

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4096620号  
(P4096620)

(45) 発行日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月21日 (2008.3.21)

|                         |                     |
|-------------------------|---------------------|
| (51) Int.Cl.            | F I                 |
| C O 9 K 11/67 (2006.01) | C O 9 K 11/67 C Q B |
| C O 9 K 11/08 (2006.01) | C O 9 K 11/67 C P M |
| C O 9 K 11/71 (2006.01) | C O 9 K 11/08 B     |
| C O 9 K 11/74 (2006.01) | C O 9 K 11/71       |
| C O 9 K 11/75 (2006.01) | C O 9 K 11/74       |

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

|           |                               |           |                              |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-142663 (P2002-142663)  | (73) 特許権者 | 000005821                    |
| (22) 出願日  | 平成14年5月17日 (2002.5.17)        |           | 松下電器産業株式会社                   |
| (65) 公開番号 | 特開2003-336061 (P2003-336061A) |           | 大阪府門真市大字門真1006番地             |
| (43) 公開日  | 平成15年11月28日 (2003.11.28)      | (74) 代理人  | 100097445                    |
| 審査請求日     | 平成16年7月15日 (2004.7.15)        |           | 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  | 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  | 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 |

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、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ （ただし、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ ）で表される化合物で構成すると共に、前記化合物のAl、Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素であるNb、Ta、Pr、P、As、Sb、Bi、Tmの内のいずれか一種以上で置換することにより蛍光体を構成し、その蛍光体を用いて蛍光体層を形成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。

【請求項2】

5価の価数を取る元素の置換量が、0.01%～3.0%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の製造方法。

【請求項3】

紫外線により励起されて可視光を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ （ただし、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ ）で表される化合物からなる蛍光体の製造方法であって、前記化合物のAlあるいはMg元素を、5価の価数を取る元素であるNb、Ta、Pr、P、As、Sb、Bi、Tmの内のいずれか一種以上で置換することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項4】

5 価の価数を取る元素の置換量が、0.01%～3.0%であることを特徴とする請求項3記載の蛍光体の製造方法。

【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によるプラズマディスプレイ装置は、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、プラズマディスプレイ装置には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 $(YGa)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、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、粉碎してふるい分け（赤、緑の平均粒径：2μm～5μm、青の平均粒径：3μm～10μm）を行ってから使用している。

【0005】

蛍光体粒子を粉碎、ふるい分け（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。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。

【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水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特に、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ や $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ からなる青色蛍光体の場合は、これらの結晶構造が層状構造を有しており（例えば、ディスプレイアンドイメージング 1999. Vol. 7、pp225～234）、その層の中でBa原子を含有する層（Ba-O層）近傍の酸素（O）に欠損を有している（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp310）。

【0007】

そのため、蛍光体のBa-O層の表面に空気中に存在する水が選択的に吸着してしまう。したがって、パネル製造工程中で水が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体やMgOと反応して輝度劣化や色度変化（色度変化による色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった課題が発生する。また酸素欠陥に147n

10

20

30

40

50

mの真空紫外光（VUV）が吸収されることで、欠陥がさらに増殖されるため蛍光体の輝度劣化がさらに大きくなると言う課題も発生する。これらの課題を解決するために、従来Ba-O層の欠陥の修復することを目的に蛍光体表面に $Al_2O_3$ の結晶を全面にコーティングする方法が考案されている（例えば特開2001-55567号公報）。

【0008】

しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題および紫外線による輝度の低下という課題があった。

【0009】

本発明は上記課題に鑑みなされたもので、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、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ことを目的とするものである。

10

【0010】

【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために本発明は、青色蛍光体のBa原子を含有する層（Ba-O層）近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、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。

【0011】

【発明の実施の形態】

まず、青色蛍光体のBa-O層近傍の酸素欠陥を無くすことによる作用効果について説明する。

【0012】

20

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碎することで、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が知られている（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）。

【0013】

特に青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ は、蛍光体自身、特にBa-O層に酸素欠陥を有していることも知られている（例えば、応用物理、第70巻第3号 2001年PP310）。

30

【0014】

図6は、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 青色蛍光体のBa-O層の構成を模式的に示した図である。

【0015】

従来の青色蛍光体について、これらの欠陥が発生することそのものが、輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル駆動時に発生するイオンによる蛍光体の衝撃によってできる欠陥や、波長147nmの紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。

