

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977331号  
(P4977331)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 9 K 11/59 (2006.01) C O 9 K 11/59 C P R  
 H O 1 J 11/22 (2012.01) H O 1 J 11/02 B  
 H O 1 J 11/34 (2012.01)

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-140989 (P2005-140989)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成17年5月13日(2005.5.13)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2006-8989 (P2006-8989A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成18年1月12日(2006.1.12)	(74) 代理人	100090446
審査請求日	平成20年3月21日(2008.3.21)		弁理士 中島 司朗
(31) 優先権主張番号	特願2004-156499 (P2004-156499)	(72) 発明者	長崎 純久
(32) 優先日	平成16年5月26日(2004.5.26)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		電器産業株式会社内
		(72) 発明者	白石 誠吾
			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	坂井 全弘
			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】 蛍光体およびガス放電表示デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体であって、  
 粒子の表面およびその近傍における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を  $\alpha$  とし、前記蛍光体粒子全体における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を  $\beta$  とするとき、  
 前記  $\alpha$  および前記  $\beta$  は、

$0 < \alpha - \beta < 0.5$ 、かつ、 $1.7 < \alpha$  の関係を有し、

前記粒子の表面およびその近傍とは、前記蛍光体粒子の表面からの深さが、4 nm以内の範囲であり、

焼成後、炉内への大気の導入を遮断した状態で降温させることによって得られる蛍光体

10

【請求項2】

前記  $\alpha$  の値は、AlK 線を照射X線とするX線光電子分光法を用いた測定により求められる蛍光体粒子表面近傍における珪素原子数に対する亜鉛原子数の比であり、

前記  $\beta$  の値は、誘導結合プラズマ発光分析法を用いた測定により求められた珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

前記  $\alpha$  と前記  $\beta$  の関係が、 $\alpha - \beta < 0.3$ であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項4】

20

さらに、前記 の関係が、 2 . 0であることを特徴とする請求項 3 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

緑色蛍光体を備えるガス放電表示デバイスであって、

前記緑色蛍光体は、複数の蛍光体粒子からなり、

前記蛍光体粒子の少なくとも一部は、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体であって、粒子の表面およびその近傍における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を とし、前記蛍光体粒子全体における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を とするとき、前記 および前記 は、 $0 < - 0 . 5$ 、かつ、 $1 . 7$  の関係を有し、

前記粒子の表面およびその近傍とは、前記蛍光体粒子の表面からの深さが、4 nm以内の範囲であり、

前記蛍光体粒子は、焼成後、炉内への大気の導入を遮断した状態で降温させることによって得られる、ガス放電表示デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガンによって付活された珪酸亜鉛蛍光体に関し、特に、紫外線による蛍光体の劣化を防止し、この蛍光体を用いたガス放電表示デバイスの画像品質における経時劣化を抑制する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

一般にマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体は、蛍光ランプやプラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という。）などの紫外線を励起光源とする緑色発光物質として広く用いられており、特に、PDPなどのガス放電表示デバイスにおいては、高い色純度や高い発光効率を有することもあって広く用いられている。

マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体における、母体である珪酸亜鉛は、一般式： $Zn_2SiO_4$ で表される。またマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の化学組成は、例えば $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ で表されるが、実用的には、良好な発光効率を得るため、この化学量論組成よりも珪素が過剰な状態で使用されることが知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0003】

一方、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の製造方法としては、上記非特許文献 1 に記載されているように、二酸化珪素を代表とする珪素源と、酸化亜鉛を代表とする亜鉛源と、炭酸マンガンを代表とするマンガン源とを、前述の理由から化学量論比組成よりも若干珪素成分が過剰となるように配合、混合し、大気中あるいは還元雰囲気中で1200 程度の熱処理（焼成）を行うことで製造される。

【0004】

また、上述のような高温雰囲気下で熱処理を行うため、製造中に表面から亜鉛成分が昇華しやすく、その結果として蛍光体粒子表面の組成に着目すると、粒子全体の組成に比較して珪素が過剰となっており、その珪素の一部は二酸化珪素として存在すると考えられている。

ところで、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体には、使用状況によって点灯時間の経過に伴い発光効率が低下するといった経時劣化の課題がある。蛍光ランプにおいては、このようなマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の経時劣化課題を改善する方法として、蛍光体粒子表面に窒化珪素化合物層を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献 1）。

