

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H01J 17/49
H01J 11/02

(11) 공개번호 10-2004-0086471
(43) 공개일자 2004년10월08일

(21) 출원번호	10-2004-7013593		
(22) 출원일자	2004년08월31일		
번역문 제출일자	2004년08월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/012347	(87) 국제공개번호	WO 2004/030009
(86) 국제출원출원일자	2003년09월26일	(87) 국제공개일자	2004년04월08일

(30) 우선권주장	JP - P - 2002 - 00283185	2002년09월27일	일본(JP)
	JP - P - 2002 - 00313911	2002년10월29일	일본(JP)

(71) 출원인 마쯔시다덴기산교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 아오키마사키
일본국 오사카후 미노시 아오신케 5-12-1

가와무라히로유키
일본국 오사카후 가타노시 후지가오 5-28-9

스기모토가즈히코
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 하즈카시시미즈쵸138-8-에이-201

세토구치히로시
일본국 오사카후 다카츠키시 기타쇼와다이쵸33-10-101

히비노준이치
일본국 오사카후 네아가와시 우치아게 919-1-에이712

다나카요시노리
일본국 오사카후 히라카타시 구즈하미사키 2-5-17

(74) 대리인 한양특허법인

심사청구 : 있음

(54) 플라즈마 디스플레이 장치

요약

β -알루미나 결정 구조를 가지고 표면이 양(+)으로 대전하고, 산소-질소분위기 중에서 소성하여 산소 결함을 삭감한 청색 형광체 및 녹색 형광체와, 산화이트륨계 화합물인 적색 형광체가 조합한 것으로 이루어지는 형광체층(110G, 110B, 110R)을 격벽(109)의 벽면에 균질하게 형성함으로써, 각 색의 형광체의 대전특성이 동일해지는 동시에, 형광체의 산소 결함을 저감하고, 패널 작성 공정에서의 각종 가스의 흡착을 억제하여, 구동 중의 방전 특성의 안정화를 도모하고, 휘도 열화를 방지할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

기술분야

본 발명은, 텔레비전 등의 화상표시에 이용되고, 또한 자외선에 의해 여기(勵起)되어 발광하는 형광체층을 갖는 플라즈마 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경기술

최근, 컴퓨터나 텔레비전 등의 화상표시에 이용되고 있는 컬러 표시 디바이스에서, 플라즈마 디스플레이 패널(이하, PDP라 함)을 이용한 플라즈마 디스플레이 장치는, 대형이고 박형 경량을 실현할 수 있는 컬러 표시 디바이스로서 주목받고 있다.

플라즈마 디스플레이 장치는, 소위 3원색(적, 녹, 청)을 가법 혼합함으로써, 풀 컬러 표시를 행하고 있다. 이 풀 컬러 표시를 행하기 위해서, 플라즈마 디스플레이 장치에는 3원색인 적(R), 녹(G), 청(B)의 각 색을 발광하는 형광체층이 구비되고, 이 형광체층을 구성하는 형광체 입자는 PDP의 방전 셀 내에서 발생하는 자외선에 의해 여기되어, 각 색의 가시광을 생성하고 있다.

상기 각 색의 형광체에 쓰이는 화합물로는, 예컨대 적색을 발광하여 양(+)으로 대전하는 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$, 녹색을 발광하여 음(-)으로 대전하는 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, 청색을 발광하여 양(+)으로 대전하는 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 의 조합이 알려져 있다(예컨대, O plus E · 1996년 2월 No.195 pp99-100 참조).

또한, 예컨대 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 각 형광체는, 소정의 원재료를 혼합한 후, 1000°C 이상의 고온에서 소성함으로써 고상반응되어 작성되는 것도 개시되어 있다(예컨대, 형광체 핸드북 P219-220 오무 사 참조). 이 소성에 의해 얻어진 형광체입자를, 결정을 파단하여 휘도 저하가 생기지 않을 정도로, 응집입자를 풀기 위한 가벼운 분쇄를 행한 후, 분급에 의해서 적, 녹의 평균 입경이 2 μm ~ 5 μm , 청의 평균 입경이 3 μm ~ 10 μm 인 입자로 선별하여 사용하고 있다.

형광체입자를 분쇄, 분급하는 이유는, PDP에 형광체층을 형성하는 경우에서, 각 색의 형광체입자를 페이스트 형상으로 하여 스크린 인쇄하는 방법이나 페이스트 형상 형광체를 노즐로부터 토출시켜서 도포하는 잉크젯법이 이용되고 있고, 페이스트를 도포하였을 경우에 형광체의 입자 지름이 작고, 균일한 (입도분포가 통일되어 있다)쪽이 보다 깨끗한 도포면이 얻어지기 때문이다. 또한, 특히 잉크젯법을 이용하여 형광체층을 형성하는 경우에는, 가볍게 분쇄하여 분급하지 않으면 형광체 중에 큰 응집물이 포함되기 때문에, 도포 얼룩이나 노즐의 막힘이 발생한다(예컨대, 일본국 특개평 6-273425호 공보 참조). 즉, 형광체의 입자 지름이 작고, 균일하고 형상이 구형상(球狀)에 가까울수록, 도포면이 깨끗해져, 형광체층에서의 형광체입자의 충전 밀도가 향상한다. 그 결과, 입자의 발광표면적이 증가하여, 플라즈마 디스플레이 장치의 휘도를 높일 수 있다고 생각되기 때문이다.

또한, 각 색 형광체입자의 대전특성을 동일하게 하기 위해서, 표면이 음(-) 대전인 녹색형광체 $Zn_2SiO_4:Mn$ 과, 양(+)대전인 녹색형광체인 $ReBO_3:Tb$ (Re는 희토류원소: Sc, Y, La, Ce, Gd)를 혼합하여 외관 상, 형광체층이 양(+) 대전이 되도록 하고, 청색형광체, 적색형광체는 각각 양(+)대전인 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$, $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 를 이용한 PDP가 개시되어 있다(예컨대, 일본국 특개 2001-236893호 공보 참조).

청색형광체로서 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$, 녹색형광체로 $Zn_2SiO_4:Mn$, 적색형광체로 $(Y, Gd)BO_3:Eu$, $Y_2O_3:Eu$ 를 이용하여 작성한 플라즈마 디스플레이 장치에는 다음과 같은 과제가 있다.

이들 형광체 중, 청색형광체와 적색형광체의 표면의 전하는 양(+)대전으로 되어 있다. 그러나, $Zn_2SiO_4:Mn$ 으로 이루어지는 녹색형광체는, 제조상 ZnO 에 대한 SiO_2 의 비율이, 화학량론비인 $2ZnO/SiO_2$ 보다도 많은 $1.5ZnO/SiO_2$ 로 되어있기 때문에, $Zn_2SiO_4:Mn$ 결정의 표면이 SiO_2 로 덮여 형광체 표면이 음(-)으로 대전하고 있다. PDP에서 음(-)으로 대전하고 있는 형광체와 양(+)으로 대전하고 있는 형광체가 혼재하고 있으면, 패널의 구동 시, 특히 전면 점등 후, 전면소거를 행하면 음(-)대전인 형광체 상에만 마이너스의 전하가 남아, 표시를 위한 전압을 인가하였을 때, 방전 편차, 또는 방전이 발생하지 않는 방전 미스가 발생한다는 과제가 있다.

또한, 특히 녹색형광체에 사용되고 있는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 표면이 SiO_2 로 덮여 있기 때문에, 가스를 매우 흡착하기 쉬운 상태로 되어 있다. 그 때문에, $Zn_2SiO_4:Mn$ 은 물(H_2O), 일산화탄소(CO), 탄산가스(CO_2) 또는 탄화수소(C_xH_y)를 많이 흡착하고 있다. 이들 가스가 패널 봉착 후의 에이징 공정에서 패널 내에 방출되어, MgO 의 표면에 흡착하여 어드레스 미스나 방전특성의 악화를 야기한다. 또한, 이들 흡착 가스가 청색형광체인 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 의 표면에 흡착하여, 청색형광체의 휘도 열화를 발생시키거나, 색도의 y 값이 상승하여 패널의 색 온도가 저하하는 등의 색 어긋남을 발생시킨다. 또한, 방전 중에 발생하는 Ne 의 플러스 이온이나 CH 계의 플러스 이온이 음(-)으로 대전하고 있는 녹색형광체에 이온충돌을 일으켜, 형광체의 휘도를 열화시킨다는 과제가 있었다.

