

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 8 月 30 日 (30.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/097399 A1(51) 国際特許分類:
H01J 11/02 (2006.01) C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/78 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053291

(22) 国際出願日: 2007 年 2 月 22 日 (22.02.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-046571 2006 年 2 月 23 日 (23.02.2006) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大
字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

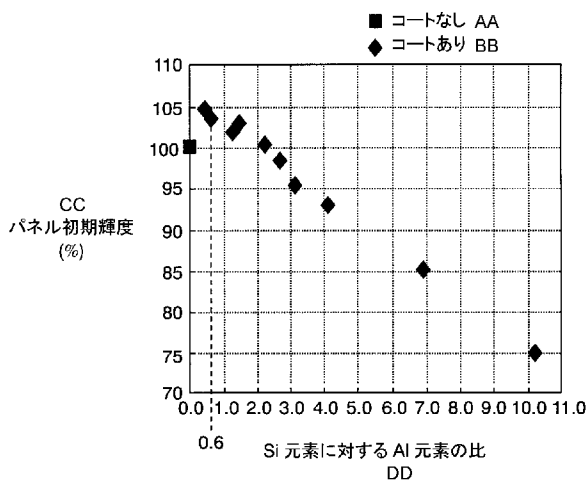
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 豊田 恩津水
(TOYODA, Izumi). 長崎 純久 (NAGASAKI, Yoshi-
hisa). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 杉本 和彦
(SUGIMOTO, Kazuhiko). 堀河 敬司 (HORIKAWA,
Keiji). 重藤 修行 (SHIGETO, Nobuyuki). 宮前 雄
一郎 (MIYAMAE, Yuichiro).(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒
5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電
器産業株式会社内 Osaka (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: PLASMA DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING GREEN PHOSPHOR MATERIAL FOR
PLASMA DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置およびプラズマディスプレイ装置用緑色蛍光体材料の製造方法

AA- WITHOUT COAT
BB- WITH COAT
CC- INITIAL LUMINANCE OF PANEL (%)
DD- RATIO OF AL ELEMENT TO SI ELEMENT(57) Abstract: Provided is a plasma display device having a
novel phosphor layer which emits green light and improved
initial emission luminance and improved emission luminance
maintaining rate. The phosphor layer includes a mixture of
particles of $Zn_2SiO_4:Mn$ and particles of $(Y, Gd)BO_3:Tb$. The
surface of the particles of $Zn_2SiO_4:Mn$ is covered with alu-
minum oxide. The ratio of Al to Si measured by an X-ray pho-
toelectron spectroscopy (XPS) apparatus on the particle sur-
face is 0.6 or more but not more than 7.0.



(57) 要約:

この発明は、緑色に発光する新規な蛍光体層を備え、初期発光輝度及び発光輝度維持率が改善されたプラズマディスプレイ装置に関する。

前記蛍光体層は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子と $(Y, Gd)BO_3:Tb$ の粒子との混合物を含む。 $Zn_2SiO_4:Mn$ の粒子の表面は、酸化アルミニウムで被覆されている。X線光電子分光分析(XPS)装置で測定した粒子表面におけるSiに対するAlの比は、0.6以上7.0以下である。

明 細 書

プラズマディスプレイ装置およびプラズマディスプレイ装置用緑色蛍光体材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマディスプレイ装置とその蛍光体層を構成する蛍光体材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プラズマディスプレイ装置(以下、「PDP装置」と記す)は、高精細化、大画面化の実現が可能な画像表示デバイスとして近年注目されている。

[0003] プラズマディスプレイパネル(以下、「PDP」と記す)は、PDP装置の画像を表示する部分であり、前面板と背面板とで構成されている。前面板は、ガラス基板上に形成されたストライプ状の透明電極と金属バス電極とからなる表示電極と、表示電極を覆う誘電体層と、保護層とで構成されている。一方背面板は、ガラス基板上に形成されたストライプ状のアドレス電極と、アドレス電極を覆う下地誘電体層と、下地誘電体層上に形成された隔壁と、各隔壁間に形成された蛍光体層とで構成されている。

[0004] 前面板と背面板とは、それらの周囲部に形成された封着材によって封着されている。そして、封着によってできる前面板と背面板との隙間には、ネオンやキセノンなどからなる放電ガスが封入されている。

[0005] このような構成のPDPは、表示電極、アドレス電極からなる電極群に印加された電圧で放電ガスが放電し、その放電によって発生する紫外線で蛍光体層が発光することで画像表示を行う。

[0006] PDPは、いわゆる3原色(赤色、緑色、青色)を加法混色することにより、フルカラー表示を行う。このフルカラー表示を行うためにPDPは、赤色、緑色、青色に発光する蛍光体層を備えている。各色の蛍光体層は各色の蛍光体材料が積層されて構成されている。

[0007] 代表的な緑色の蛍光体材料の一つである $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ は、その表面が負に帯電している。したがって、PDPの表示の時に放電ガス中に発生するネオンやキセノンの

正イオンは、負に帯電している $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ にイオン衝突を起こしやすい。この衝突で $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の表面が劣化する。したがってPDP装置を長時間使用していると、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の劣化により緑色の輝度が低下してしまう。

[0008] この課題を解決するために、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の表面に蒸着法や焼成法によって極性をプラスにし得る膜を積層することが開示されている(例えば、特許文献1参照)。

[0009] しかしながら、蒸着法や焼成法での膜の積層は、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の表面を発光しない膜物質でコートすることになるため、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の輝度が低下してしまうという課題がある。

[0010] また、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ などの蛍光体材料の表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することで金属酸化物の被膜でコートされたPDP用蛍光体粒子を用いるPDPが提案されている(例えば、特許文献2参照)。

[0011] しかしながら、金属アルコキシドは有機物を含んだ化合物であるため、焼成を十分に行わないと、蛍光体表面に炭素系化合物が残存してしまう。この炭素系化合物は、放電によって分解する。特に長時間の使用において分解した炭素系化合物は放電空間に放出され、放電が不安定になってしまう。

