



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월20일
(11) 등록번호 10-0805488
(24) 등록일자 2008년02월13일

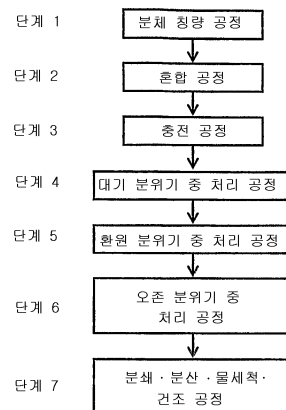
- (51) Int. Cl.
H01J 17/49 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2004-7019487
(22) 출원일자 2004년11월30일
심사청구일자 2004년11월30일
번역문제출일자 2004년11월30일
(65) 공개번호 10-2005-0013200
(43) 공개일자 2005년02월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/001907
국제출원일자 2004년02월19일
(87) 국제공개번호 WO 2004/074404
국제공개일자 2004년09월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00042865 2003년02월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
일본공개특허공보 특개2002-334656호
전체 청구항 수 : 총 1 항
- (73) 특허권자
마츠시타 덴기 산교 가부시카가이사
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006
(72) 발명자
스기모토가즈히코
일본 교토후 612-8485 교토시 후시미쿠 하즈카시
시미즈쵸 138-8-A-201
히비노주니치
일본 교토후 602-0924 교토시 가미교쿠 오가와쵸
216
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창세
- 심사관 : 성백두

(54) 플라즈마 디스플레이 패널 장치 및 형광체의 제조 방법

(57) 요약

형광체의 분체를 칭량, 혼합 및 충전하는 공정 후, 1회 이상 환원 분위기에서 처리하는 환원 분위기 중 처리 공정과 환원 분위기 중 처리 공정 후에 분쇄·분산·물세척·건조시켜 오존 분위기에서 처리를 실시하는 오존 분위기 중 처리 공정을 갖고 호스트 결정의 산소 결함을 수복한다.

대표도



(72) 발명자

아오키 마사키

일본 오사카후 562-0024 미노시 아오신케 5-12-1

다나카 요시노리

일본 오사카후 573-1112 히라가타시 구즈하미사키
2-5-17

세토구치 히로시

일본 오사카후 569-0816 다카츠키시 기타쇼와다이
쵸 33-10-101

특허청구의 범위

청구항 1

적색, 녹색, 청색으로 발광하는 방전 셀이 복수 개 배열됨과 동시에 상기 방전 셀에 대응하는 색의 형광체층이 설치되고, 상기 형광체층이 자외선에 의해 여기되어 발광하는 플라즈마 디스플레이 장치로서,

상기 형광체층 중 하나 이상의 형광체층은, $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 의 조성식[여기서, x는 Eu의 구성 몰비로서 0.01 이상 0.20 이하이고, y는 Sr의 구성 몰비로서 0 이상 0.30 이하이다]을 갖는 형광체 분말로 구성되고, 상기 형광체 분말이 미리 300 내지 600℃의 오존 분위기 중에서 처리된 형광체 분말인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 플라즈마 디스플레이 장치 및 형광체의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 상기 형광체는 플라즈마 디스플레이 장치를 대표하는 화상 표시 장치, 및 레이 가스 방전 램프 및 고부하 형광 램프를 대표하는 조명 장치에 바람직하게 사용될 수 있다.

배경기술

<2> 최근, 컴퓨터, 텔레비전 등의 화상 표시에 사용되는 컬러 표시 디바이스에서 플라즈마 디스플레이 장치는 대형 이면서도 박형 경량을 실현할 수 있는 컬러 표시 디바이스로서 주목받고 있다.

<3> 플라즈마 디스플레이 장치는 3원색(적색, 녹색, 청색)을 가법 혼색함으로써 풀컬러 표시를 실시하고 있다. 이 풀 컬러 표시를 실시하기 위해서, 플라즈마 디스플레이 장치에는 3원색인 적색, 녹색, 청색의 각 색을 발광하는 형광체층이 구비되어 있다. 또한, 플라즈마 디스플레이 장치의 방전 셀 내에는 레이 가스의 방전에 의해 파장이 200nm 이하인 자외선을 발생하고, 그 자외선에 의해서 각 색 형광체가 여기되어 각 색의 가시광이 생성된다.

<4> 상기 각 색의 형광체로서는, 예컨대 적색을 발광하는 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$, 녹색을 발광하는 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3:Mn^{2+}$ 및 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, 청색을 발광하는 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 등이 알려져 있다.

