

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01J 11/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480001792.9

[45] 授权公告日 2008年7月2日

[11] 授权公告号 CN 100399489C

[22] 申请日 2004.6.29

[21] 申请号 200480001792.9

[30] 优先权

[32] 2003.6.30 [33] JP [31] 186835/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/009506 2004.6.29

[87] 国际公布 WO2005/001874 日 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.30

[73] 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 宫前雄一郎 青木正树 杉本和彦  
瀬户口广志 日比野纯一 田中好纪

[56] 参考文献

JP10-88126A 1998.4.7

JP2000-285809A 2000.10.13

JP2001-335777A 2001.12.4

JP2002-121551A 2002.4.26

JP2001-335777A 2001.12.4

JP2002-97466A 2002.4.2

审查员 张月

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

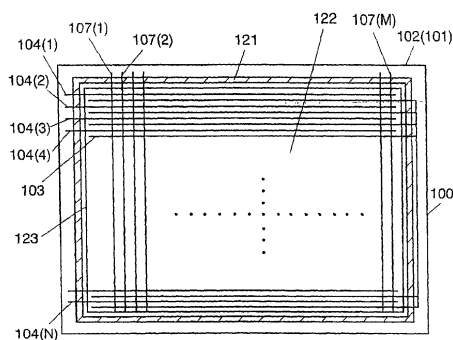
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称

等离子体显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种等离子体显示装置，其中具有：全部带正电，同时对水、一氧化碳、二氧化碳或烃吸附少或反应少的绿色荧光体。并且由含有从通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$  (式中，M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种)、通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ 、通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y$ 、 $Tb_y$ 、通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3 : Tb_y$  或通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} : Tb_y$  中选择的至少一种绿色荧光体形成绿色荧光体层。



1.一种等离子体显示装置,该装置是配备有,单色或多色放电单元多个排列,同时配置对应于各放电单元的色的荧光体层,该荧光体层通过紫外线激发而发光的等离子体显示板的等离子体显示装置,其特征在于,上述荧光体层具有绿色荧光体,该绿色荧光体是含有从:

通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ , 式中, M 为 Mg、Ca、Sr 中的任意一种, 且  $0.01 \leq a \leq 0.06$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$ ,

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$ ,

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$  中选择的至少 1 种荧光体。

2.一种等离子体显示装置,该装置是配备有,单色或多色放电单元多个排列,同时配置对应于各放电单元的色的荧光体层,该荧光体层通过紫外线激发而发光的等离子体显示板的等离子体显示装置,其特征在于,上述荧光体层具有绿色荧光体,该绿色荧光体是:

含有通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$  构成的荧光体, 式中, M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种, 并且,  $0.01 \leq a \leq 0.06$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,

和含有通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$ 、或  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$  构成的荧光体的混合荧光体。

3.一种等离子体显示装置,该装置是配备有,单色或多色放电单元多个排列,同时配置对应于各放电单元的色的荧光体层,该荧光体层通过紫外线激发而发光的等离子体显示板的等离子体显示装置,其特征在于,上述荧光体层具有绿色荧光体,该绿色荧光体是:

含有通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ , 式中, M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种, 并且,  $0.01 \leq a \leq 0.06$ ,  $0.1 \leq x < 1.0$  构成的荧光体, 和含有通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ , 式中,  $0 \leq a \leq 1$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.4$  构成的荧光体的混合荧光体。

4.一种等离子体显示装置，该装置是配备有，单色或多色放电单元多个排列，同时配置对应于各放电单元的色的荧光体层，该荧光体层通过紫外线激发而发光的等离子体显示板的等离子体显示装置，其特征在于，上述荧光体层具有绿色荧光体，该绿色荧光体是：

含有通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ ，式中，M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种，并且， $0.01 \leq a \leq 0.06$ ， $0.1 \leq x < 1.0$  构成的荧光体，和含有通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.1 \leq x < 1.0$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$  构成的荧光体的混合荧光体。

