

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5564146号
(P5564146)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int.Cl. F I
C09K 11/61 (2006.01) C O 9 K 11/61 C P S
H01J 11/42 (2012.01) H O 1 J 11/42

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-501960 (P2013-501960)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成24年9月6日 (2012. 9. 6)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/005658		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02013/035332	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開日	平成25年3月14日 (2013. 3. 14)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
審査請求日	平成25年1月16日 (2013. 1. 16)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-195824 (P2011-195824)	(72) 発明者	奥山 浩二郎
(32) 優先日	平成23年9月8日 (2011. 9. 8)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

審査官 馬籠 朋広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネルおよび蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空紫外線により可視光を発する緑色蛍光体層を備えたプラズマディスプレイパネルであって、

前記緑色蛍光体層は、一般式 $aBaO \cdot (2 - a)EuO \cdot bMgO \cdot cSiO_2 \cdot fCaCl_2$ ($1.800 \leq a \leq 1.980$ 、 $0.950 \leq b \leq 1.050$ 、 $1.900 \leq c \leq 2.100$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.020$) で表される緑色蛍光体を含んでいることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項 2】

前記一般式において、 $1.880 \leq a \leq 1.960$ である請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 3】

一般式 $aBaO \cdot (2 - a)EuO \cdot bMgO \cdot cSiO_2 \cdot fCaCl_2$ ($1.800 \leq a \leq 1.980$ 、 $0.950 \leq b \leq 1.050$ 、 $1.900 \leq c \leq 2.100$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.020$) で表されることを特徴とする蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、プラズマディスプレイパネル（以下、適宜「PDP」と称する。）およびプラズマディスプレイパネルや無水銀蛍光ランプ等に使用される蛍光体に関するものである

。

【背景技術】

【0002】

近年では、PDP用蛍光体としても、種々の組成物が実用化されている。例えば、青色蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ が使用され、緑色蛍光体としては $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}$ と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の混合体が使用されている。

【0003】

しかしながら、緑色蛍光体として $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ あるいは $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}$ の混合体を用いると、残光時間が長くなるため、動きの速い映像を表示した場合にいわゆる「尾引き」が生じ、PDPにおける動画表示特性が低下する。また、特に、立体映像を表現できる3D-PDPにおいては、使用される蛍光体の残光時間が長くなると、短時間で切り替え表示される左目画像と右目画像との間の重なりが生じる動画クロストークによって、良好な立体映像が表示できないという問題が生じる。このため、PDP用途では残光時間が短い緑色蛍光体が強く求められている。

10

【0004】

これに対して、緑色蛍光体として、残光時間が著しく短い $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を用いる技術（例えば、特許文献1参照）や、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ を用いる技術（例えば、特許文献2参照）が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2006-193712号公報

【特許文献2】特開2009-59608号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来の技術では、緑色蛍光体の残光時間を短くすることができるものの、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ あるいは $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}$ の混合体を用いた場合と比較して、輝度が低下してしまう。

【0007】

30

本開示は、上記従来の課題を解決するもので、残光時間が短く、高効率で輝度が高い画像を表示することができるPDPと、PDPをはじめとする発光装置に好適に用いられる蛍光体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示におけるPDPは、真空紫外線により可視光を発する緑色蛍光体層を備えたプラズマディスプレイパネルであって、前記緑色蛍光体層は、一般式 $a\text{BaO} \cdot (2-a)\text{EuO} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{SiO}_2 \cdot f\text{CaC}_{12}$ ($1.800 \leq a \leq 1.980$, $0.950 \leq b \leq 1.050$, $1.900 \leq c \leq 2.100$, $0.001 \leq f \leq 0.020$) で表される蛍光体を含む。

40

【0009】

なお、前記一般式において、 $1.880 \leq a \leq 1.960$ であることが好ましい。

【0010】

また、本開示における蛍光体は、一般式 $a\text{BaO} \cdot (2-a)\text{EuO} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{SiO}_2 \cdot f\text{CaC}_{12}$ ($1.800 \leq a \leq 1.980$, $0.950 \leq b \leq 1.050$, $1.900 \leq c \leq 2.100$, $0.001 \leq f \leq 0.020$) で表される。

【発明の効果】

【0011】

本開示のPDPは、残光時間が短く、高効率で輝度が高い画像を表示することができる。また、このようなPDPをはじめとする発光装置に好適に用いられる蛍光体を得るのに

50

有効である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本実施形態にかかるPDPの構成を示す概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本開示におけるPDPと、このPDPに用いられる蛍光体の実施の形態について詳細に説明する。