【0016】

本発明者らは、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、Ba-O層近傍の酸素（O）欠陥に選択的に水や炭酸ガスあるいは炭化水素系ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線（VUV）やイオンが照射されることによって蛍光体が水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、青色蛍光体中のBa-O層近傍の酸素欠陥に水や炭酸ガスあるいは炭化水素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。

40

【0017】

これらの知見から青色蛍光体のBa-O層近傍の酸素欠陥を低減させることで、青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青色蛍光体の劣化防止を行った。

【0018】

50

ここで、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させるために、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、あるいはBaSrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euの結晶構造を有する青色蛍光体のアルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)の元素の一部を5価の価数を取る元素で置換することで、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させた。

#### 【0019】

次に、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>中のAl, Mgの一部を5価の価数を取る元素で置換することの作用効果について説明する。

#### 【0020】

青色蛍光体であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu中のAl、Mgはそれぞれ3価、2価のプラスイオンとして存在している。その内のいずれかの位置に5価のプラスイオンであるニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、プラセオジウム (Pr)、リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、ツリウム (Tm)等で置換することにより、プラスの電荷が結晶中に増大する。この+電荷を中和するために(電荷を補償するために)Ba元素の近傍酸素欠陥を $\frac{1}{2}$ 電荷を持つ酸素が埋めるため、結果としてBa-O層近傍の酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

#### 【0021】

以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

#### 【0022】

ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や硝酸塩あるいは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用い、これら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BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu中のAlやMg元素の一部を5価の価数を取る元素(Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm)で置換することの効果があることが判明した。

#### 【0023】

次に、蛍光体の作製方法の一例として、青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、BaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(ただし、Mは、Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm)等の炭酸化物や酸化物と、焼結促進剤としてのフラックス(AlF<sub>3</sub>、BaCl<sub>2</sub>)を少量加えて1400℃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、次に1500℃で2時間還元性雰囲気(H<sub>2</sub>5%、N<sub>2</sub>)中で焼成し、再び粉碎とふるい分けを行い、蛍光体とする。

#### 【0024】

また放電中(駆動中)のVUVによる蛍光体の欠陥生成や輝度劣化を防止するために、前記還元工程において作製した蛍光体を酸化雰囲気中でアニールするとさらに特性(特に放電時の輝度低下)が改善される。

#### 【0025】

水溶液から蛍光体を作製する場合(液相法)は、蛍光体を構成する元素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した後、加水分解して共沈物(水和物)を作製し、それを水熱合成(オートクレーブ中で結晶化)したり、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1500℃で2時間、還元性雰囲気(H<sub>2</sub>5%、N<sub>2</sub>)中で焼成して蛍光体とする。

#### 【0026】

次に、上記の方法で得られた青色蛍光体を粉碎後、ふるい分けを行って蛍光体とする。なお、Al、Mgと置換する5価の価数を取る元素(Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm)の置換量は、Al、Mgに対して0.01%~3%が望ましい。置換量が0.01%以下では輝度劣化を防止する効果が少なく、3%以上になると蛍光体の輝度が低下する。また、上記の5価のイオンがBaやEuイオンと置換せずにAl、Mgイオンと置換していることについては、青色の発光スペクトルの波長が置換量にかかわらず、4

10

20

30

40

50

50 nmであることから確認できた。

#### 【0027】

このように従来の青色蛍光体粉作製工程を用いて、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 結晶中のAl, Mgイオンを5価の価数を取る元素で置換することで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水やVUVに対して強い（蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエーシング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに耐久性を持つ）蛍光体が得られる。

#### 【0028】

そして、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、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、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ （ただし、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ ）で表される化合物で構成すると共に、前記化合物のAl, Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素であるNb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tmの内のいずれか一種以上で置換することにより蛍光体を構成し、その蛍光体を用いて蛍光体層を形成することを特徴とする。

#### 【0029】

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ のAl, Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素（Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm）で置換した青色蛍光体粒子の粒径は $0.05 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ と小さく、粒度分布も良好である。また、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、プラズマディスプレイ装置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。

#### 【0030】

ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。また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 $1/4$ 以上がさらに好ましい。

#### 【0031】

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 $2.0 \mu\text{m}$ 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の高い状態に保たれる。また $3.0 \mu\text{m}$ 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。 $0.1 \mu\text{m}$ 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8～25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、プラズマディスプレイ装置における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（映像情報メディア学会 IDY2000-317, PP32）。