5.一种等离子体显示装置，该装置是配备有，多色放电单元多个排列，同时配置对应于各放电单元的色的荧光体层，该荧光体层通过紫外线激发而发光的等离子体显示板的等离子体显示装置，其特征在于，上述荧光体层具有绿色荧光体、蓝色荧光体及红色荧光体，上述绿色荧光体是：

包含通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ ，式中，M 为 Mg、Ca、Sr 中的任意一种，并且， $0.01 \leq a \leq 0.06$ ， $0.1 \leq x < 1.0$  的尖晶石类，或

包含通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.1 \leq x < 1.0$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$ 、

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.1 \leq x < 1.0$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$ 、

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$  的三氧化二钇类荧光体；或者是

包含通式  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ ，式中，M 为 Mg、Ca、Sr 中的任意一种，并且， $0.01 \leq a \leq 0.06$ ， $0.1 \leq x < 1.0$  的尖晶石类、和

包含通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.1 \leq x < 1.0$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$ 、

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.1 \leq x < 1.0$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$ 、

通式  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ ，式中， $0 \leq a \leq 1$ ， $0.02 \leq y \leq 0.4$  的三氧化二钇类的混合类荧光体，

上述蓝色荧光体是  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  或  $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$  的荧光体，

上述红色荧光体为  $Y_2O_3:Eu$  或  $(Y, Gd)BO_3:Eu$  的荧光体。

## 等离子体显示装置

### 技术领域

本发明涉及用于例如电视机等的图像显示的等离子体显示装置。

### 背景技术

近年，在用于计算机或电视机等的图像显示的彩色显示装置中，使用等离子体显示板（下面称作 PDP 或板）的显示装置，作为可以实现大型、薄型轻量的彩色显示装置而引人注目。

PDP 是通过加法混色所谓的 3 原色（红、绿、蓝）进行全色显示。为了进行该全色显示，PDP 具有荧光体层，该层发出作为 3 原色的红（R）、绿（G）、蓝（B）的各种颜色的光，构成该荧光体层的荧光体粒子，通过 PDP 的放电单元内产生的紫外线激发，生成各色可见光。

作为各色荧光体中使用的化合物，例如，发红光的带正（+）电的  $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$  及  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、发绿光的带负（-）电的  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、发蓝光的带正（+）电的  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  等，例如，已在非专利文献 O plus E（1996 年 2 月，No.195，pp99-100）等中作了公开。

另外，这些各色荧光体是把规定的原材料混合后，通过用  $1000^{\circ}C$  或  $1000^{\circ}C$  以上的高温加以煅烧，发生固相反应而制造，例如在非专利文献荧光体手册（P219~220，才一社）等中作了公开。

另外，使原来的荧光体的红色、绿色、蓝色组合时，仅绿色带负（-）电，因此，在荧光体上蓄积的电荷量与红色、蓝色有很大的不同，容易产生放电失误。因此，为使带电量尽量接近红色、蓝色，把带正（+）电的  $YBO_3:Tb$  和  $Zn_2SiO_4:Mn$  加以混合而使放电失误消失的例子，在特开 2001-236893 号公报中已作了公开。另外，通过将带正（+）电的  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$  和同样带正（+）电的  $(Y, Gd)BO_3:Tb$ 、 $LaPO_4:Tb$  组合，谋求改善放电特性及亮度劣化的例子，已在特开 2003-7215 号公报中作了公开。

然而，用原有的荧光材料的组合，使 PDP 中 Xe 气高浓度化，制作

高亮度 PDP 时, 关于绿色荧光体存在下述课题。

用  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  作蓝色、用  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  作绿色、用  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  作红色的组合而制成的板, 这些荧光体内, 蓝色荧光体和红色荧光体表面的电荷变成带正 (+) 电。可是, 含有  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  构成的绿色荧光体, 在制造荧光体时,  $\text{SiO}_2$  对  $\text{ZnO}$  的比例, 由于达到  $(1.5 \text{ ZnO} / \text{SiO}_2)$ , 较化学计量比  $(2 \text{ ZnO} / \text{SiO}_2)$  多, 所以,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  结晶表面被  $\text{SiO}_2$  覆盖, 荧光体表面带负 (-) 电。一般在 PDP 中, 当带负 (-) 电的荧光体和带正 (+) 电的荧光体混合存在时, 在板驱动时, 特别是当全面启动后进行全面消除时, 仅在带负 (-) 电的荧光体上残留负电荷, 在施加用于显示的电压时, 则产生放电偏差或发生不发生放电的放电失误这样的问题。特别是, 为了提高 PDP 的亮度及效率, 而使放电气中的 Xe 量达到 5% 或 5% 以上时, 这些课题变得显著。