【0005】

また上記以外にも蛍光体の経時劣化を改善する方法として、蛍光体粒子全体の組成比、より具体的には、粒子全体におけるMn / Zn原子比とZn / Si原子比とを調整して、耐経時劣化性能を高める試みがある（例えば、特許文献 2）。

【非特許文献 1】蛍光体同学会、“蛍光体ハンドブック（第 2 1 9 項～第 2 2 0 項）”、オーム社、昭和 6 2 年 1 2 月 2 5 日

【特許文献 1】特公平 6 - 6 2 9 4 4 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2002-309248号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記特許文献1の方法では、蛍光ランプのように水銀を紫外線源とした比較的長波長の紫外線を用いる場合は有効であるが、PDPのようなより高いエネルギーを持つ短波長の紫外線を励起光とする場合においては、十分な経時劣化抑制効果を得られないという問題がある。

また、前記特許文献1の方法では、蛍光体粒子表面にマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体以外の化合物層を形成した場合、励起光である紫外線や発光により生成した可視光が、前記化合物層に吸収され、発光効率を著しく低下させるという問題もある。

10

【0007】

一方、前記特許文献2の方法を用いて、実際に蛍光体の粒子全体の成分組成比を適宜調整し、試作してみると、いずれにおいても経時劣化を十分抑制するのは困難であり、実用的でないことが判明した。

何故なら、本願発明者の鋭意検討により、以下のことが明らかとなったからである。

- 1) 蛍光体粒子において発光に寄与する部位は粒子表面のごく近傍である。
- 2) 粒子全体の元素構成比と、粒子近傍の元素構成比とは、必ずしも一致しない。

【0008】

つまり、粒子全体の元素構成比を調整するだけでは、発光に寄与する粒子近傍の元素構成比を制御し、かつ安定化させることは困難であることが明らかとなった。

20

そこで本発明は、上記問題を解決しようとなされたものであって、発光輝度を維持しつつ、蛍光体の経時劣化を抑制することが可能なマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体を提供することを目的とする。

【0009】

また、発光輝度を従来レベルに維持しつつ、蛍光体の経時劣化が起こりにくい、ガス放電表示デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するために、本発明のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体は、粒子の表面およびその近傍における、珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を  $\alpha$  とし、前記蛍光体粒子全体における、珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を  $\beta$  とするとき、前記  $\alpha$  および前記  $\beta$  は、 $0 < \alpha < 0.5$ 、かつ、 $1.7 < \beta < 2.0$  の関係を有する。

30

【発明の効果】

【0011】

蛍光体の経時劣化は、蛍光体粒子のごく表面における亜鉛成分が、真空紫外光吸収の際に昇華、蒸発もしくは脱離し、表面近傍のZn/Si比が小さくなる方向に変化することにより生じているものと考えられ、蛍光体の経時劣化を抑制する上では、特に蛍光体粒子表面における組成、即ち元素構成比が重要となる。

何故なら、本願発明者らの鋭意検討により、蛍光体粒子表面に存在するSiO<sub>2</sub>（以下、「シリカ」という。）は不純物が吸着し易く、これに紫外線吸収時のイオン衝撃による影響も相俟って、蛍光体粒子表面に物理的な欠陥を生じさせることが明らかとなったからである。

40

【0012】

さらに、本願発明者らは、従来のマンガン珪酸亜鉛蛍光体では、表面のZn/Si比が小さく、即ちSiの割合が多く、発光に伴って蛍光体粒子表面のZn/Si比が変化し易く、かつ欠陥が生じ易いことを見いだした。

これらのことから、本願発明者らは、蛍光体の輝度経時劣化を抑制するためには、蛍光体粒子表面にイオン衝撃を受けた際にも、極力表面近傍のZn/Si比が安定で、かつ欠陥が生じ難い構成にすることが極めて重要であると考えた。

50

## 【0013】

上述のように、 $0 < \text{---} < 0.5$ とすることで、表面近傍のZn/Si比( )が、粒子全体のZn/Si比( )に近づき、蛍光体粒子の表面から中心にかけて、亜鉛の濃度勾配が小さくなるので、拡散現象に起因した表面Zn/Si比の変化が抑制されて、蛍光体粒子表面における組成、即ち元素構成比が安定する。つまり、蛍光体粒子における局所的な元素構成比の経時的変化が少ない。