[0012] さらに、負帯電の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ に同じ緑色で、正帯電の $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3\text{:Tb}$ を混合する手法が考案されている(例えば、特許文献3参照)。

[0013] しかしながら、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の表面の帯電性に変化はないので、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の輝度低下を抑制することはできない。

特許文献1:特開平11-86735号公報

特許文献2:特開平10-195428号公報

特許文献3:特開2001-236893号公報

発明の開示

[0014] 本発明のPDP装置は、一対の基板を基板間に放電空間が形成されるように対向配置するとともに放電空間を複数に仕切るための隔壁を少なくとも一方の基板に配置し、かつ隔壁により仕切られた放電空間で放電が発生するように基板に電極群を配置するとともに放電により発光する蛍光体層を設けたパネル本体を有するPDP装置であって、蛍光体層は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ と $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3\text{:Tb}$ との混合物よりなる緑色

蛍光体層を備え、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の表面に酸化アルミニウムがコートされるとともにXP S装置での測定による表面のSi元素に対するAl元素の比が0.6以上7.0以下である。

- [0015] このような構成によれば、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ よりなる緑色蛍光体材料の輝度が高く、かつ長時間の使用に対しても輝度低下の小さいPDP装置を実現することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は本発明の実施の形態におけるPDPの電極の概略構成を示す平面図である。

[図2]図2は本発明の実施の形態におけるPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。

[図3]図3は本発明の実施の形態におけるPDP装置の構成を示す概略図である。

[図4]図4は本発明の実施の形態におけるPDP装置の初期輝度とAl/Si比との関係を示した特性図である。

[図5]図5は本発明の実施の形態におけるPDP装置の輝度維持率とAl/Si比との関係を示した特性図である。

符号の説明

- [0017] 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 102 背面ガラス基板
- 103 維持電極
- 104 走査電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 下地誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層(赤色蛍光体層)
- 110G 蛍光体層(緑色蛍光体層)

110B 蛍光体層(青色蛍光体層)

121 気密シール層

122 放電空間

130 前面パネル

140 背面パネル

150 駆動装置

152 コントローラ

153 表示ドライバ回路

154 表示スキヤンドドライバ回路

155 アドレスドライバ回路

発明を実施するための最良の形態

[0018] (実施の形態)

図1はPDPの電極の概略構成を示す平面図である。PDP100は、前面ガラス基板(図示せず)と、背面ガラス基板102と、維持電極103と、走査電極104と、アドレス電極107と、気密シール層121とを備える。維持電極103と走査電極104とはそれぞれN本が平行に配置されている。アドレス電極107はM本が平行に配置されている。維持電極103と走査電極104とアドレス電極107とは3電極構造の電極マトリックスを有しており、走査電極104とアドレス電極107との交点に放電セルが形成されている。

[0019] 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。PDP100は、前面パネル130と背面パネル140とで構成されている。前面パネル130の前面ガラス基板101上には維持電極103と走査電極104と誘電体ガラス層105とMgO保護層106とが形成されている。背面パネル140の背面ガラス基板102上にはアドレス電極107と下地誘電体ガラス層108と隔壁109と蛍光体層110R、110G、110Bとが形成されている。

[0020] 前面パネル130と背面パネル140とを貼り合わせ、前面パネル130と背面パネル140との間に形成される放電空間122内に放電ガスを封入してPDP100が完成する。

[0021] 図3は、PDP100を用いたPDP装置の構成を示す概略図である。PDP100は駆動装置150と接続されることでPDP装置を構成している。PDP100には表示ドライバ回

路153、表示スキンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155が接続されている。コントローラ152はこれらの電圧印加を制御する。点灯させる放電セルに対応する走査電極104とアドレス電極107へ所定電圧を印加することでアドレス放電を行う。コントローラ152はこの電圧印加を制御する。その後、維持電極103と走査電極104との間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電によって、アドレス放電が行われた放電セルにおいて紫外線が発生する。この紫外線で励起された蛍光体層が発光することで放電セルが点灯する。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。

[0022] 次に、PDP100の製造方法を図1と図2を参照しながら説明する。まず、前面パネル130の製造方法を説明する。前面ガラス基板101上に、各N本の維持電極103と走査電極104をストライプ状に形成する。その後維持電極103と走査電極104を誘電体ガラス層105でコートする。さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成する。

[0023] 維持電極103と走査電極104は、銀を主成分とする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。誘電体ガラス層105は、酸化ビスマス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、焼成して形成する。上記ガラス材料を含むペーストは、例えば、30重量%の酸化ビスマス(Bi_2O_3)と28重量%の酸化亜鉛(ZnO)と23重量%の酸化硼素(B_2O_3)と2.4重量%の酸化珪素(SiO_2)と2.6重量%の酸化アルミニウムを含む。さらに、10重量%の酸化カルシウム(CaO)と4重量%の酸化タングステン(WO_3)と有機バインダ(α -ターピネオールに10%のエチルセルロースを溶解したもの)とを混合して形成する。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、樹脂としてエチルセルロース以外にアクリル樹脂、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。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。

[0024] 誘電体ガラス層105は所定の厚み(約 $40\text{ }\mu\text{m}$)となるように塗布厚みを調整する。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イオンプレーティング法によって所定の厚み(約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$)となるように形成す

る。

[0025] 次に、背面パネル140の製造方法を説明する。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、焼成することによってM本のアドレス電極107をストライプ状に形成する。アドレス電極107の上に酸化ビスマス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た後、焼成して下地誘電体ガラス層108を形成する。同じく酸化ビスマス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に焼成して隔壁109を形成する。放電空間122はこの隔壁109によって区画され、放電セルが形成される。隔壁109の間隔寸法は42インチ～50インチのフルHDテレビやHDテレビに合わせて $130\mu\text{m}$ ～ $240\mu\text{m}$ 程度に規定されている。