【0014】

< 蛍光体の組成 >

本開示における蛍光体は、一般式 $aBaO \cdot (2 - a)EuO \cdot bMgO \cdot cSiO_2 \cdot fCaCl_2$ ($1.800 \leq a \leq 1.980$ 、 $0.950 \leq b \leq 1.050$ 、 $1.900 \leq c \leq 2.100$ 、 $0.001 \leq f \leq 0.020$) で表される。なお、aについて、輝度の観点からより好ましい範囲は、 $1.880 \leq a \leq 1.960$ である。

【0015】

< 蛍光体の製造方法 >

以下、本実施形態にかかる蛍光体の製造方法について説明するが、本開示における蛍光体の製造方法は以下に限られるものではない。

【0016】

原料としては、高純度（純度99%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など、焼成により酸化物になる化合物か、または、高純度（純度99%以上）の酸化物を用いることができる。

【0017】

蛍光体の製造は、上記の原料を混合し、焼成して行うが、原料の混合方法としては、溶液中での湿式混合でも乾燥粉体の乾式混合でもよく、工業的に通常用いられるボールミル、媒体攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ジェットミル、V型混合機、攪拌機等を用いることができる。

【0018】

混合粉体の焼成は、まず、大気中において700～1100の温度範囲で1～10時間程度行う。さらに、0～10体積%の水素を含む窒素ガス等による低酸素分圧雰囲気、1000～1300の温度範囲で1～10時間程度焼成を行う。

【0019】

焼成に用いる炉は、工業的に通常用いられる炉を用いることができ、プッシャー炉等の連続式の電気炉、または、バッチ式の電気炉やガス炉を用いることができる。

【0020】

得られた蛍光体粉末を、ボールミルやジェットミルなどを用いて再度粉砕し、さらに必要に応じて洗浄あるいは分級することにより、蛍光体粉末の粒度分布や流動性を調整することができる。

【0021】

< 蛍光体の用途 >

本開示における蛍光体は輝度が高いため、この蛍光体を、蛍光体を有する発光装置に適用すれば、高効率の発光装置を構成することができる。具体的には、従来の $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 等の緑色蛍光体が使用される蛍光体を有する発光装置において、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 等の緑色蛍光体を本開示における蛍光体に置き換え、公知の方法に準じてそれぞれの発光装置を構成すればよい。発光装置の例としては、PDP、蛍光パネル、蛍光ランプ（例、無水銀蛍光ランプ）、LED等が挙げられ、これらのうち、特にPDPが好適である。

【0022】

以下に、本開示におけるPDPの一実施形態として、交流面放電型PDPを例として、その具体的な構成を説明する。

10

20

30

40

50

【0023】

図1は、本実施形態にかかる交流面放電型PDP10の主要構造を示す斜視断面図である。なお、本実施形態として説明するPDP10は、便宜的に、42インチクラスの1024×768画素仕様のもを基準として、各部の具体的な構成や大きさ等を示すが、本実施形態のPDPとして、画面サイズが42インチクラス以外の他のサイズや仕様のものに適用してもよいことは勿論である。

【0024】

図1で示すように、本実施形態のPDP10は、フロントパネル20とバックパネル26とを有しており、それぞれの主面が対向するようにして配置されている。

【0025】

このフロントパネル20は、前面基板としてのフロントパネルガラス21と、このフロントパネルガラス21の一方の主面に設けられた帯状の表示電極(X電極23、Y電極22)と、この表示電極を覆う厚さ約30μmの前面側誘電体層24と、この前面側誘電体層24の上に設けられた厚さ約1.0μmの保護層25とを含んでいる。

【0026】

表示電極は、厚さ0.1μm、幅150μmの帯状の透明電極220(230)と、この透明電極上に重ね設けられた厚さ7μm、幅95μmのバスライン221(231)とを含んでいる。また、各対の表示電極(X電極23、Y電極22)は、x軸方向を長手方向としてy軸方向に複数組が並んで配置されている。

【0027】

また、各対の表示電極(X電極23、Y電極22)は、それぞれフロントパネルガラス21の左右方向(y軸方向)の端部付近で、パネル駆動回路(図示せず)と電気的に接続されている。なお、Y電極22は一括してパネル駆動回路に接続され、X電極23はそれぞれ独立してパネル駆動回路に接続されている。パネル駆動回路を用いて、Y電極22と特定のX電極23とに給電すると、X電極23とY電極22との間隙(約80μm)に面放電(維持放電)が発生する。X電極23はスキャン電極として作動させることもでき、これにより、後述するアドレス電極28との間で書き込み放電(アドレス放電)を発生させることができる。

【0028】

バックパネル26は、背面基板としてのバックパネルガラス27と、複数のアドレス電極28と、背面側誘電体層29と、隔壁30と、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の何れかに対応する蛍光体層31~33とを含んでいる。蛍光体層31~33は、隣り合う2つの隔壁30の側壁とその間の背面側誘電体層29とに接してY軸方向が長手方向になるように設けられており、また、x軸方向に複数組が繰り返して配列されている。