#### 【0033】

ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 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、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ であれば、輝度が高く好ましい。

#### 【0034】

プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ あるいは $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 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対して優れた効果を発揮するため好ましい。

## 【0035】

プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ あるいは $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ であることが、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

## 【0036】

また、本発明に係るプラズマディスプレイパネルの製造方法は、第1のパネルの基板上に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の青色蛍光体のAlあるいは、Mgイオンを4価のイオンで置換した蛍光体粒子および赤色、緑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、当該第1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焼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第1のパネルと第2のパネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えることを特徴とする。これにより、輝度および輝度劣化に優れた効果を発揮するプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

10

## 【0037】

また、本発明にかかる蛍光体を用いた蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、前記蛍光体層は、表面に撥水処理を行なった蛍光体粒子を含んで構成されていることを特徴とする。このように構成することにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度および輝度劣化に優れた効果を発揮する蛍光灯とすることができる。

20

## 【0038】

以下、本発明の一実施の形態に係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。

## 【0039】

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。この図1、図2を参照しながらPDPの構造について説明する。

## 【0040】

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群（M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群（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などからなり、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。123は画像表示領域である。

30

## 【0041】

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、MgO保護層106が配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、および青色蛍光体中のAl、Mg元素を5価の価数を取る元素で置換した蛍光体層110Bが配された背面パネルとを張り合わせ、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内に放電ガスを封入することにより構成されている。

40

## 【0042】

プラズマディスプレイ装置の表示駆動を行う場合は、図3に示すようにPDP100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の制御にしたがい、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に信号電圧を印加してその間でアドレス放電を行った後、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

50

電を行う。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し、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。

#### 【0043】

次に、上述したPDP100について、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。

#### 【0044】

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。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面にMgO保護層106を形成することによって作製する。

10

#### 【0045】

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する。

#### 【0046】

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、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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（15wt%）、SiO<sub>2</sub>（10wt%）、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（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）との混合物を使用する。

20

#### 【0047】

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。

#### 【0048】

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。

#### 【0049】

MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）から成るものであり、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）となるように形成する。

30

#### 【0050】

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を列方向に配列した状態で形成する。

#### 【0051】

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して誘電体ガラス層108を形成し、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を形成する。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

#### 【0052】

図4はPDP100の一部断面図である。同図に示すように、隔壁109の間隙寸法Wは、一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130μm～240μm程度に規定される。そして、隔壁109間の溝に、赤色（R）、緑色（G）、Ba<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>あるいはBa<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>y</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>のAl、Mg元素を5個の価数を取る元素で置換した青色（B）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、1

50

10 Bが形成される。

#### 【0053】

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）を確保するためには、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ことが必要であり、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。それ以上の厚みとなると、蛍光体層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。

10

#### 【0054】

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の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、および青色蛍光体層に用いる4価のイオンが置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

#### 【0055】

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るとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、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（図1）を形成す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、 $1.1 \times 10^{-4}$  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を作製する。

20

#### 【0056】

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などを備え、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。

#### 【0057】

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に供給された蛍光板インキは、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、ノズルの目詰まり防止のため30μm以上とし、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のため隔壁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に設定している。

30

#### 【0058】

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、1500～3000CPの範囲に保たれている。

40

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

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

50

など、種々の方法を利用することができる。

#### 【0061】

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、1500～3000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。

#### 【0062】

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、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ 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

#### 【0063】

緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ 、または $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ 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、Ba元素およびZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となることが好ましい。

20

#### 【0064】

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 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ の範囲となることが好ましい。

#### 【0065】

また、Al、Mg元素イオンと置換させる5価の価数を取る元素（Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm）の置換量は、 $Ba(Mg_{1-a}Ma)(Al_{1-b}Mb)_{10}O_{17}:Eu_x$ とすると、 $0.0001 \leq a \leq 0.01$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.01$ の範囲となることが好ましい。すなわち0.01%～3%の範囲が好ましい。

30

#### 【0066】

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。

#### 【0067】

本実施の形態において、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。

40

#### 【0068】

##### ▲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 $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-X:1:10:X$ （ $0.03 \leq X \leq 0.25$ ）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。

50

## 【0069】

また、5価の価数を取る元素（Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm）をMg、Alと置換するための原料としては、上記5価の価数を取る元素の硝酸塩、塩化物、有機化合物を用いる。その置換量としては、 $(Mg_{1-a}Ma)$   $(Al_{1-b}Mb)$ として、 $0.0001 \leq a, b \leq 0.03$ となるように混合する。ただし、Mは、5価の価数を取る元素である。