另外, 特别是在绿色中使用的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ , 由于其表面被  $\text{SiO}_2$  覆盖, 成为非常容易吸附气体的状态。即,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  吸附大量水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、一氧化碳 ( $\text{CO}$ )、二氧化碳气 ( $\text{CO}_2$ ) 或有机粘合剂类的分解物烃类气体 ( $\text{C}_x\text{H}_y$ )。这些在板密封后的陈化工序中, 发生气化并排出至板内而吸附在  $\text{MgO}$  表面, 使放电特性劣化。另外, 这些气体吸附在作为蓝色荧光体的  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  及作为绿色荧光体的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  的表面而引起表面反应。结果是, 当为蓝色时, 亮度劣化或色度  $y$  值上升, 板的色温度下降, 产生色偏差等问题。

另一方面, 可以考虑将表面带负电的绿色荧光体  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  和带正电的绿色荧光体  $\text{ReBO}_3:\text{Tb}$  ( $\text{Re}$  为稀土类元素:  $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Gd}$ ) 进行混合, 形成表观上带正 (+) 电, 而蓝色荧光体、红色荧光体分别使用带正电的  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  组合而形成板。此时, 因电荷不平衡所致的放电失误可得到某种程度改善, 但当 Xe 气浓度增高时放电失误增加。

另外, 即使在这种情况下, 由于容易吸附  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{C}_x\text{H}_y$  的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  的存在, 如上所述, 因放电中排出至板内的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  或  $\text{C}_x\text{H}_y$  气而使  $\text{MgO}$  劣化, 引起放电偏差或放电失误等放电特性的劣化。另外, 这些气体与  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  通过表面反应, 引起亮度劣化及色偏差等问题。

另外如果是, 作为绿色荧光体, 变更带负 (-) 电的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , 而全部组合使用带正电的、并且是  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ 、(Y, Gd)  $\text{BO}_3:\text{Tb}$  或  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$  内的任意一种, 并使用  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  作为蓝色荧光体, 使用 (Y, Gd)  $\text{BO}_3:\text{Eu}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  作为红色荧光体的组合, 则由于全部带正 (+) 电, 故放电失误可得到某种程度解决。

然而, 当放电气中的 Xe 量超过 5% (特别是超过 10%) 时, 则放电电压上升, 随之而发生放电失误及放电偏差增加等问题。另外, 除该放电特性劣化外, 在这些绿色荧光体内, 特别是  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$  或  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$  在结晶体系自身存在许多缺陷, 容易吸附  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{C}_x\text{H}_y$ 。另外, 由于  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$  在结晶体系内具有  $\text{PO}_4$ , 故容易吸附  $\text{H}_2\text{O}$  或烃气体 ( $\text{C}_x\text{H}_y$ )。因此, 在板的陈化工序中,  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{C}_x\text{H}_y$  排至板内, 这些气体在荧光体表面引起化学反应, 在板长时间启动时亮度劣化加大。当蓝色或绿色的亮度劣化时, 在全面白色显示时色温度下降, 产生画面变为近似黄色的板色偏差的问题。

本发明正是鉴于这些课题作出的, 目的在于提供一种全部带正电, 同时具有  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  或  $\text{C}_x\text{H}_y$  的吸附或反应少的绿色荧光体的等离子体显示装置。

### 发明内容

为了达到该目的, 本发明是由含有从通式  $\text{M}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$  (式中, M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种)、通式  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、通式  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y, \text{Tb}_y$ 、通式  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$  或通式  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$  中选择的至少 1 种的绿色荧光体构成的绿色荧光体层的发明。