[0026] 隣接する2本の隔壁109の間の溝に、赤色蛍光体層110R、緑色蛍光体層110G、青色蛍光体層110Bを形成する。赤色蛍光体層110Rは例えば $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ の赤色蛍光体材料からなる。青色蛍光体層110Bは例えば $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ の青色蛍光体材料からなる。緑色蛍光体層110Gは例えば $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の緑色蛍光体材料からなる。

[0027] このようにして作製された前面パネル130と背面パネル140を、前面パネル130の走査電極104と背面パネル140のアドレス電極107とが直交するように対向して重ね合わせる。封着用ガラスを周辺部に塗布し、 450°C 程度で10分～20分間焼成する。図1に示すように、気密シール層121の形成により、前面パネル130と背面パネル140とを封着する。そして、一旦放電空間122内を高真空に排気したのち、放電ガス(例えば、ヘリウム－キセノン系、ネオン－キセノン系の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってPDP100が完成する。

[0028] 次に、各色の蛍光体材料の製造方法について説明する。本実施の形態において、蛍光体材料は、固相反応法により製造されたものを用いている。

[0029] 青色蛍光体材料である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ は以下の方法で作製する。炭酸バリウム(BaCO_3)と炭酸マグネシウム(MgCO_3)と酸化アルミニウムと酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)とを蛍光体組成に合うように混合する。混合物を空気中において 800°C ～ 1200°C で焼成し、さらに水素と窒素を含む混合ガス雰囲気において 1200°C ～ 1400°C で

焼成して作製する。

[0030] 赤色蛍光体材料($\text{Y, Gd} \text{BO}_3 : \text{Eu}$)は以下の方法で作製する。酸化イットリウム($\text{Y}_2 \text{O}_3$)と酸化ガドリウム($\text{Gd}_2 \text{O}_3$)とホウ酸($\text{H}_3 \text{BO}_3$)と酸化ユーロピウム(EuO_2)とを蛍光体組成に合うように混合する。混合物を空気中にて $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成し、さらに酸素と窒素を含む混合ガス雰囲気において $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成して作製する。

[0031] 次に緑色蛍光体材料について説明する。本発明の実施の形態では、緑色蛍光体材料として、 $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ と($\text{Y, Gd} \text{BO}_3 : \text{Tb}$)との混合体をも用いる。そのうち $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ として、表面に物質がコートされていない $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ (以下、無コート $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ と記す)の表面に酸化アルミニウムをコートしたものを用いる。この酸化アルミニウムは、 $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ の最表面から 10nm 以内において、Al元素と $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ の蛍光体材料を構成するSi元素との比(以下、Al/Si比と記す)が 0.6 以上 7.0 以下になるように制御してコートする。

[0032] ここでAl/Si比は、XPS装置で測定することができる。XPSとは、X-ray Photoelectron Spectroscopyの略で、X線光電子分光分析と呼ばれ、物質の最表面から 10nm 以内の元素の様子を調べる方法である。Al/Si比はXPS装置によりAlとSiの分析を行い、それらの比をとった値である。

[0033] 以下、本発明の実施の形態における緑色蛍光体材料の製造方法について詳しく説明する。無コート $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ は、従来の固相反応法や液相法や液体噴霧法を用いて作製する。固相反応法は酸化物や炭酸化物原料とフラックスを焼成して作製する方法である。液相法は、有機金属塩や硝酸塩を水溶液中で加水分解し、必要に応じてアルカリなどを加えて沈殿させて生成した蛍光体材料の前駆体を熱処理して作製する方法である。また液体噴霧法は、蛍光体材料の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方法である。

[0034] 本実施の形態で使用する無コート $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ は、特に作製方法に影響を受けるものではないが、ここでは一例として固相反応法による製法について述べる。原料としては酸化亜鉛、酸化珪素、二酸化マンガン(MnO_2)を用いる。

[0035] 蛍光体材料の母材の組成 $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4$ を構成する原料である酸化亜鉛と酸化珪素とを

混合する。混合は、化学量論比よりも酸化珪素が過剰となるようにして行い、過剰量は0.1モル%以上かつ5モル%以下となるようにする。次に発光中心となる二酸化マンガン $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ に対して5モル%～20モル%添加して混合する。なお、酸化亜鉛の混合量は、酸化亜鉛と二酸化マンガンの合計が、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ に対して200モル%となるように適宜調整する。

[0036] 次にこの混合物を600℃～900℃で2時間焼成する。焼成した混合物を軽く粉碎、篩い分けを行い、窒素中、あるいは窒素と水素の混合雰囲気中で1000℃～1350℃で焼成を行い、無コート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ を作製する。

[0037] なお、酸化珪素を化学量論比より過剰に配合する理由は、酸化珪素の比率を増やすことで表面の負帯電性がより大きくなり、以下に述べるアルミニウム陽イオンによる密着性が上がり、それに伴って酸化アルミニウムコートが強固になるためである。ただし、5モル%を超えると、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の輝度が低くなり、0.1モル%未満では、効果を発揮しない。したがって酸化珪素の過剰混合量は0.1モル%以上かつ5モル%以下が好ましい。

[0038] 次に無コート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の表面上に酸化アルミニウムをコートする方法を説明する。硝酸アルミニウムを0.4重量%の濃度で水またはアルカリ水溶液中に溶解する。その溶解液中に無コート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ を投入して混合液を作製し、加熱しながら攪拌する。加熱温度は、30℃未満では金属塩が溶液中に析出してしまふ。また60℃を超える温度では $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ が酸やアルカリによって溶解してしまふ。このため、30℃以上かつ60℃以下の温度範囲で加熱を行う。この攪拌によって、溶解液中のアルミニウム陽イオンが負帯電性の無コート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ に密着してコートが行われる。この混合液を濾過、乾燥する。その後、この乾燥物を空気中において400℃～800℃で焼成することで酸化アルミニウムが表面にコートされた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ （以下、Alコート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ と記述する）を作製する。このAlコート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ のAl/Si比は1.4である。

