

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803369.8

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

H01J 11/02 (2006.01)

H01J 17/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月5日

[11] 授权公告号 CN 1249196C

[22] 申请日 2002.9.11 [21] 申请号 02803369.8

[30] 优先权

[32] 2001.9.12 [33] JP [31] 276300/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009261 2002.9.11

[87] 国际公布 WO2003/025088 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.30

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 河村浩幸 青木正树 杉本和彦

大谷光弘 日比野纯一

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 陈昕

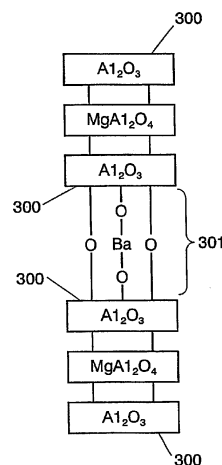
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 6 页

[54] 发明名称

荧光体以及等离子体显示装置

[57] 摘要

本发明涉及控制水分向蓝色荧光体表面吸附，改善荧光体的亮度劣化或者色度变化和放电特性的荧光体，以及采用其的等离子体显示装置。对于等离子体显示装置所使用的荧光体层，通过仅在蓝色荧光体的至少含有 Ba 原子的镜映面端部附近涂覆氧化物或含氟氧化物，抑制水分向蓝色荧光体表面的吸附，改善荧光体的亮度劣化和色度变化或者放电特性。



1、等离子体显示装置，该装置是配列多个一色或者多色放电单元 (cell)，配设与各放电单元对应的颜色的荧光体层，具备上述荧光体层受到紫外线激发发光的等离子体显示板的等离子体显示装置，其特征在于上述荧光体层具有由  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  和  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  的任何一个表示的化合物蓝色荧光体层，其中的  $x$  和  $y$  分别为  $0.03 \leq x \leq 0.20$ ， $0.1 \leq y \leq 0.5$ ，上述蓝色荧光体是含有 Ba 原子的层的至少镜映面端部附近被  $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  中的任意一种以上的物质涂覆。

2、一种荧光体，该荧光体是由受紫外线激发发出可见光的  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  和  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  的任意一种结晶构造形成的蓝色荧光体，其中的  $x$  和  $y$  分别为  $0.03 \leq x \leq 0.20$ ， $0.1 \leq y \leq 0.5$ ，其特征在于上述蓝色荧光体的含有 Ba 原子的层的至少镜映面端部附近被  $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  中的任意一种以上的物质涂覆。

## 荧光体以及等离子 体显示装置

### 技术领域

本发明涉及例如电视等图像显示使用的等离子体显示装置，特别是构成其荧光体层的荧光体。

### 背景技术

近年来，在电脑和电视等图像显示所使用的彩色显示装置中，采用等离子体显示板（下面称为 PDP）的显示装置作为能够实现大型和薄型轻量的彩色显示装置而受到注目。

采用 PDP 的等离子体显示装置通过加法混色所谓三原色（红、绿、蓝）进行全色显示。为了进行全色显示，在等离子体显示装置中具备发出三原色红（R）、绿（G）、蓝（B）各色光的荧光体层，构成荧光体层的荧光体粒子受到 PDP 放电元件（セル）内产生的紫外线激发，产生各色可见光。

作为荧光体所使用的化合物，已知例如发红色光的  $(Y\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ，发绿色光的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，发蓝色光的  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 。首先将给定原料混合之后，在  $1000^\circ\text{C}$  以上的高温下烧结，通过固相反应制成这些各荧光体（参见例如荧光体手册 P219，225 ohm 公司制）。通过该烧结得到的荧光体粒子进行粉碎和筛分（红、绿的平均粒径：2 微米～5 微米，蓝的平均粒径：3 微米～10 微米）后使用。粉碎和筛分（分级）荧光体粒子的理由是因为，通常在 PDP 上形成荧光体层时使用将各色荧光体粒子制成浆液并进行丝网印刷的方法，在涂覆浆液时，荧光体的粒径小并且均匀（粒径分布一致），容易得到更漂亮的涂覆面。即可以认为，荧光体的粒径小、均匀并且形状越接近球状，涂覆面就越漂亮，荧光体层中的荧

光体粒子的填充密度提高同时，粒子的发光表面积增加，能够提高等离子体显示装置的亮度。

但是，通过减小荧光体粒子的粒径，荧光体的比表面积增加，荧光体表面的缺陷也增大。因此，荧光体表面容易附着大量的水或二氧化碳气体，或者烃类有机物。特别是，已知在由  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  形成蓝色荧光体时，其结晶构造具有  $BaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot MgAl_2O_4$  的三层（其中 Eu、Sr 进入 Ba 的位置）的层状构造，在其层中，含有 Ba 原子的层（Ba-O 层）的氧（O）中存在缺陷。（例如，显示与成像 1999.Vol.7, pp225~234, 应用物理, 第70卷, 第3号 2001年, pp310）。因此，在该 Ba-O 层的表面上选择性吸附空气中存在的水分。结果，在板制造工序中，发生大量水分释放到板内，在放电过程中，与荧光体或 MgO 发生反应，出现亮度劣化和色度变化（色度变化产生的套色不准或画面的图像保留），或者驱动余量（margin）降低或放电电压上升这样的问题。

另一方面，为了解决上述课题，为了修复 Ba-O 层的缺陷，公开了在荧光体表面上全面涂覆  $Al_2O_3$  等结晶薄膜的方法（例如特开 2001-55567 号公报）。但是，如果在荧光体表面整个面上涂覆，存在涂覆的薄膜发生紫外线吸收，荧光体发光亮度降低的问题。

本发明基于上述问题，目的在于控制水分向蓝色荧光体表面吸附，改善荧光体的亮度劣化和色度变化或者放电特性。

### 发明内容

为了解决上述课题，本发明的荧光体、其制造方法和等离子体显示板装置具有如下构成。

本发明的荧光体是由受紫外线激发发出可见光的  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  的结晶构造形成的蓝色荧光体，该荧光体的含有 Ba 原子的层的侧面附近涂覆有氧化物或含氟氧化物。因此，能够抑制水分向蓝色荧光体表面吸附，抑制荧光体的亮度劣化和色度变化，改善放电特性。

本发明荧光体的制造方法包括以下工序：通过混合含有构成蓝色荧光体的元素的金属盐或者有机金属盐和水性溶剂来制成混合液的混合液制作工序，干燥该混合液后进行烧结制作  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  荧光体的工序，将该荧光体在弱酸性水溶液中进行表面处理的工序，以及用  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2O_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Si(O-F)_2$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  涂覆该荧光体含有 Ba 原子的层的侧面附近的工序。这样，通过在制作蓝色荧光体的工序中增加对 Ba-O 层侧面进行涂覆的工序，可以制造不降低蓝色荧光体的亮度，对水和二氧化碳气体具有耐久性的荧光体。

本发明的等离子体显示装置是配列多个一色或者多色放电元件，同时配设与各放电元件对应的颜色的荧光体层，具备该荧光体层受到紫外线激发发光的等离子体显示板的等离子体显示装置，荧光体层具有蓝色荧光体层，构成蓝色荧光体层的蓝色荧光体是含有 Ba 原子的层的侧面附近被  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2O_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Si(O-F)_2$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  中的任意一种以上的物质涂覆的、由  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  表示的化合物构成的等离子体显示装置。因此，可以提供在亮度提高的同时，抑制了亮度劣化和套色不准，亮度特性优良的等离子体显示装置。

