

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4092911号
(P4092911)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.		F I			
HO1J 11/02	(2006.01)	HO1J 11/02			B
CO9K 11/59	(2006.01)	CO9K 11/59		CPR	
CO9K 11/08	(2006.01)	CO9K 11/08			A

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-389143 (P2001-389143)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成13年12月21日(2001.12.21)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-183649 (P2003-183649A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成15年7月3日(2003.7.3)	(74) 代理人	100097445
審査請求日	平成15年7月18日(2003.7.18)		弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	杉本 和彦
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	大谷 光弘
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項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、当該蛍光体層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の製造方法であって、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体により構成した緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体を製造する際に、 M_2O (ただしMは、Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)を添加することにより、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の一部を1価のMのイオンで置換することを特徴とするプラズマディスプレイ装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

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。

【0003】

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。

【0004】

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)B₃O₃:Eu³⁺、Y₂O₃:Eu³⁺、緑色を発光するZn₂SiO₄:Mn²⁺、青色を発光するBaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺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、粉碎して赤、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。

10

【0005】

蛍光体粒子を粉碎、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易いためである。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る。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。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

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Zn₂SiO₄: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、特に炭化水素系ガスを吸着しやすい。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。

30

【0007】

また、従来Zn₂SiO₄: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。

【0008】

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。

40

【0009】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために本発明は、プラズマディスプレイ装置の製造方法であって、Zn₂SiO₄:Mnの結晶構造からなる緑色蛍光体により構成した緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体を製造する際に、M₂O(ただしMは、Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)を添加することにより、Zn₂SiO₄:Mnの一部を1価のMのイオンで置換することを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

すなわち、本発明の請求項1に記載の発明は、1色または複数色の放電セルが複数配列

50

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、当該蛍光体層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の製造方法であって、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体により構成した緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体を製造する際に、 M_2O （ただしMは、Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上）を添加することにより、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の一部を1価のMのイオンで置換することを特徴とする。

【0016】

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）。

10

【0017】

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）。

【0018】

本発明者らは、緑色蛍光体の輝度劣化の原因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する知見を得た。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。

20

【0019】

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、Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上）を添加することにより、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の一部を1価のMのイオン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のミスの低減（放電特性の向上）を図った。

30

【0020】

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。

【0021】

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価のイオンを添加し、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。

40

【0022】

次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0023】

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た固相焼結法や、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

50

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。

【0024】

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0.001%~0.5%添加して混合した後、1100~1300で2時間焼成した後、これを粉碎およびふるい分けを行い、蛍光体とする。

10

【0025】

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、空气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碎した後、再び1100~1300で2時間、空气中で焼成して蛍光体とする。

【0026】

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、0.001%~0.5%が望ましい。置換量が0.001%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、0.5%以上になると不純物となって蛍光体の輝度が低下する。

20

【0027】

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を得られる。

【0028】

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。

30

【0029】

このように本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、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、当該蛍光体層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の製造方法であって、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶構造からなる緑色蛍光体により構成した緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体を製造する際に、 M_2O （ただしMは、Rb、Cs、Cu、Agの内のいずれか一種以上）を添加することにより、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の一部を1価のMのイオンで置換することを特徴としている。

【0030】

また、前記緑色蛍光体粒子の粒径が $0.05\mu m \sim 3\mu m$ 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。

40

【0031】

ここで、蛍光体粒子の平均粒径としては、 $0.1\mu m \sim 2.0\mu m$ 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 $2.0\mu m$ 以下になれば、発光

50

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、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であると、蛍光体の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上必要となり、放電空間が十分確保できない。また、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であると、欠陥が生じやすく輝度が向上しない。

【0032】

また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の $8\sim 25$ 倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が低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 $3\ \mu\text{m}$ 以下であるとその効果は大きい。

【0033】

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、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ を母体とし、これに1価の酸化物 M_2O （ただし、Mは、Rb, Cs, Cu, Ag）を $0.001\% \sim 0.5\%$ 添加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、 $0.01 \leq X \leq 0.2$ 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。

【0034】

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、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 、もしくは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 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、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ 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、 $\text{Y}_{2x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 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、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ であれば、輝度および輝度劣化に優れ、好ましい。

【0035】

また、本発明に係るPDPの製造方法は、一方のパネルの基板に、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 緑色蛍光体の1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ー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ー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。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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、122は前面ガラス基板101と背面ガラス基板102により形成される放電空間、123は表示領域である。

【0039】

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、G、Bが配設された背面パネルとが

10

20

30

40

50

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。

【0040】

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、PDP 100 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。

10

【0041】

次に、上述した PDP 100 について、その製造方法を説明する。

【0042】

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。

20

【0043】

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 20 μm)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 (70 wt%), B_2O_3 (15 wt%), SiO_2 (10 wt%)、および Al_2O_3 (5 wt%) と有機バインダー(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、有機バインダー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

30

【0044】

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 0.5 μm)となるように形成される。

【0045】

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。

40

【0046】

図 4 は、PDP 100 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 130 μm ~ 240 μm 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 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 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ー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ーを焼失させるこ

50

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、蛍光体層は、放電空間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、蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまいうとともに、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。