<5> 이 중에서, 호스트로서 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 를 함유한 BAM계로 불리는 청색 형광체에 있어서 발광 휘도를 높이기 위해 발광 중심인 Eu는 2가로 활성화되어야 하므로, 이 형광체는 환원 분위기에서 소성하여 제작하고 있다(예: 형광체 동학회 편저, 「형광체 핸드북」, 옴사, p.170). 그 이유는 이 형광체를 산화 분위기에서 소성하면 Eu는 3가가 되어 호스트 결정 중의 2가의 Ba 위치로 정확하게 치환될 수 없기 때문에 활성화된 발광 중심이 될 수 없고 발광 휘도를 저하시킨다. 또한, Eu는 청색 형광체 본래의 목적을 다하지 않고, Eu^{3+} 특유의 적색 발광을 생성한다.

<6> 또한, 적색 형광체인 유로퓸-활성화된 이트륨 옥시설파이드($Y_2O_3S:Eu^{3+}$)는 Eu를 3가로 활성화시켜야 하기 때문에 산화 분위기에서 소성하여 제작되고 있다. 한편, 호스트 결정이 산화물로 구성되어 있는 형광체는 소성중에 호

스트 결정으로부터 산소 원자를 빼앗겨 형광체 중에 산소 결함이 발생하는 것으로 여겨진다. 이러한 산소 결함을 수복하는 방법으로서 Eu를 3가로 활성화시킨 $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ 를 산소를 함유한 불활성 가스로 소성하는 방법이 개시되어 있다(일본 특허 공개공보 제 2000-290649 호).

<7> 그러나, 산화 분위기에서 소성하여 제작된 산화물 형광체에 비해, 환원 분위기에서 소성하여 제작된 산화물 형광체는 환원 분위기가 호스트 결정으로부터 산소를 빼앗기 쉽기 때문에, 호스트 결정의 산소 결함이 증가한다. 또한, 환원 분위기에서 소성해야 하는 산화물 형광체를 산화 분위기에서 소성하면, 활성화제 본래의 가수를 유지하기 어려운 문제가 있다.

<8> 즉, 호스트 결정에 산소 결함이 많은 형광체에 플라즈마 디스플레이 장치에 의해서 발생하는 에너지가 높은 자외선(파장 147nm)을 조사 및 방전하여 이온 충격을 가하면, 형광체가 경시적으로 열화되기 쉬워진다. 이것은 산소 결함이 있는 부위에서는 원자끼리의 결합이 약하고, 이 부위에 고에너지의 자외선 및 이온 충격이 가해지면, 결정 구조를 어지럽혀 비정질화되기 쉬워지기 때문이라고 생각된다. 비정질화된 부위는 호스트 결정이 열화된 것을 의미하는데, 플라즈마 디스플레이 장치에서는 경시적인 휘도 열화, 색도 변화에 의한 색 어긋남, 및 화면의 버닝 등을 일으키게 된다.

<9> 또한, 산소 결함의 수복을 위해 환원 분위기에서 소성해야 하는 산화물 형광체를 산화 분위기에서 소성하면, 예컨대 BAM계 형광체의 경우 Eu는 3가의 Eu^{3+} 가 되어, 현저한 휘도 열화를 야기한다.

<10> 본 발명은 이러한 문제에 비추어 이루어진 것으로, 발광 중심인 Eu 또는 Mn을 2가로 활성화시켜야 하고 호스트 결정이 산화물인 형광체에 있어서도 발광 휘도를 저하시키지 않으면서 산소 결함을 수복할 수 있는 형광체의 제조 방법, 및 그 형광체를 이용한 플라즈마 디스플레이 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<11> 발명의 요약

<12> 본 발명은 1색 또는 여러 색의 방전 셀이 복수 개 배열되는 동시에, 그 방전 셀에 대응하는 색의 형광체층이 설치되고, 형광체층이 자외선에 의해 여기되어 발광하는 플라즈마 디스플레이 장치로서, 형광체층 중 하나 이상의 형광체층은 조성식이 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 이고, 오존 분위기 중에서 처리한 형광체에 의해 구성되어 있다.

<13> 이러한 조성의 형광체로 구성됨으로써 발광 휘도가 높아진다. 또한, 오존 분위기 중 처리에 의해 발광 휘도를 저하시키지 않으면서 호스트 결정의 산소 결함을 수복할 수 있기 때문에, 실제 사용시에 휘도 열화의 발생이 억제된 플라즈마 디스플레이 장치가 제공된다.

발명의 상세한 설명

<18> 이하, 본 발명의 실시의 형태에 관해서 도면을 참조하면서 구체적으로 설명한다.

<29> 도 1은 본 발명의 실시의 형태의 형광체의 제조 방법을 나타내는 공정도이고, 알루미늄산염 형광체 중 하나인 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 의 합성을 예로 들어 설명한다.