#### 附图的简单说明

图 1 是表示本发明实施方案的 PDP 电极配置的简要构成的平面图。

图 2 是表示本发明实施方案的 PDP 图像显示区域的构造的截面斜视图。

图 3 是表示本发明实施方案的等离子体显示装置驱动的方框图。

图 4 是表示本发明实施方案的 PDP 图像显示区域构造的截面图。

图 5 是形成本发明实施方案的 PDP 荧光体层时使用的油墨涂覆装置的概括构成图。

图 6 是表示本发明实施方案的蓝色荧光体原子构造的示意图。

### 具体实施方式

首先，对采用氧化物或含氟氧化物选择性涂覆蓝色荧光体的 Ba-O 层侧面产生的作用效果进行说明。

PDP 等所使用的荧光体采用固相反应法或水溶液反应法等制成，如果粒径减小则容易产生缺陷。特别是在固相反应中将荧光体进行烧结后粉碎，产生许多缺陷是周知的。而且，由驱动板时放电所产生的波长 147nm 的紫外线在荧光体中产生缺陷也是已知的（例如，电子信息通讯学会 技术研究报告，EID99-94 2000 年 1 月 27 日）。

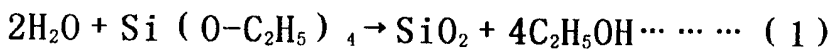
特别是蓝色荧光体  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  在荧光体自身，特别是在 Ba-O 层上具有氧缺陷也是已知的（例如，应用物理，第 70 卷，第 3 号，2001 年 pp310）。

图 6 是表示  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  蓝色荧光体的 Ba-O 层构成的示意图。该 Ba-O 层具有大致六边形的板状构造，由形成 C 轴表面的镜映面 300 和其侧面的端部 301 构成。对于现有的蓝色荧光体，发生这些氧缺陷本身是造成亮度劣化的原因。即，由板驱动时产生的离子引起的荧光体冲击造成的缺陷，和由波长 147nm 的紫外线引起的缺陷都是造成劣化的原因。但是，本发明者们发现，亮度劣化原因的本质不是只由存在缺陷引起的，Ba-O 层的缺陷，特别是镜映面 300 端部 301 附近的缺陷上选择性地吸附水或者二氧化碳气体，在该吸附状态下通过照射紫外线或离子，荧光体与水发生反应，引起亮度劣化和套色不准。也就是说证明，由于蓝色荧光体中的 Ba-O 层吸附水和二氧化碳气体，引起了各种劣化。对于 Ba-O 层上容易选择性地吸附水分而言，具有 Ba-O 结合的物质水合热为负，即  $-24.48\text{Kcal/mol}$ 。（金属氧化物和复合氧化物，株式会社 讲谈社 1978 年 4 月 20 日，pp41）。

本发明从这些知识出发，通过仅在蓝色荧光体的吸附水分的 Ba-O 层的侧面即镜映面端部附近，选择性地吸附  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-\text{F})_2$ 、 $\text{La}_2(\text{O}-\text{F})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{O}-$

F)<sub>3</sub>等氧化物或者含氟氧化物，可在不降低蓝色荧光体亮度的情况下，防止板（panel）制作工序和板驱动时蓝色荧光体的劣化。

这里，仅在 Ba-O 层的镜映面端部附近析出上述氧化物或含氟氧化物的理由是，将蓝色荧光体加入到水分含量为 0.025% 以下的醇溶液（无水乙醇）中分散有低浓度的金属醇盐或乙酰丙酮等的混合溶液中，并进行分散混合，由此，在 Ba-O 层侧面即镜映面端部吸附的水（H<sub>2</sub>O）与金属醇盐在局部发生反应（水解），析出金属氧化物。该反应如果以 SiO<sub>2</sub> 为例，如下式（1）所示。



在该（1）式中，可以选择性地将 SiO<sub>2</sub> 附着在吸附了水分的 Ba-O 层的镜映面端部附近。

下面对本发明荧光体的制造方法进行说明。

这里，作为荧光体本身的制造方法，可以考虑将通过使用现有助熔剂的固相烧结法、对在水溶液中加入碱等进行沉淀的共沉淀法制造的荧光体的前驱体进行热处理的方法，或者将加入了荧光体原料的水溶液喷雾到加热的炉中进行制造的液体喷雾法等荧光体的制造方法，采用任何方法制造的荧光体，都具有涂覆在 Ba-O 层附近的效果。

这里，作为荧光体制造方法的一个例子，对采用蓝色荧光体的固相反应法进行的制法进行描述。加入作为原料的 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等硝酸盐和少量作为烧结促进剂的助熔剂（AlF<sub>3</sub>、BaCl<sub>2</sub>），在 1400℃ 下烧结 2 个小时后，将其粉碎筛分，接着在 1500℃ 下在还原性气氛下（H<sub>2</sub>5% 的 N<sub>2</sub> 中）烧结 2 个小时，再次进行粉碎和筛分，制成荧光体。

在由水溶液制造荧光体的情况下（液相法），将上述硝酸盐溶解在水中后，加入碱，制成共沉淀物（水合物），将其进行水热合成（在高压釜中进行结晶化），并在空气中烧结，或者喷雾到高温炉中，将得到的粉体在 1500℃ 下、在还原性气氛（H<sub>2</sub>5% 的 N<sub>2</sub> 中）烧结两个小时，制成荧光体。

下面对在通过上述方法得到的蓝色荧光体 Ba-O 层的镜映面端部

附近涂覆氧化物或含氟氧化物的方法进行说明。

首先，作为采用上述方法制成的蓝色荧光体，使用  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ ，溶剂使用水分为 0.025% 以下的溶剂，例如无水醇类、甲苯、二甲苯、己烷等疏水性溶剂等，作为氧化物、含氟氧化物的原料，采用含有 Si、Al、Zn、P、La、F 的有机化合物的金属醇盐、 $[M(O-R)_n]$ （M 是 Si、Al、Zn、La、P 中的任意一种以上，R 是烷基， $R=C_nH_{2n+1}$ （n 是整数，或者乙酰丙酮金属盐））、 $[M(C_5H_7O_2)_n]$ （M 是 Si、Al、Zn、La、P 或者六氟乙酰丙酮金属盐）、 $[M(C_5HF_6O_2)_n]$ （M 是 Si、Al、Zn、P、La，n 是整数）、或者硅氟化氢酸（ $H_2SiF_6$ ）等，将这些蓝色荧光体、溶剂和含有 Si、Al、Zn、P、La、F 的有机化合物搅拌混合，在  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  系蓝色荧光体的 Ba-O 层附近发生水解，在其上局部形成氧化物或者含氟氧化物的涂层。

考虑到对荧光体亮度的降低，涂覆量优选在 0.01% 以下。另外，如果溶剂中水分超过了 0.025%，在混合溶液中发生水解，难以附着在荧光体上，因此，优选水分浓度为 0.025% 以下。接着，对该混合溶液过滤之后，在 100℃ 以上干燥后，在 300℃ ~ 600℃ 下烧结，由此，在  $BaMgAl_{10}O_{17}$  表面的 Ba-O 层镜映面端部附近选择性地涂覆氧化物或者含氟氧化物。含有 Si、Al、Zn、P、La 的化合物除了上述化合物之外，还可以使用环戊二烯化合物和二叔戊酰甲烷化合物等。

对于  $MgAl_2O_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $LaPO_4$  等复合氧化物的涂覆，以上述化合物的摩尔比预先称量两种金属醇盐和乙酰丙酮，加入到非水溶剂中，与蓝色荧光体一起在球磨机或者搅拌机中混合，用 Ba-O 层镜映面端部附近选择性吸附的水进行水解，在 Ba-O 层侧面形成上述复合氧化物。

