍酸素欠陥）に吸着しなくなったためである。

（実験５）

モデル実験として、緑色蛍光体である（$Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$蛍光体に対して１価の酸化物を添加していない蛍光体を大気中に１００分間放置した後、緑色蛍光体のＴＤＳ分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、炭化水素系ガスの吸着（１００℃～４００℃付近）のピークが、１価の酸化物を添加したサンプル（サンプルＮｏ．１～１０）と比較して１０倍多い結果となった。

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本発明は、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設された備えたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層は、紫外線により励起されて可視光を発光するZn_2SiO_4：Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体を有し、緑色蛍光体の１部を１価の酸化物で置換したプラズマディスプレイ装置であり、１価の酸化物としては、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上としている。

この構成により、緑色蛍光体中に発生する酸素欠陥を低減させることができ、緑色蛍光体の輝度劣化を抑制することが可能になるとともに、ディスプレイ装置駆動時のアドレス放電ミスの低減などの放電特性の向上を図ることができる。

請 求 の 範 囲

1． 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層を構成する蛍光体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層のうちの少なくとも一つは結晶構造がZn_2SiO_4：Mnよりなる緑色蛍光体により構成され、前記緑色蛍光体の一部を1価の酸化物で置換したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

2． 1価の酸化物が、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置。

3． 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層を構成する蛍光体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体層は、Zn_2SiO_4：Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体が酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上を0．001wt％～0．5wt％置換した蛍光体で構成したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

4．　紫外線により励起されて可視光を発光するZn_2SiO_4：Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体であって、前記緑色蛍光体の一部を1価の酸化物で置換したことを特徴とする画像表示用蛍光体。

5．　1価の酸化物が、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）、酸化セシウム（Cs_2O）、酸化ルビジウム（Rb_2O）、酸化銅（Cu_2O）、酸化銀（Ag_2O）の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項4記載の画像表示用蛍光体。

6．　1価の酸化物の置換量が蛍光体母体に対して0．001wt％～0．5wt％であることを特徴とする請求項4記載の画像表示用蛍光体。

7．　少なくとも、緑色蛍光体を構成する元素〔Zn，Si，Mn，M（ただしMは、Li，K，Na，Rb，Cs，Cu，Agのいずれか一種）〕を含む金属塩、あるいは有機金属塩と水溶性媒体とを混合することにより混合液を作製する工程と、前記混合液を乾燥した後、1100℃～1300℃で焼成して結晶構造がZn_2SiO_4：Mnの緑色蛍光体を作製する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

8．　結晶構造がZn_2SiO_4：Mnである蛍光体の原料である硝酸化合物と水溶性媒体とを混合する工程と、1価の酸化物の水溶液を作製して前記蛍光体原料の混合液中に添加する工程と、前記1価の酸化物の水溶液が添加された前記混合液と塩基性水溶液とを混合することにより水和物を形成する工程と、前記水和物とアルカリ水とが混合された溶液に対して、水

熱合成時の温度が１００℃～３５０℃で圧力が０．２Ｍｐａ～２５Ｍｐａの状態で水熱合成反応を行う工程と、その後１１００℃～１３００℃で焼成する工程と、分級する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