<30> 단계 1의 분체 칭량 공정에서는 각 금속의 원료로서, 일반적으로 탄산염, 산화물 및 수산화물인 이하의 것을 사용하여 칭량한다. 즉, 바륨 원재료로서 탄산 바륨, 수산화 바륨, 산화 바륨, 질산 바륨 등의 바륨 화합물, 스트론튬 원재료로서 탄산 스트론튬, 수산화 스트론튬, 질산 스트론튬 등의 스트론튬 화합물, 마그네슘 원재료로서 탄산 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 질산 마그네슘 등의 마그네슘 화합물, 알루미늄 원재료로서 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 질산 알루미늄 등의 알루미늄 화합물, 유로퓸 원재료로서 산화 유로퓸, 탄산 유로퓸, 수산화 유로퓸, 질산 유로퓸 등의 유로퓸 화합물을 이용한다. 이들 원료를 소정의 구성 이온의 몰비가 되도록 칭량한다. 또한, 각 원료는 탄산염, 산화물 또는 수산화물로 한정되지 않고, 임의의 화합물일 수도 있다.

<31> 단계 2의 혼합 공정에서는 상기 칭량된 원료에, 필요에 따라 불화 알루미늄, 불화 바륨, 불화 마그네슘 등의 결정 성장 촉진제인 용융제를 동시에 혼합한다. 본 실시의 형태에서 혼합 수단으로서, 예컨대 볼 밀을 이용하여 1 내지 5시간 정도 혼합한다. 또한, 원료의 혼합은 볼 밀로서 습식으로 혼합하거나, 볼 밀에 의해 혼합한 것 이외에 공침법, 및 각 금속의 알콕사이드로 제조된 것을 원료로 이용하여 액상으로 혼합하는 방법 등, 어떤 방법도 가능하다.

<32> 단계 3의 충전 공정에서는 이들 혼합물을 고순도 알루미늄이나 도가니 등의 내열 도가니에 충전한다.

- <33> 단계 4의 대기 분위기 중 처리 공정에서는 충전된 혼합 분말을 대기 분위기에서 호스트 결정의 결정 성장이 촉진되도록, 800℃ 이상 1500℃ 이하의 온도 범위에서 1시간 내지 10시간 소성한다. 또한, 단계 4는 결정 성장 촉진 단계이므로 필수적인 단계는 아니다.
- <34> 단계 5의 환원 분위기 중 처리 공정에서는 충전된 혼합 분말을 환원 분위기, 예컨대 질소 분위기에서 목적하는 결정 구조를 형성할 수 있는 온도로 소성한다. 본 발명의 실시의 형태의 알루미늄염 형광체로서는 1100℃ 이상 1500℃ 이하의 온도 범위에서 1시간 내지 50시간 소성한다.
- <35> 단계 6의 오존 분위기 중 처리 공정에서는 소정의 크기를 갖는 형광체 분말을 350 내지 400℃에서 1시간 내지 2시간동안 오존 분위기에 노출시킨다. 이러한 분위기에서의 처리에 의해 환원 분위기 중 처리 공정에서 생성된 호스트 결정의 산소 결합부에 산소 원자가 들어가 산소 결합이 수복된다.
- <36> 단계 7의 분쇄·분산·물세척·건조 공정에서는 오존 분위기에서 처리한 혼합 분말을 충분히 냉각한 후에, 예컨대 분산 수단으로서 비드 밀을 이용하여 1시간 정도 습식으로 분쇄, 분산 및 물세척한다. 여기서, 혼합 분말의 분쇄 및 분산은 비드 밀에 한정되지 않고, 볼 밀 및 제트 밀 등 다른 분산 장치를 사용할 수 있다. 그 후, 분쇄, 분산 및 물세척된 형광체 분말을 탈수하여 충분히 건조시킨 후, 소정의 체로 걸러 형광체 분말을 수득한다.
- <37> 또한, 본 실시 형태에서는 환원 분위기 중 처리 공정과 그 후의 오존 분위기 중 처리 공정을 1회로 했지만, Eu를 2가로 하여 휘도를 높이는 환원 분위기 중 처리 공정과 호스트 결정의 산소 결합을 수복하는 오존 분위기 중 처리 공정을 복수 회 반복할 수도 있다. 또한, 호스트 결정의 결정 성장을 촉진하는 대기 분위기 중 처리 공정이 환원 분위기 중 처리 공정 전에 한 번 이상 있을 수도 있다. 각 처리 공정 후에 분말을 분쇄, 분산 및 물세척할 수도 있다.
- <38> 도 2는 본 발명의 실시 양태의 오존 분위기 중 처리 공정에서의 처리 장치의 단면도이다. 진공 챔버(41)는 가열 히터(42)에 의해 온도 제어가 가능하고, 300 내지 600℃로 설정될 수 있다. 산소 결합이 있는 형광체(40)는 투입 밸브(45)를 열어 진공 챔버(41)의 상방으로부터 공급되고 소량씩 낙하된다. 진공 챔버(41) 중에 오존 가스 도입구(43)가 마련되고 오존 가스(43A)가 공급된다. 오존 가스(43A)는 산소 bombe(49)로부터 공급된 산소 가스로부터 오존 발생 장치(44)에 의해 생성된다. 그 다음, 낙하된 산소 결합이 있는 형광체(40)는 오존 가스(43A)에 노출되어 산소 결합이 수복된 형광체(46)로 된다.
- <39> 다음으로 각종 알루미늄염 형광체 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 를 적어도 환원 분위기 중 처리 공정 후, 산소 플라즈마 분위기 중 처리 공정에서 각각 제작했을 때의 특성을 실시예에 따라 설명한다.