## 【0014】

さらに、上述のように $1.7 < \text{---} < 2$ とすることにより、 の値を化学量論組成である2に近づけることによって、さらに、組成の均質化が図られ欠陥が生じ難くかつ表面のZn/Si比をさらに安定化させることができる。

10

ここで、 の値が化学量論組成に近づくということは、発光輝度の低下を生じさせるような要因もなく、したがって、発光輝度が維持されつつ、蛍光体の経時劣化が抑制されるという効果が奏される。

## 【0015】

また、前記 の値は、ALK 線を照射X線とするX線光電子分光法を用いた測定により求められる蛍光体粒子表面近傍における珪素原子数に対する亜鉛原子数の比であり、前記 の値は、誘導結合プラズマ発光分析法を用いた測定により求められた珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比であることが望ましい。

上述のように、 及び の値の求め方を規定する、即ち、測定方法を固定することによって、 及び の値の精度が高められて、上記効果の再現性が向上する。

20

## 【0016】

また、前記粒子の表面およびその近傍とは、前記蛍光体粒子の表面からの深さが、4 nm以内の範囲である。

紫外線吸収時における蛍光体の経時劣化の原因である、蛍光体粒子表面からの亜鉛成分の昇華、蒸発または脱離の現象が顕著となっている範囲に対応する の値を用いることにより、上記効果の再現性が向上する。

## 【0017】

また、前記 と前記 の関係が、 $\text{---} < 0.3$ であることが望ましい。

これにより、 の値が、 の値に近づき、蛍光体粒子の表面から中心にかけての、亜鉛の濃度勾配がさらに小さくなるので、拡散現象に起因した表面Zn/Si比の変化が抑制されて、蛍光体粒子表面における組成が安定する。つまり、蛍光体粒子における局所的な組成の経時的変化がますます少なくなる。

30

## 【0018】

また、前記 の値が、 $2.0$ であることが望ましい。

これにより、さらに、このようにすることにより、 の値を化学量論組成である2に近づけるため、さらに、組成の均質化が図られ欠陥が生じ難くかつ表面のZn/Si比をさらに安定化させるとともにことができる。

また、本発明のガス放電表示デバイスは、緑色蛍光体を備えるガス放電表示デバイスであって、前記緑色蛍光体は、複数の蛍光体粒子からなり、前記蛍光体粒子の少なくとも一部は、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体であって、粒子の表面およびその近傍における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を とし、前記蛍光体粒子全体における珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比を とするとき、前記 および前記 は、 $0 < \text{---} < 0.5$ 、かつ、 $1.7 < \text{---} < 2$  の関係を有する。

40

## 【0019】

これにより、ガス放電表示デバイスは、経時劣化の少ない蛍光体を用いられているため、長時間駆動させても、緑色の発光輝度の低下などによる画像品質の劣化が生じ難い。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

< 1. 構成 >

図1は、本発明の実施形態におけるガス放電表示デバイスの一例としてのプラズマディ

50

スプレイパネルの概略図である。

PDP100は、交流型(AC型)のPDPであり、互いに主面を対向させて配設された前面板90および背面板91から構成される。

【0021】

前面板90は、前面ガラス基板101と、表示電極102と、誘電体層106と、保護層107とからなる。

前面ガラス基板101は、前面板90のベースとなる材料で、この前面ガラス基板101上に表示電極102が形成されている。

この表示電極102は、透明電極103と、黒色電極膜104と、バス電極105とからなる。

10

【0022】

黒色電極膜104は、主成分の酸化ルテニウムが黒色を呈することで、ガラス裏面側から見た場合の外光の反射を防止する役割を果たす。

また、バス電極105は、高い導電性を有する銀を主成分とするため、全体の抵抗値を下げる役割を果たす。

バス電極105は、長手方向の一端に、不図示の駆動回路に接続するための端子部108を有する。

【0023】

表示電極102及び前面ガラス基板101は、さらに、誘電体層106及び保護層107で覆われている。

20

背面板91は、背面ガラス基板111と、アドレス電極112と、誘電体層113と、隔壁114と、隣接する隔壁114どうしの間隙(以下、「隔壁溝」という。)の壁面に形成された蛍光体層115とからなる。