FIG. 1

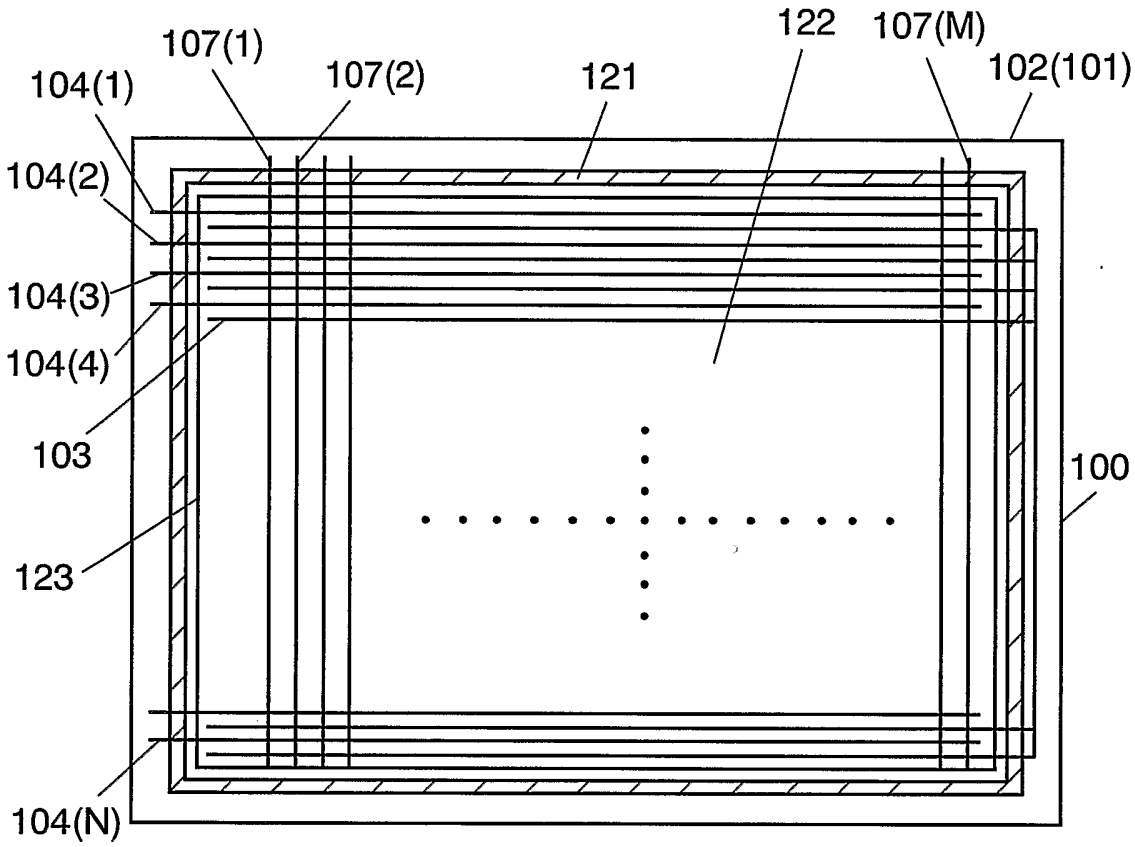

107(1)
104(1)
107(2)
121
122
107(M)
102(101)
104(2)
104(3)
104(4)
103
123
100
104(N)