실시예

- <40> 실시예 1
- <41> 원료로서 충분히 건조시킨 탄산 바륨($BaCO_3$), 탄산 마그네슘($MgCO_3$), 산화 유로퓸(Eu_2O_3) 및 산화 알루미늄(Al_2O_3)의 각 분말을 준비했다. 이들 원료를 구성 이온의 몰비로 Ba:Mg:Eu:Al= 0.99:1.00:0.01:10.00이 되도록 칭량했다. 다음으로 상기 칭량된 원료에 결정 성장 촉진제로서 불화 알루미늄을 첨가하고, 볼 밀을 이용하여 3시간 혼합했다.
- <42> 다음으로 이들 혼합물을 고순도 알루미늄나 도가니에 충전하고, 대기 분위기에서 1200℃의 온도에서 1시간 소성했다. 그 후, 소성된 혼합 분말을 질소 가스 20%, 수소 가스 80%의 환원 분위기에서 1200℃에서 10시간 2회째 소성을 실시했다. 그 후, 소성분을 분쇄, 분산, 세정, 건조시켜, 체로 걸러 처리한 후, 도 2의 오존 분위기 중 처리 장치를 이용하여 챔버 내 온도 350℃에서 7중량%의 오존 분위기에서 1시간 처리를 실시했다.
- <43> 그 다음, 이와 같은 처리를 실시한 분말을 물세척했다. 물세척된 혼합 분말 형광체를 탈수하여, 충분히 건조시킨 후, 소정의 체로 걸러 화학식이 $Ba_{.99}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.01}$ 인 형광체 분말을 제작했다.
- <44> 다음으로 제작한 형광체 분말에 진공 자외선 엑시머 광조사 장치(우시오 전기(주): 146nm 광조사기)에 의해 수득된 피크 파장이 146nm인 진공 자외선을 조사하여, 휘도계(미놀타 카메라(주): LS-110)로 조사 시간에 대한 휘도를 측정했다. 본 발명에서 휘도의 특성치로서 이하에 정의한 상대 휘도값을 평가 지표로 했다. 상대 휘도값이란 각 형광체의 상대 초기 발광 강도에 휘도 유지율을 곱한 것이다. 여기서, 상대 초기 발광 강도란 종래 형광체의 초기 발광 강도를 100이라고 했을 때, 각 실시예 재료의 초기 발광 강도의 비율을 나타낸 것이다. 또한,

휘도 유지율이란 5000시간에서의 각 실시예 재료의 휘도를 각 실시예 재료의 초기 발광 강도로 나눈 백분율 값이다. 즉, 이 상대 휘도값이란 일정한 시간 경과 후의 형광체의 휘도를 종래의 형광체와 본 발명의 실시예의 형광체로 비교하는 것이다. 재료 구성비, 처리 조건 및 상대 휘도값을 표 1에 나타낸다.

<45> 실시예 2 및 3

<46> 실시예 1과 동일한 원료로 구성 이온의 몰비를 Ba:Mg:Eu:Al= 0.9:1.0:0.1:10.0으로 한 것을 실시예 2로 하고, Ba:Mg:Eu:Al=0.8:1.0:0.2:10.0으로 한 것을 실시예 3으로 한다. 실시예 2 및 3과 실시예 1이 다른 점은 다음과 같다. 실시예 2에서는 대기 분위기에서 1400℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소 95%, 수소 5%의 환원 분위기에서 1100℃에서 10시간 소성했다. 실시예 3에서는 대기 분위기에서 800℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 100%인 환원 분위기에서 1200℃에서 10시간 소성했다. 그 다음, 이러한 조건하에 제작한 형광체 분말을 실시예 1과 동일하게 상대 휘도값으로 평가했다. 표 1에 처리 조건, 상대 휘도값 및 그밖의 결과를 나타낸다.