[0039] 次に、 $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3\text{:Tb}$ の作製方法について述べる。原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 H_3BO_3 、 Tb_2O_5 をそれぞれ、蛍光体母材の組成を構成する $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3\text{:Tb}$ の組成に合うように混合した後に空気中600℃～800℃で焼成後、酸素—窒素中雰囲気

中1100℃～1300℃で焼成して $(Y, Gd)BO_3:Tb$ を作成する。

[0040] このようにして作製した $(Y, Gd)BO_3:Tb$ とAlコート $Zn_2SiO_4:Mn$ とを1:1の割合で混合した緑色蛍光体(以下、Alコート混合緑色蛍光体と記述する)を作製する。また、 $(Y, Gd)BO_3:Tb$ と無コート $Zn_2SiO_4:Mn$ とを1:1の割合で混合した緑色蛍光体(以下、無コート混合緑色蛍光体と記述する)を作製する。

[0041] 上記Alコート混合緑色蛍光体を積層して緑色蛍光体層110Gを形成する。赤色蛍光体層110Rには $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、青色蛍光体層110Bには $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ を積層した背面パネル140でPDP100を作製する。また、比較のため、Alコート混合緑色蛍光体の代わりに無コート混合緑色蛍光体を積層して形成したPDP100を同様に作製する。

[0042] このPDP100に駆動装置150を接続し、PDP装置を作製する。このPDP装置において緑色蛍光体層110Gのみを発光させ、初期輝度と1000時間点灯後の輝度維持率(以下、輝度維持率と記す)を測定する。輝度維持率は、次のようにして求める。PDP装置の維持電極103と走査電極104とに電圧185V、周波数100kHzの放電維持パルスを交互に1000時間連続して印加する。1000時間点灯後のPDP装置において緑色蛍光体層110Gのみを発光させ、輝度を測定する。輝度維持率は、初期輝度に対する1000時間点灯後の輝度を表す。

[0043] Alコート混合緑色蛍光体を用いたPDP装置の初期輝度は、無コート混合緑色蛍光体を用いたPDP装置の初期輝度を100として103.0である。また、輝度維持率は無コート混合緑色蛍光体を用いたPDP装置が94.0に対し、Alコート混合緑色蛍光体を用いたPDP装置が97.2である。

[0044] このように、本実施の形態の作製方法で酸化アルミニウムを $Zn_2SiO_4:Mn$ にコートした緑色蛍光体を用いることで、輝度低下を起こすことなく、輝度維持率を改善することができる。

[0045] 表1は、種々の作製条件でのAlコート $Zn_2SiO_4:Mn$ の粉体の特性とそれを用いた混合緑色蛍光体によるPDP装置の特性を示したものである。Alコート $Zn_2SiO_4:Mn$ の作製条件として、コートに用いたアルミニウム金属塩の種類とその仕込み量(重量%)、コート後の焼成温度(℃)を示す。粉体の特性として緑色蛍光体粒子のAl/Si

比を示す。また、PDP装置の特性として、緑色蛍光体粒子で作製したPDP装置の初期輝度と輝度維持率を示す。

[0046] [表1]

No.	Zn ₂ SiO ₄ :Mnの作製条件と特性			プラズマディスプレイ装置の特性	
	コートに用いたアルミニウム金属塩とその仕込み量(重量%)	コート後の焼成温度(℃)	Al/Si比	初期輝度(%)	1000時間点灯後の輝度維持率(%)
1	コートなし		0.0	100.0	94.0
2	硝酸アルミニウム: 0.1	400.0	0.4	104.9	95.0
3	硝酸アルミニウム: 0.2	505.0	0.6	103.8	95.5
4	酢酸アルミニウム: 1.0	510.0	1.2	101.9	96.7
5	硝酸アルミニウム: 0.4	520.0	1.4	103.0	97.2
6	硝酸アルミニウム: 0.8	550.0	2.2	100.5	98.2
7	酢酸アルミニウム: 2.0	600.0	2.7	98.5	98.5
8	蔞酸アルミニウム: 1.0	700.0	3.1	95.5	99.2
9	酢酸アルミニウム: 5.0	750.0	4.1	93.2	99.0
10	蔞酸アルミニウム: 2.0	500.0	6.9	85.0	98.6
11	蔞酸アルミニウム: 4.0	600.0	10.2	75.0	98.2

[0047] コートする緑色蛍光体粒子としては、前述の固相反応法により作製した無コートZn₂SiO₄:Mnを用いる。No. 1は無コートZn₂SiO₄:Mnの蛍光体の結果である。No. 2、3、5、6は、無コートZn₂SiO₄:Mnに対して、仕込み量が0.1重量%から0.8重量%の硝酸アルミニウムの金属塩で作製したAlコートZn₂SiO₄:Mnの結果である。なお、上述した実施の形態の結果は、表1のNo. 5に示す。また、No. 4、7、9は、仕込み量が1重量%から5重量%の酢酸アルミニウムの金属塩で作製したAlコートZn₂SiO₄:Mnの結果である。さらに、No. 8、10は仕込み量が1重量%~4重量%の蔞酸アルミニウムの金属塩で作製したAlコートZn₂SiO₄:Mnの結果である。いずれの場合も前述した作製方法と同様の方法でコートすることが可能である。

[0048] 図4はPDP装置の初期輝度とAlコートZn₂SiO₄:MnのAl/Si比との関係を示した特性図である。図4に示すように、Al/Si比が0.6以上でかつ2.0以下の範囲では無コートZn₂SiO₄:Mnの場合に比べて初期輝度を高くすることができるが、2.0を超えるAl/Si比では初期輝度が低下する。Al/Si比が7.0以下であれば、初期輝度