如使用这种构成, 由于红色、绿色、蓝色的所有荧光体都带正 (+)

电，故在荧光体上蓄积的电荷几乎相等，由于地址放电时的红色、绿色、蓝色的放电偏差消失，故放电失误消失。另外，这些绿色荧光体使用 Al、Y 等电子放出系数高的材料，并且母体本身由吸附水及烃类气体少的氧化物构成。因此，即使 Xe 气量在 5% 或 5% 以上的板，放电电压上升也少，即使使 Xe 分压上升，板驱动时的地址放电电压也不上升，因此，放电失误更加减少。

#### 附图说明

图 1 是示出本发明实施方案中的等离子体显示装置中使用的 PDP 的前面玻璃基板除去后的状态的平面图。

图 2 是示出该 PDP 的图像显示区域的结构立体图。

图 3 是本发明实施方案中的等离子体显示装置中的区划图。

图 4 是示出本发明实施方案中的等离子体显示装置中使用的 PDP 的图像显示区域结构的剖面图。

图 5 是在形成该 PDP 的荧光体层时使用的油墨涂布装置的示意构成图。

#### 附图的参照符号一览表

|      |         |
|------|---------|
| 100  | PDP     |
| 101  | 前面玻璃基板  |
| 102  | 背面玻璃基板  |
| 103  | 显示电极    |
| 104  | 显示扫描电极  |
| 105  | 电介质玻璃层  |
| 106  | MgO 保护层 |
| 107  | 地址电极    |
| 108  | 电介质玻璃层  |
| 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     |
| 150  | PDP 驱动装置 |
| 152  | 控制器      |
| 153  | 显示驱动电路   |
| 154  | 显示扫描驱动电路 |
| 155  | 地址驱动电路   |
| 200  | 油墨涂布装置   |
| 210  | 盘子       |
| 220  | 加压泵      |
| 230  | 喷头       |
| 230a | 油墨室      |
| 240  | 喷嘴       |

### 实施发明的最佳方案

下面参照附图对本发明实施方案中的等离子体显示装置加以说明。

图 1 是示出本发明实施方案中的等离子体显示装置中使用的 PDP 的前面玻璃基板除去后的状态的平面图，图 2 是该 PDP 的图像显示区域的结构立体图。还有，在图 1 中，由于显示电极组、显示扫描电极组、地址电极组的根数等容易区分，故省略一部分进行图示。

如图 1 所示，PDP100 由前面玻璃基板 101 和背面玻璃基板 102 构成。在前面玻璃基板 101 上形成 N 根显示电极 103 和 N 根显示扫描电极 104（表示第 N 根时加上该数字），在背面玻璃基板 102 上形成 M 根地址电极 107（表示第 M 根时加上该数字）。前面玻璃基板 101 和背面玻璃基板 102，通过用斜线表示的气密密封层 121 加以密封。具有由各电极 103、104、107 构成的 3 电极结构的电极矩阵结构，在显示扫描电极 104 和地址电极 107 的交点形成单元。另外，通过前面玻璃基板 101 和背面玻璃基板 102 形成放电空间 122，形成显示区域 123。



该 PDP100 的结构,如图 2 所示,是将在前面玻璃基板 101 的 1 主面上设置有显示电极 103、显示扫描电极 104、电介质玻璃层 105 及 MgO 保护层 106 的前面板,以及在背面玻璃基板 102 的 1 主面上设置有地址电极 107、电介质玻璃层 108、隔壁 109 及荧光体层 110R、110G、110B 的背面板加以贴合,在该前面板和背面板之间形成的放电空间 122 内封入放电气体的结构。PDP100 连接如图 3 所示的 PDP 驱动装置,从而构成等离子体显示装置。