<47> 실시예 4 내지 9

<48> 실시예 1의 원료에 추가하여 탄산 스트론튬(SrCO₃) 분말을 준비하고, 구성 이온의 몰비를 Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.89:0.10:1.00:0.01:10.00으로 한 것을 실시예 4로 하고, Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.8:0.1:1.0:0.1:10.0으로 한 것을 실시예 5로 하고, Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.7:0.1:1.0:0.2:10.0으로 한 것을 실시예 6으로 하고, Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.69:0.30:1.00:0.01:10.00으로 한 것을 실시예 7로 하고, Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.6:0.3:1.0:0.1:10.0으로 한 것을 실시예 8로 하고, Ba:Sr:Mg:Eu:Al=0.5:0.3:1.0:0.2:10.0으로 한 것을 실시예 9로 한다. 실시예 4 내지 9와 실시예 1이 다른 점은 다음과 같다. 실시예 4에서는 대기 분위기에서의 소성이 없고, 분압비로 수소가 100%인 환원 분위기에서 1100℃에서 10시간 소성했다. 실시예 5에서는 대기 분위기에서 1300℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 99%, 수소가 1%인 환원 분위기에서 1200℃에서 10시간 소성했다. 실시예 6에서는 대기 분위기에서 1400℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 90%, 수소가 10%인 환원 분위기에서 1400℃에서 10시간 소성했다. 실시예 7에서는 대기 분위기에서 1300℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 98%, 수소가 2%인 환원 분위기에서 1300℃에서 10시간 소성했다. 실시예 8에서는 대기 분위기에서 1000℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 90%, 수소가 10%인 환원 분위기에서 1300℃에서 10시간 소성했다. 실시예 9에서는 대기 분위기에서 1200℃에서 1시간, 그리고 분압비로 질소가 50%, 수소가 50%인 환원 분위기에서 1300℃에서 10시간 소성했다. 그 다음, 이러한 조건으로 제작한 형광체 분말을 실시예 1과 동일하게 상대 휘도값으로 평가했다. 표 1에 처리 조건, 상대 휘도값 및 그밖의 결과를 나타낸다.

<49> 비교예

<50> 비교예는 실시예 5와 동일한 구성 이온 몰비의 형광체를 종래의 제조 방법으로 제작한 것(종래품)이고, 실시예 5와 다른 점은 산소 결함 수복을 위한 오존 분위기 중 처리 공정이 없다는 점이다. 이 시료의 휘도 유지율은 69%이고, 이로써 상대 휘도값은 69이다.

표 1

	구성물비			화학식	대기	환원	오존 분위기	상대 휘도값
	Ba	Sr	Eu		온도(℃)	온도(℃) H ₂ 농도(%)	온도 O ₃ 농도	
실시예 1	0.99	0	0.01	Ba _{0.99} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1200	1200 80	350℃ 7%	73
실시예 2	0.9	0	0.1	Ba _{0.9} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1400	1100 5		92
실시예 3	0.8	0	0.2	Ba _{0.8} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	800	1200 0		88
실시예 4	0.89	0.1	0.01	Ba _{0.89} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	-	1100 100		72
실시예 5	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1		89
실시예 6	0.7	0.1	0.2	Ba _{0.7} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1400	1400 10		91
실시예 7	0.69	0.3	0.01	Ba _{0.69} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.01}	1300	1300 2		75
실시예 8	0.6	0.3	0.1	Ba _{0.6} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1000	1300 10		90
실시예 9	0.5	0.3	0.2	Ba _{0.5} Sr _{0.3} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.2}	1200	1300 50		74
비교예	0.8	0.1	0.1	Ba _{0.8} Sr _{0.1} MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _{0.1}	1300	1200 1		-

<51>

<52>

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 알루미늄산염 형광체 Ba_(1-x-y)Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_x에서는 0.01 ≤ x ≤ 0.20, 0 ≤ y ≤ 0.30의 범위로, 상대 휘도값이 종래품인 비교예에 비해 평균 14 정도 향상되어 발광 휘도가 높아진다는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 알루미늄산염 형광체 Ba_(1-x-y)Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_x에서의 Ba, Sr 및 Eu의 양, 즉 x 및 y는 상기 범위 내에서 현저한 효과가 획득되지만, Mg 및 Al의 양에 대해서는 상기 몰 양(Mg=1, Al=10)의 ±5% 정도의 조성 범위이면, 발광 효율 개선 효과는 변하지 않았다.