한편, 녹색형광체로서, 표면이 음(-)대전인 녹색형광체 $Zn_2SiO_4:Mn$ 과, 양(+)대전인 녹색형광체인 $ReBO_3:Tb$ (Re 는 희토류원소: Sc, Y, La, Ce, Gd)를 혼합하여, 외관 상 형광체층이 양(+)대전이 되도록 하고, 청색형광체로서 양(+)대전인 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 를 이용하고, 적색형광체로서 양(+)대전인(Y, Gd) $BO_3:Eu$ 를 이용한 경우도 이하의 과제가 있었다. 즉, 이들 형광체는 물(H_2O)과 탄화수소(C_xH_y)를 흡착하기 쉬운 Zn_2SiO_4 나 물(H_2O)을 흡착하기 쉬운 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 를 포함하고 있으므로, 전술한 것과 같이 방전 중에 패널 내에 방출되는 물(H_2O), 일산화탄소(CO), 탄산가스(CO_2) 또는 탄화수소(C_xH_y)에 의해서 MgO 가 열화하여, 그것에 의한 어드레스 미스나 방전특성의 악화, 또한 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 의 휘도 열화나 색 어긋남이 발생한다는 과제가 있었다.

본 발명은 이러한 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 형광체층의 형성을 안정하게 실현할 수 있는 동시에, 휘도 열화나 색도 열화가 없고, 방전특성도 안정한 플라즈마 디스플레이 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

이 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 플라즈마 디스플레이 장치는, 형광체층이 β -알루미나 결정 구조를 갖는 알루미늄산화물계화합물 형광체 또는 이트륨산화물계화합물 형광체로 이루어지는 녹색형광체층과, β -알루미나 결정 구조를 갖는 알루미늄산화물계화합물 형광체로 이루어지는 청색형광체층과, 이트륨산화물계화합물 형광체로 이루어지는 적색형광체층인 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시형태에서의 PDP의 전면 유리 기판을 제거한 개략평면도이다.

도 2는 동 PDP의 화상 표시 영역의 구조의 일부를 단면으로 도시하는 사면도이다.

도 3은 동 PDP를 이용한 플라즈마 디스플레이 장치의 블록도이다.

도 4는 동 PDP의 화상 표시 영역의 구조를 도시하는 단면도이다.

도 5는 동 PDP의 형광체층을 형성할 때에 이용하는 잉크 도포 장치의 개략구성도이다.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

100 PDP 101 전면 유리 기판

102 배면 유리 기판 103 표시전극

104 표시 스캔 전극 105, 108 유전체 유리층

106 MgO 보호층 107 어드레스 전극

109 격벽 110R 형광체층(적)

110G 형광체층(녹) 110B 형광체층(청)

121 기밀 시일층 122 방전공간

123 화상 표시 영역 150 구동장치

152 컨트롤러 153 표시 드라이버 회로

154 표시 스캔 드라이버 회로 155 어드레스 드라이버 회로

160 플라즈마 디스플레이 장치 200 잉크 도포 장치

210 서버 220 가압펌프

230 헤더 230a 잉크실

240 노즐 250 형광체잉크

실시에

우선 본 발명의 양(+)대전인 녹색형광체에 관하여 설명한다.

종래의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 녹색형광체는, 고상반응법으로 작성되어 있으나, 휘도 향상을 위해 SiO_2 를 화학량론비보다도 많은 조성으로 작성하고 있기 때문에 $Zn_2SiO_4:Mn$ 결정의 표면이 SiO_2 로 덮여 있다. 또한, 화학량론비로 작성하더라도, 1100°C 이상에서 소성하면 형광체의 표면에 SiO_2 가 석출하여, 그 때문에 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 표면전하가 음(-)이 되어, 청색형광체나 적색형광체의 양(+)대전과는 상이하기 때문에 방전특성에 문제가 생긴다. 본 발명에서는, 녹색형광체에 원래 양(+)의 표면전하를 가지는 β -알루미나 구조를 갖는 알루미늄염계화합물 형광체의 모재 조성 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 를 이용하거나, 또는, $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 를 이용하여 녹색의 발광센터가 되는 Mn을 첨가함으로써 형광체의 표면전하를 양(+)으로 하는 것이다. 또한, $YBO_3:Tb$ 와 같은 양(+)대전인 녹색형광체를 이용하는 경우에는 Tb의 발광색이 황록이므로 알루미늄염계화합물의 녹색형광체와 혼합시킨 형광체를 이용하는 것이다.

본 발명의 녹색형광체는, BaO 부족(BaO의 비율 1 mol이하)의 β -알루미나 결정 구조를 갖는 알루미늄염이고, 이 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 나 $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 의 β -알루미나 결정 구조는 층 형상 구조를 갖는 발광효율이 높은 결정계이기 때문에, 휘도가 높은 형광체로 할 수 있다. 그러나, 발광중심인 2가의 Mn이온을, BaO 사이트 또는 MgO 사이트(스피넬 사이트)로 치환하는 공정이 중성 또는 약환원성의 분위기에서 소성하는 공정이기 때문에, 그 공정 중에서 BaO 사이트 또는 MgO 사이트 근방에 많은 산소결함이 발생한다. 단, 산소결함이 발생하더라도 형광체의 대전상태는 양(+)이 유지된다. 산소결함이 있는 형광체에서는 전술한 흡착 가스의 영향이 발생하지만, 예컨대, 도포 전의 녹색형광체를 산화분위기 중에서 미리 소성하고, 2가의 Mn이온의 일부를 3가로 함으로써, MgO 사이트, AlO 사이트 또는 BaO 사이트 근방의 전하상태를 양(+)전하과잉으로 하는 것이 가능해진다. 이와 같이 양(+)전하가 과잉이 되면, 이를 중화하기 위해서 음(-)의 전하를 가지는 산소(O)가 BaO나 AlO 또는 MgO 근방에 확산하여 결함을 메우기 때문에, 결과적으로 산소결함을 저감할 수 있다는 지견을 얻었다.

또한, 약환원분위기 중에서 소성할 때에 발생하는 산소결함의 발생을 방지하기 위해서는, BaO-Al₂O₃-MnO계 알루미늄염에 MgO를 소량 첨가하거나, 2가의 Mn이온의 일부를 3가로 함으로써 가능해진다. 예컨대 녹색형광체를 산화분위기 중에서 미리 소성하여, Ba와 치환한 2가의 Mn의 일부를 3가로 치환함으로써, BaO 사이트 또는 MgO 사이트 근방의 양전하를 증대시키는 것이 효과적이다. 이는, 증대된 양전하를 중화하기 위해서 음의 전하를 갖는 산소가 BaO 근방의 산소결함에 확산하여 결함을 메우도록 작용하여, 그 결과, 산소결함을 저감할 수 있는 것으로 생각되기 때문이다.

여기서 형광체 작성방법의 일례로서, 알루미늄염계화합물의 녹색형광체의 고상반응법에 의한 제법에 관하여 설명한다. 원료로서, BaCO₃, MgCO₃, MnCO₃, Al₂O₃ 등의 탄산화물이나 산화물을, 우선 형광체의 모재조성인 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 나 $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 에 배합하고, 소결 촉진제로서의 플럭스(AlF₃, NH₄Cl)를 소량 더하여 1100°C ~ 1500°C에서 소성한다. 그 후, 이것을 분쇄 및 체로 거르고, 다음으로 1200°C ~ 1500°C에서 중성(N₂ 중) 또는 약환원성(1% H₂, 99% N₂ 중)의 분위기 중에서 소성하고, 다시 분쇄와 체로 거르기를 행하여 평균 입경이 0.2μm ~ 3μm의 형광체 입자로 한다.

또한, $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 의 조성에서는, x의 값(BaO의 량)이 $0.7 \leq x \leq 0.95$, y의 값(MgO의 량)이 $0.05 \leq y \leq 0.2$, z의 값(Al₂O₃의 량)이 $5.0 \leq z \leq 6.0$, a의 값(MnO의 량)이 $0.05 \leq a \leq 0.2$ 의 조성범위에서 β -알루미나 결정 구조를 얻기 쉽다.

한편, $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 의 조성에서는, x의 값(BaO의 량)이 $0.7 \leq x \leq 0.95$, y의 값(Al₂O₃의 량)이 $5 \leq y \leq 6$, z의 값(MnO의 량)이 $0.05 \leq z \leq 0.2$ 의 조성범위에서 β -알루미나 결정 구조를 얻기 쉽다. 또한, 발광이온인 Mn

의 모체결정 중의 원소에 대한 치환량은 5mol% 20mol%인 것이, 휘도 및 휘도 열화 방지의 면에서 바람직하다. x, y, z, a의 조성범위가 상기 범위 밖이 되면, β -알루미나의 단일상이 생기지 않고, 그 이외의 불순물상이 생기기 때문에, 휘도의 저하나 자외선에 의한 열화가 심하다.