【0029】

緑色蛍光体層(G)は、本開示における緑色蛍光体、すなわち、一般式 $aBaO \cdot (2-a)EuO \cdot bMgO \cdot cSiO_2 \cdot fCaC_{12}(1.800 \leq a \leq 1.980, 0.950 \leq b \leq 1.050, 1.900 \leq c \leq 2.100, 0.001 \leq f \leq 0.020)$ で表される蛍光体を含んでいる。また、赤色蛍光体層(R)および青色蛍光体層(B)は、それぞれPDP用蛍光体として一般的な蛍光体を含んでいる。例えば、赤色蛍光体としては $Y(P,V)O_4:Eu$ や $Y_2O_3:Eu$ あるいは $(Y,Gd)BO_3:Eu$ が使用でき、青色蛍光体としては $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ が使用できる。

【0030】

各蛍光体層は、蛍光体粒子を溶解させた蛍光体インクを、例えばメニスカス法やラインジェット法などの公知の塗布方法により、隔壁30および背面側誘電体層29に塗布し、これを乾燥や焼成(例えば500℃で10分)することにより形成できる。上記蛍光体インクは、例えば体積平均粒径2μmの緑色蛍光体30質量%と、重量平均分子量約20万のエチルセルロース4.5質量%と、ブチルカルビトールアセテート65.5質量%とを混合して作製することができる。また、その粘度を、最終的に2000~6000cps(2~6Pas)程度となるように調整すると、隔壁30に対するインクの付着力を高め

10

20

30

40

50

ることができて好ましい。

【0031】

アドレス電極28は、バックパネルガラス27の一方の主面に設けられている。また、背面側誘電体層29はアドレス電極28を覆うようにして設けられている。また、隔壁30は、一例として高さが約150 μm 、幅が約40 μm であり、y軸方向を長手方向とし、隣接するアドレス電極28のピッチに合わせて、背面側誘電体層29の上に設けられている。

【0032】

アドレス電極28は、それぞれが厚さ5 μm 、幅60 μm であり、y軸方向を長手方向としてx軸方向に複数本が並んで配置されている。また、このアドレス電極28は、ピッチが一定間隔(約150 μm)となるように配置されている。なお、複数のアドレス電極28は、それぞれ独立して上記パネル駆動回路に接続されている。それぞれのアドレス電極に個別に給電することによって、特定のアドレス電極28と特定のX電極23との間でアドレス放電を生じさせることができる。

【0033】

フロントパネル20とバックパネル26とは、アドレス電極28と表示電極とが直交するように配置されている。フロントパネル20とバックパネル26とは、周辺部を取り巻くように配置された封着部材としてのフリットガラス封着部(図示せず)により、気密な状態で封着されている。

【0034】

フリットガラス封着部によって密封された、フロントパネル20とバックパネル26との間の密閉空間には、He、Xe、Ne等の希ガス成分からなる放電ガスが所定の圧力(通常 $6.7 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度)で封入されている。

【0035】

なお、隣接する2つの隔壁30の間に対応する空間が、放電空間34となる。また、一对の表示電極と1本のアドレス電極28とが放電空間34を挟んで交叉する領域が、画像を表示するセルに対応している。なお、本実施形態にかかるPDP10では、x軸方向のセルピッチは約300 μm 、y軸方向のセルピッチは約675 μm に設定されている。

【0036】

また、PDP10の駆動時には、パネル駆動回路によって、特定のアドレス電極28と特定のX電極23とにパルス電圧を印加してアドレス放電を起こさせた後、一对の表示電極(X電極23、Y電極22)の間にパルスを印加し、維持放電を起こさせる。これにより発生させた短波長の紫外線(波長約147nmを中心波長とする共鳴線および172nmを中心波長とする分子線)を用いて、蛍光体層31~33に含まれる蛍光体を可視光発光させることで、所定の画像をフロントパネル20側に表示することができる。

【実施例】

【0037】

以下、具体的な実施例、および、比較例を挙げて本開示における蛍光体について詳細に説明するが、本開示における蛍光体は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0038】

< 蛍光体試料の作製 >

出発原料として、 BaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 CaCl_2 を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いて純水中で湿式混合した。この混合物を乾燥させた後、まず、大気中において800~1000の温度範囲で4時間焼成し、次に、1~5体積%の水素を含む窒素ガス中1000~1200の温度範囲で4時間焼成して蛍光体粉末を得た。