【0024】

上記蛍光体層115の発光物質としては、例えば、下記に示すような蛍光体材料を用いる。

青色蛍光体  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$

緑色蛍光体  $Zn_2SiO_4:Mn$

赤色蛍光体  $YBO_3:Eu$

前面板90及び背面板91は、図1に示すように重ね合わされ、その周縁部に設けられた封着ガラス190を介して接合されている。

30

【0025】

放電空間116には、He、Xe、Neなどの希ガス成分からなる放電ガス(封入ガス)が500~600 Torr(66.5~79.8 kPa)程度の圧力で封入されている。

隣り合う一対(X電極及びY電極)の表示電極102と1本のアドレス電極112とが、放電空間116を挟んで交差する領域が画像表示に寄与するセルとなる。

【0026】

このPDP100において、点灯させようとするセルを横切るX電極とアドレス電極112間に電圧が印加されてアドレス放電がなされた後に、前記セルを横切るX電極及びY電極にパルス電圧が印加されることにより維持放電がなされる。

40

PDP100において、放電空間116では、この維持放電により紫外線が発生し、発生した紫外線(波長約146nmを中心波長とする共鳴線)が蛍光体層115に当たることにより、この紫外線が可視光に変換され、セルが点灯し、画像が表示される。

<2.本実施の形態におけるPDP100の特徴>

本実施の形態におけるPDP100は、蛍光体層115中の緑色蛍光体粒子の組成が従来とは異なる。

【0027】

より具体的には、図2に示すように、蛍光体粒子の表面近傍の珪素原子総数に対する亜鉛原子総数の比(以下、「表面Zn/Si比」という。)をとし、蛍光体粒子全体の珪

50

素原子総数に対する亜鉛原子総数の比（以下、「総括Zn/Si比」という。）をとした場合、前記と前記が、 $0 < - 0.5$ 、かつ、 $1.7$ の関係となっている。

#### 【0028】

ここで、上記粒子の表面およびその近傍とは、蛍光体粒子表面からの深さが4nm以内の範囲を言う。

従来の緑色蛍光体粒子は、総括Zn/Si比が1.92であり、表面Zn/Si比が、0.91となっており、その差が1.01程度であるが、本実施の形態1における緑色蛍光体粒子は、総括Zn/Si比が1.91であり、表面Zn/Si比が1.90であり、その差は、0.01であり極めて少ない。

10

< 3. 表面Zn/Si比および総括Zn/Si比の設定根拠 >

発明者らは、従来の緑色蛍光体の表面に形成されているSiO<sub>2</sub>（以下、「シリカ」という。）が劣化を促進させているのではないかと考えた。

#### 【0029】

即ち、蛍光体粒子表面に存在するシリカにより、蛍光体粒子表面に放電空間内に漂う不純物が吸着され、イオン衝撃などの影響も相俟って、蛍光体粒子表面を起点とする物理的な劣化が生じているのではないかと考えた。

そこで、表面と内部の組成的に差がない蛍光体粒子を作成したところ、初期の発光効率が低下することが判明した。

#### 【0030】

20

これでは、経時的な劣化による輝度低下が抑制されたとしても、初期の発光輝度が製品基準を満足していないと意味がない。

逆に、蛍光体中の珪素の割合を増やせば、珪素が蛍光体表面にシリカとして析出した状態となり、劣化耐性が悪化する反面、発光効率は向上する。

従来の蛍光体製造方法によれば、 $0 < - 0.5$ 、かつ、 $1.7$ の関係、即ち、表面と内部の組成にあまり差が見られない蛍光体粒子を製造しようとするれば、焼成温度を1200よりもさらに下げなければならない。

#### 【0031】

このように焼成温度を下げると、蛍光体に含まれているMnの価数が増加し、即ち、2価のものが減少して、3価のものが増加するものと推測される。その上、蛍光体の結晶性が低下すると考えられる。

30

しかしながら、発光に寄与するマンガンは、主に2価のものであることが通説となっており、また、蛍光体の結晶性が高いほど、高い発光効率が得られると考えられるため、焼成温度を下げることによって発光輝度の低下を招く。