通过在现有蓝色荧光体粉制作工序中增加在 Ba-O 层镜映面端部附近的涂覆工序，可以得到不降低蓝色荧光体亮度的、对水具有强的（保持对荧光体烧结工序、板密封工序、板老化工序或者板驱动中产生的水或二氧化碳气体的耐久性）疏水性的荧光体。

因此，本发明的等离子体显示装置在配列多个单色或者多色放电元件的同时，配设与各放电元件对应的颜色的荧光体层，具备该荧光体层受到紫外线激发发光的 PDP，蓝色荧光体层由粒度分布均匀的在 Ba-O 层的镜映面端部附近涂覆了氧化物或含氟氧化物的蓝色荧光体粒子构成。

在 Ba-O 层侧面涂覆疏水性物质的蓝色荧光体粒子的粒径小至 0.05 ~ 3 微米，粒度分布也良好。而且，如果形成荧光体层的荧光体粒子的形状为球状，填充密度进一步提高，实质上发光的荧光体粒子的发光面积增加。因此，可以得到在等离子体显示装置的亮度提高的同时，还抑制了亮度劣化和套色不准的、亮度特性优良的等离子体显示装置。

这里，荧光体粒子的平均粒径优选为 0.1 ~ 2.0 微米。粒度分布更优选为最大粒径为平均值的 4 倍以下，最小值为平均值的 1/4 以上。在荧光体粒子中紫外线达到的区域为从粒子表面到浅至数百 nm，处于几乎只有表面发光的状态，如果该荧光体粒子的粒径在 2.0 微米以下，发光粒子的表面积增加，荧光体层的发光效率保持在高状态。而如果荧光体粒子的粒径在 3.0 微米以上，荧光体层的厚度必须在 20 微米以上，难以充分确保放电空间，如果荧光体粒子的粒径在 0.1 微米以下，容易产生缺陷，亮度不提高。在蓝色荧光体上涂覆的氧化物和含氟氧化物的厚度希望为能够发挥其效果所需的最小限度。为此，相对于荧光体优选为 0.01 重量% 以下的量。

而且，如果使荧光体层的厚度在荧光体粒子平均粒径的 8 ~ 25 倍范围内，荧光体层的发光效率保持高的状态，并充分确保放电空间，因此，可以提高等离子体显示装置的亮度。特别是如果荧光体的平均粒径为 3 微米以下，这种效果明显（映像信息介质学会 IDY2000-317, pp32）。

这里，作为等离子体显示装置中的蓝色荧光体层所使用的具体的荧光体粒子，可以使用  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  表示的化合物。这里，只要上述化合物中的 X 值为  $0.03 \leq X \leq 0.20$ ,

$0.1 \leq Y \leq 0.5$ , 与上述同样理由是优选的。

等离子体显示装置中的红色荧光体层所使用的具体荧光体粒子可以使用  $Y_{2-x}O_3: Eu_x$  或者  $(Y, Gd)_{1-x}BO_3: Eu_x$  表示的化合物。这里, 红色荧光体的化合物中的  $X$  值只要为  $0.05 \leq X \leq 0.20$ , 就对亮度和亮度劣化发挥优良的效果, 因此优选。

等离子体显示装置中的绿色荧光体层所使用的具体荧光体粒子可以使用  $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}: Mn_x$  或者  $Zn_{2-x}SiO_4: Mn_x$  表示的化合物。这里, 上述绿色荧光体的化合物中的  $X$  值只要为  $0.01 \leq X \leq 0.10$ , 就对亮度和亮度劣化发挥优良的效果, 因此优选。

下面参照附图对本发明一个实施方案的等离子体显示装置进行说明。

图 1 是表示 PDP 中的电极配置构成的简要平面图, 图 2 是表示 PDP 的图像显示区域中的部分截面的斜视图。在图 1 中, 对于显示电极组、显示扫描电极组、地址电极组的个数等, 为了容易理解, 省略了一部分进行图示。参照该图 1 和图 2 对 PDP 的构造进行说明。

如图 1 所示, PDP100 由上述玻璃基板 101 (未图示) 上设置的  $N$  支显示电极 103、 $N$  支显示扫描电极 104 (表示  $N$  支时带数字)、背面玻璃基板 102 上设置的  $M$  支地址电极组 107 (表述  $M$  支时带数字) 以及用斜线表述的气密密封层 121 等构成, 并具有由各电极 103、104、107 构成的三电极构造的电极矩阵, 显示扫描电极 104 和地址电极 107 的交点形成单元 (cell)。

如图 2 所示, 该 PDP100 如下构成, 将在前面玻璃基板 101 的 1 主面上配置显示了电极 103、显示扫描电极 104、介电体玻璃层 105、MgO 保护层 106 的前面板, 和在背面玻璃基板 102 的 1 主面上配置了地址电极 107、介电体玻璃层 108、隔壁 109 和荧光体层 110R、110G 和由在 Ba-O 层的侧面附近用氧化物或含氟氧化物涂覆的荧光体粒子形成的荧光体层 110B 形成的背面板粘合, 在前面板和背面板之间形成的放电空间 122 内封入放电气体。

在等离子体显示装置进行显示驱动时, 如图 3 所示, 在 PDP100

上连接显示驱动电路 153, 显示扫描驱动电路 154、地址驱动电路 155, 根据控制器 152 的控制, 对于要点亮的单元 (cell), 在显示扫描电极 104 和地址电极 107 上施加信号电压, 在其间进行地址放电后, 在显示电极 103 和显示扫描电极 104 之间施加脉冲 (pulse) 电压进行维持放电。通过该维持放电, 在该单元中产生紫外线, 受到该紫外线的激发, 荧光体层发光, 由此, 点亮单元, 通过组合各色单元的点亮、未点亮, 显示图像。

接着, 参照图 4 和图 5 对上述 PDP100 的制造方法进行说明。

### (1) 前面板的制作

前面板是如下制作, 首先在前面玻璃基板 101 上使各 N 支显示电极 103 和显示扫描电极 104 (图 2 中仅表示各两支) 交叉平行地形成条状后, 其上被介电体玻璃层 105 覆盖, 进而, 介电体玻璃层的表面上形成 MgO 保护层 106。显示电极 103 和显示扫描电极 104 是由银形成的电极, 通过丝网印刷涂覆电极用银浆液后进行烧结来形成。

介电体玻璃层 105 如下形成, 在通过丝网印刷涂覆含有铅系玻璃材料的浆液后, 在给定的温度、给定时间 (例如 560℃、20 分钟) 下烧结, 由此形成给定的层厚 (约 20 微米)。作为含有上述铅系玻璃材料的浆液, 使用例如 PbO (70 重量%)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 重量%)、SiO<sub>2</sub> (10 重量%) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 重量%) 和有机粘合剂 (α-萜品醇中溶解 10% 的乙基纤维素的产物) 的混合物。

这里, 所谓有机粘合剂是将树脂溶解在有机溶剂中的产物, 除了乙基纤维素之外, 树脂还可以使用丙烯酸树脂, 有机溶剂可以使用丁基卡必醇等。进而, 该有机粘合剂中也可以混入分散剂 (例如, 三油酸甘油酯)。

MgO 保护层 106 由氧化镁 (MgO) 构成, 例如通过喷溅法或 CVD 法 (化学蒸镀法) 形成给定厚度 (约 0.5 微米) 的层。

### (2) 背面板的制作

背面板是如下制作, 首先在背面玻璃基板 102 上丝网印刷电极用银浆液, 然后进行烧结, 由此在列方向上配列 M 支地址电极 107。通

过丝网印刷在其上涂覆含有铅系玻璃材料的浆液，形成介电体玻璃层 108，以给定的间隔通过丝网印刷法反复涂覆含有相同铅系玻璃材料的浆液后进行烧结，由此形成隔壁 109。由该隔壁 109 将放电空间 122 在线性方向上划分成一个单元（单位发光区域）。