在等离子体显示装置驱动时,如图 3 所示,在 PDP100 的各电极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。其结构是,通过控制器 152 的控制,通过在成为启动那样的单元中对显示扫描电极 104 和地址电极 107 施加电压,在其间进行地址放电后,在显示电极 103、显示扫描电极 104 之间施加脉冲电压进行维持放电。通过该维持放电,在该单元中产生紫外线,通过该紫外线激发的荧光体层发光,使单元启动,通过该各色单元的启动、非启动的组合显示图像。

接着,对上述 PDP100 的制造方法加以说明。

前面板的制造方法是,在前面玻璃基板 101 上,首先把 N 根显示电极 103 和显示扫描电极 104 (图 2 中各自仅示出 2 根)互相交替且平行地形成带状后,把该电极用电介质玻璃层 105 包覆,再在电介质玻璃层 105 表面形成 MgO 保护层 106。显示电极 103 和显示扫描电极 104 是含有银的电极,把电极用的银浆液通过丝网印刷涂布后通过煅烧而形成。

电介质玻璃层 105,是把含氧化铅类或氧化锌类玻璃材料的浆液,通过丝网印刷涂布后,于规定温度下通过煅烧规定时间例如 560℃、20 分钟而形成规定的层厚(约 20 $\mu$ m)。作为含上述铅类的玻璃材料的浆液,可以使用,例如, PbO (70wt%)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 wt%)、SiO<sub>2</sub> (10wt%) 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 wt%) 和有机粘合剂 ( $\alpha$ -萜品醇中溶解 10%乙基纤维素的产物)的混合物。在这里,所谓有机粘合剂,是指树脂溶解在有机溶剂中的粘合剂,除乙基纤维素以外,作为树脂也可以使用丙烯酸树脂,作为有机溶剂也可以使用丁基卡必醇等。另外,在这样的有机粘合剂中还可以混合分散剂,例如甘油三油酸酯。

MgO 保护层 106 是含有氧化镁 (MgO) 的层,例如使用溅射法或

CVD法(化学蒸镀法)形成,并使之达到规定的厚度(约0.5 μm)。

背面板,首先在背面玻璃基板102上,丝网印刷电极用银浆液,然后通过煅烧使M根地址电极107以排列设置的状态形成。在其上用丝网印刷法涂布含有氧化铅类或氧化锌类玻璃材料的浆液,形成电介质玻璃层108,同样地用丝网印刷法把含氧化铅类或氧化锌类玻璃材料的感光性浆液以规定的节距反复涂布后,通过煅烧形成隔壁109。通过该隔壁109,放电空间122在线方向上分割成一个个单元(单位发光区域)。

图4是PDP100的剖面图。如图4所示,隔壁109的间隙尺寸W,在一定值例如32英寸~50英寸的HD-TV的场合,规定为130 μm~240 μm左右。而且,在隔壁109和隔壁109之间的槽中,形成表面带正(+ )电的氧化钇类红色荧光体的荧光体层作为红色荧光体层110R,形成表面带正(+ )电的具有β-氧化铝结晶结构的蓝色荧光体的荧光体层作为蓝色荧光体层110B。另外,作为绿色荧光体层110G,则由表面带正(+ )电的 $M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ (式中M表示Zn、Mg、Ca、Sr中的任一种)的含铝的尖晶石类绿色荧光体,和同样带正(+ )电的 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ 的含三氧化二钇的铝酸盐类的绿色荧光体中的至少1种,或它们混合成的荧光体而形成荧光体层。这些荧光体层是通过把使用各种荧光体粒子的有机粘合剂,制成浆液状的各种荧光体油墨涂布在隔壁内,将其于500℃左右的温度进行煅烧,使有机粘合剂烧去,形成由各荧光体粒子粘结而成的荧光体层110R、110G、110B。在该荧光体层110R、110G、110B的地址电极107中的层压方向的厚度L,希望形成达到各色荧光体粒子平均粒径的8~25倍左右。即,为了确保对荧光体层照射一定的紫外线时的亮度(发光效率),希望保持荧光体粒子最低8层,优选20层左右的层压厚度。当为该厚度或其以上的厚度时,荧光体层的发光效率几乎达到饱和,同时不能充分确保放电空间122的大小。