#### 【0032】

発明者らは、鋭意検討の末、焼成時において、大気遮断雰囲気中で降温することにより、焼成温度が高い場合であっても、 $0 < - 0.5$ 、かつ、 $1.7$ の関係、即ち、表面と内部の組成にあまり差が見られない蛍光体粒子を製造することができることを発見した。

これにより、2価のマンガンの割合を高めて、初期の発光輝度を高めつつ、紫外線による経時劣化に強い蛍光体を製造することができる。

40

< 4. 緑色蛍光体粒子の製造方法 >

#### (1) 原料混合工程

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mnにおけるマンガン供給源となる材料（以下、「Mn材」という。）として、高純度の（純度99%以上）の酸化マンガンを用いる。

#### 【0033】

また、上述のように、酸化マンガンを直接用いる方法以外に、高純度（純度99%以上）の水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、ハロゲン化マンガン、シュウ酸マンガン等を初期の材料に使い、これらを製造過程における焼成工程を経ることにより、間接的に上記酸化マンガンを得る方法であっても構わない。

50

$Zn_2SiO_4$  : Mnにおける亜鉛供給源となる材料として(以下、「Zn材」という。)、直接高純度の(純度99%以上)の酸化亜鉛を用いる。

【0034】

また、上述のように、酸化亜鉛を直接用いる方法以外に、高純度(純度99%以上)の水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、ハロゲン化亜鉛、シュウ酸亜鉛等を初期の材料に用い、これらを製造過程における焼成工程を経ることにより、間接的に上記酸化亜鉛を得る方法であっても構わない。

$Zn_2SiO_4$  : Mnにおける珪素供給源となる材料(以下、「Si材」という。)としては、高純度(純度99%以上)の二酸化珪素を用いることができる。

【0035】

また、珪酸エチルなどの珪素アルコキシド化合物を加水分解して得られる珪素の水酸化物を用いてもよい。

具体的な各蛍光体の材料の配合量は以下の通りである。

$MnCO_3$  0.10 mol

$ZnO$  1.90 mol

$SiO_2$  1.00 mol

Mn材、Zn材およびSi材の混合には、工業的に通常用いられるV型混合機、攪拌機等を用いることができ、また、粉碎機能を有したボールミル、振動ミル、ジェットミル等も用いることができる。

【0036】

以上のようにして、蛍光体材料の混合粉が得られる。

(2) 焼成工程

図3は、焼成工程における焼成炉の温度プロファイルの一例である。

大気雰囲気中において、焼成開始後6時間程度で最高温度1200にし、この最高温度を維持して4時間焼成を行う。

【0037】

その後、通常行なわれる大気雰囲気中で降温するのではなく、炉内への大気の導入を遮断した状態で約12時間かけて降温させる。

なお、ここでは、焼成温度1200、焼成時間4時間に設定するとしたが、無論、焼成温度および焼成時間等は原料の粒子径や原料のシリカ( $SiO_2$ )の形状等により最適値を合わせるために適宜調整が必要であることは言うまでもない。

【0038】

また、厳密には、総括Zn/Si比を目的の値にするためには、 $SiO_2$ の配合比を上述の1.00 molから上下させて調整する必要がある。

さらに、表面Zn/Si比の値と総括Zn/Si比との差を目的の値にするためには、焼成工程における焼成温度と焼成雰囲気を調整する必要がある。

ちなみに、大気雰囲気中で焼成する場合、表面Zn/Si比の値と総括Zn/Si比との差を小さくしようとすれば、焼成温度を1200よりも低く設定しなければならないので、結晶性が低い上、2価のマンガンの割合が減り、3価のマンガンの割合が増加するものと考えられ、発光輝度が低下する。

【0039】

発明者らは、鋭意検討の末、2価のマンガンの割合を維持しつつ、表面Zn/Si比の値と総括Zn/Si比との差を小さくしようとすれば、大気遮断雰囲気中で焼成すればよいことを見出した。

以上により本発明の粒子状のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体が製造される。

<5. 蛍光体インクの製造方法>

上記マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体粒子をふるいにかけるなどして、平均粒径2  $\mu m$ に調整した緑色蛍光体30 wt%と、エチルセルロース(分子量約20万)4.5 wt%と、溶剤(ブチルカルビトールアセテート)65.5 wt%とを混合する。