图 4 是 PDP100 一部分的截面图。如该图所示，隔壁 109 的间隙尺寸  $W$  为一定值，规定与 32 英寸~50 英寸的 HD-TV 和起来为 130 微米~240 微米。

因此，隔壁 109 间的槽中涂覆由红色（R）、绿色（G）、Ba-O 层侧面被氧化物或含氟氧化物涂覆的蓝色（B）的各种荧光体粒子和有机粘合剂构成的浆液状荧光体油墨，将其在 400~590℃ 的温度下烧结，将有机粘合剂烧失，由此形成各种荧光体粒子粘结形成的荧光体层 110R、110G、110B。

该荧光体层 110R、110G、110B 在地址电极 107 上层压方向上的厚度  $L$  优选形成为各色荧光体粒子平均粒径的约 8~25 倍左右。也就是说，为了确保在对荧光体层照射一定的紫外线时的亮度（发光效率），荧光体层不是透过而是吸收在放电空间产生的紫外线，因此荧光体粒子最低为 8 层，优选保持 20 层左右厚度层压的厚度。如果在该厚度以上，荧光体层的发光效果不增加。这是因为，如果层压厚度超过 20 层左右，无法充分确保放电空间 122 的大小。

如通过水热合成法等得到的荧光体粒子那样，如果其粒径非常小并且是球状的，与使用不是球状的粒子的情况相比，即使在层压段数相同的情况下，荧光体层的填充度高，同时荧光体粒子的总表面积增加，因此，荧光体层中实际发光的荧光体粒子表面积增加，发光效率进一步提高。

### （3）通过粘贴板制作 PDP

将这样制成的前面板和背面板重叠，使前面板的各电极与背面板的地址电极成直交（orthogonal），同时，在板边缘插入密封用玻璃，以此为例，在 450℃ 左右烧结 10~20 分钟，通过形成气密密封层 121（图 1）来密封。并且，一旦将放电空间 122 内排成高真空

(例如,  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa) 后, 以给定的压力下封入放电气体 (例如 He-Xe 系, Ne-Xe 系惰性气体), 由此制成 PDP100。

#### (4) 关于荧光体层的形成方法

图 5 是形成荧光体层 110R、110G、110B 时使用的油墨涂覆装置 200 的简要构成图。如图 5 所示, 油墨涂覆装置 200 具备容器 (server) 210、加压泵 220、端部 (header) 230 等, 从储备荧光体油墨的容器 210 供给的荧光体油墨通过加压泵 220 加压供给到端部 230。

端部 230 中设置油墨室 230a 和喷嘴 240, 加压并供给到油墨室 230a 中的荧光体油墨从喷嘴 240 连续喷出。为了防止喷嘴堵塞使该喷嘴 240 的口径  $D$  在 30 微米以上, 并且为了防止在涂覆时从隔壁出来, 希望在隔壁 109 之间的间隔  $W$  (约 130 微米 ~ 200 微米) 以下, 通常设定为 30 微米 ~ 130 微米。

端部 230 的构成为通过未图示的端部扫描机进行直线驱动, 在扫描端部 230 的同时, 从喷嘴 240 连续吐出荧光体油墨 250, 由此, 在背面玻璃基板 102 上的隔壁 109 之间的槽中均匀地涂覆荧光体油墨。这里, 所使用的荧光体油墨的粘度保持在 25℃ 为 1500 ~ 30000 厘泊 (CP) 的范围内。

上述容器 210 中设置未图示的搅拌装置, 通过该搅拌防止荧光体油墨中粒子发生沉淀。而且, 端部 230 还包括油墨室 230a 和喷嘴 240 的部分并一体成形, 通过对金属材料进行机器加工和放电加工制成。

另外, 作为形成荧光体层的方法, 并不限于上述方法, 可以利用例如平版印刷法 (photolithography)、丝网印刷法和设置混合了荧光体粒子的膜的方法等各种方法。

荧光体油墨为使各色荧光体粒子、粘合剂、溶剂混合并调和到 1500 ~ 30000 厘泊 (CP), 根据需要, 还可以加入表面活性剂、二氧化硅、分散剂 (0.1 ~ 5 重量%) 等。

作为该荧光体油墨中加入的红色荧光体, 可以采用 (Y, Gd) 。

$x\text{BO}_3: \text{Eu}_x$  或者  $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3: \text{Eu}_x$  表示的化合物。它们是用 Eu 取代构成其母体材料的 Y 元素的一部分的化合物。这里, Eu 元素相对于 Y 元素的取代量 X 优选为  $0.05 \leq X \leq 0.20$ 。如果取代量在其之上, 亮度增高, 但是, 亮度劣化也显著, 因此实际上难以使用。另一方面, 取代量在该值以下时, 发光中心的 Eu 的组成比率降低, 亮度降低, 无法作为荧光体使用。

作为绿色荧光体, 可以使用  $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}: \text{Mn}_x$  或者  $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4: \text{Mn}_x$  表示的化合物。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}: \text{Mn}_x$  是用 Mn 取代构成其母体材料的 Ba 元素的一部分的化合物,  $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4: \text{Mn}_x$  是用 Mn 取代构成其母体材料的 Zn 元素的一部分的化合物。这里, Mn 元素相对于 Ba 元素和 Zn 元素的取代量 X 由于与上述红色荧光体所说明的理由相同的理由, 优选为  $0.01 \leq X \leq 0.10$ 。

作为蓝色荧光体, 可以使用  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}_x$  或  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}_x$  表示的化合物。 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}_x$ 、 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}_x$  是用 Eu 或者 Sr 取代构成其母体材料的 Ba 元素的一部分的化合物。这里 Eu 元素相对于 Ba 元素的取代量 X 由于与上述同样的理由, 上述蓝色荧光体优选  $0.03 \leq X \leq 0.20$ ,  $0.1 \leq Y \leq 0.5$ 。

作为加入到荧光体油墨中的粘合剂使用乙基纤维素或丙烯酸树脂(混合油墨的 0.1~10 重量%), 溶剂可以使用  $\alpha$ -萘品醇、丁基カビトール。作为粘合剂, 可以使用 PMA 或 PVA 等高分子, 溶剂可以使用二乙二醇、甲基醚等有机溶剂。

在本实施方案中, 荧光体粒子可以通过固相烧结法、水溶液法、喷雾烧结法、水热合成法来制造。

### (1) 蓝色荧光体

首先对  $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}_x$  蓝色荧光体进行描述。在混合液制作工序, 混合构成原料的硝酸钡  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸镁  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸铝  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸铕  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ , 使摩尔比为  $1-X: 1: 10: X$  ( $0.03 \leq X \leq 0.25$ ), 将其溶解在水性溶剂中, 制成混合液。对于该水性溶剂, 从不含杂质的角度考虑, 优选离子交换水和纯水, 其中即使含有

非水溶剂（甲醇、乙醇等）也可以使用。

接着，将水合混合液加入到由金或者白金等具有耐腐蚀性、耐热性制成的容器，例如，采用例如高压釜等能够边加压边加热的装置，在高压容器中，在给定温度（100 ~ 300 ℃）、给定压力（0.2MPa~10MPa）下进行水热合成（12~20 个小时）。

接着，将该粉体在还原性气氛下，例如含有 5% 的氢、95% 的氮的气氛下，在给定温度、给定时间，例如 1350℃ 烧结 2 个小时，通过将其分级，可以制成所需的蓝色荧光体  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$ 。

通过进行水热合成得到的荧光体粒子的形状为球状，并且平均粒径为 0.05 微米~2.0 微米左右，与由现有的固相反应制成的粒子相比小。这里所谓“球状”定义为几乎所有荧光体粒子的轴径比（短轴径/长轴径）为例如 0.9 以上，1.0 以下，但是并不一定所有的荧光体粒子都在该范围内。