の低下は15%程度であり、実用上問題はない。

[0049] 図5はPDP装置の輝度維持率とAl/Si比との関係を示した特性図である。図5に示すように、コートに用いる金属塩の種類に関わらず、Al/Si比が0.6以上であれば、無コート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ を用いた場合に比べて1000時間点灯後の輝度維持率が改善する。特にAl/Si比が1.4以上であれば輝度維持率が大きく改善する。また、いずれにおいても、1000時間点灯後のPDP装置の放電の安定性にはまったく変化は見られない。

[0050] したがって、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ へのAlコートによるAl/Si比が0.6以上でかつ7.0以下であれば、実用上問題のない輝度で、かつ輝度維持率が改善されるため望ましい。また、Al/Si比が1.4以上かつ2.0以下であれば、初期輝度が高く、さらに輝度維持率が大きく改善されるため、さらに望ましい。

[0051] 従来知られている蒸着法や焼成法では、より緻密、あるいはより厚いAlコートが行われることにより、蛍光体表面の発光部位がコートする物質に隠蔽され、輝度が低下する。これは、粒子全体にわたってAlコートが行われているためと考えられる。それに対し、本発明の製造方法では、XPS装置での測定により、最表面から10nm以内に珪素が検出されることから、粒子全体にわたってコートされるのではなく、少なくとも表面の一部にコートされていることで、輝度低下が抑制される。しかも、一部のコートであっても帯電性の改善は行われており、輝度劣化の抑制には十分な効果を果たしている。

[0052] さらに、金属アルコキシドのような有機物は使用していないため、PDP内部において、放電を不安定にするような要因になることはなく、長時間の使用においても放電安定性は変化しない。

[0053] 本実施の形態では、 $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3\text{:Tb}$ とAlコート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ とを1:1の割合で混合した緑色蛍光体を用いた。他の混合比率のときは、混合比率に応じてAlコート $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ の効果を果たし、その効果は混合比率に制限を受けない。