<53>

실시예 1 내지 9에서는 시료 작성에 관한 환원 분위기 조성 조건, 및 그에 앞선 대기 분위기 조성 조건을 다양하게 변화시켰지만, 상대 휘도값에 미치는 이러한 상이한 조건의 영향보다도, 오존 분위기에서의 처리의 유무가 상대 휘도값의 차이를 초래하는 것으로 생각된다. 이는 특히 구성 이온의 물비가 동일하고, 산소 결합 수복을 위한 오존 분위기 중 처리 공정의 유무만이 다른 실시예 5 및 비교예에서 20의 상대 휘도값 차이가 나타났기 때문이다. 또한, 오존 분위기 중 처리 효과는 이하로부터 추인된다.

<54>

첫째로, Eu는 보통 2가 또는 3가로 될 수 있는 활성재로서 자주 사용되지만, 청색 형광체인 BAM계의 예에서는 그 원재료로부터 Ba_(1-x)MgAl₁₀O₁₇의 호스트 결정을 생성시키면서, 2가의 Ba를 2가의 Eu로 치환시켜 안정적인 발광 중심 Eu²⁺를 만들 필요가 있다. 이를 위해 종래의 기본적 조성 방법으로서 1000 내지 1500℃의 고온에서 4시간 이상 적당한 환원 분위기에서 소성하는 것이 바람직하다.

<55>

둘째로, 상술한 환원 분위기에서 생긴 호스트 결정의 산소 결합 수복에 대해서는, 형광체를 350 내지 400℃의 온도 범위에서 오존 분위기 중에서 연속적으로 처리했을 때 산소 결합 수복 효과가 확인되었다.

<56>

또한, Sr은 형광체의 조성에 포함되지 않을 수도 있지만, Sr이 포함되어 있으면 Ba²⁺의 일부가 이온 반경이 보다 작은 Sr²⁺로 치환되어, 결정 구조의 격자 상수를 단축시켜 청색 형광체의 발광색을 보다 바람직한 색에 근접시킬 수 있다.

<57>

다음으로 도 3은 본 발명의 실시 형태의 플라즈마 디스플레이 장치의 요부 사시도이다. 전면판(10)은 투명하고 절연성인 전면 기관(11)상에 주사 전극(12a)과 유지 전극(12b)으로 이루어진 표시 전극(15)과 이들을 덮는 유전체층(13)이 형성되고, 추가로 이 유전체층(13)상에 보호층(14)이 형성되어 있다.

<58>

여기서 표시 전극(15)은 전면 기관(11)상에 일정한 페이스를 두고 소정 개수가 형성되어 있다. 또한, 유전체층(13)은 표시 전극(15)의 형성 후에 추가로 이 표시 전극(15)을 확실하게 덮어야 하기 때문에 일반적으로는 저융점 유리를 인쇄 및 소성 방식으로 형성하고 있다. 유리 페이스트 재료로서는, 예컨대 산화납(PbO), 산화규소

(SiO₂), 산화붕소(B₂O₃), 산화아연(ZnO) 및 산화바륨(BaO) 등을 포함하는, 이른바 (PbO-SiO₂-B₂O₃-ZnO-BaO)계 유리 조성을 갖는 저융점 유리 페이스트를 이용할 수 있다. 이 유리 페이스트를 이용하여, 예컨대 스크린 인쇄와 소성을 반복함으로써 소정의 막 두께의 유전체층(13)을 용이하게 획득할 수 있다. 또한, 이 막 두께는 표시 전극(15)의 두께, 및 목표하는 정전 용량치 등에 따라 설정하면 바람직하다. 본 발명의 실시 형태에서는 유전체층(13)의 막 두께는 약 40 μ m이다. 또한, 산화납(PbO), 산화비스무트(Bi₂O₃) 및 산화인(PO₄) 중 하나 이상을 주 성분으로 하는 유리 페이스트를 사용할 수도 있다.

<59> 또한, 보호층(14)은 플라즈마 방전에 의해 유전체층(13)이 스퍼터링되지 않도록 하기 위해 마련된 것으로, 내스퍼터링성이 우수한 재료일 것이 요구된다. 이를 위해서 산화마그네슘(MgO)이 종종 사용되고 있다.