下面是在该蓝色荧光体的 Ba-O 层侧面附近进行疏水处理的工序，首先，作为金属醇盐，使用硅酸乙酯  $[Si(O-C_2H_5)_4]$ （硅酸乙酯的量相对于荧光体为 0.01% 以上），溶剂使用水分含量为 0.015% 的乙醇（ $C_2H_5OH$ ），搅拌混合荧光体、醇盐、溶剂三者（混合时间为 2 个小时到 24 个小时），接着除去溶剂后，在 100℃ 干燥，烧结该干燥粉末（烧结温度和时间均为 300~600℃，20 分钟~2 个小时）。调整混合液与荧光体的量，使烧结后荧光体上附着的  $SiO_2$  的量为 0.001~0.01 重量%。

下面对  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  蓝色荧光体进行描述。该荧光体仅仅是原料与上述的  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  不同，通过固相反应法制备。下面对其使用的原料进行说明。

混合作为原料的氢氧化钡  $Ba(OH)_2$ 、氢氧化锶  $Sr(OH)_2$ 、氢氧化镁  $Mg(OH)_2$ 、氢氧化铝  $Al(OH)_3$ 、氢氧化铕  $Eu(OH)_2$ ，以形成根据需要的摩尔比，进一步混合作为助熔剂的  $AlF_3$ ，经过给定的温度（1300~1400℃）、给定的烧结时间（12~20 个小时），可以得到  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x$ 。本发明得到的荧光体粒子的平均粒径为 0.1

微米到 3.0 微米左右。

接着将其在还原性气氛下，例如氢 5%、氮 95% 的气氛下，在给定的温度（1000 到 1600℃）下烧结 2 个小时后，通过空气分级机分级，制成荧光体粉。

然后，对该荧光体的 Ba-O 层侧面进行疏水处理。疏水处理的原料使用乙酰丙酮铝  $[Al(C_5H_7O_2)_3]$ ，溶剂使用水分浓度为 0.01% 的甲醇（ $CH_3OH$ ），制成它们的混合溶液。接着，用球磨机等将其与荧光体充分混合，除去醇后，在 100℃ 下干燥，烧结该干燥粉末（烧结温度和时间分别为 300~600℃ 和 20 分钟~2 个小时）。调整混合液和荧光体的比例，使得附着的  $Al_2O_3$  量相对于荧光体的量为 0.001~0.01 重量%。

## (2) 绿色荧光体

首先对  $Zn_{2-x}SiO_4: Mn_x$  绿色荧光体进行描述。在混合液制作工序，混合作为原料的硝酸锌  $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸硅  $Si(NO_3)_2$ 、硝酸锰  $Mn(NO_3)_2$ ，使其摩尔比为 2-X: 1: X ( $0.01 \leq X \leq 0.10$ )，接着，边施加超声波，边将该混合溶液从喷嘴喷雾到加热到 1500℃ 的燃烧炉中，制成绿色荧光体。

接着对  $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}: Mn_x$  绿色荧光体进行描述。在混合液制作工序，混合作为原料的硝酸钡  $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸铝  $Al(NO_3)_3$ 、硝酸锰  $Mn(NO_3)_2$ ，使其摩尔比为 1-X: 12: X ( $0.01 \leq X \leq 0.10$ )，将其溶解在离子交换水中，制成混合液。

在水合工序中，通过向该混合液中滴加碱性水溶液（例如氨水），形成水合物。然后，在水热合成工序，在白金或金等具有耐腐蚀性、耐热性的容器中加入该水合物和离子交换水，采用例如高压釜，在高压容器中，在给定温度、给定压力，例如温度 100~300℃，压力 0.2MPa~10MPa 条件下进行给定时间，例如 2~20 个小时的水热合成。

然后，通过干燥，得到所需的  $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}: Mn_x$ 。通过该水热合成工序，得到的荧光体粒径为 0.1 微米~2.0 微米左右，形状为球形。

接着, 通过将该粉体在空气中在  $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  下进行退火处理后进行分级, 制成绿色荧光体。

### (3) 红色荧光体

首先对  $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3: \text{Eu}_x$  红色荧光体进行描述。在混合液制作工序, 混合作为原料的硝酸钇  $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$  和硝酸钆  $\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3$ 、硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和硝酸铕  $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$ , 使其摩尔比为  $1-x: 2: x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ), Y 和 Gd 的比例为 65 比 35, 接着, 将其在空气中在  $1200 \sim 1350^{\circ}\text{C}$  下热处理 2 个小时后, 进行分级, 得到红色荧光体。

接着对  $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3: \text{Eu}_x$  红色荧光体进行描述。在混合液制作工序, 混合作为原料的硝酸钇  $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_2$  和硝酸铕  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ , 使其摩尔比为  $2-x: x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ), 溶解在离子交换水中, 制成混合液。接着, 在水合工序, 对该水溶液加入碱性水溶液, 例如氨水, 制成水合物。然后, 在水热合成工序, 将该水合物和离子交换水加入到由白金或金等具有耐腐蚀性、耐热性的材料制成的容器中, 采用例如高压釜, 在高压容器中, 在温度  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ , 压力  $0.2\text{M} \sim 10\text{MPa}$  条件下, 进行  $3 \sim 12$  个小时的水热合成。然后, 通过对得到的化合物进行干燥, 得到所需的  $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3: \text{Eu}_x$ 。

将该荧光体在空气中, 在  $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$  进行 2 个小时的退火处理, 然后进行分级, 制成红色荧光体。通过该水热合成工序得到的荧光体的粒径为  $0.1$  微米  $\sim 2.0$  微米左右, 并且其形状为球形。该粒径、形状适合于形成发光特性优良的荧光体层。

对上述 PDP100 的荧光体层 110R、110G 使用没有涂覆的, 荧光体层 110B 使用仅对荧光体 Ba-O 层侧面附近进行疏水处理的荧光体粒子。特别是, 目前的蓝色荧光体与本发明的荧光体相比, 亮度低, 各工序中的劣化大, 因此, 在三色同时发光时, 白色的色温具有降低的倾向。为此, 在等离子体显示装置中, 通过降低电路中蓝色之外的荧光体(红、绿)的元件的亮度, 来改善白色显示的色温, 如果使用通过本发明制造方法制造的蓝色荧光体, 蓝色元件的亮度提高, 而且, 板制作工序中的劣化也减小, 因此, 不需要有意降低其它颜色的元件

的亮度。

因此，不需要有意降低全部色元件的亮度，可以充分使用全部色元件的亮度，因此，白显示的色温保持在高的状态下，可以提高等离子体显示装置的亮度。当然，通过进行全色涂覆，可以进一步改善PDP的特性。

本发明的蓝色荧光体还可以用于同样受到紫外线激发发光的荧光灯。这时，以在荧光管内壁上涂覆的现有的蓝色荧光体粒子被进行了疏水处理的蓝色荧光体构成的荧光体层取代为宜。这样，如果将本发明用于荧光灯，与现有的荧光灯相比，亮度和亮度劣化均优良。

#### 实施例

为了评价本发明等离子体显示装置的性能，基于上述实施方案制造样品，对该样品进行性能评价试验。试验结果在下面说明。

制造的各等离子体显示装置具有42英寸的大小（有效（リブ）节距150微米的HD-TV规格），介电体玻璃层的厚度为20微米，MgO保护层的厚度为0.5微米，显示电极和显示扫描电极之间的距离为0.08毫米。封入放电空间的放电气体为以氖气为主混合了5%氙气的气体，以表3记载的放电气压封入。