FIG. 2

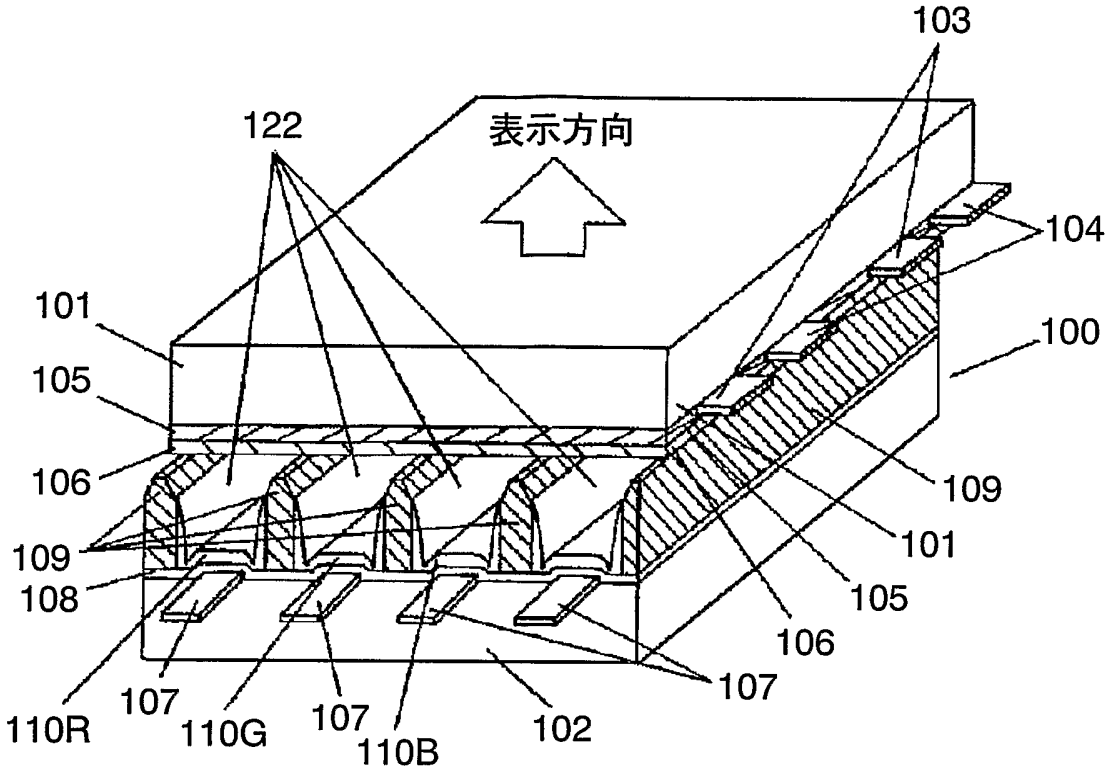

103
122
表示方向
104
101
100
105
106
109
109
101
108
105
106
107
107
110R
107
110G
107
110B
102

FIG. 3

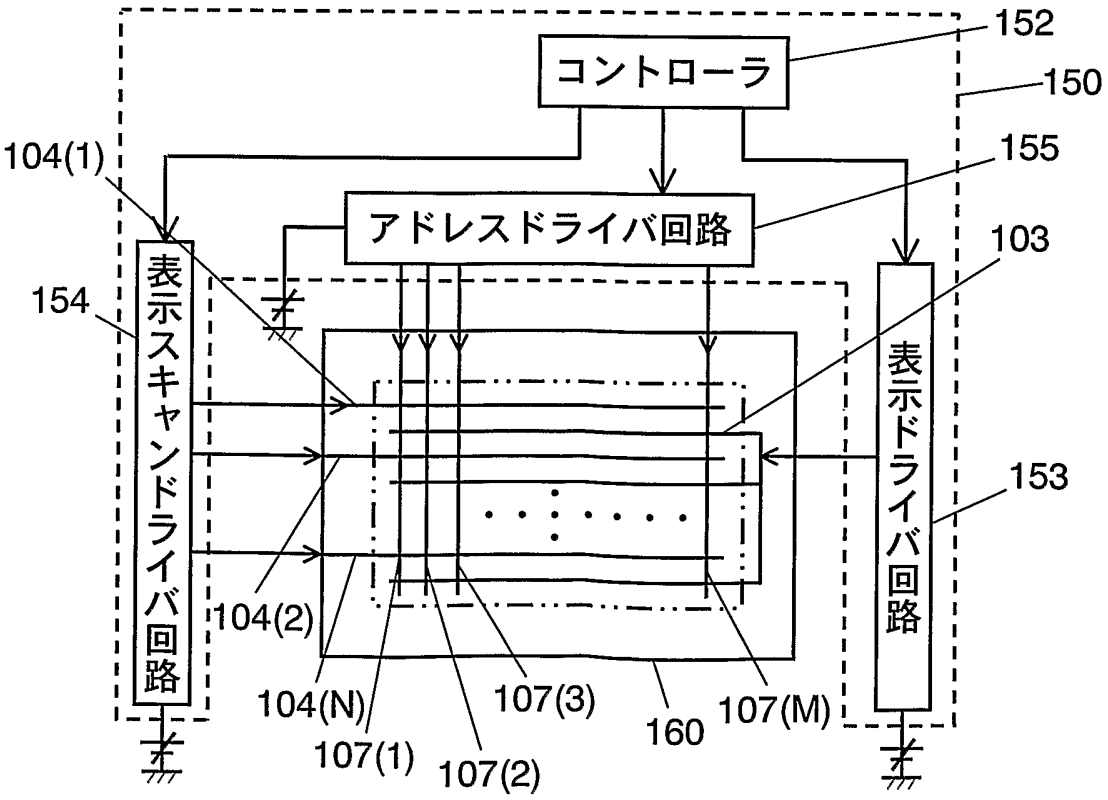

152
コントローラ
150
104(1)
155
アドレスドライバ回路
103
154
表示スキャンドライバ回路
表示ドライバ回路
153
104(2)
104(N)
107(3)
107(M)
160
107(1)
107(2)