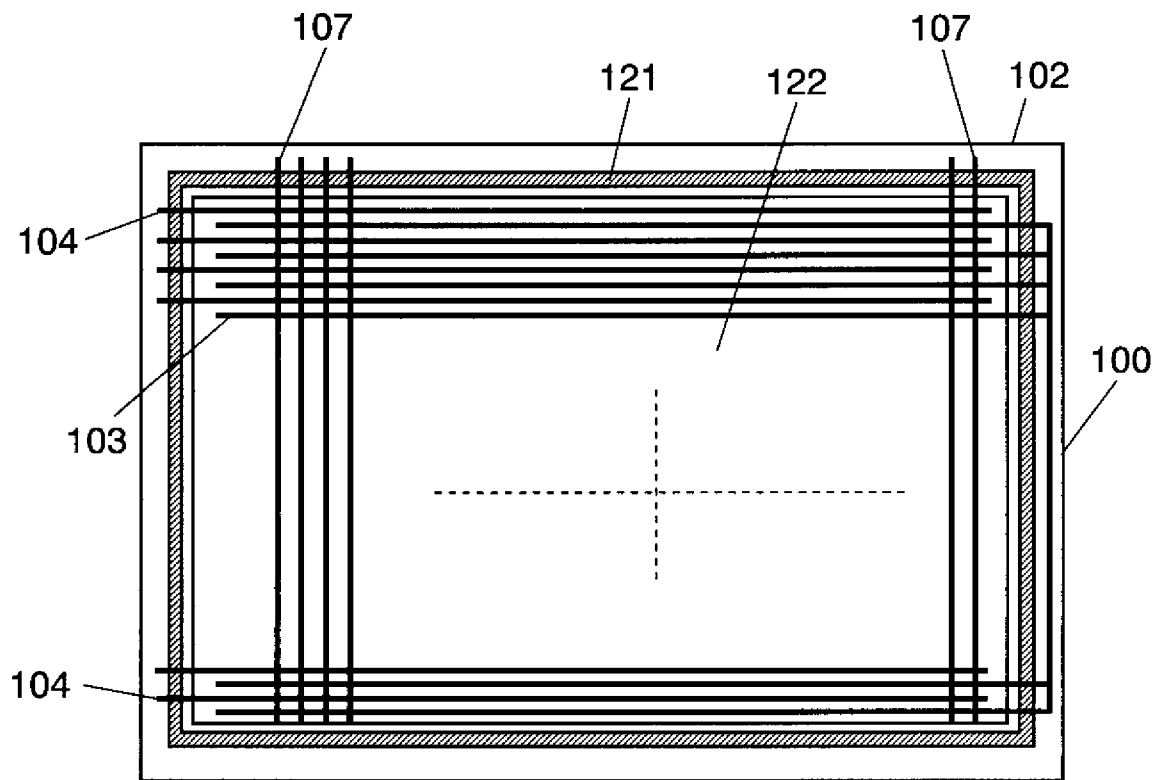
産業上の利用可能性

[0054] 本発明は、長期間放電に対しても輝度劣化の小さいPDP装置を実現することができ、大画面の表示デバイスなどに有用である。

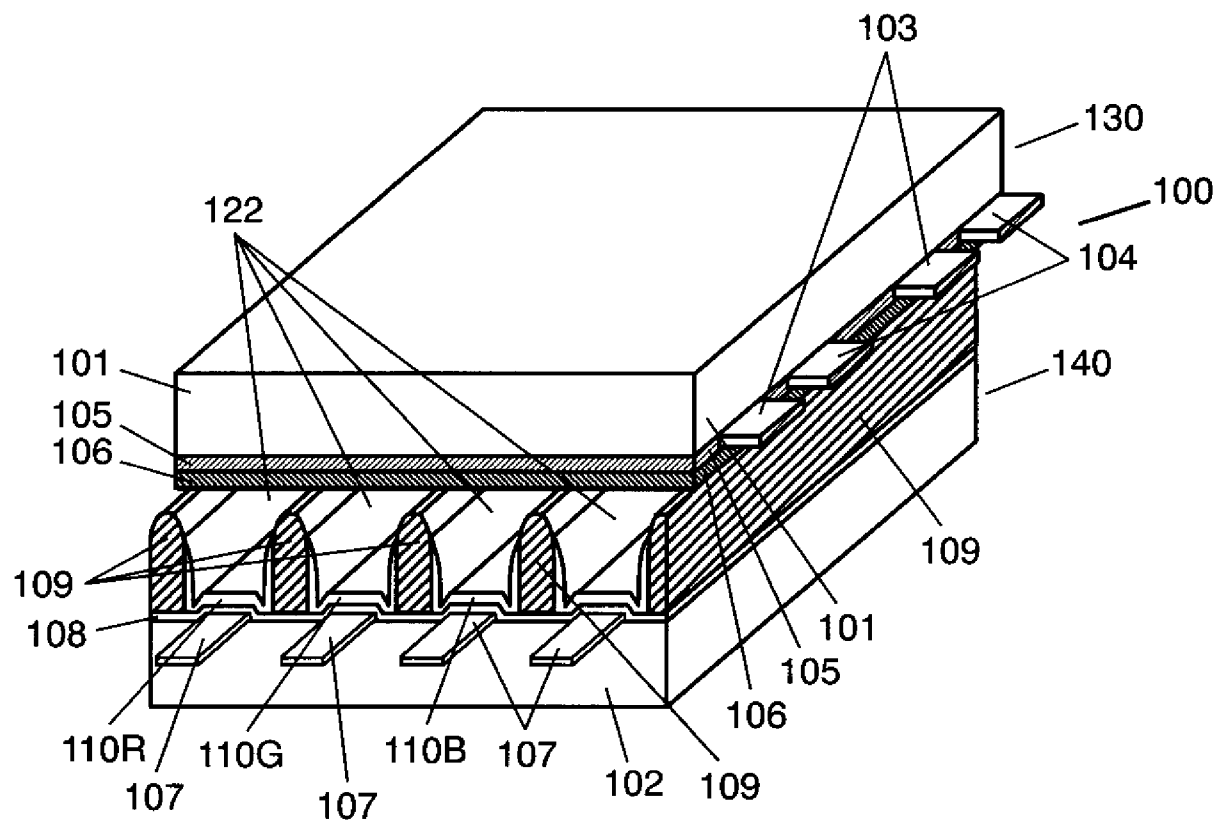
請求の範囲

- [1] 一対の基板を基板間に放電空間が形成されるように対向配置するとともに前記放電空間を複数に仕切るための隔壁を少なくとも一方の基板に配置し、かつ前記隔壁により仕切られた放電空間で放電が発生するように基板に電極群を配置するとともに放電により発光する蛍光体層を設けたパネル本体を有するプラズマディスプレイ装置であって、
前記蛍光体層は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}$ との混合物よりなる緑色蛍光体層を備え、
前記 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ の表面に酸化アルミニウムがコートされるとともにXPS装置での測定による表面のSi元素に対するAl元素の比が0.6以上7.0以下であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
- [2] 前記Si元素に対するAl元素の比が1.4以上2.0以下であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。

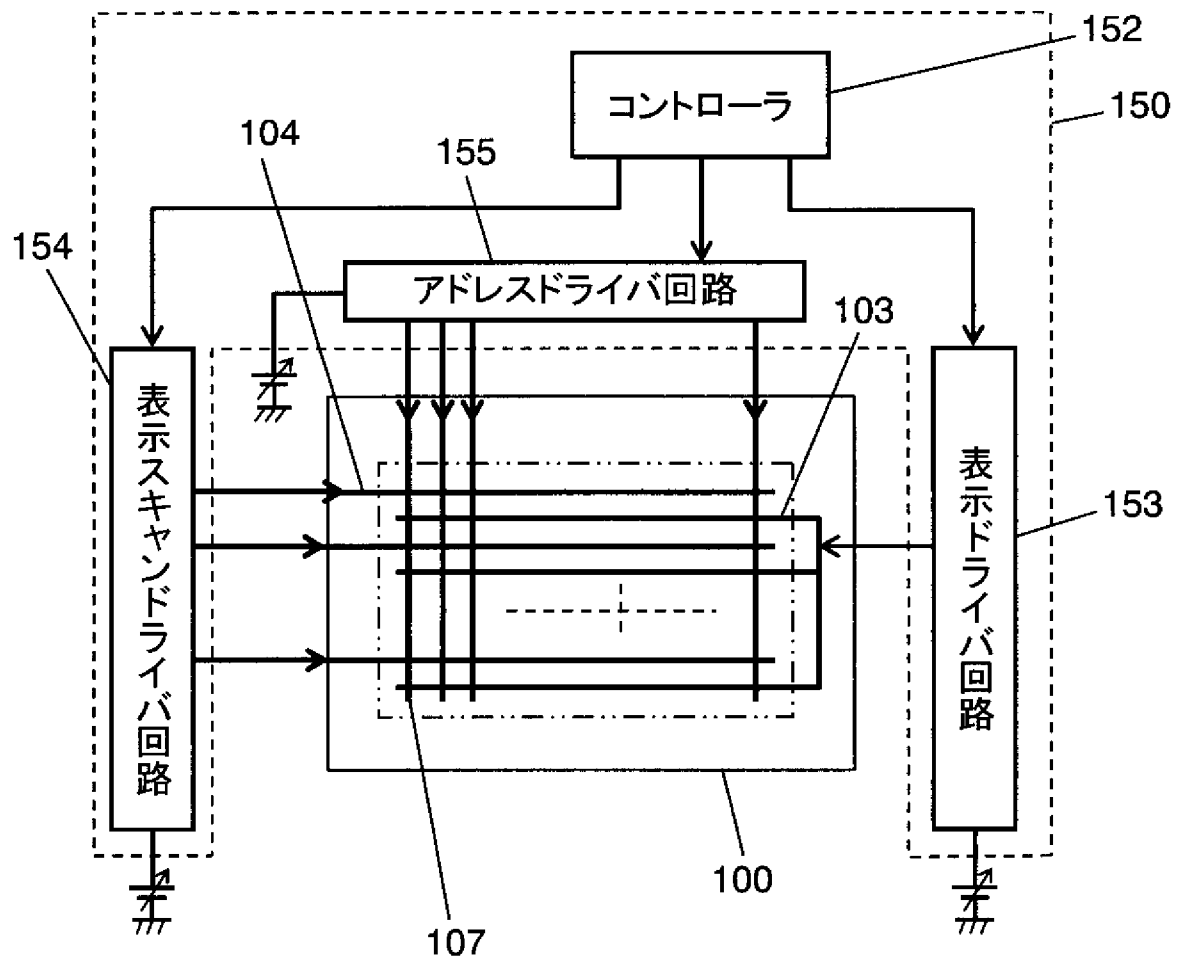
[図1]