【0039】

さらに、得られた蛍光体粉末を、ボールミルを用いて再度粉碎して粒度分布を調整した。

【0040】

< 輝度の測定 >

実施例および比較例に相当する蛍光体試料に対し、真空中で波長 146 nm の真空紫外光を照射し、それぞれの蛍光体試料における可視領域の発光を測定した。

【 0041 】

作製した蛍光体の組成比と、輝度 (Y) を表 1 に示す。ただし、輝度 (Y) は、国際照明委員会 X Y Z 表色系における輝度 Y であり、試料番号 1 として示した、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光体 (市販品) に対する相対値として示している。なお、表 1 において、試料番号に * 印を付した試料は、本願で開示する蛍光体の組成の範囲から外れた比較例に相当する蛍光体であることを示している。

【 0042 】

【表 1】

試料 番号	a	b	c	f	Y (%)
*1	$(Y, Ce)_3Al_5O_{12}$				100
*2	1.700	1.000	2.000	0	85
*3	1.800	1.000	2.000	0	92
4	1.800	1.000	2.000	0.001	105
5	1.860	1.000	2.000	0.020	108
*6	1.860	1.000	2.000	0.040	98
*7	1.990	1.000	2.000	0	85
8	1.980	1.000	2.000	0.005	110
9	1.960	1.000	2.000	0.005	116
10	1.920	1.000	2.000	0.010	118
11	1.880	1.000	2.000	0.005	120
12	1.960	0.950	2.000	0.005	114
13	1.960	1.050	2.000	0.005	118
14	1.960	1.000	1.900	0.005	117
15	1.960	1.000	2.100	0.005	114
*16	1.960	0.800	2.000	0.005	96
*17	1.960	1.200	2.100	0.005	82
*18	1.960	1.000	1.700	0.005	76
*19	1.960	1.000	2.300	0.005	90

【 0043 】

表 1 から明らかなように、組成比が本開示における蛍光体の組成範囲内である、(1.800 a 1.980、0.950 b 1.050、1.900 c 2.100、0.001 f 0.020) という条件を満たす蛍光体は、真空紫外光励起による輝度

10

20

30

40

50

が高い。中でも、組成比が 1.880 a 1.960 の組成範囲内にある蛍光体である、表 1 中に試料番号 9 ~ 15 として示す蛍光体は、特に輝度が高い。

【0044】

なお、実施例として示す、試料番号 4、5、8 ~ 15 として示す蛍光体試料に対し、真空中で波長 146 nm の真空紫外光をパルス照射し、可視領域の発光強度が 1 / 10 に減衰する時間 (1 / 10 残光時間) を測定したところ、いずれも 0.3 ミリ秒以下の優れた残光特性 (短残光性) を備えることが確認できた。

【0045】

< 本開示における蛍光体を使用した PDP パネルの輝度 >

緑色蛍光体層を構成する蛍光体として、表 1 における試料番号 1、および、試料番号 6 ~ 試料番号 11 として示した緑色蛍光体を使用して、図 1 として例示した構成の交流面放電型 PDP を作製した。作製した PDP について、パネル初期輝度を測定した。それぞれの組成の蛍光体を用いて製造された PDP パネルの初期輝度の測定結果を表 2 に示す。なお、試料番号 6 ~ 試料番号 11 として示した蛍光体を用いた PDP パネルの初期輝度は、試料番号 1 として示した蛍光体を用いた場合の初期輝度に対する相対値として示している。

【0046】

測定に当たっては、PDP パネルは緑色 1 色固定表示とした。なお、表 2 においても、使用された緑色蛍光体の組成が、本開示における蛍光体の組成の範囲から外れた比較例に相当する蛍光体の場合には、試料番号に * 印を付している。

【0047】

【表 2】

試料 番号	使用した蛍光体の試料番号	パネル特性 輝度 (%)
*20	試料番号1	100
*21	試料番号6	86
*22	試料番号7	82
23	試料番号8	115
24	試料番号9	120
25	試料番号10	115
26	試料番号11	112

【0048】

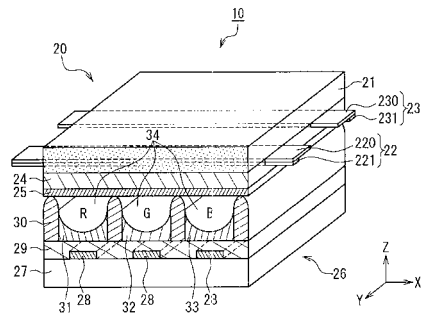
表 2 から明らかなように、本開示における蛍光体を緑色蛍光体として使用することで、PDP のパネル輝度が向上することが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本開示における蛍光体を用いることにより、残光時間が短く、輝度が高い高効率のプラズマディスプレイパネル (PDP) を提供することができる。また、本開示における蛍光体は、PDP 以外にも、無電極蛍光ランプなどの蛍光ランプや蛍光パネル等に使用される蛍光体として応用することができる。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/112404(WO,A1)
国際公開第2007/135926(WO,A1)
特開2008-285576(JP,A)

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