把这样制作的前面板和背面板加以重合,使前面板的各电极和背面板的地址电极垂直相交,同时在板周边夹入密封用玻璃,于450℃左右煅烧15分钟,形成气密密封层121而加以密封。然后,把一次放电空间122内抽成高度真空,例如抽气到 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa后,把放电气体、He

-Xe类、Ne-Xe类、He-Ne-Xe类、Ne-Kr-Xe类等不活性气体在Xe分压为5%或5%以上，以规定的压力（50~80KPa）封入，制成PDP 100。然后，把该板在放电电压185V、放电频率200KHz的条件下进行5小时陈化而完成。

图5是形成荧光体层110R、110G、110B时所用的油墨涂布装置200的示意构成图。如图5所示，其结构是，油墨涂布装置200具有料盘210、加压泵220、喷头230，从存储荧光体油墨的料盘210供给的荧光体油墨，通过加压泵220加压，供给喷头230。在喷头230上设置油墨室230a及喷嘴240，加压，供给油墨室230a的荧光体油墨，从喷嘴240连续喷出。该喷嘴240的口径D，为了防止喷嘴堵塞需达30 $\mu$ m或30 $\mu$ m以上，并且为了防止涂布时从隔壁渗出，设定在隔壁109之间的间隔W（约130 $\mu$ m~200 $\mu$ m）以下的30~130 $\mu$ m。

喷头230的结构是使用未图示的喷头扫描机构加以直线驱动，在使喷头230扫描的同时，从喷嘴240连续喷出荧光体油墨250，把荧光体油墨均匀涂布在背面玻璃基板102上的隔壁109之间的槽中。这里使用的荧光体油墨的粘度，在25 $^{\circ}$ C保持在1500~50000CP的范围内。

还有，上述料盘210具有未图示的搅拌装置，通过其搅拌，可以防止荧光体油墨中粒子的沉淀。另外，喷头230还含有油墨室230a及喷嘴240的部分，成型为一体，用金属材料通过机械加工及放电加工制成。

另外，作为形成荧光体层的方法，不限于上述方法，例如，可以使用光刻法、丝网印刷法及设置混合了荧光体粒子的膜的方法等各种方法。

荧光体油墨是把各色荧光体粒子、粘合剂和溶剂混合，调合至1500~50000厘泊（CP），根据需要还可添加表面活性剂、二氧化硅、分散剂（0.1~5wt%）等。

作为调合该荧光体油墨的红色荧光体，可以使用以（Y，Gd） $_{1-x}$ BO $_3$ :Eu $_x$ 或Y $_{2-x}$ O $_3$ :Eu $_x$ 表示的化合物。这些是构成其母体材料的Y元素一部分被Eu取代的化合物。在这里，Eu元素对Y元素的置换量X优选为处于0.05 $\leq$ X $\leq$ 0.20的范围。这是由于当置换量大于上述范围时，虽然亮度升高，但亮度劣化显著，难以实际使用。另一方面，当置换量低于上述范围时，作为发光中心的Eu组成比率下降，亮度下降，不能

作为荧光体使用。

作为绿色荧光体,可以使用表面带正电的尖晶石类的  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$  (式中, M 为 Zn、Mg、Ca、Sr, a 优选的范围是  $0.01 \leq a \leq 0.06$ , x 优选的范围是  $0.1 \leq x \leq 1.0$ ), 或者, 三氧化钇类的以  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y$ 、 $Tb_y$ 、 $Y_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb$  表示的化合物及这些荧光体的混合物。

在这里, Al 对 Ga 的取代量 x、Gd 对 Y 的取代量 a、Tb 对 Y 的取代量 y 分别优选为  $0.1 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.4$  的范围。

作为蓝色荧光体,可以使用以  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、或  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  表示的化合物。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ , 是构成其母体材料的 Ba 元素一部分被 Eu 或 Sr 取代的化合物。在这里希望 Eu 元素对 Ba 元素的取代量 x 为  $0.03 \leq x \leq 0.2$ , y 优选为  $0.1 \leq y \leq 0.5$  的范围。