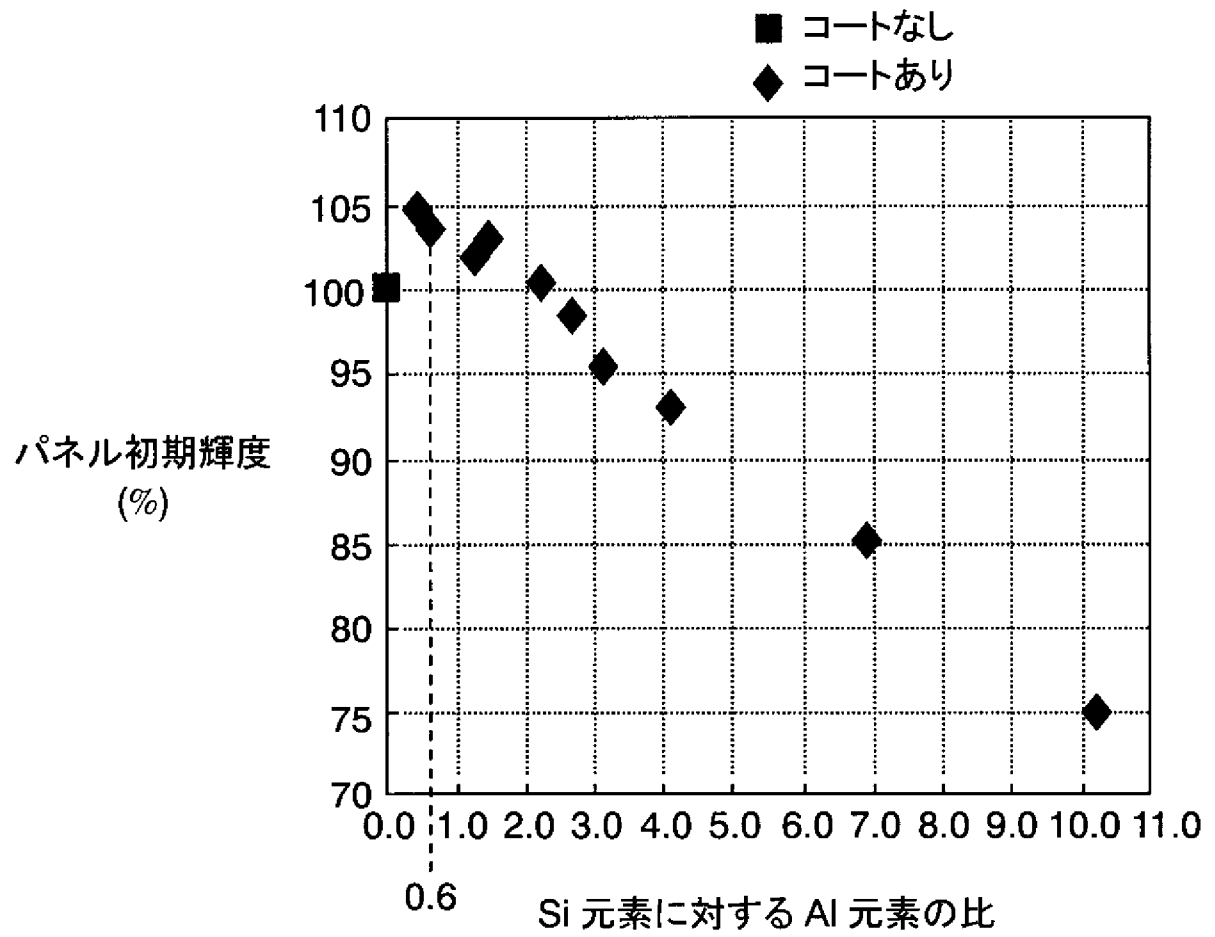
[図2]