또한, 패널 작성 공정 중의 각종 열 처리 공정(형광체 소성, 패널 봉착)이나 패널 구동 중에 발생하는 147nm의 자외선에 대하여 발생하는 휘도 열화를 작게 하려면, 이 형광체를 다시 산화분위기(N_2-O_2) 중에서, 온도 600°C 1000°C에서 소성하여(바람직하게는 650°C 950°C), Mn이온의 2가의 일부를 3가로 한 녹색형광체를 작성한다.

다음으로, 수용액으로부터 형광체를 작성하는 제법에 관하여 설명한다. 형광체를 구성하는 원소(Ba, Mg, Al, Mn)를 함유하는 유기금속염(예를 들면 알콕시드 나 아세틸아세톤) 또는 질산염을 미리 형광체의 조성인 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 나 $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 가 되는 것과 같은 배합비로 물에 용해한 후, 가수분해하여 공침물(共沈物)(수화물(水和物))을 제작한다. 그것을 수열합성(水熱合成)(오토클레이브 속에서 결정화)하거나, 공기 중에서 소성하거나, 또는 고온로(高溫爐) 중에 분무함으로써 분체를 제작한다. 그 후, 얻어진 분체를 1200°C 1500°C의 공기 중에서 2시간 정도 소성한 후, 결정면이 파단하지 않을 정도로 가볍게 분쇄하여 체로 거른다. 다음으로, 이것을 1200°C 1500°C의 질소(N_2)분위기 중, 또는 질소(N_2)-수소(H_2)분위기 중에서 소성한 후, 분쇄하고 체로 걸러 평균 입경이 0.2 μm 3 μm 인 형광체입자로 한다. 다음으로, 이것을 산소분위기 중 또는 질소-산소 혼합 가스의 분위기 중에서 600°C 1000°C로 소성함으로써 Mn이온의 2가의 일부를 3가로 한 녹색형광체를 작성한다. 이 제법에서도, 각 조성범위는 고상반응법과 같다.

본 실시형태에서는, 녹색형광체입자의 입경은 0.1 μm 3 μm 로 작고, 조도 분포도 양호하지만, 0.1 μm 2 μm 의 범위가 더 바람직하다. 또한, 조도 분포는 최대 입경이 평균값의 4배 이하이고 최소값이 평균값의 1/4이상이 더 바람직하다. 일반적으로, 형광체입자에서 자외선이 도달하는 영역은, 입자 표면으로부터 수백nm 정도로 알고, 대부분 표면에서밖에 발광하지 않는다. 형광체입자의 입경이 2 μm 이하가 되면 상대적으로 발광에 기여하는 입자의 표면적 비율이 증가하여 형광체층의 발광효율은 높은 상태로 유지되지만, 3 μm 이상이 되면, 형광체의 두께가 20 μm 이상 필요해져서 방전공간을 충분히 확보할 수 없다. 또한, 0.1 μm 이하와 같이 입경이 작 아지면 결함이 생기기 쉽고 휘도가 낮아진다.

또한, 녹색형광체입자로서, $ReBO_3:Tb$ (단, Re는 Sc, Y, La, Ce, Gd 중 어느 하나의 종)를 이용하고, Re에 대하여 Tb를 0.05mol% 0.2mol% 첨가하여, 상기의 알루미늄산화합물 형광체에 이트륨산화물계화합물 형광체를 혼합시키고 있다. 그 때문에, 양(+)대전이고 휘도가 높은 형광체로 할 수 있다.

다음으로 본 발명의 실시형태에서는, 청색형광체로서, $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 또는 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 로 나타내어지는 화합물을 이용하고 있고, x의 값이 $0.05 \leq x \leq 0.2$, y의 값을 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 로 하고 있다. 또한, 적색형광체로서, $(Y, Gd)_{1-x}Eu_xBO_3$ 또는 $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ 로 나타내어지는 화합물을 이용하고, x의 값은 $0.01 \leq x \leq 0.3$ 으로 하고 있다.

또한, 본 발명의 플라즈마 디스플레이 장치를 구성하는 PDP는 이하의 공정에 의해서 제작되어 있다. 즉, 녹색형광체, 청색형광체, 적색형광체의 대전 상태, 즉 표면전하를 전부 양(+)으로 한 형광체입자와, 주로 에틸셀룰로오스와 α -테르피네올을 바인더로 한 페이스트를 이용하여 각 색의 형광체층을 제1 패널기판 상에 설치하는 설치공정과, 설치된 페이스트에 포함되는 바인더를 소실(燒失)시키는 소성공정과, 소성공정에 의해 형광체입자가 기판 상에 설치된 제1 패널과 별도로 형성한 제2 패널을 겹쳐 봉착하는 공정에 의해 제작되어 있다.

이하, 본 발명에 관한 플라즈마 디스플레이 장치의 실시예에 관하여 도면을 참조하면서 설명한다.

도 1은 본 발명의 실시형태에서의 PDP의 전면 유리 기판을 제거한 개략평면도이고, 도 2는 PDP의 화상 표시 영역의 구조를 단면으로 도시하는 사시도이다. 또한, 도 1에서는 표시 전극군, 표시 스캔 전극군, 어드레스 전극군의 개수 등에 관해서는 알기 쉽게 하기 위해서 일부 생략하여 도시하고 있다.

도 1에 도시하는 바와 같이, PDP(100)는, 전면 유리 기판(101)(도시하지 않음)과, 배면 유리 기판(102)과, N개의 표시 전극(103)과, N개의 표시 스캔 전극(104)(N개패를 도시하는 경우는 그 숫자를 붙인다)과, M개의 어드레스 전극(107)군(M개패를 도시하는 경우는 그 숫자를 붙인다)와, 사선으로 도시하는 기밀 시일층(121)으로 이루어지고, 표시 전극(103), 표시 스캔 전극(104), 어드레스 전극(107)에 의한 3전극 구조의 전극 매트릭스를 가지고 있으며, 표시 전극(103) 및 표시 스캔 전극(104)과 어드레스 전극(107)과의 교점에 표시 셀이 형성되어, 화상 표시 영역(123)이 형성되어 있다.

이 PDP(100)는, 도 2에 도시하는 바와 같이, 전면 유리 기판(101)의 하나의 주면 상에 표시 전극(103), 표시 스캔 전극(104), 유전체 유리층(105), MgO 보호층(106)이 배치된 전면 패널과, 배면 유리 기판(102)의 하나의 주면 상에 어드레스 전극(107), 유전체 유리층(108), 격벽(109) 및 형광체층(110R, 110G, 110B)이 설치된 배면 패널이 서로 당겨져, 전면 패널과 배면 패널의 사이에 형성되는 방전공간(122) 내에 방전 가스가 봉입된 구성으로 되어 있고, 도 3에

도시하는 PDP 구동장치(150)에 접속되어 플라즈마 디스플레이 장치(160)를 구성하고 있다.

도3에 도시하는 바와 같이, 플라즈마 디스플레이 장치(160)는, PDP(100)에 표시 드라이버 회로(153), 표시 스캔 드라이버 회로(154), 어드레스 드라이버 회로(155)를 가지고 있고, 컨트롤러(152)의 제어에 따라서 점등시키고자 하는 셀에 대응하는 표시 스캔 전극(104)과 어드레스 전극(107)에 방전전압을 인가함으로써 그 사이에서 어드레스 방전을 행하고, 그 후 표시 전극(103), 표시 스캔 전극(104) 간에 펄스전압을 인가하여 유지방전을 행한다. 이 유지방전에 의해, 해당 셀에서 자외선이 발생하고, 이 자외선에 의해 여기된 형광체층이 발광함으로써 셀이 점등하여, 각 색 셀의 점등, 비점등의 조합에 의해서 화상이 표시된다.

다음으로, 상술한 PDP(100)에 관하여, 그 제조방법을 도 4 및 도 5를 참조하면서 설명한다. 도 4는 PDP의 화상 표시 영역의 구조를 도시하는 단면도이다. 도 4에서, 전면 패널은 전면 유리 기판(101) 상에, 우선 각 N개의 표시 전극(103) 및 표시 스캔 전극(104)(도 2에서는 각 2개만 표시하고 있다)을 교대로 또한 평행하게 스트라이프 형상으로 형성한 후, 그 위를 유전체 유리층(105)으로 피복하고, 또한 유전체 유리층(105)의 표면에 MgO 보호층(106)을 형성함으로써 제작된다.

표시 전극(103) 및 표시 스캔 전극(104)은, ITO로 이루어지는 투명전극과 은으로 이루어지는 버스 전극으로 구성되는 전극이고, 버스 전극용의 은페이스트는 스크린인쇄에 의해 도포한 후, 소성함으로써 형성된다.