## 【0070】

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、高压容器中で所定温度（100～300℃）、所定圧力（0.2MPa～10MPa）の下で水熱合成（12～20時間）を行う。

10

## 【0071】

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気下、所定温度、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Al, Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素で置換した所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。また、さらにVUVに対する、耐性を強めるために前記蛍光体を酸化雰囲気中（好ましくは、700℃～1000℃）で焼成しても良い。

## 【0072】

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、かつ平均粒径が0.05μm～2.0μm程度の粒径が従来の固相反応から作製されるものに比べて小さく形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光体粒子の軸径比（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。

20

## 【0073】

また、前記水和混合物を金あるいは、白金の容器にいれずに、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。

30

## 【0074】

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 $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、次にAl, Mgと5価の価数を取る元素（Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm）の酸化物や水酸化物を必要に応じた比になるように秤量し、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℃）、焼成時間（12～20時間）を経ることにより、Al, Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素で置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 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。

40

## 【0075】

次に、これを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気下で所定温度（1000℃から1600℃）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, Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm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。また前記還元された蛍光体を酸化雰囲気中でアニールすることでさらにVUVに対する劣化の少ない蛍光体を得ることができる。

## 【0076】

▲2▼緑色蛍光体

50

( $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ について)

まず、混合液作製工程において、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 $2-x:1:x$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら $1500^\circ C$ に加熱した炉中に噴霧して緑色蛍光体を作製する。

( $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ について)

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。

10

【0077】

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 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$ の条件下で所定時間、例えば、 $2 \sim 20$ 時間水熱合成を行う。

【0078】

その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ 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 $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、その形状が球状となる。

20

【0079】

次に、この粉体を空気中で $800^\circ C \sim 1100^\circ C$ でアニール処理した後、分級して、緑色の蛍光体とする。

【0080】

### ▲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 $1-x:2:x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) で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 $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

30

( $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ 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 $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-x:x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ) 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。

【0081】

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。

【0082】

40

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 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 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。

【0083】

次にこの蛍光体を空気中で $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ 、2時間のアニール処理の後、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 $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

50

## 【0084】

なお、上述したPDP100の蛍光体層110R、110Gについては、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層110Bについては、蛍光体を構成するAl, Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素で置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて各工程中の劣化が大きいため、3色同時に発光した場合の白色の色温度が低下する傾向があった。

## 【0085】

そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることにより白表示の色温度を改善していたが、本発明による青色蛍光体を使用すれば、青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、他の色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となり、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。

10

## 【0086】

また、本発明による青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成するMg、Alイオンを5価のイオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。

20

## 【0087】

このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度および輝度劣化に優れたものが得られる。

## 【0088】

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。その実験結果を以下に説明する。

## 【0089】

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、表3に記載したような放電ガス圧で封入されている。

30

## 【0090】

サンプル1～10のプラズマディスプレイ装置に用いる各青色蛍光体粒子には、蛍光体を構成するMg、Alイオンを5価のイオン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。

## 【0091】

またサンプル4、6、8は、青色蛍光体を合成後、酸化雰囲気（N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>中）それぞれ700℃、900℃、1000℃で2時間アニールしたものである。