10

【0047】

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 PDP 100 が作製される。

20

【0048】

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、ヘッド 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 によりヘッド 230 に加圧されて供給される。ヘッド 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、30 μ m 以上で、かつ塗布の際の隔壁からはみ出し防止のために隔壁 109 間の間隔 W (約 130 μ m ~ 200 μ m) 以下にすることが望ましく、通常 30 μ m ~ 130 μ m に設定される。

30

【0049】

ヘッド 230 は、図示しないヘッド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、ヘッド 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 ~ 30000 CP の範囲に保たれている。

【0050】

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。またヘッド 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。

40

【0051】

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。

【0052】

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダー、溶媒とが混合され、1500 ~ 300

50

00センチポアズ(CP)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(0.1~5wt%)等を添加してもよい。

【0053】

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の範囲となるのが好ましい。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くくなると考えられる。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。

10

【0054】

緑色蛍光体としては、1価の酸化物 M_2O (ただし、MはRb, Cs, Cu, Agの内
のいずれか一種以上)を0.001%~0.5%添加して、一部を1価のイオンで置換した $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 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の範囲となるのが好ましい。

【0055】

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の範囲となるのが好ましい。

20

【0056】

これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0057】

蛍光体インキに調合される**バインダー**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、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、バインダーとして、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。

30

【0058】

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、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。

【0059】

(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。

40

【0060】

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、高压容器中で所定の温度(100~300)、所定の圧力(0.2MPa~10MPa)の下で12~20時間で水熱合成を行う。

【0061】

50

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気中で、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。

【0062】

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 $0.05\mu m \sim 2.0\mu m$ 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。

【0063】

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。

【0064】

($Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 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。

【0065】

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 $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ 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 ($1300 \sim 1400$) で12~20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、 $0.1\mu m \sim 3.0\mu m$ 程度のものが得られる。

【0066】

次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気中で所定温度 ($1000 \sim 1600$) 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。

【0067】

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。

【0068】

(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 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $1-X:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.20$) 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 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 $0.001\% \sim 0.5\%$ 添加し、再び混合を行い、これを $1100 \sim 1300$ 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り、 $0.1 \sim 3\mu m$ の緑色蛍光体を作製する。

【0069】

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 $Al(NO_3)_3$ 、硝酸マンガン $Mn(NO_3)_2$ がモル比で $1-X:12:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) 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、 Rb, Cs, Cu, Ag の内のいずれか一種) の水和溶液を作製し、この添加量が蛍光体に対して、 $0.001\% \sim 0.5\%$ になるように水溶液同士を混合する。

【0070】

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

10

20

30

40

50

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压容器中で所定温度、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、2～20時間の水熱合成を行う。

【0071】

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0.1 μ m～2.0 μ m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。

10

【0072】

(3)赤色蛍光体

〔(Y, Gd) $_{1-x}$ BO₃: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Y₂(NO₃)₃と水硝酸ガドリウムGd₂(NO₃)₃とホウ酸H₃BO₃と硝酸ユーロピウムEu₂(NO₃)₃を混合し、モル比が1-X:2:X(0.05<X<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。

【0073】

(Y_{2-x}O₃: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Y₂(NO₃)₂と硝酸ユーロピウムEu(NO₃)₂を混合し、モル比が2-X:X(0.05<X<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。

20

【0074】

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。

【0075】

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压容器中で温度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}O₃: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0.1 μ m～2.0 μ m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。

30

【0076】

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、M₂O(ただしMは、Rb, Cs, Cu, Agの内のいずれか一種以上)を添加することにより、Zn₂SiO₄:Mnの一部を1価のMのイオン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。

40

【0077】

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。

50

【0078】

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150 μm のHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは20 μm 、MgO保護層の厚みは0.5 μm 、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。

【0079】

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 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ 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。

【0080】

【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 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$	
	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
1	X=0.01	固相反応法	Li ₂ O 0.001%	X=0.1	固相反応法	X=0.03
2	X=0.05	"	Na ₂ O 0.01%	X=0.2	"	X=0.05
3	X=0.1	"	K ₂ O 0.1%	X=0.3	"	X=0.1
4	X=0.2	"	Rb ₂ O 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 ₂ O 0.1%	X=0.01	水熱合成法	X=0.03 y=0.1
6	X=0.1	水熱合成法	Cu ₂ O 0.05%	X=0.1	"	X=0.1 y=0.3
7	X=0.1	"	Ag ₂ O 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 ₂ O 0.01%	X=0.2	固相反応法	X=0.2 y=0.3
9	"	"	Li ₂ O 0.2%	"	"	"
10	X=0.1	"	Li ₂ O 0.5%	X=0.15	"	X=0.1 y=0.5
11*	"	"	なし	"	"	"

* 試料番号 11 は比較例

【0081】

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価の酸化物の置換加量(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。

【0082】

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 $(Zn$

10

20

30

40

50

$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 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。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

また、この時塗布に使用されたノズルの口径は100 μ m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0.1~3.0 μ m、最大粒径8 μ m以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0086】

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。

【0087】

(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

【0088】

(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。

【0089】

(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の放電維持パルスで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($(\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}) / \text{印加前の輝度} \times 100$)を求めた。