유전체 유리층(105)은, 납계의 유리재료를 포함하는 페이스트를 스크린인쇄로 도포한 후, 소정 온도, 소정 시간(예컨대 560°C에서 20분) 소성함으로써, 소정의 층의 두께(약 20 μ m)이 되도록 형성한다. 상기 납계의 유리재료를 포함하는 페이스트로는, 예컨대, PbO(70wt%), B₂O₃ (15wt%), SiO₂ (10wt%) 및 Al₂O₃ (5wt%)와 유기 바인더(α -테르피네올에 10%의 에틸셀룰로오스를 용해한 것)의 혼합물이 사용된다. 여기서, 유기 바인더란 수지를 유기용매에 용해한 것으로, 에틸 셀룰로오스 이외로 수지로서 아크릴수지, 유기용매로서 부틸카르비톨 등도 사용할 수 있다. 또한, 이러한 유기 바인더에 분산제(예컨대, 글리세릴 트리올레이트)를 혼입시켜도 된다.

MgO 보호층(106)은, 산화마그네슘(MgO)으로 이루어지고, 예컨대 스퍼터링법이나 CVD법(화학증착법)에 의해서 소정의 두께(약 0.5 μ m)가 되도록 형성된다.

한편, 배면 패널은, 우선 배면 유리 기판(102) 상에, 전극용의 은페이스트를 스크린인쇄나 포토그래피법으로 형성하고, 그 후 소성함으로써 M개의 어드레스 전극(107)이 나열 형성된 상태로 형성된다. 그 위에 납계의 유리재료를 포함하는 페이스트가 스크린인쇄법으로 도포되어 유전체 유리층(108)이 형성되고, 동일하게 납계의 유리재료를 포함하는 페이스트를 스크린인쇄법에 의해, 소정의 피치로 반복 도포하거나, 포토그래피법에 의해서 격벽(109)이 형성된다. 이 격벽(109)에 의해, 방전공간(122)은 라인 방향으로 1개의 셀(단위발광영역)마다 구획된다.

또한, 도 4에 도시하는 바와 같이, 격벽(109)의 간극 치수(W)가 일정값 32인치 50인치의 HD-TV의 사양에 맞추어 130 μ m 240 μ m 정도로 규정된다. 그리고, 격벽(109)의 홈에, 표면이 양(+)으로 대전하고 있는 산화이트륨계화합물의 적색(R), 표면이 양(+)으로 대전하고 있는 β -알루미나 결정 구조를 가지는 알루미늄염계화합물의 청색(B), 표면이 양(+) 대전하고 있는 β -알루미나 결정 구조를 가지는 알루미늄염계화합물 또는 산화이트륨계화합물의 녹색(G)의 각 형광체입자와 유기 바인더로 이루어지는 페이스트 형상의 형광체 잉크를 도포하고, 이것을 400°C 590°C의 온도에서 소성하여 유기 바인더를 소실시킴으로써, 각 형광체입자가 결합하여 이루어지는 형광체층(110R, 110B, 110G)가 형성된다. 이 형광체층(110R, 110B, 110G)의 어드레스 전극(107)상에서의 적층방향의 두께(L)은, 각 색 형광체입자의 평균 입경의 약 8배 25배 정도로 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 형광체층에 일정한 자외선을 조사하였을 때의 휘도(발광효율)를 확보하기 위해서, 형광체층은 방전공간에서 발생한 자외선을 투과시키지 않고 흡수하기 위해서는 형광체입자가 최저라도 8층, 바람직하게는 20층 정도 적층된 두께를 유지하는 것이 바람직하다. 그 이상의 두께가 되면 형광체층의 발광효율은 거의 포화하여 버리고, 20층을 넘는 두께가 되면 방전공간(122)의 크기를 충분히 확보할 수 없게 된다. 또한, 수열합성법 등에 의해 얻어진 형광체입자와 같이, 그 입경이 충분히 작고, 또한 구 형상이면, 구 형상이 아닌 입자를 사용하는 경우에 비교하여 적층 단수가 동일한 경우이더라도 형광체층에 충전도가 높아지는 동시에, 형광체입자의 총 표면적이 증가하기 때문에, 형광체층에서의 실제의 발광에 기여하는 형광체입자 표면적이 증가하여 더 발광효율이 높아진다. 이 형광체층(110R, 110G, 110B)의 합성 방법에 관해서는 후술한다.

이와 같이 하여 작성된 전면 패널과 배면 패널은, 전면 패널의 각 전극(표시 전극(103), 표시 스캔 전극(104))과 배면 패널의 어드레스 전극(107)이 직교하도록 겹쳐지는 동시에, 패널 주변부에 봉착용 유리를 배치하고, 이것을 예컨대 450°C 정도에서 10분 20분간 소성하여, 기밀 시일층(121)(도 1)을 형성시킴으로써 봉착된다. 그리고, 일단, 방전공간(122) 내를 높은 진공(예컨대, 1.1 $\times 10^{-4}$ Pa)으로 배기 한 후, 방전 가스(예컨대, He-Xe계, Ne-Xe계의 불활성 가스)를 소정의 압력으로 봉입함으로써 PDP(100)가 작성되고, 이 PDP(100)를 방전전압 175V, 주파수 200kHz에서 5시간 에이징하여 제작한다.

도 5는, 형광체층을 형성할 때에 이용하는 잉크 도포 장치의 개략구성도이다.

도 5에 도시하는 바와 같이, 잉크 도포 장치(200)는 서버(210), 가압 펌프(220), 헤더(230) 등을 구비하고, 형광체 잉크를 비축하는 서버(210)로부터 공급되는 형광체 잉크는, 가압 펌프(220)에 의해 헤더(230)에 가압되어 공급된다. 헤더(230)에는 잉크실(230a) 및 노즐(240)(내경이 30 μ m ~ 120 μ m)이 설치되어 있고, 가압되어 잉크실(230a)에 공급된 형광체 잉크는, 노즐(240)로부터 연속적으로 토출된다. 이 노즐(240)의 구경(D)은, 노즐의 막힘 방지를 위해 30 μ m 이상, 또한 도포 시의 격벽(109)으로부터의 튜밍 방지를 위해 격벽(109)간의 간격(W)(약 130 μ m ~ 200 μ m) 이하로 하는 것이 바람직하고, 통상 30 μ m ~ 130 μ m로 설정된다.

헤더(230)는, 헤더주사기구(도시하지 않음)에 의해서 직선적으로 구동되도록 구성되어 있고, 헤더(230)를 주사시키는 동시에 노즐(240)로부터 형광체 잉크(250)를 연속적으로 토출함으로써, 배면 유리 기판(102) 상의 격벽(109) 사이의 홈에 형광체 잉크가 균일하게 도포된다. 여기서, 사용되는 형광체 잉크의 점도는 25°C에서, 1500CP(센티푸아즈) ~ 50000CP(센티푸아즈)의 범위로 유지되고 있다.

또, 상기 서버(210)에는 교반장치(도시하지 않음)가 구비되어 있고, 그 교반에 의해 형광체 잉크 중의 입자의 침전이 억제된다. 또한 헤더(230)는, 잉크실(230a)나 노즐(240)의 부분도 포함시켜 일체 성형된 것으로, 금속재료가 무기재료 등을 기계 가공 및 방전 가공함으로써 제작된 것이다.

또한, 형광체층을 형성하는 방법으로는, 상기 방법에 한정되는 것이 아니라, 예컨대, 포토리소그래피법, 스크린인쇄법, 및 형광체입자를 혼합시킨 필름을 설치 하는 방법 등, 여러 가지 방법을 이용할 수 있다.

각 색의 형광체 잉크는, 형광체입자, 바인더, 용매가 혼합되어, 1500CP(센티푸아즈) ~ 50000CP(센티푸아즈)가 되도록 조합된 것으로, 필요에 따라서 계면활성제, 실리카, 분산제(0.1wt% ~ 5wt%) 등을 첨가하여도 된다.

이 형광체 잉크에 조합되는 적색형광체로는, $(Y, Gd)_{1-x}Eu_xBO_3$ 또는 $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ 로 나타내어지는 화합물이 이용된다. 이들은, 그 모체재료를 구성하는 Y원소의 일부가 Eu로 치환된 화합물이다. 여기서, Y원소에 대한 Eu원소의 치환량 x는, $0.01 \leq x \leq 0.3$ 의 범위가 되는 것이 바람직하다. 이 이상의 치환량으로 하면, 휘도는 높아지지만, 휘도 열화가 현저해지기 때문에 실용적이지 않다. 한편, 이 치환량 이하인 경우에는, 발광중심인 Eu의 조성비율이 저하하여, 휘도가 저하하여 형광체로서 사용할 수 없게 되기 때문이다.

녹색형광체로는, 표면이 양(+)으로 대전한 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 나 $xBaO \cdot yAl_2O_3 \cdot zMnO$ 또는 $YBO_3:Tb$ 로 나타내어지는 화합물이 이용된다.