FIG. 4

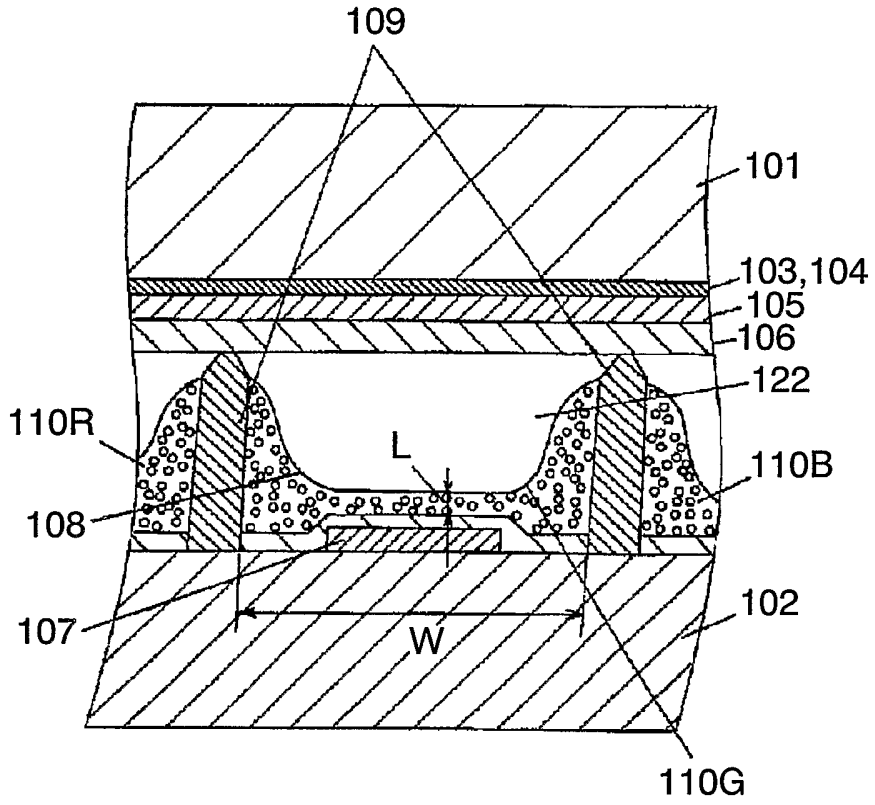
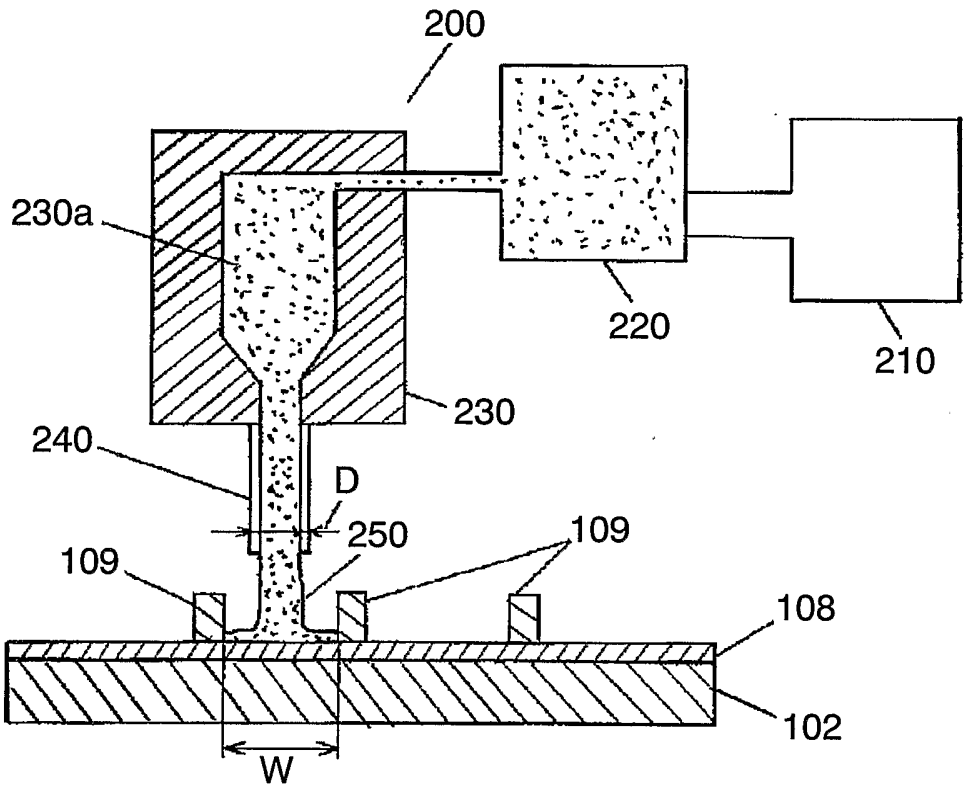


FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

１００　ＰＤＰ
１０１　前面ガラス基板
１０３　表示電極
１０４　表示スキャン電極
１０５　誘電体ガラス
１０６　ＭｇＯ保護層
１０７　アドレス電極
１０８　誘電体ガラス層
１０９　隔壁
１１０Ｒ　蛍光体層（赤）
１１０Ｇ　蛍光体層（緑）
１１０Ｂ　蛍光体層（青）
１２２　放電空間

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/13361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09K11/59, C09K11/08, H01J11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J9/227, H01J61/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-233188 A (DEGUSSA AG.), 19 November, 1985 (19.11.85), Claims; examples & EP 158778 A2	1-8
Y	US 4767567 A (DEGUSSA AG.), 30 August, 1988 (30.08.88), Claims; examples & JP 60-233187 A	1-8
Y	US 4551397 A (KASEI OPTONIX, LTD.), 05 November, 1985 (05.11.85), Claims; examples & JP 59-184281 A	1-8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 January, 2003 (24.01.03)	12 February, 2003 (12.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/13361

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-205481 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 06 September, 1991 (06.09.91), Claims (Family: none)	1-6
Y	WO 01/29147 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April, 2001 (26.04.01), Claims; drawings & JP 2001-187884 A	1-6,8
Y	JP 2001-11437 A (Fujitsu Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 51-83889 A (Nihon Toki Kabushiki Kaisha), 22 July, 1976 (22.07.76), Claims (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／１３３６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷．　Ｃ０９Ｋ１１／５９，Ｃ０９Ｋ１１／０８，Ｈ０１Ｊ１１／０２

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷．Ｃ０９Ｋ１１／０８－１１／８９，Ｈ０１Ｊ１１／０２，Ｈ０１Ｊ９／２２７，Ｈ０１Ｊ６１／４４

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 60-233188 A(ﾃﾞｸﾞｯｻ･ｱｸﾁｴﾝｹﾞｾﾞﾙｼｬﾌﾄ)1985.11.19 特許請求の範囲、実施例　& EP 158778 A2	１－８
Y	US 4767567 A(DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT)1988.08.30 特許請求の範囲、実施例　& JP 60-233187 A	１－８
Y	US 4551397 A(KASEI OPTONIX,LTD)1985.11.05 特許請求の範囲、実施例　& JP 59-184281 A	１－８

[x] Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　[ ] パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０１．０３	12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｖ	９１５５
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	藤原　浩子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／１３３６１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 3-205481 A(日亜化学工業株式会社)1991.09.06 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	１－６
Y	WO 01/29147 A1 (松下電器産業株式会社)2001.04.26 特許請求の範囲、図面　& JP 2001-187884 A	１－６，８
Y	JP 2001-11437 A(富士通株式会社)2001.01.16 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	１－７
A	JP 51-83889 A(日本陶器株式会社)1976.07.22 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	１－８