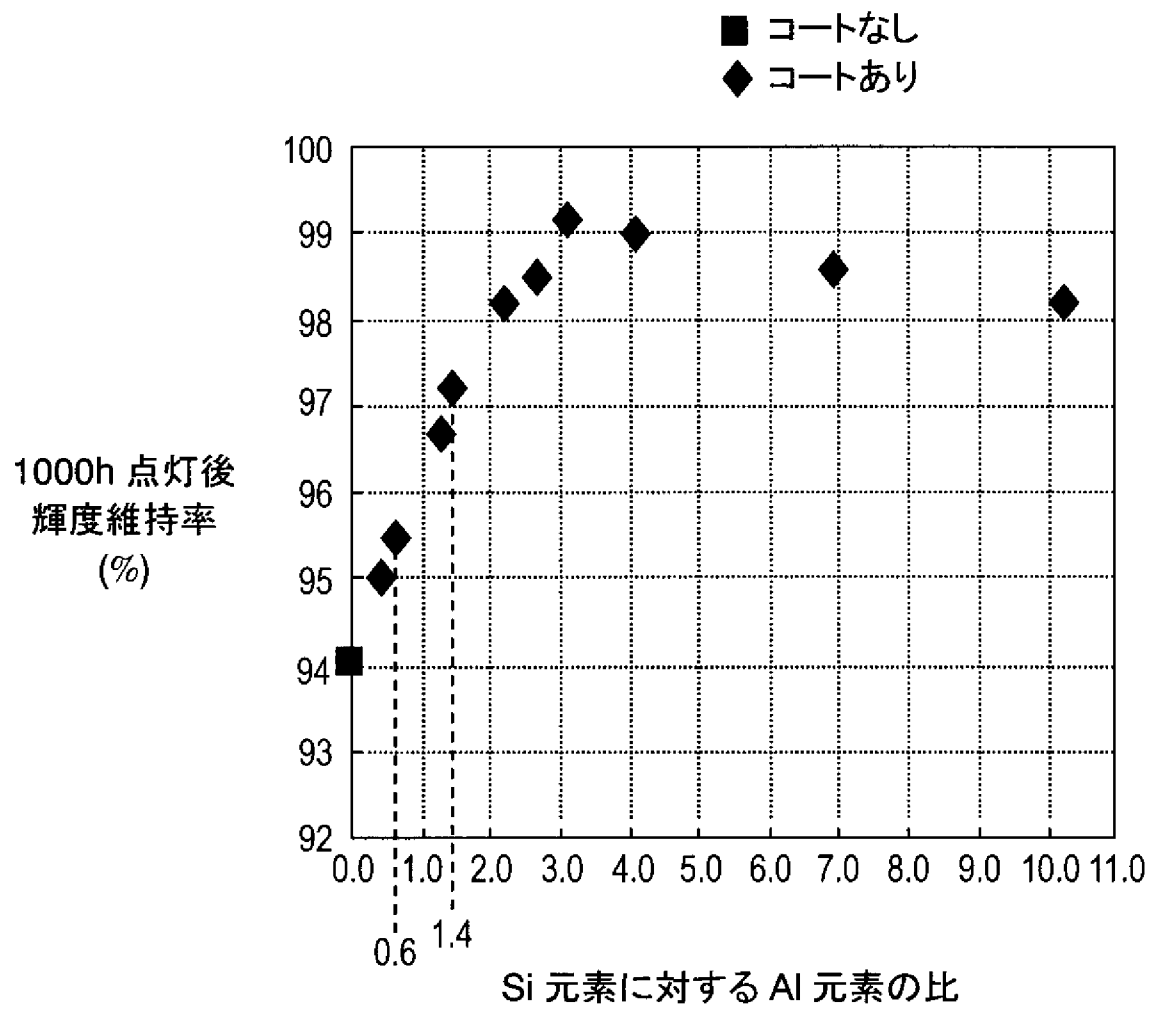
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J11/02(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J11/00-11/04, H01J17/00-17/60, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-195428 A (Toshiba Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Scope of Claims; Claims 1 to 5, 8; Detailed Explanation of the Invention; Par. Nos. [0005], [0006], [0009], [0016] to [0018], [0024], [0025], [0027], [0043] to [0046], [0055] & US 6099753 A	1, 2
Y	JP 5-325901 A (Toshiba Corp.), 10 December, 1993 (10.12.93), Scope of Claims; Claims 4, 6, 7; Detailed Explanation of the Invention; Par. Nos. [0018], [0019], [0032] to [0034], [0037] & US 5289081 A & EP 0488330 A2	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2007 (15.03.07)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-183650 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Scope of Claims; Claim 7; Detailed Explanation of the Invention; Par. Nos. [0029] to [0031] & US 2004/0239245 A1 & EP 1383153 A1 & WO 2003/056596 A1	1,2
Y	JP 2002-251962 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 06 September, 2002 (06.09.02), Scope of Claims; Claims 6, 7; Detailed Explanation of the Invention; Par. Nos. [0035], [0042], [0043]; Fig. 2 & US 2002/0113552 A1 & EP 1215698 A2	1,2
A	JP 2006-8989 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Detailed Explanation of the Invention; Par. Nos. [0049], [0050] & US 2005/0263742 A1 & EP 1600490 A1	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J11/02(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J11/00-11/04, H01J17/00-17/60, C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-195428 A (株式会社東芝) 1998.07.28 特許請求の範囲、請求項 1 から請求項 5 まで、請求項 8、発明の詳細な説明、段落 0005、段落 0006、段落 0009、段落 0016 から段落 0018 まで、段落 0024、段落 0025、段落 0027、段落 0043 から段落 0046 まで、段落 0055 & US 6099753 A -----	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 紀史

2 G

8 7 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-325901 A (株式会社東芝) 1993. 12. 10 特許請求の範囲、請求項 4、請求項 6、請求項 7、発明の詳細な説明、 段落 0018、段落 0019、段落 0032 から段落 0034 まで、段落 0037 & US 5289081 A & EP 0488330 A2 -----	1, 2
Y	JP 2003-183650 A (松下電器産業株式会社) 2003. 07. 03 特許請求の範囲、請求項 7、発明の詳細な説明、段落 0029 から段落 0031 まで & US 2004/0239245 A1 & EP 1383153 A1 & WO 2003/056596 A1 -----	1, 2
Y	JP 2002-251962 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロ ニクス エヌ ヴィ) 2002. 09. 06 特許請求の範囲、請求項 6、請求項 7、発明の詳細な説明、段落 0035、 段落 0042、段落 0043、図 2 & US 2002/0113552 A1 & EP 1215698 A2 -----	1, 2
A	JP 2006-8989 A (松下電器産業株式会社) 2006. 01. 12 発明の詳細な説明、段落 0049、段落 0050 & US 2005/0263742 A1 & EP 1600490 A1 -----	1, 2