<60> 한편, 전면 기관과 마찬가지로 투명하고 절연성을 갖는 배면 기관(16)상에 화상 데이터를 적어 넣기 위한 데이터 전극(17)을 전면판(10)상의 표시 전극(15)에 대하여 직교하는 방향으로 형성한다. 이 데이터 전극(17)을 덮도록 배면 기관(16)상에 절연체층(18)을 형성한 후, 이 데이터 전극(17)과 평행하고, 또한 각 데이터 전극(17)의 실질상 중앙부에 격벽(19)을 형성한다. 또한, 격벽(19) 사이에서 협지된 영역에 형광체층(20)이 형성되어, 배면판(50)이 구성된다. 또한, 이 형광체층(20)은 R(적색)광, G(녹색)광 및 B(청색)광으로 발광하는 형광체가 인접하여 형성되어, 이들이 화소를 구성하고 있다.

<61> 또한, 데이터 전극(17)은 저항이 낮은 은, 알루미늄 및 구리 등의 단층 구조막, 또는 크롬 및 구리의 2층 구조, 및 크롬, 구리 및 크롬의 3층 구조 등의 적층 구조막을, 인쇄·소성 방식 및 스퍼터링 등의 박막 형성 기술로 형성한다. 또한, 절연체층(18)은 유전체층(13)과 동일한 재료 및 성막 방식으로 형성할 수도 있다. 또한, 산화납(PbO), 산화비스무트(Bi₂O₃) 및 산화인(PO₄) 중 하나 이상을 주 성분으로 하는 유리 페이스트를 사용할 수 있다. 상술한 제조 방법으로 제조되고, 각각 R광, G광 및 B광으로 발광하는 형광체를, 예컨대 잉크 젯 법으로 격벽(19)으로 둘러싸인 영역에 도포하여, 형광체층(20)을 형성한다.

<62> 전면판(10)과 배면판(50)을 대향시키면, 격벽(19), 전면 기관(11)상의 보호층(14), 및 배면 기관(16)상의 형광체층(20)으로 둘러싸인 방전 공간(30)이 형성된다. 이 방전 공간(30)에 Ne와 Xe의 혼합 가스를 약 66.5kPa의 압력으로 충전하여, 주사 전극(12a)과 유지 전극(12b) 사이에 수 십 내지 수 백 kHz의 교류 전압을 인가하여 방전시키면, 여기된 Xe 원자가 기저 상태로 되돌아갈 때에 발생하는 자외선에 의해 형광체층(20)을 여기할 수 있다. 이 여기에 의해 형광체층(20)은 도포된 재료에 따라 R광, G광 또는 B광을 발광하기 때문에, 데이터 전극(17)이 발광시키는 화소 및 색을 선택하면, 소정의 화소부에서 필요한 색을 발광시킬 수 있어 컬러 화상을 표시할 수 있게 된다.

<63> 도 4는 상술한 플라즈마 디스플레이 장치에 사용한 형광체의 휘도 변화율을 나타내는 도면이다. 표시 전극(15) 사이에 진폭 180V 및 주파수 15kHz의 펄스 전압을 인가하여, 본 발명의 실시의 형태에 따라 제조된 실시예 5의 형광체와 종래의 방법으로 제조된 비교예의 형광체를 조사한 발광 휘도의 경시 변화이다. 점등 초기의 발광 휘도를 100%로 하여, 각 점등 시간에서의 발광 휘도를 점등 초기의 발광 휘도로 나눈 값을 휘도 변화율로 한다. 5000시간 점등시의 휘도 변화율은, 종래의 방법으로 제조된 형광체는 72%로 저하되는데 반해, 본 발명의 실시 형태에 따라 제조된 형광체는 84%의 발광 휘도를 유지하고 있어, 휘도 변화율만 비교해도 12%의 개선 효과가 얻어졌고, 휘도 열화는 억제되었다. 이것은 본 발명의 실시 형태의 제조 방법으로 획득된 형광체가 환원 분위기에서 소성된 후, 오존 분위기에서 처리되었기 때문에, 형광체의 결정 구조 중에 산소 결함이 적고 비정질 구조를 취하는 부분도 적어졌다. 그 결과, 자외선 조사 및 이온 충격이 가해져도 결정 구조의 열화가 적고, 휘도 열화도 적다.

<64> 또한, 본 실시 형태에서는 BAM계에서 활성재로서 Eu²⁺를 이용한 경우를 예로 들어 설명했지만, 그 밖에 활성재로서 Eu²⁺를 사용한 CaMgSi₂O₆:Eu, 및 활성재로서 Mn²⁺를 이용하고 호스트 결정이 산화물로 제조된 녹색 형광체(Ba, Sr, Mg)O·aAl₂O₃:Mn에서도 오존 분위기 중 처리에 의해 발광 휘도가 높고, 휘도 열화의 억제 효과가 있었다.