【0040】

10

20

30

40

50

粘度としては、蛍光体インクを隔壁 114 に十分付着させるため、最終的に 2000 ~ 6000 cps 程度に調整するのが望ましい。

このように調整された蛍光体インクを、例えば、メニスカス法で、隔壁溝に塗布した後、これを 500 で 10 分程度乾燥および焼成し、蛍光体層 115 を形成する。

なお、当然ながら蛍光体インクの成分は上記内容に限定されるものではない。

【0041】

また、塗布方法もこれ以外の方法（例えばラインジェット法）を用いてもよい。

< 6 . 劣化評価試験 >

発明者らは、本実施の形態におけるマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の劣化評価試験を実施した。

以下、この劣化評価試験の詳細について説明する。

( 蛍光体の劣化性能評価法 )

マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の劣化環境として、波長 146 nm の真空紫外光 ( VUV ) を蛍光体粒子に照射した。

【0042】

各試験品の発光輝度としては、従来の蛍光体（後述の比較品 1）における初期の発光輝度を 100（基準）とし、これに対する相対的な発光輝度を求めた。

また、各試験品の初期における相対発光輝度 A と、真空紫外光 100 時間照射後の相対発光輝度 B とを求め、相対発光輝度 B を相対発光輝度 A で除して 100 倍した値を発光輝度維持率（%）とした。

【0043】

この発光輝度維持率が 80% 以上（より好ましくは、85% 以上）であれば、PDP における蛍光体の経時劣化の抑制に効果があると判定した。

( 各試験対象品の仕様および性能評価結果 )

表 1 に実施例品 1 ~ 7 および比較品 1 ~ 3 の蛍光体の組成および性能評価結果を示す。

以下に示す各試験対象品、即ち、比較品および実施例品は、蛍光体粒子全体及び表面それぞれにおいて存在している珪素に対する亜鉛の割合（以下、「Zn/Si 比」という。）を調整したものである。

【0044】

【表 1】

	蛍光体構成			劣化法化試験結果		
	表面 Zn/Si 比 ( $\alpha$ )	総括 Zn/Si 比 ( $\beta$ )	差 ( $\beta - \alpha$ )	初期相 対輝度 [%]	100h 後 の相対 輝度 [%]	維持率 [%]
比較品 1	0.91	1.92	1.01	100 基準	74	74.0
比較品 2	1.11	1.72	0.61	98	75	76.5
比較品 3	1.19	1.61	0.42	99	77	77.8
実施例品 1	1.90	1.91	0.01	100	90	90.0
実施例品 2	1.22	1.69	0.47	102	82	80.4
実施例品 3	1.41	1.74	0.33	103	88	85.4
実施例品 4	1.68	1.80	0.12	98	85	86.7
実施例品 5	1.81	2.02	0.21	95	85	89.5
実施例品 6	1.99	2.00	0.01	90	81	90.0
実施例品 7	2.00	2.11	0.11	87	80	92.0

実施例品 1 は、本実施の形態で述べた緑色蛍光体と同様の構成であり、比較品 1 は、従

10

20

30

40

50

来の蛍光体（従来品）と同様の構成である。

また、実施例品 1～7 および比較品 1～3 の蛍光体は、前記原料混合工程において示した酸化亜鉛と二酸化珪素の比率と前記焼成工程において示した焼成条件にもとづいて作製されている。

【0045】

表 1 に示すように、実施例品 1～7 は、いずれも表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差が 0.5 以内であり、かつ、総括 Zn/Si 比が 1.7 以上であり、発光輝度維持率が 80% 以上となっている。

これに対して、比較品 1～2 では、総括 Zn/Si 比が 1.7 以上であるが、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差が、0.5 を超えており、発光輝度維持率が 80% 未

10

【0046】

また、比較品 3 は、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差が、0.5 以下であるが、総括 Zn/Si 比が 1.7 未満であり、発光輝度維持率が 80% 未満となっている。

また、実施例品 1～7 の中でも、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差が 0.3 を超えている実施例品 2 では、発光維持率が 80% であるのに対し、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差が 0.3 以内で、かつ、総括 Zn/Si 比が 1.7 以上となっている実施例品 1、3～7 では、発光輝度維持率は 85% 以上となっている。