样品1~10的等离子体显示装置使用的各蓝色荧光体粒子使用Ba-O层侧面附近涂覆氧化物或者含氟氧化物的荧光体。各自的合成条件在表1表示。

表 1

样品 编号	蓝色萤光体 [Ba(1-x)MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		Ba-O 层涂覆 材料		红色萤光体 [(Y,Gd) <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		绿色萤光体 [Zn <sub>2-x</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sub>x</sub> ]	
	Eu 的 量 x,y	制造方法	Eu 的 量 x	制造方法	Eu 的 量 x	制造方法	Mn 的 量 x	制造方法
1	X=0.03	水热合成法	X=0.1	固相反应法	无	无	X=0.01	喷雾法
2	X=0.05	固相反应法(熔 剂法)	X=0.2	喷雾法	"	"	X=0.02	水热合成法
3	X=0.1	喷雾法	X=0.3	水溶液法	"	"	X=0.05	固相反应法
4	X=0.2	水溶液法	X=0.15	水热合成法	"	"	X=0.1	"
	蓝色萤光体 [Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>y</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		红色萤光体 [Y <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		绿色萤光体 [Ba <sub>1-x</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mn <sub>x</sub> ]			
5	X=0.03 Y=0.1	固相反应法(熔 剂法)	X=0.01	水热合成法	未涂覆	未涂覆	X=0.01	水热合成法
6	X=0.1 Y=0.3	水热合成法	X=0.1	喷雾法	"	"	X=0.02	喷雾法
7	X=0.1 Y=0.5	喷雾法	X=0.15	水溶液法	"	"	X=0.05	固相反应法
8	X=0.2 Y=0.3	固相反应法	X=0.2	固相反应法	"	"	X=0.1	"
9	"	"	"	"	"	"	"	"
10	X=0.1 Y=0.5	"	X=0.15	水溶液法	"	"	X=0.01	水热合成法
11*	"	固相反应法	"	"	"	"	"	"
12*	"	"	"	"	"	"	"	"
13*	"	"	"	"	"	"	"	"

样品编号 11、12、13 为比较例

样品 1~4 为红色荧光体  $(Y, Gd)_{1-x}BO_3: Eu_x$ 、绿色荧光体  $(Zn_{2-x}SiO_4: Mn_x)$ 、蓝色荧光体  $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x)$  组合使用, 荧光体的合成方法、构成发光中心的 Eu、Mn 的取代比率, 即 Eu 相对于 Y、Ba 元素的取代比率以及 Mn 相对于 Zn 元素的取代比率如表 1 所示发生变化。

样品 5~10 为红色荧光体  $(Y_{2-x}O_3: Eu_x)$ 、绿色荧光体  $(Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}: Mn_x)$ 、蓝色荧光体  $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}: Eu_x)$  组合使用, 与上述相同, 荧光体合成方法的条件和发光中心的取代比率如表 1 所示进行改变。

形成荧光体层所使用的荧光体油墨使用表 1 所示的各种荧光体粒子, 混合荧光体、树脂、溶剂、分散剂来制备。这时, 荧光体油墨的粘度 (25℃) 测定的结果为所有粘度均保持在 1500CP~30000CP 范围内。观察形成的荧光体层时, 均在隔壁壁面上均匀地涂覆荧光体油墨。

而且, 对于各色荧光体层所使用的荧光体粒子, 在各样品中使用平均粒径为 0.1 微米~3.0 微米, 最大粒径为 8 微米以下的粒径。

接着, 对比较样品 11、12、13 进行说明。首先, 样品 11、12 的各色荧光体粒子使用对荧光体粒子未进行疏水处理的荧光体。样品 13 是对于蓝色荧光体整个面涂覆  $Al_2(O-F)_3$ , 其他各色不涂覆的样品。

#### (试验 1)

对于制成的样品 1~10 和比较样品 11、12、13, 在背面板制造工序中的荧光体烧结工序 (520℃、20 分钟), 通过模型试验 (各色烧结前后的变化率、涂覆烧结前粉体的烧结后浆液, 测定烧结后的亮度) 研究各色亮度怎样变化, 测定亮度和亮度的变化率。

#### (试验 2)

测定板制造工序中的板粘贴工序 (密封工序 450℃、20 分钟) 前后各荧光体的亮度变化 (劣化) 率。

### ( 试验 3 )

对板进行各色点亮时的亮度和亮度劣化变化率的测定是，对等离子体显示装置连续 100 小时施加电压 200V、频率 100kHz 的放电维持脉冲，测定之前之后的板亮度，由此求出亮度劣化变化率（ $\langle [ \text{施加后的亮度} - \text{施加前的亮度} ] / \text{施加前的亮度} \rangle * 100$ ）。

另外，对于地址放电时的地址消失，通过看图像有没有闪烁来判断，如果有一个地方，就算有。而且，对于板的亮度分布通过亮度计测定白显示时的亮度，表示其全面的分布。

这些试验 1~3 各色的亮度和亮度劣化变化率的结果在表 2 表示。

表 2

样品 编号	背面工序萤光 体烧结 520℃ 产生 的亮度劣化率 (%)			板粘贴工序密封时 (450℃)的萤光体的 亮度劣化率			200v、100KHz 放电 板的连续 100 小时施 加后的亮度劣化率 (%)			地址放电时 地址消失的有无	蓝色全面点 亮时的亮度 Cd/cm <sup>2</sup>
	蓝色	红色	绿色	蓝色	红色	绿色	蓝色	红色	绿色		
1	-0.6	-1.2	-4.9	-4.8	-2.6	-13	-3.5	-4.4	-14.5	无	79.2
2	-0.8	-1.3	-4	-4.2	-2.4	-13.2	-4.3	-4.1	-14.2	"	82.2
3	-0.9	-1.4	-4.5	-2.8	-2.3	-12.9	-4.5	-4	-14.6	"	88.2
4	-0.8	-1.4	-4.7	-2.9	-2.2	-12.7	-4	-4.2	-14.1	"	88.2
5	-0.5	-1.5	-4.9	-2.8	-2	-12.9	-3.8	4.3	-14.8	"	85.8
6	-1.2	-1.2	-4.3	-2.5	-2.3	-12.6	-3.9	-4.1	-14.9	"	88.8
7	-0.8	-1.4	-4.5	-2.7	-2.4	-12.343	-4.1	-4.209	-14.7	"	87
8	-0.6	-1.2	-4.3	-2.8	-2.5	-12.5	-4.3	-4.3	-15.1	"	91.2
9	-0.5	-1.5	-4.1	-2.4	-2.1	-12.8	-3.9	-4.1	-15.6	"	91.8
10	-0.7	-1.3	-4.2	-2.3	-2.3	-13	-3.8	-4.1	-14.8	"	88.8
11*	-5.5	-1.5	-4.1	-21.5	-2.1	-13.2	-35	-4.1	-15.6	有	45.8
12*	-6	-1.3	-4.2	-22.3	-2.3	-13.5	-34.1	-4.2	-15.8	有	45.5
13*	-0.4	-1.3	-4.2	-4.8	-2.3	-13.2	-3.6	-4.2	-14.8	无	69

**\*样品编号 11、12、13 为比较例**

对于表 2 所示的比较样品 11、12、13，在对蓝色荧光体未实施疏水处理的样品中，各工序的亮度劣化率大。特别是发现，蓝色在荧光体烧结工序中为 5.5~6.0%，在密封工序为 21.5~22.3%，在 200V、100kHz 的加速寿命试验中为 34.1~35% 的亮度降低，与此不同，对于样品 1~10，蓝色的变化率全部为 5% 以下的值，而且还没有地址消失。而对于在蓝色荧光体全面涂覆  $Al_2(O-F)_3$  的比较样品 13，与在 Ba-O 层侧面附近涂覆  $Al_2(O-F)_3$  的样品 10 相比，各工序的亮度劣化率几乎都没有差别，但是，蓝色一色点点亮时的亮度大大减小。