## 【0092】

40

## 【表1】

| 試料<br>番号 | 青色蛍光体<br>$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$       |                                    | 赤色蛍光体<br>$(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ |       | 緑色蛍光体<br>$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$      |       |
|----------|-----------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|
|          | Euの量<br>$x, y$                                | 製造方法<br>Al, Mgと置換する<br>5価の元素と量 (%) | Euの量<br>$x$                       | 製造方法  | Mnの量<br>$x$                           | 製造方法  |
| 1        | $x=0.03$                                      | 水熱合成法<br>Nb 0.05%                  | $x=0.1$                           | 固相反応法 | $x=0.01$                              | 噴霧法   |
| 2        | $x=0.05$                                      | 固相反応法<br>(777K法)                   | $x=0.2$                           | 噴霧法   | $x=0.02$                              | 水熱合成法 |
| 3        | $x=0.1$                                       | 噴霧法                                | $x=0.3$                           | 水溶液法  | $x=0.05$                              | 固相反応法 |
| 4        | $x=0.2$                                       | 水溶液法<br>$N_2-O_2$ 中<br>700℃焼成      | $x=0.15$                          |       | $x=0.1$                               | "     |
|          | 青色蛍光体<br>$Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ |                                    | 赤色蛍光体<br>$(Y_{1-x})_3O_3:Eu_x$    |       | 緑色蛍光体<br>$Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ |       |
| 5        | $x=0.03$<br>$y=0.1$                           | 固相反応法                              | $x=0.01$                          | 水熱合成法 | $x=0.01$                              | 水熱合成法 |
| 6        | $x=0.1$<br>$y=0.3$                            | 水熱合成法<br>$N_2-O_2$ 中<br>900℃焼成     | $x=0.1$                           | 噴霧法   | $x=0.02$                              | 噴霧法   |
| 7        | $x=0.1$<br>$y=0.5$                            | 噴霧法                                | $x=0.15$                          | 水溶液法  | $x=0.05$                              | 固相反応法 |
| 8        | $x=0.2$<br>$y=0.3$                            | 固相反応法<br>$N_2-O_2$ 中<br>1000℃焼成    | $x=0.2$                           | 固相反応法 | $x=0.1$                               | "     |
| 9        | "                                             | "                                  | "                                 | "     | "                                     | "     |
| 10       | $x=0.1$<br>$y=0.5$                            | "                                  | $x=0.15$                          | 水溶液法  | $x=0.01$                              | 水熱合成法 |
| 11*      | "                                             | 固相反応法                              | "                                 | "     | "                                     | "     |

\* 試料番号 11 は比較例

## 【0093】

サンプル1～4は、赤色蛍光体に  $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、緑色蛍光体に  $(Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$  を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Eu、Mnの置換比率、すなわちY、Ba元素に対するEuの置換比率、およびZn元素に対するMnの置換比率およびMg、Alと置換する4価のイオン（元素）の種類と量を表1のように変化させたものである。

## 【0094】

サンプル5～10は、赤色蛍光体に  $(Y_{2-x}O_3:Eu_x)$ 、緑色蛍光体に  $(Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$  を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発光中心の置換比率および青色蛍光体を構成するMg、Alイオンと置換する5価のイオン（元素）の種類と量を表1のように変化させたものである。

## 【0095】

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を、いずれも粘度が1500CP～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。

【0096】

また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1μm～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。

【0097】

次に、比較サンプル11について説明する。まず、サンプル11は各色蛍光粒子には特に処理は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。

10

【0098】

（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、各色の輝度がどう変化するかをモデル実験（各色の焼成前後の変化率、焼成前は粉体の焼成後はペーストを塗布、焼成後の輝度を測定）で行い輝度および輝度変化率を測定した。

【0099】

（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）前後の各蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

20

【0100】

（実験3）

パネルを各色に点燈した時の輝度および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100kHzの放電維持パルスを100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、そこから輝度劣化変化率（＜〔印加後の輝度／印加前の輝度〕／印加前の輝度＞＊100）を求めた。

【0101】

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。また、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。