【0047】

したがって、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差を 0.3 以下とすることによ

20

って、さらに発光輝度維持率が向上することができる。  
以上より、表面 Zn/Si 比と総括 Zn/Si 比との差を 0.5 以下、かつ、総括 Zn/Si 比を 1.7 以上とすることにより、80% 以上の優れた発光輝度維持率が得られることがわかる。

【0048】

なお、総括 Zn/Si 比が 2.0 以下であれば、発光輝度の初期値が比較品 1 の従来品の 90% 以上となり、初期性能基準を満足することが判った。

< 7. 実機評価試験 >

図 4 は、実施例品 1 および比較品 1 の蛍光体を用いて、蛍光体層 115 を形成した PDP をそれぞれ駆動した場合における発光輝度維持率 (%) の経時変化を示す図である。

30

【0049】

このとき、PDP は緑色 1 色固定表示とした。

図 4 に示すように、本実施の形態の緑色蛍光体を用いた PDP は、従来の PDP よりも経時的な輝度劣化が抑制され、画像品質を良好に維持することができた。

一方、従来の PDP では、緑色の発光輝度が経時的に低下する度合いが大きく、当初の各色蛍光体による色バランスが駆動時間に伴って崩れてしまい、あたかも画面が焼き付いたように特定の色残像（緑色配合を損なった画像）が表示される焼き付き現象が発生した。

（劣化評価試験における測定方法の詳細について）

1) 蛍光体粒子表面の組成比を求める方法

40

蛍光体粒子表面の組成比、即ち、表面 Zn/Si 比を求める方法として、AlK 線による X 線光電子分光法（以下、「XPS 法」という。）を用いた。

【0050】

より具体的には、上記 XPS 法では、照射 X 線として AlK 線を用い、試料から飛び出す光電子のエネルギーを測定する。

上記 XPS 法により測定される光電子のエネルギーは、試料表面から 4 nm 以内の範囲に存在する元素の情報を含んでおり、照射対象物に含まれる各元素それぞれに相対感度因子が明らかになっていることを利用して、珪素 2p 軌道に起因する光電子ピーク面積換算から蛍光体粒子表面近傍での相対珪素原子数が求められ、また、亜鉛 2p3 軌道に起因する光電子ピーク面積換算から、蛍光体粒子表面近傍での相対亜鉛原子数との比、即ち、表

50

面Zn/Si比が求められる。

## 2) 蛍光体粒子全体における組成比を求める方法

蛍光体粒子全体の組成比、即ち、総括Zn/Si比を求める方法として、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)を用いた。

### 【0051】

より具体的には、ICP-AESでは、試料を酸やアルカリなどで溶解した後、プラズマ中に噴霧することで溶液中に存在していた元素が原子化されるとともに励起され、低いエネルギー準位に遷移する際に各元素固有の光を放出する現象を利用する。

つまり、この放出光の波長及び強度を測定することで、総括Zn/Si比を測定する。

なお、蛍光体粒子全体の組成比を測定する他の方法として、滴定法、誘導結合プラズマ質量分析法、蛍光X線分析法などもあるが、測定方法が異なれば、測定値も異なってくるため、本実施の形態において記載する総括Zn/Si比の数値的根拠については、ICP-AESによる測定結果にもとづく。

### 【0052】

また、表面Zn/Si比の数値的根拠についても、上記と同様に理由によりXPS法による測定結果にもとづく。

### (その他の事項)

本実施の形態では、マンガンの付活量を蛍光体1molに対して0.1molとしたが、特にこの値に限定するものではなく、通常蛍光体で用いられる範囲であればよい。

### 【0053】

一般に、マンガン量が少ない場合には、残光時間が長くなるという問題が生じ、逆に多い場合には、発光効率が低下するという問題が生じるため、これらの問題が生じない範囲(好ましくは、蛍光体1molに対して、0.01~0.2mol)で、マンガンを使用することができる。

また、本実施の形態では、PDPを例に、これに使用する蛍光体について述べたが、本実施の形態における蛍光体を蛍光灯などの放電発光デバイスに適用しても、PDPの場合と同様の効果が得られることは言うまでもない。

### 【産業上の利用可能性】

### 【0054】

本発明のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体粒子は、プラズマディスプレイパネルなどのガス放電パネルにおける蛍光体層や、その他蛍光ランプの蛍光膜に利用することが可能である。