청색형광체로는, $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 또는 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 로 나타내어지는 화합물이 이용된다. $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$, $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 는, 그 모체재료를 구성하는 Ba원소의 일부가 Eu 또는 Eu와 Sr로 치환된 화합물이다. 여기서, Ba원소에 대한 Eu원소의 치환량 x은, 전자의 청색형광체에서는 $0.03 \leq x \leq 0.2$, $0.1 \leq y \leq 0.5$ 의 범위가 되는 것이 바람직하다.

형광체 잉크에 조합되는 바인더로는, 에틸셀룰로오스나 아크릴수지를 이용하고(잉크의 0.1wt% ~ 10wt%를 혼합), 용매로는, α -테르피네올, 부틸카르비톨을 이용할 수 있다. 또, 바인더로서 PMA나 PVA 등의 고분자를, 용매로서 디에틸렌글리콜, 메틸에테르 등의 유기용매를 이용할 수도 있다.

본 실시형태에서는, 형광체입자로는, 고상소성법, 수용액법, 분무소성법, 수열합성법에 의해 제조된 것이 이용된다. 다음으로 각 형광체의 합성방법에 관하여 서술한다.

(1) 청색형광체

(수열합성법에 의한 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 에 관하여)

우선, 혼합액 작성 공정에서, 원료가 되는, 질산바륨($Ba(NO_3)_2$), 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2$), 질산알루미늄($Al(NO_3)_3$), 질산유로퓸($Eu(NO_3)_3$)을 몰비가 1-x:1:10:x($0.03 \leq x \leq 0.25$)가 되도록 혼합하고, 이것을 수성매체에 용해하여 혼합액을 작성한다. 이 수성매체로서, 이온교환수, 순수(純水)가 불순물을 포함하지 않는 점에서 바람직하지만, 이들에 비수용매(메탄올, 에탄올 등)가 포함되어 있더라도 사용할 수 있다. 다음으로, 수화혼합액을 금 또는 백금 등의 내식성, 내열성을 가지는 용기에 넣고, 예컨대 오토클레이브 등으로 가압하면서 가열할 수 있는 장치를 이용하여, 고압용기 속에서 소정 온도(100°C ~ 300°C), 소정 압력(0.2MPa ~ 10MPa) 하에서 수열합성(12시간 ~ 20시간)을 행한다.

다음으로, 이 분체를 환원분위기(예컨대 수소를 5%, 질소를 95% 포함하는 분위기) 하에서, 소정 온도, 소정 시간(예컨대, 1350°C에서 2시간) 소성하고, 다음으로 이것을 분급함으로써 원하는 청색형광체($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$)를 얻는다. 다음으로, 이 분체를 물(H_2O)나 탄화수소(C_xH_y)의 흡착 사이트를 감소시키기 위해서, 산소-질소

분위기 중에서 700°C 1000°C의 온도로 소성하여, 2가의 Eu이온(환원분위기 하에서 제작한 청색형광체의 Eu이온은 대부분이 2가)의 일부를 3가로 하여 산소결함을 제거한다. 또한, 상기 수화혼합물을 금 또는 백금의 용기에 넣지 않고, 이 수화혼합물을 노즐로부터 고온로에 취부(吹付)하여 형광체를 합성하는 분무법에 의해서도 청색형광체를 작성할 수 있다.

(고상반응법에 의한 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 에 관하여)

이 형광체는, 상술한 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 와 원료가 상이할 뿐이고 고상반응법으로 작성한다. 이하, 그 사용하는 원료에 관하여 설명한다.

원료로서, 수산화바륨($Ba(OH)_2$), 수산화스트론튬($Sr(OH)_2$), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 수산화유로퓸($Eu(OH)_2$)을 필요에 따른 몰비가 되도록 칭량하고, 이들을 플럭스로서의 AlF_3 와 함께 혼합하여, 소정 온도(1300°C 1400°C)에서, 소정 시간(12시간 20시간) 소성함으로써, Mg, Al을 4가의 이온으로 치환한 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 를 얻을 수 있다. 이 방법으로 얻어지는 형광체입자의 평균 입경은 0.1μm 3.0μm 정도이다. 다음으로, 이것을 환원분위기(예컨대 수소 5%, 질소 95%의 분위기) 하에서, 소정 온도, 소정 시간으로 (1000°C 1600°C에서 2시간) 소성 후, 공기분급기에 의해서 분급하여 형광체분(螢光體粉)을 작성한다. 다음으로, 이를 물(H_2O)나 탄화수소(C_xH_y)의 흡착 사이트를 없애기 위해서, 산소-질소분위기 중에서 700°C 1000°C의 온도로 소성하여, Eu이온의 2가의 일부를 3가로 하여 산소결함을 제거한다.

또 형광체의 원료로서, 산화물, 질산염, 수산화물을 주로 이용하였으나, Ba, Sr, Mg, Al, Eu 등의 원소를 포함하는 유기금속화합물, 예컨대 금속알콕시드나 아세틸아세톤 등을 이용하여, 형광체를 작성할 수도 있다.

(2)녹색형광체

(고상법에 의한 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 에 관하여)

우선, 원료인 탄산바륨($BaCO_3$), 탄산마그네슘($MgCO_3$), 산화알루미늄(Al_2O_3), 발광물질인 탄산망간($MnCO_3$)을 필요한 몰비가 되도록 배합한다. 다음으로, 소량의 플럭스(AlF_3)와 이들의 배합물을 혼합하여, 이를 공기 중에서 1200°C 1500°C의 온도로 2시간 소성한다. 다음으로, 이를 응집물이 풀릴 정도로 가볍게 분쇄 후, 질소분위기 중 또는 질소-수소분위기 중에서 1200°C 1500°C의 온도에서 소성한다. 그리고 이를 분쇄 후, 물(H_2O)나 탄화수소(C_xH_y)의 흡착 사이트를 저감하기 위해서, 산소분위기 또는 산소-질소분위기 중에서 600°C 1000°C의 온도로 소성하여, Mn이온의 2가의 일부를 3가로 하여 산소결함을 제거하여, 양(+)으로 대전하는 녹색형광체를 작성한다.

(수열합성법에 의한 $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 에 관하여)

우선, 혼합액 제작공정에서, 원료인 질산바륨($Ba(NO_3)_2$), 란타노이드원소의 질산염($M(NO_3)_3$), 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2$), 질산알루미늄($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)가 필요한 몰비가 되도록 수용액 중에서 배합하고, 발광재료로서 질산망간($Mn(NO_3)_2$), 질산유로퓸($Eu(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)를 필요량, 첨가하여 혼합액을 작성한다.

다음으로, 이 혼합액에 염기성수용액(예컨대 암모니아수용액)을 적하(滴下)함으로써, 수화물을 형성시킨다. 그 후, 이 수화물과 이온교환수를 백금이나 금 등의 내식성, 내열성을 가지는 것으로 이루어지는 용기 중에 넣고, 예컨대 오토 클레이브를 이용하여 고압용기 속에서 소정 온도, 소정 압력(예컨대, 온도 100°C 300°C, 압력 0.2MPa 10MPa)의 조건에서 소정 시간(예컨대, 2시간 20시간) 수열합성을 행한다. 그 후, 건조함으로써, $xBaO \cdot yMgO \cdot zAl_2O_3 \cdot aMnO$ 의 형광체를 작성한다. 다음으로 이 분체를 질소분위기 중 또는 질소-수소분위기 중에서 1200°C 1500°C의 온도에서 소성하여 양(+)으로 대전한 녹색형광체를 작성한다. 이 때 입경은 5μm 15μm로 성장한다. 이를 제트밀로 평균 0.1μm 3μm이 될 때까지 분쇄 후, 물(H_2O)나 탄화수소(C_xH_y)의 흡착 사이트를 저감하기 위해서, 공기 중 또는 질소-산소분위기 중에서 600°C 1000°C의 온도로 소성하여, 산소결함을 제거한 양(+)으로 대전한 녹색형광체로 한다.

(고상법에 의한 $YBO_3:Tb$ 에 관하여)

우선, 원료인 Y_2O_3 , B_2O_3 , Tb_2O_3 를 각각 형광체의 몰비에 따라 배합하여, 소량의 플럭스(NH_4Cl)와 함께 질소 또는 질소-수소분위기 중에서 1000°C 1400°C의 온도로 소성 후, 질소-산소분위기 중에서 600°C 900°C의 온도로 소성하여, 산소결함을 제거한 양(+)으로 대전한 녹색형광체를 얻는다.