30

【0102】

これら実験1～3の各色の輝度および輝度劣化変化率についての結果を表2に示す。

【0103】

【表2】

| 試料<br>番号 | 背面パネル工程蛍光体焼成520℃<br>による輝度劣化率(%) |      |      | パネル張り合せ工程封着時(450℃)<br>における蛍光体の輝度劣化率(%) |      |       | 200V、100kHzの放電維持パルス<br>100時間印加後の<br>パルスの輝度変化率(%) |      |       | アドレス放電時の<br>アドレスミスの<br>有無 | 青色全面点燈時の<br>輝度<br>Cd/cm <sup>2</sup> |
|----------|---------------------------------|------|------|----------------------------------------|------|-------|--------------------------------------------------|------|-------|---------------------------|--------------------------------------|
|          | 青色                              | 赤色   | 緑色   | 青色                                     | 赤色   | 緑色    | 青色                                               | 赤色   | 緑色    |                           |                                      |
| 1        | -0.3                            | -1.2 | -4.9 | -2.1                                   | -2.6 | -13.0 | -2.0                                             | -4.4 | -14.5 | なし                        | 83.2                                 |
| 2        | -0.5                            | -1.3 | -4.0 | -1.9                                   | -2.4 | -13.2 | -2.0                                             | -4.1 | -14.2 | "                         | 83.5                                 |
| 3        | -0.2                            | -1.4 | -4.5 | -2.2                                   | -2.3 | -12.9 | -2.2                                             | -4.0 | -14.6 | "                         | 85.5                                 |
| 4        | -0.1                            | -1.4 | -4.7 | -0.4                                   | -2.2 | -12.7 | -0.5                                             | -4.2 | -14.1 | "                         | 80.4                                 |
| 5        | -0.2                            | -1.5 | -4.9 | -2.0                                   | -2.0 | -12.9 | -2.1                                             | 4.3  | -14.8 | "                         | 88.1                                 |
| 6        | -0.4                            | -1.2 | -4.3 | -0.6                                   | -2.3 | -12.6 | -0.8                                             | -4.1 | -14.9 | "                         | 88.5                                 |
| 7        | -0.4                            | -1.4 | -4.5 | -1.8                                   | -2.4 | -12.3 | -2.0                                             | -4.2 | -14.7 | "                         | 89.5                                 |
| 8        | -0.1                            | -1.2 | -4.3 | -0.4                                   | -2.5 | -12.5 | -0.3                                             | -4.3 | -15.1 | "                         | 82.5                                 |
| 9        | -0.3                            | -1.5 | -4.1 | -1.6                                   | -2.1 | -12.8 | -1.8                                             | -4.1 | -15.6 | "                         | 90.2                                 |
| 10       | -0.2                            | -1.3 | -4.2 | -1.5                                   | -2.3 | -13.0 | -1.5                                             | -4.1 | -14.8 | "                         | 87.5                                 |
| 11*      | -5.5                            | -1.5 | -4.1 | -21.5                                  | -2.1 | -13.2 | -35                                              | -4.1 | -15.6 | あり                        | 45.8                                 |

\*試料番号11は比較例

## 【0104】

表2に示すように比較サンプル11において、青色蛍光体に5価のイオンで置換処理を施していないサンプルでは、各工程における輝度劣化率が高い。特に、青色は蛍光体焼成工程で5.5%、封着工程で21.5%、200V、100kHzの加速寿命テストで35%の輝度低下が見られるのに対し、サンプル1～10については青色の変化率がすべて3%以下の値となっており、しかもアドレスミスもない。

## 【0105】

これは、青色蛍光体を構成するMg、Alイオン（元素）を5価のイオン（元素）となる

10

20

30

40

50

物質 (Nb, Ta, Pr, P, As, Sb, Bi, Tm) で置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥 (特に Ba-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よる水あるいは、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水や炭化水素系ガスが蛍光体の表面の欠陥層 (Ba-O 層近傍の酸素欠陥) に吸着しなくなったためである。

【0106】

また特に青色蛍光体を酸化雰囲気中でアニールしたサンプル No. 4、6、8 の 200 V、100 kHz の放電維持パルス試験の輝度変化率は、酸素欠陥がより低減されており、低くなっている。

【0107】

10

(実験4)

モデル実験として、青色蛍光体の Mg、Al (元素) イオンを 5 価の (元素) イオンで置換していない蛍光体について、60℃90% の相対湿度中に 10 分間放置した後、100℃で乾燥しその後これらの蛍光体の TDS 分析 (昇温脱離ガス質量分析) の結果、水の物理吸着 (100℃付近) および化学吸着 (300℃～500℃) のピークが、置換処理をしたサンプル (サンプル No. 1～10) と比較して 10 倍多い結果となった。

【0108】

(実験5)

上記実験1においては、本発明による青色蛍光体をプラズマディスプレイ装置に用いた例であるが、同じく紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に、本発明による青色蛍光体の Mg、Al を 5 価のイオンで置換した蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作製した。

20

【0109】

公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、上記表1に示すサンプル7の条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布して形成した蛍光灯サンプル12を作製した。比較例として、従来の固相反応で作製し、置換処理していないサンプル11 (表1) の条件下で作製した各色蛍光体を混合したものを塗布した比較蛍光灯サンプル13も同様に作製した。その結果を表3に示す。

【0110】

【表3】

30

| 試料<br>番号 | 蛍光体        | 輝度 (cd/m <sup>2</sup> ) | 100V, 60Hz 5000時間後の<br>輝度変化 |
|----------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| 12       | 試料番号7の蛍光体  | 6758                    | -0.95%                      |
| 13*      | 試料番号11の蛍光体 | 6600                    | -14.6%                      |