以上结果是由于，通过仅在蓝色荧光体的 Ba-O 侧面附近涂覆疏水性的氧化物或含氟氧化物，荧光体烧结时周围气氛产生的水或者板密封时的 MgO 或隔壁、密封烧结料和荧光体产生的水不吸附在荧光体表面的缺陷层（Ba-O 层）。另外，由于仅在 Ba-O 层侧面涂覆，与在整个面涂覆相比，蓝色的亮度高。

**（试验 4）（疏水处理的效果）**

作为模型试验，将仅对 Ba-O 层作疏水处理的蓝色荧光体和未处理的蓝色荧光体在 60℃、90% 相对湿度下放置 10 分钟后，在 100℃ 下干燥，然后，对这些荧光体进行 TDS 分析（升温脱离气体质量分析），其结果是，水的物理吸附（100℃ 附近）和化学吸附（300~500℃）的峰值，进行疏水处理的样品（样品 No. 1~10）与比较样品（样品 No. 11、12）相比大幅度减少。

**（试验 5）**

在上述试验 1 中，在等离子体显示装置中使用本发明的蓝色荧光体，同样对于受紫外线激发发光的荧光灯，制成采用使用了本发明蓝色荧光体的荧光体样品。

对于公知的荧光灯，作为形成在玻璃管内壁上的荧光体层，通过涂覆在上述表 1 所示的样品 7 条件下制成的各色荧光体的混合物进行成型，制造荧光灯样品 14。作为比较例，涂覆用现有的固相反应来

制造的、在未进行疏水处理的样品 11 (表 1) 的条件下制造的各色荧光体的混合物, 形成荧光体层, 制成比较荧光灯样品 15。其结果在表 3 表示。

表 3

样品编号	荧光体	亮度 (cd/cm <sup>2</sup> )	100V, 60Hz5000 小时后的亮度变化
14	样品编号 7 的荧光体	6500	-0.012
15*	样品编号 11 的荧光体	6600	-14.6%

\*样品编号 15 是比较例

根据如上所述的本发明, 通过对构成荧光体层的蓝色荧光体粒子的 Ba-O 层镜映面附近选择性的涂覆氧化物或者含氟氧化物制成荧光体, 可以防止荧光体层在各工序发生劣化, 实现板或灯的亮度、寿命、可靠性的提高。