### 【図面の簡単な説明】

### 【0055】

【図1】実施の形態におけるPDPの概略図である。

【図2】実施の形態における蛍光体粒子の概略図である。

【図3】実施の形態における蛍光体粒子の焼成工程の温度条件を示す図である。

【図4】実施の形態における蛍光体粒子および従来の蛍光体粒子を用いたPDPの駆動試験結果を示す図である。

### 【符号の説明】

### 【0056】

90	前面板
91	背面板
100	PDP
101	前面ガラス基板
102	表示電極
103	透明電極
104	黒色電極膜
105	バス電極
106	誘電体層

10

20

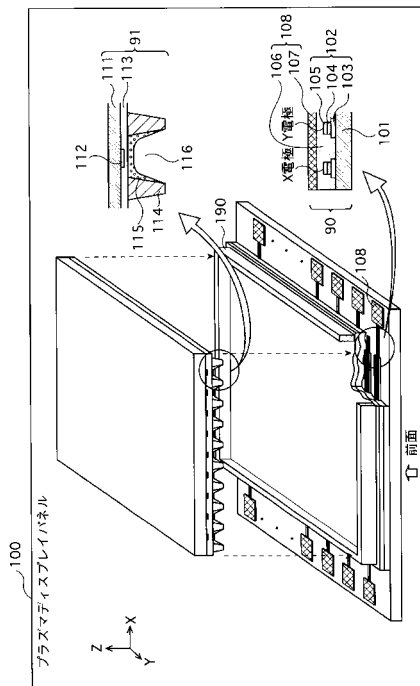
30

40

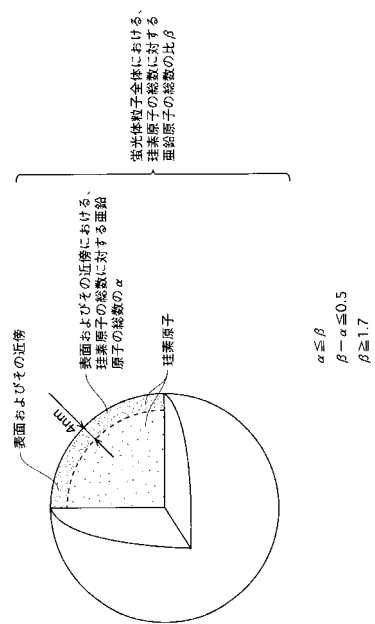
50

- 107 保護層
- 108 端子部
- 111 背面ガラス基板
- 112 アドレス電極
- 113 誘電体層
- 114 隔壁
- 115 蛍光体層
- 116 放電空間
- 190 封着ガラス

【図1】



【図2】

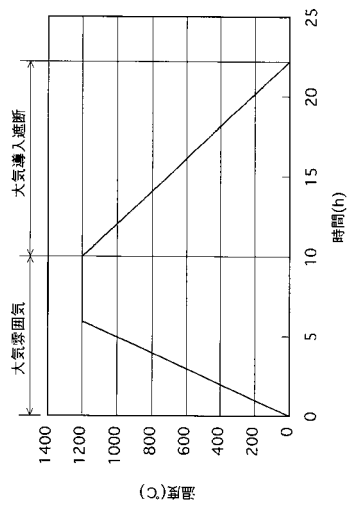


$$\alpha \leq \beta$$

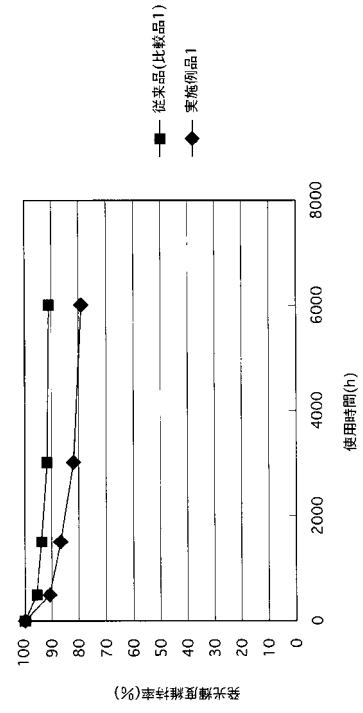
$$\beta - \alpha \leq 0.5$$

$$\beta \geq 1.7$$

【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特表2003-500515(JP,A)  
特開2004-051919(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/00 - 11/89