(3)적색형광체

(수열합성법에 의한 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 에 관하여)

혼합액 제작공정에서, 원료인 질산이트륨($Y_2(NO_3)_3$), 수질산가돌리늄($Gd_2(NO_3)_3$), 붕산(H_3BO_3), 질산유로퓸($Eu_2(NO_3)_3$)을, 몰비가 $1-x:2:x$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) (Y 와 Gd 의 비는 65 대 35)가 되도록 혼합하고, 다음으로 이를 공기 중에서 $1200^\circ C$ ~ $1350^\circ C$ 의 온도로 2시간, 열처리한 후, 분급하여 적색형광체를 얻는다. 적색형광체는 공기 중에서 소성하고 있기 때문에, 산소-질소 중에서 소성하지 않더라도 산소결함이 비교적 적으나, 분급공정에서 결함이 생기는 경우가 있어 소성하는 것이 바람직하다.

(수열합성법에 의한 $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ 에 관하여)

혼합액 작성공정에서, 원료인 질산이트륨($Y_2(NO_3)_3$), 질산유로퓸($Eu(NO_3)_3$)을, 몰비가 $2-x:x$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$)가 되도록 배합하고, 이온교환수에 용해하여 혼합액을 작성한다. 다음으로, 수화공정에서, 이 수용액에 대하여 염기성수용액(예컨대, 암모니아수용액)을 첨가하여 수화물을 형성시킨다. 그 후, 수열합성공정에서, 이 수화물과 이온교환수를 백금이나 금 등의 내식성, 내열성을 가지는 용기 속에 넣어, 예컨대 오토클레이브를 이용하여 고압용기 속에서 온도 $100^\circ C$ ~ $300^\circ C$, 압력 $0.2 MPa$ ~ $10 MPa$ 의 조건하에서 3시간 ~ 12시간 수열합성을 행한다. 그 후, 얻어진 화합물을 건조하여 원하는 $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ 가 얻어진다. 다음으로, 이 형광체를 공기 중에서 $1300^\circ C$ ~ $1400^\circ C$ 의 온도에서 2시간 소성한 후, 분급하여 적색형광체로 한다. 이 수열합성공정에 의해 얻어지는 형광체는 입경이 $0.1 \mu m$ ~ $2.0 \mu m$ 정도가 되고, 또한 그 형상이 구 형상이 된다. 이 입경, 형상은 발광특성이 뛰어난 형광체층을 형성하는 데 적합하다. 이들 적색형광체는 공기 중에서 소성하기 때문에 산소결함이 적고, 따라서 물(H_2O)나 탄화수소(C_xH_y)의 흡착도 적다.

이들 형광체를 각각의 형광체층에 이용하고 있기 때문에, 대전의 차이에 의한 형광체 도포공정에서의 영향이나, 패널의 색도 변화나 휘도 저하, 나아가 방전의 불안정성 등의 과제를 해결할 수 있다.

[평가실험 1]

이하, 본 발명의 플라즈마 디스플레이 장치의 성능을 평가하기 위해서, 상기 실시형태에 기초하여 각 색 형광체의 샘플을 제작하여 성능평가실험을 행한 결과에 관하여 설명한다. 플라즈마 디스플레이 장치는, 대각 치수가 42인치의 크기를 가 지고(립 피치 $150 \mu m$ 의 HD-TV 사양), 유전체 유리층의 두께는 $20 \mu m$, MgO 보호층의 두께는 $0.5 \mu m$, 표시 전극과 표시 스캔 전극의 사이의 거리는 $0.08 mm$ 가 되도록 제작하였다. 또한, 방전공간에는 네온을 주체로 크세논가스를 5% 혼합한 방전 가스가 $66.5 kPa$ 의 압력으로 봉입되어 있다.

평가 결과를 표 1에 도시한다.

<표 1>

시 료 번 호	녹색형광체: xBaO · yMgO · zAl ₂ O ₃ · aMnO					적색형광체 (Y,Gd) _{1-x} BO ₃ :Eu _x		청색형광체 Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇		
	x의 양	y의 양	z의 양	a의 양	Mn2가에 대한 Mn3가의 비율	x의 양	제조방법 Eu3가의 비율	x의 양	Eu2가에 대한 Eu3가의 비율	
1	0.7	0.05	5	0.05	1.0%	0.10	고상반응법 100%	0.05	10%	
2	0.75	0.10	5.3	0.1	5.0%	0.20	분무법 100%	0.12	20%	
3	0.8	0.15	5.5	0.12	15.0%	0.30	수용액법 100%	0.05	50%	
4	0.9	0.18	5.9	0.15	20.0%	0.15	수열합성법 100%	0.10	50%	
5	0.95	0.20	6	0.2	30.0%	0.15	고상반응법 100%	0.10	60%	
6*	0.85	0.15	5	0.15	5.0%	0.15	고상반응법 100%	0.10	1%	
	녹색형광체 xBaO · yAl ₂ O ₃ · zMnO					적색형광체 (Y _{1-x}) ₂ O ₃ :Eu _x		청색형광체 Ba _{1-x-y} Sr _y MgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu _x		
	x의 양	y의 양	z의 양		Mn2가에 대한 Mn3가의 비율	x의 양	제조방법 Eu3가의 비율	x의 양	Eu3가의 비율	
7	0.9	5.50	0.05		10%	0.01	수열합성법 100%	0.01	50%	
8	0.7	6.00	0.1		15%	0.10	분무법 100%	0.02	50%	
9	0.85	5.00	0.15		5%	0.15	수용액법 100%	0.05	50%	
10	0.9	5.00	0.2		30%	0.20	고상반응법 100%	0.1	50%	
11*	0.9	5.00	0.2		0.10%	0.20	고상반응법 100%	0.1	50%	
	녹색형광체 0.8BaO · 5.5Al ₂ O ₃ · 0.12MnO와 ReBO ₃ 혼합					적색형광체 (Y _{1-x}) ₂ O ₃ :Eu _x		청색형광체 Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇		
	Mn3가15%의 알루미늄 산계 화합물의 비율		ReBO ₃ :Tb의 양 %			x의 양	제조방법 Eu3가의 비율	x의 양	Eu3가의 비율	
12	50%		Re=Y : 50%			0.15	고상반응법 100%	0.01	50%	
13	40%		Re=Sc : 60%			0.15	고상반응법 100%	0.01	50%	
14	60%		Re=La : 40%			0.15	고상반응법 100%	0.01	50%	
15	70%		Re= Ce : 30%			0.15	고상반응법 100%	0.01	50%	
16	50%		Re=Gd : 50%			0.15	고상반응법 100%	0.01	50%	
17*	50%		Zn ₂ SiO ₄ :Mn : 50%			0.15	고상반응법 100%	0.01	Eu3가 1%	
18*	Zn ₂ SiO ₄ :Mn						0.15	고상반응법 100%	0.01	Eu3가 0.5%

*시료번호 6, 11, 17, 18은 비교예

샘플 1 6은, 녹색형광체에는 산소-질소 중에서 소성하여 작성하고, 양(+)으로 대전하는 $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a\text{MnO}$ 의 형광체를 이용하고, 적색형광체로는 $(Y, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$ 의 형광체를 이용하며, 청색형광체로는 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 의 형광체를 각각 이용한 플라즈마 디스플레이 장치의 평가결과이고, 형광체의 합성방법, 각 원료의 조성 x, y, z, a 및 Mn이온, Eu이온의 2가에 대한 3가의 양을 표 1과 같이 변화시킨 것이다.

샘플 7 11은, 녹색형광체로는 산소-질소 중에서 소성하여 작성한 $x\text{BaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO}$ 의 형광체를 이용하고, 적색형광체로는 $Y_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 의 형광체를 이용하며, 청색형광체로는 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 의 형광체를 이용한 플라즈마 디스플레이 장치의 평가결과이고, 상기와 같이, 형광체 합성방법의 조건, 및 각 원료 조성 x, y, z 및 Mn이온, Eu이온의 2가에 대한 3가의 양을 표 1과 같이 변화시킨 것이다.

또한, 샘플 12 16은 녹색형광체로는 산소-질소 중에서 소성하여 작성한 양(+)으로 대전하는 $x\text{BaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO}$ 의 형광체와 $\text{ReBO}_3:\text{Tb}$ 의 형광체와의 혼합형광체를 이용하고, 적색형광체로는 $(Y_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 를, 청색형광체로는 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 을 이용한 패널이고, 상기와 같이 형광체 합성방법, 각 원료 조성 x, y, z 및 Mn이온, Eu이온의 2가에 대한 3가의 양을 표 1과 같이 변화시킨 것이다.

또한, 표 1중의 샘플 6은 비교예로, 청색형광체의 산소-질소분위기 중에서의 소성이 불충분(Eu이온의 3가의 양이 1%)인 형광체의 조합을 이용한 패널의 경우이다(타색은 샘플 5와 같음). 또한, 샘플 11은 비교예로, 녹색형광체의 산

소-질소분위기 중의 소성이 불충분(Mn이온의 3가가 0.1%)인 형광체의 조합을 이용한 패널의 경우이다(타색은 샘플 10과 같음). 또한, 샘플 17은 비교예로, $Zn_2SiO_4:Mn$ 을 녹색형광체 중에 50% 혼합한 샘플이고, 적색형광체, 청색형광체는 샘플 12와 동일하다. 샘플 18도 역시 비교예로, 녹색형광체로 음(-)으로 대전하는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 을 이용한 경우로, 청색형광체는 종래 사용되고 있던 Eu이온의 3가가 적은 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 을 이용한 패널이다.