图1

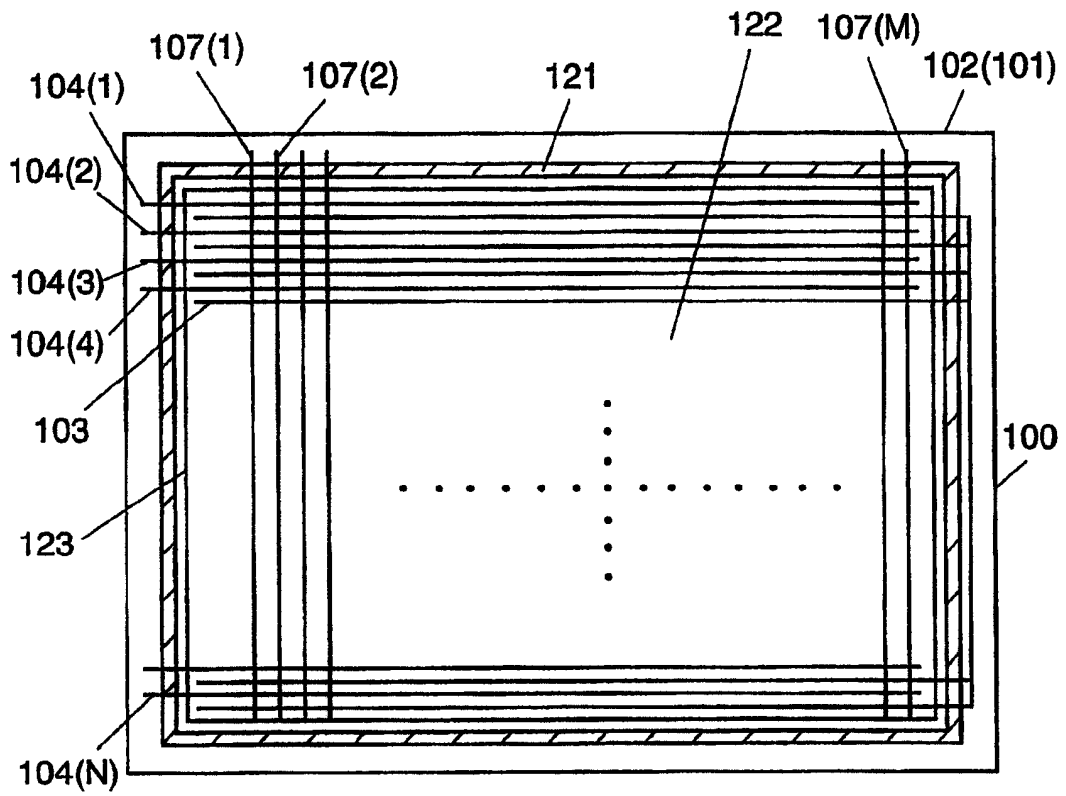


图2

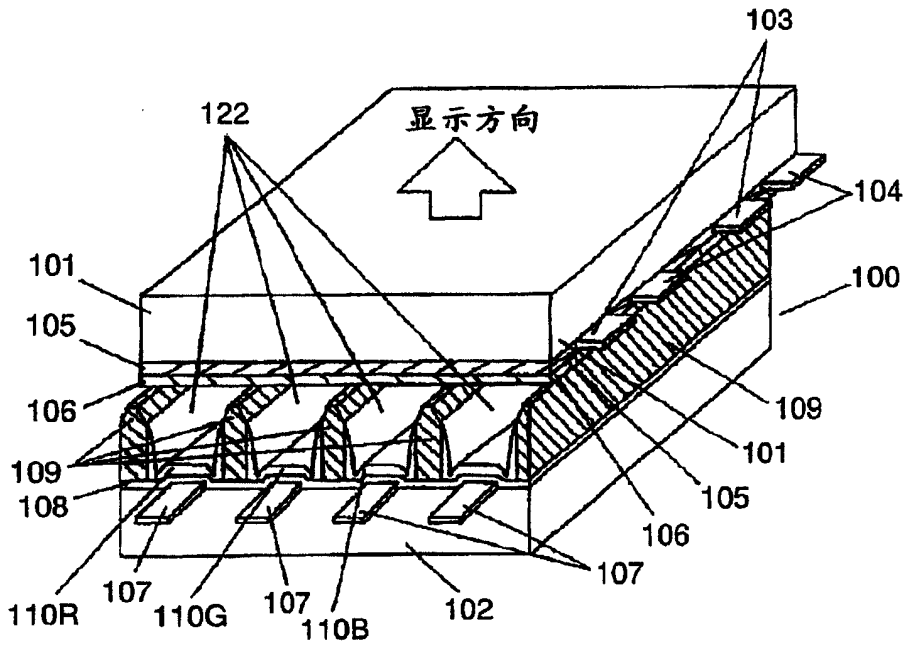


图3

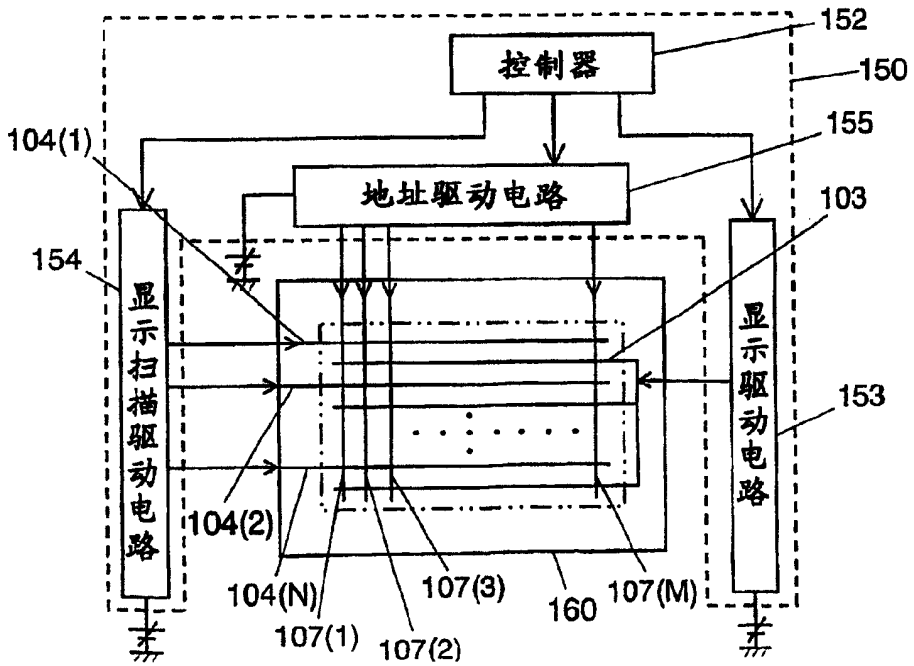


图 4

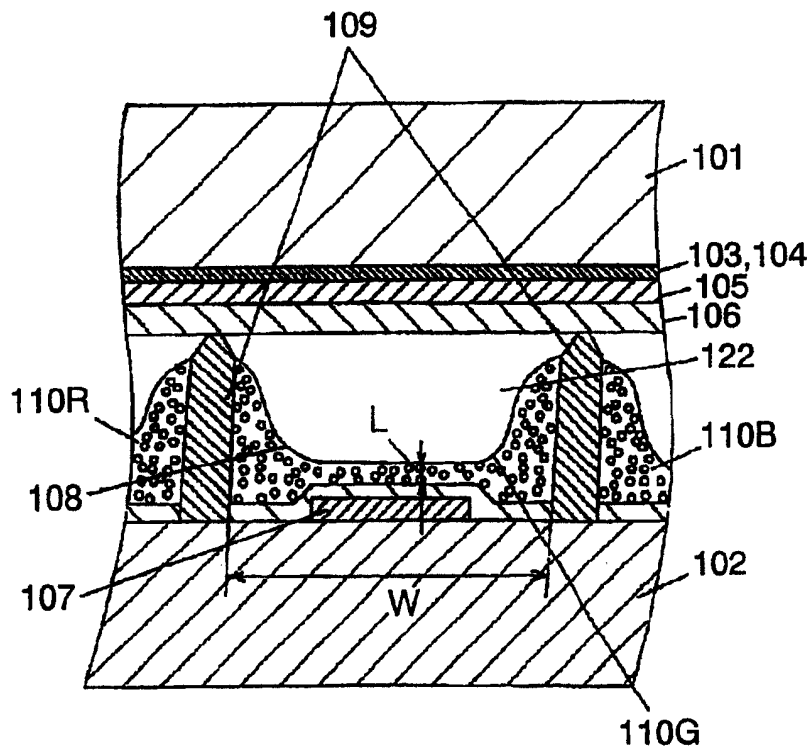


图5

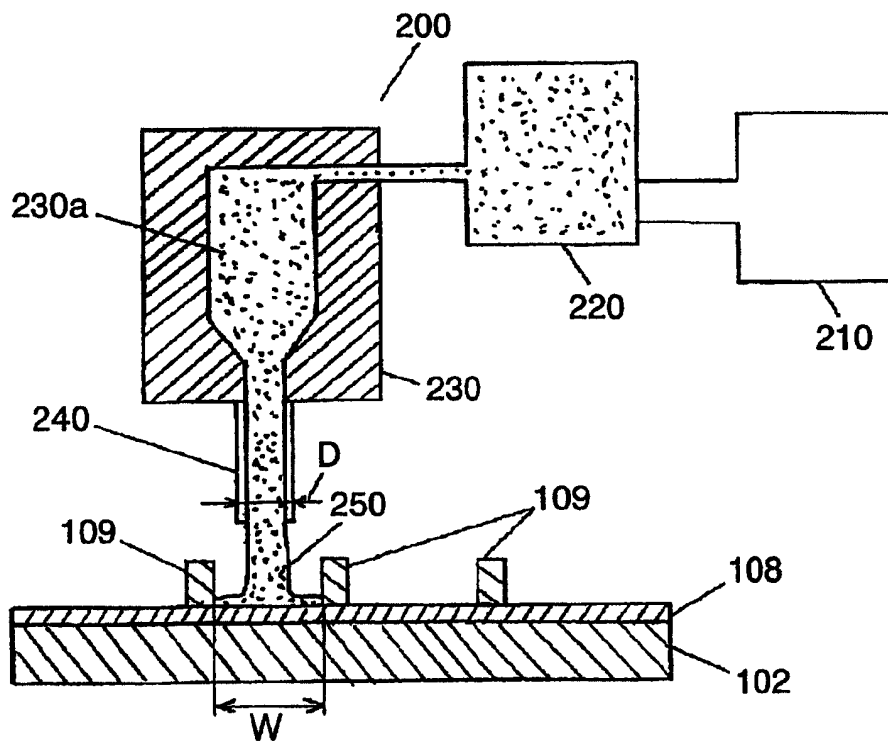
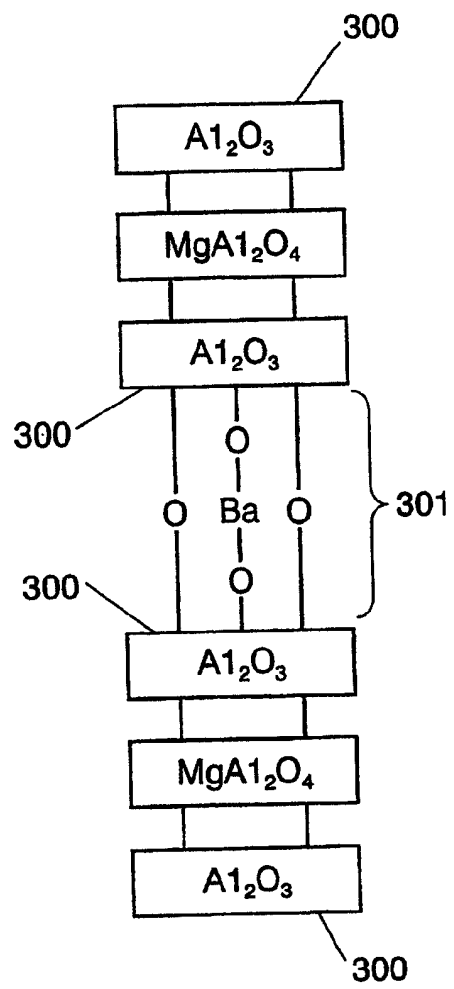


图 6



## 附图参考符号一览表

100	PDP
101	前面玻璃基板
103	显示电极
104	显示扫描电极
105	介电体玻璃
106	MgO保护层
107	地址(address)电极
108	介电体玻璃层
109	隔壁
110R	荧光体层(红)
110G	荧光体层(绿)
110B	荧光体层(蓝)
122	放电空间
300	镜映面
301	端部