【0090】

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。

【0091】

(実験4)

緑色蛍光体インキをノズル口径100 μ m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。

【0092】

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。

【0094】

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

10

20

30

40

50

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 - 1 5 . 6 % の低下が見られるのに対し、サンプル 1 ~ 1 0 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。

【 0 0 9 5 】

これは、緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に 1 価の酸化物を添加して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中存在する炭化水素系ガスや水あるいはパネル封着時の Mg O 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。

10

【 0 0 9 6 】

(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 1 0 0 分間放置した後、緑色蛍光体の T D S 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 (1 0 0 ~ 4 0 0 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 ~ 1 0) と比較して 1 0 倍多い結果となった。

【 0 0 9 7 】

【 発明の効果 】

以上述べてきたように本発明によれば、 M_2O (ただし M は、Rb , Cs , Cu , Ag の内のいずれか一種以上) を添加して、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ の一部を 1 価の M のイオンで置換することにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止し、パネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の一実施の形態による P D P の前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図

【 図 2 】 同じく P D P の画像表示領域の構造を示す斜視図

【 図 3 】 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

【 図 4 】 本発明の P D P の画像表示領域の構造を示す断面図

【 図 5 】 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

【 符号の説明 】

30

1 0 0 P D P

1 0 1 前面ガラス基板

1 0 3 表示電極

1 0 4 表示スキャン電極

1 0 5 誘電体ガラス

1 0 6 Mg O 保護層

1 0 7 アドレス電極

1 0 8 誘電体ガラス層

1 0 9 隔壁

1 1 0 R 蛍光体層 (赤)

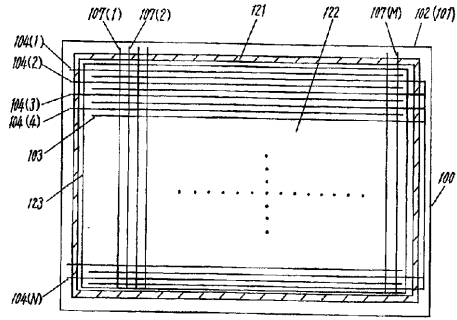
40

1 1 0 G 蛍光体層 (緑)

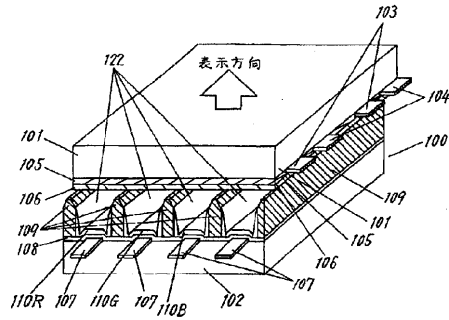
1 1 0 B 蛍光体層 (青)

1 2 2 放電空間

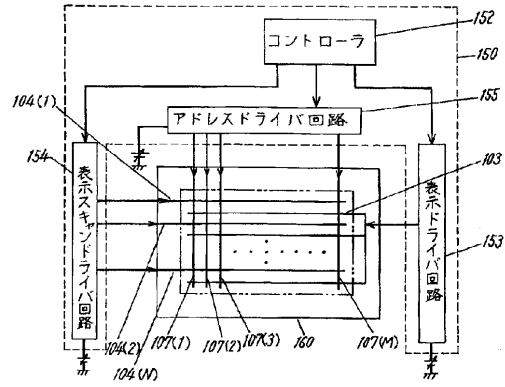
【図1】



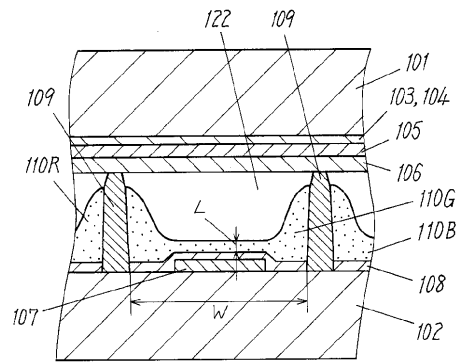
【図2】



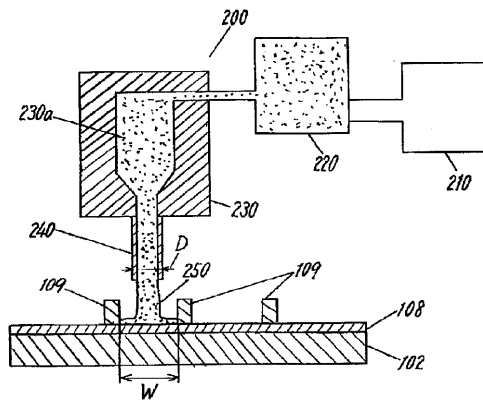
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 河村 浩幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 青木 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 日比野 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開昭59-184281(JP,A)
国際公開第00/029503(WO,A1)
特開昭60-233188(JP,A)
特開昭60-233187(JP,A)
特開2001-303045(JP,A)
国際公開第01/029147(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/08-11/59
H01J 11/02
CA(STN)
REGISTRY(STN)