형광체층의 형성에 사용한 형광체 잉크는, 표 1에 도시하는 각 형광체입자를 사용하여 형광체, 수지, 용제, 분산제를 혼합하여 작성하였다. 그 때의 형광체 잉크의 점도(25°C)를 측정한 결과, 모두 점도가 1500CP(센티푸아즈) 50000 CP(센티푸아즈)의 범위로 유지되고 있고, 형성된 형광체층을 관찰한 바, 모두 격벽의 벽면에 노즐의 막힘이 없고 균일하게 형광체 잉크가 도포되어 있었다. 또한, 각 샘플의 작성에서, 도포에 사용한 노즐의 구경은 100 μm 이고, 형광체층에 사용한 형광체입자는, 평균 입경 0.1 μm 3.0 μm 이고 최대 입경 8 μm 이하이다.

(실험 1)

제작된 샘플 1 16 및 비교 샘플 17 18에 관하여, 우선 작성한 녹색형광체를 글로우오프법(조명학회지 제76권 제10호 평성4년 PP16 27)을 이용하여 환원철분에 대한 대전량으로 조사하였다. 그 결과 샘플 16의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 은 음(-)으로 대전하고 있으나 그 이외의 샘플은 양(+)으로 대전하고 있었다.

(실험 2)

작성한 PDP 중의 형광체(청색, 녹색, 적색)를 추출하여, 물(H_2O), 일산화탄소(CO), 탄산가스(CO_2) 또는 탄화수소(C_xH_y)의 흡착량을 TDS(승온탈리가스질량분석법)으로써 측정하였다. 분석용 시료는 작성한 패널로부터 채취한 형광체 100mg을 이용하여, 이를 실온으로부터 1000°C까지 승온하는 과정에서 발생하는 물의 총량을 이용하여 측정하였다.

(실험 3)

PDP 제조공정 후의 PDP의 휘도(전백(全白), 녹, 청, 적) 및 색 온도를 휘도계로 측정하였다.

(실험 4)

PDP를 점등하였을 때의 전백 표시 시의 휘도 열화, 색 온도 측정에 관해서는, 플라즈마 디스플레이 장치에 전압 175 V, 주파수 200kHz의 방전유지 펄스를 500시간 연속하여 인가하고, 그 전후에서의 PDP휘도와 색 온도를 측정하여, 거기로부터 휘도 열화 변화율($< \text{[인가 후의 휘도 - 인가 전의 휘도]} / \text{인가 전의 휘도} > \times 100$)과 색 온도의 변화율을 구하였다.

또한, 어드레스 방전시의 어드레스 미스에 관해서는 화상을 보아 명멸의 유무를 판단하여, 1개소이면 어드레스 미스 있음으로 하고 있다.

(실험 5)

녹색형광체잉크를 구경 100 μm 의 노즐을 이용하여 100시간 연속 도포하였을 때의 노즐의 막힘의 유무를 조사하였다.

(실험 6)

Mn이온, Eu이온의 2가, 3가의 비율의 측정에 관해서는, XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure) 스펙트럼법으로 측정하였다. 이들 실험결과를 표 2에 도시한다.

<표 2>

시 료 번 호	패널 내의 형광체의 물 (H ₂ O) 의 흡착량	방전유지전압 175V,200KHz1000 시간 후의 패널의 휘도변화율(%)	방전유지전압 175V,200KHz1000 시간 후의 패널 색 온도변화율(%)	어드레스 방전 시의 어드레스 미스 및 노즐의 막힘 유무
	밀리몰/g	전백 표시 시	전백 표시 시	
1	0.032	-3.5	-4.5	모두 없음
2	0.028	-3.1	-4.1	모두 없음
3	0.025	-3.6	-4.0	모두 없음
4	0.021	-2.5	-3.5	모두 없음
5	0.02	-2.0	-3.0	모두 없음
6*	0.123	-14.4	-14.5	어드레스 미스 있음 막힘 없음
7	0.03	-3.3	-3.9	어드레스 미스 있음 막힘 없음
8	0.023	-2.8	-3.6	어드레스 미스 있음 막힘 없음
9	0.027	-3.1	-3.8	어드레스 미스 있음 막힘 없음
10	0.018	-1.9	-2.9	어드레스 미스 있음 막힘 없음
11*	0.096	-10.2	-10.5	어드레스 미스 있음 막힘 없음
12	0.028	-3.2	-4.2	어드레스 미스 있음 막힘 없음
13	0.025	-2.8	-3.5	어드레스 미스 있음 막힘 없음
14	0.026	-3.1	-4	어드레스 미스 있음 막힘 없음
15	0.028	-3	-4	어드레스 미스 있음 막힘 없음
16	0.029	-3.2	-4.2	어드레스 미스 있음 막힘 없음
17*	0.158	-15.3	-16.7	모두 있음
18*	0.195	-17.2	-18.1	모두 있음

*시료번호 6, 11, 17, 18은 비교예

표 2에 도시하는 바와 같이, 비교 샘플 6, 11, 17, 18에서는 물(H₂O)이 흡착 하기 쉽게 되어 있음을 알 수 있다. 특히, 샘플 6 및 샘플 11에서는 PDP에 이용한 형광체의 조합이, 녹색형광체는 xBaO · yAl₂O₃ · zMnO 또는 xBaO · yMgO · zAl₂O₃ · aMnO이고, 또한 청색형광체는 Ba_{1-x}Eu_xMgAl₁₀O₁₇이지만, 이들 중 어느 하나를 산소-질소 중에서 소성처리를 행하지 않고 있기 때문에, 이들 형광체에 물(H₂O)나 탄화수소(C_xH_y)가 흡착하기 쉽게 되어 있다. 특히 물(H₂O)의 흡착이 소성처리한 것과 비교하여 3배 ~ 7배 많고, 또한 절대량은 물의 1/5 ~ 1/1이지만, 일산화탄소(CO), 탄산가스(CO₂), 탄화수소(C_xH_y)도 많아지고 있다. 따라서, 방전 중(구동 중)의 녹색이나 청색의 휘도의 저하가 크고, 전백 표시 시의 휘도와 색 온도(색어긋남)가 크게 저하하고 있다. 단, 샘플 6과 샘플 11에서는, 모든 형광체가 양(+)대전이기 때문에, 노즐의 막힘은 발생하지 않고 있음을 알 수 있다.

또한, 샘플 17과 샘플 18은, 녹색형광체에 Zn₂SiO₄:Mn을 이용하고 있기 때문에, 물(H₂O)나 일산화탄소(CO), 탄산가스(CO₂) 또는 탄화수소(C_xH_y)의 흡착이 많고, 자외선(147nm)이나 방전유지펄스에 의한 휘도 열화가 크고, 또한 어드레스 미스나 노즐의 막힘도 발생하고 있다.

이에 비하여, 샘플 1 ~ 5, 7 ~ 10, 12 ~ 16의 녹색형광체, 청색형광체, 적색형광체의 조합의 PDP에서는, 모두 형광체를 산소-질소분위기 중에서 소성처리를 행하고 있기 때문에, 자외선(147nm)이나 유지방전펄스에 의한 각 색의 휘도 변화율이 적고, 따라서 색 온도의 저하나 어드레스 미스가 없을 뿐만 아니라, 형광체 도포 시의 노즐의 막힘의 발생도 없다. 이는, 물(H₂O)이나 탄화수소(C_xH_y)가 흡착하기 쉬운 종래의 녹색형광체나 청색형광체를 대신하여, β-알루미나 단일결정구조이고 양(+)으로 대전하는 xBaO · yMgO · zAl₂O₃ · aMnO 또는 xBaO · yAl₂O₃ · zMnO의 녹색형광체와, Ba_{1-x}Eu_xMgAl₁₀O₁₇ 또는 Ba_{1-x-y}Eu_xSr_yAl₁₀O₁₇의 청색형광체를 산소 또는

산소-질소분위기 중에서 소성한 것을 채용함으로써, 형광체 중의 산소결합이 저감되어, 패널 중의 물(H_2O)이나 탄화수소(C_xH_y)의 발생이 억제되어, 방전에 의한 휘도 열화나, MgO 의 변질에 의한 어드레스 미스가 없어졌기 때문이다. 또한, 노즐의 막힘이 없어진 이유는, 바인더 중의 에틸셀룰로오스가 양(+)대전된 각 색형광체에는 흡착하기 쉽기 때문에 형광체 잉크의 분산성이 향상하였기 때문으로 생각된다.