<65> 본 발명에 따르면, 발광 중심인 Eu 또는 Mn을 2가로 활성해야 하고 호스트 결정이 산화물로 제조된 형광체에 있어서도 발광 휘도를 저하시키지 않으면서도 산소 결함을 수복할 수 있는 형광체의 제조 방법이 제공된다. 또한, 이 제조 방법에 의해 발광 휘도가 높으면서도 휘도 열화가 적은 플라즈마 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.

산업상 이용 가능성

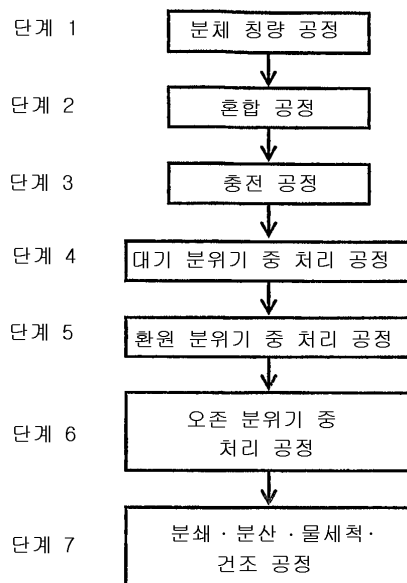
<66> 본 발명에 따르면 발광 중심인 Eu 또는 Mn을 2가로 활성화해야 하는 호스트 결정이 산화물로 제조된 형광체에 있어서도 발광 휘도를 저하시키지 않으면서 산소 결함을 수복할 수 있어, 본 발명은 플라즈마 디스플레이 장치를 대표하는 화상 표시 장치, 및 레어 가스 방전 램프와 고부하 형광 램프를 대표하는 조명 장치의 성능 개선에 유용한 발명이다.

도면의 간단한 설명

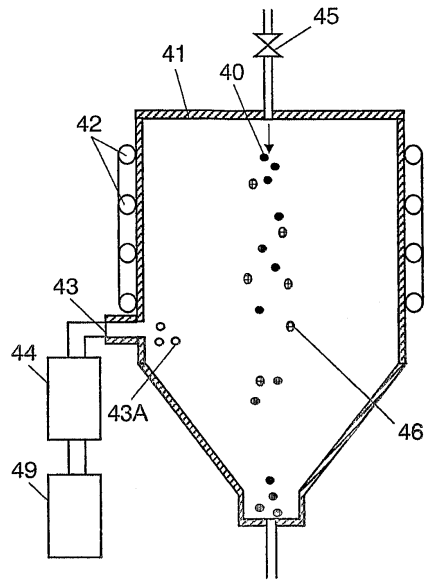
- <14> 도 1은 본 발명의 실시의 형태의 형광체의 제조 방법을 나타내는 공정도이다.
- <15> 도 2는 본 발명의 실시의 형태의 오존 분위기 중 처리 공정에서의 처리 장치의 단면도이다.
- <16> 도 3은 본 발명의 실시의 형태의 플라즈마 디스플레이 장치의 요부 사시도이다.
- <17> 도 4는 본 발명의 실시의 형태의 플라즈마 디스플레이 장치에 사용한 형광체의 휘도 변화율을 나타내는 도면이다.
- <18> 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명
- <19> 20 형광체층
- <20> 40 산소 결함이 있는 형광체
- <21> 41 진공 챔버
- <22> 42 가열 히터
- <23> 43 오존 가스 도입구
- <24> 43A 오존 가스
- <25> 44 오존 발생 장치
- <26> 46 산소 결함이 수복된 형광체
- <27> 49 산소 펌프

도면

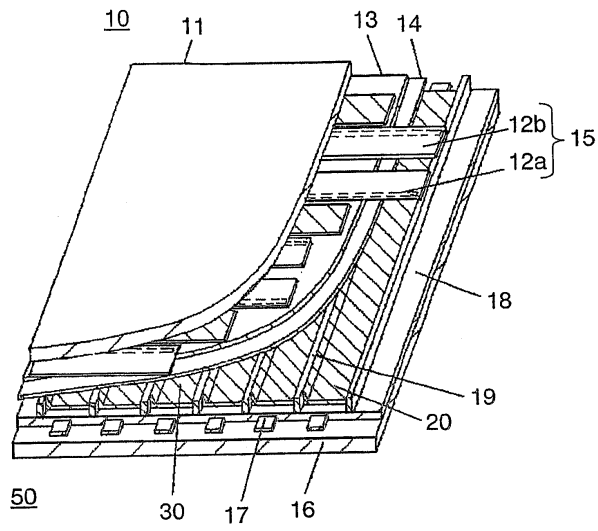
도면1



도면2



도면3



도면4