\* 試料番号13は比較例

【0111】

【発明の効果】

以上述べてきたように本発明によれば、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ （ただし、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.50$ ）で表される化合物で構成すると共に、前記化合物のAl、Mgの元素の一部を、5価の価数を取る元素であるNb、Ta、Pr、P、As、Sb、Bi、Tmの内のいずれか一種以上で置換することにより蛍光体を構成し、その蛍光体を用いて蛍光体層を形成することにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止することができ、パネルやランプの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 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平面図

【図 2】 同 PDP の画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図

【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のブロック図

【図 4】 本発明の一実施の形態による PDP の画像表示領域の構造を示す断面図

【図 5】 同 PDP の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

【図 6】 本発明の一実施の形態による青色蛍光体の原子構造を示す概略図

## 【符号の説明】

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 誘電体ガラス層

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）

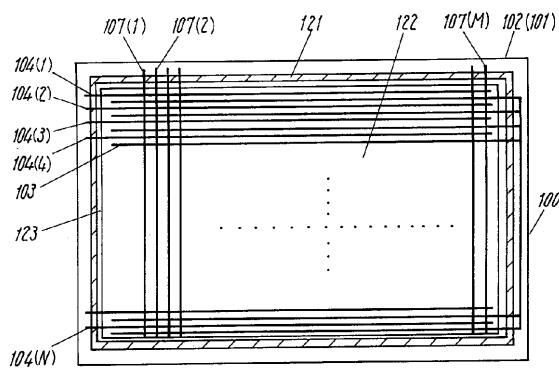
110B 蛍光体層（青）

122 放電空間

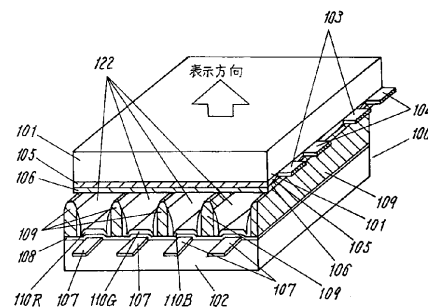
10

20

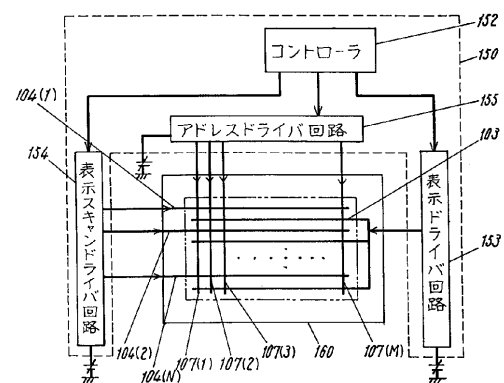
【図 1】



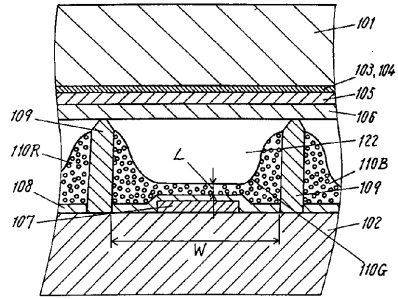
【図 2】



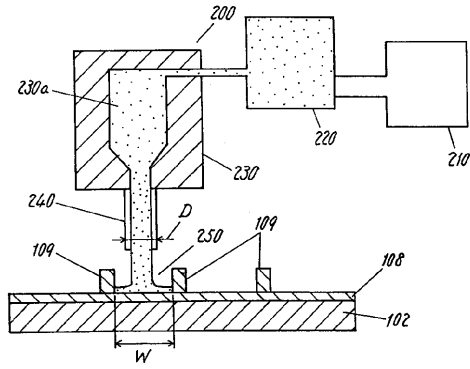
【図 3】



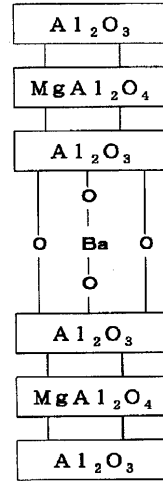
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/80 (2006.01) C 0 9 K 11/75  
H 0 1 J 11/02 (2006.01) C 0 9 K 11/80  
H 0 1 J 11/02 B

(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  
(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 特開平８－１４３８６３（ＪＰ，Ａ）  
特開平４－２７０７８２（ＪＰ，Ａ）  
特開２００２－８０８４８（ＪＰ，Ａ）  
特開平８－１５１５７４（ＪＰ，Ａ）  
特表２００４－５１４７４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)  
C09K 11/00-11/89  
H01J 11/02  
CA(STN)