이상 서술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 형광체층의 도포상태의 안정화를 도모할 수 있는 동시에, 아울러 패널의 휘도 및 색 온도의 저하가 없고, 어드레스 미스가 없는, 신뢰성이 높은 플라즈마 디스플레이 장치를 실현할 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 관한 플라즈마 디스플레이 장치는, 패널의 휘도 및 색 온도의 저하가 없고, 어드레스 미스가 없는, 신뢰성이 높은 플라즈마 디스플레이 장치를 실현할 수 있어, 텔레비전 등의 화상표시장치 등으로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다수 색의 방전 셀이 다수 배열되는 동시에, 각 방전 셀에 대응하는 색의 형광체층이 설치되고, 그 형광체층이 자외선에 의해 여기되어 발광하는 플라즈마 디스플레이 패널을 구비한 플라즈마 디스플레이 장치로서,

상기 형광체층은, β -알루미나 결정 구조를 갖는 알루미늄염계화합물 형광체 또는 이트륨산화물계 화합물 형광체로 이루어지는 녹색형광체층과, β -알루미나 결정 구조를 갖는 알루미늄염계화합물 형광체로 이루어지는 청색형광체층과, 이트륨산화물계화합물 형광체로 이루어지는 적색형광체층인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 2.

제1항에 있어서, 알루미늄염계화합물인 녹색형광체는 $x\text{BaO} \cdot y\text{MgO} \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot a\text{MnO}$ 로 나타내어지는 화합물이고, x 가 0.7 이상 0.95 이하, y 가 0.05 이상 0.2 이하, z 가 5.0 이상 6.0 이하, a 가 0.05 이상 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 3.

제1항에 있어서, 알루미늄염계화합물인 녹색형광체는 $x\text{BaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MnO}$ 로 나타내어지는 화합물이고, x 가 0.7 이상 0.95 이하, y 가 5 이상 6이하, z 가 0.05 이상 0.2 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄염계화합물인 녹색형광체 중에 존재하는 2가의 Mn 이온의 일부를 3가로 한 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 5.

제4항에 있어서, 알루미늄염계화합물인 녹색형광체 중에 존재하는 Mn 원자 중, 2가의 Mn 이온 농도가 80% 99%이고, 3가의 Mn 이온 농도가 1% 20%인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 6.

제1항에 있어서, 이트륨산화물계화합물인 녹색형광체는 $\text{ReBO}_3 : \text{Tb}$ (단, Re 는, Y , Sc , La , Ce , Gd 중의 어느 하나의 종)으로 나타내어지는 화합물이고, 알루미늄염계 화합물의 녹색형광체와 혼합하여 이용하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 7.

제1항에 있어서, 알루미늄염계화합물인 청색형광체는, $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 또는 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 로 나타내어지는 화합물이고, x 가 0.05 이상 0.2 이하, y 가 0.05 이상 0.5 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

청구항 8.

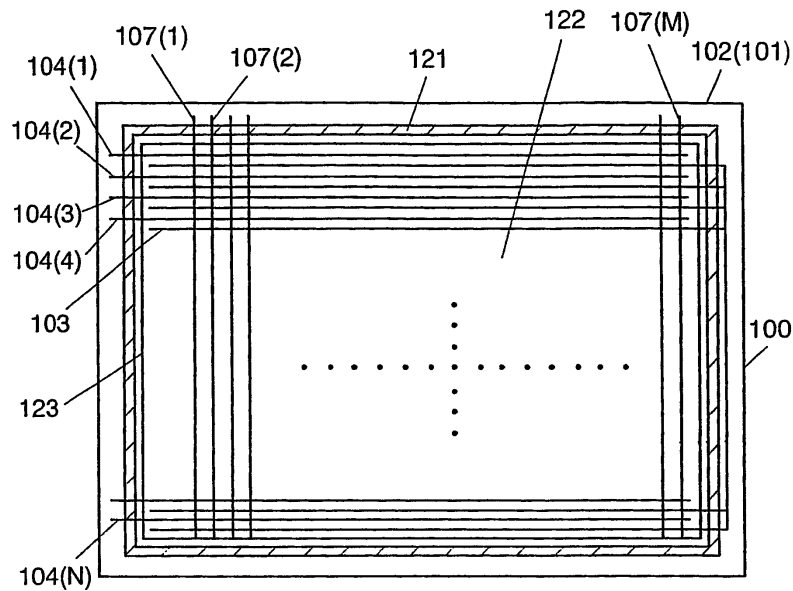
제7항에 있어서, 청색형광체 중에 존재하는 Eu 원자 중, 2가의 Eu 이온 농도가 40% 90%이고, 3가의 Eu 이온 농도가 10% 60%인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 표시장치.

청구항 9.

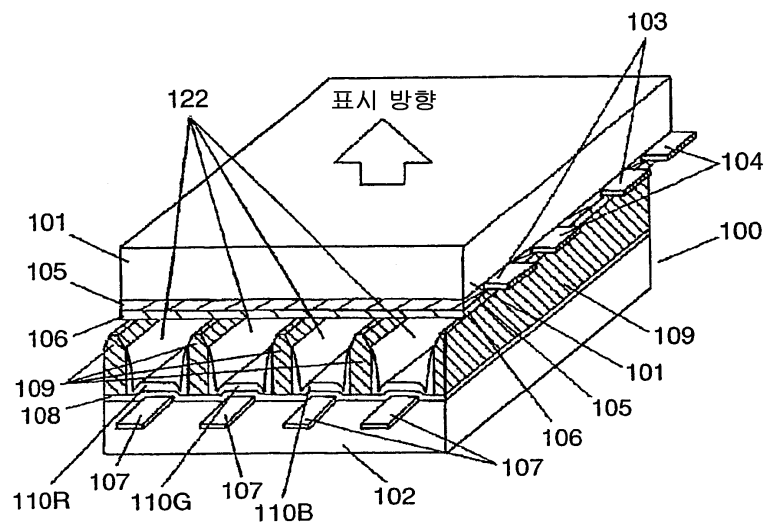
제1항에 있어서, 적색형광체는, $(Y, Gd)_{1-x}Eu_xBO_3$ 또는 $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ 으로 나타내어지는 화합물이고, x가 0.01 이상 0.3 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 디스플레이 장치.

도면

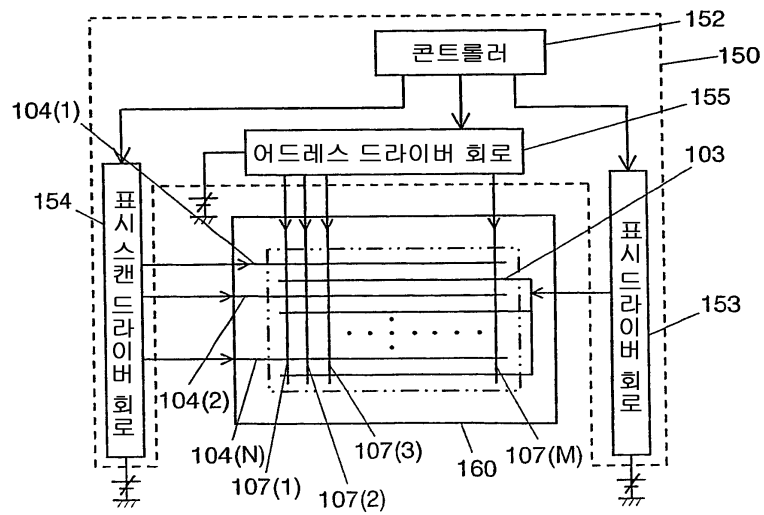
도면1



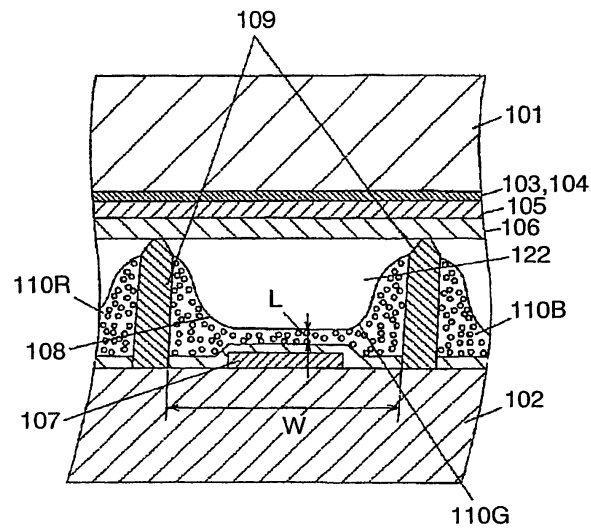
도면2



도면3



도면4



도면5