关于这些荧光体的合成方法在下面介绍。作为在荧光体油墨中被调合的粘合剂,可以使用乙基纤维素或丙烯酸树脂(混合量为油墨的 0.1 ~ 10wt%), 作为溶剂可以使用  $\alpha$ -萘品醇、丁基卡必醇。还有, 作为粘合剂, 可以使用 PMA 及 PVA 等高分子, 作为溶剂, 可以使用二甘醇、甲醚等有机溶剂。

在本实施方案中, 荧光体粒子可以使用固相煅烧法、水溶液法、喷雾煅烧法、水热合成法进行制造。下面介绍这些荧光体粒子的制造方法。

首先介绍蓝色荧光体。

先介绍  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  的蓝色荧光体。

首先, 在混合液制造工序中, 把作为原料的硝酸钡  $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸镁  $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸铝  $Al(NO_3)_3$ 、硝酸铕  $Eu(NO_3)_2$  加以混合, 使摩尔比达到 1-X:1:10:X ( $0.03 \leq X \leq 0.25$ ), 将它们溶解在水性介质中, 制成水合混合液。从不含杂质的观点看, 该水性介质优选使用离子交换水或纯水, 但其中也可以含有非水溶剂(甲醇、乙醇等)。

然后, 把该水合混合液放入含有金或铂等具有耐腐蚀性、耐热性金属的容器中, 使用例如高压釜等可加压、加热装置, 在高压容器中于规定温度(100 ~ 300°C)、规定压力(0.2 ~ 10MPa)下进行水热合成(12 ~

20 小时), 制成荧光体粉末。

接着, 把该粉末在还原气氛中(例如含氢 5%、氮 95%的气体环境), 于规定温度、规定时间(例如, 1350°C、2 小时)进行煅烧, 然后对其进行分级, 由此可以得到所希望的蓝色荧光体  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 。然后, 为了减少水及烃类气体的吸附位点, 在氧气-氮气中于 700~1000°C 进行退火处理, 使一部分 2 价 Eu 变成 3 价, 除去氧缺陷。

另外, 使用把该水合混合物从喷嘴吹入高温炉, 合成荧光体的喷雾法, 可以制成蓝色荧光体。

下面对  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  的蓝色荧光体加以说明。

该荧光体仅与上述  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  的原料不同, 使用固相反应法制造。下面对其所用的原料加以说明。作为原料, 称取氢氧化钡  $Ba(OH)_2$ 、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  $Eu(OH)_2$ , 使达到根据需要的摩尔比。将这些与作为熔剂的  $AlF_3$  一起混合, 在规定温度(1300~1400°C)煅烧规定时间(12~20 小时), 可以得到 Mg、Al 被 4 价离子取代的  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  的荧光体粒子。通过该法, 可以使得到的荧光体粒子的平均粒径达到 0.1~3.0 $\mu m$  左右。

然后, 将其例如在氢气 5%、氮气 95%的还原气体环境中于 1000~1600°C 的温度煅烧 2 小时后, 通过空气分级机进行分级, 制成荧光体粉末。接着, 为了使水及烃类气体的吸附位点消失, 在氧气-氮气中于 700~1000°C 进行退火处理, 使一部分 2 价 Eu 变成 3 价, 除去氧缺陷。

还有, 作为荧光体的原料, 主要使用氧化物、硝酸盐、氢氧化物, 但使用含有 Ba、Sr、Mg、Al、Eu 等元素的有机金属化合物, 例如金属醇盐及乙酰丙酮等制造荧光体也可以。

接着, 对  $M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$  的绿色荧光体加以说明。

首先, 对尖晶石类的  $M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$  加以说明。作为发光物质的 Mn, 由于被 M(M 表示 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种)取代, 故化学式用  $(M_{1-a}Mn_a)(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4$  表示。

在这里, 对 M 为 Zn 时加以说明。将作为用固相法制造时的原料的氧化锌  $ZnO$ 、氧化镓  $Ga_2O_3$ 、氧化铝  $Al_2O_3$ , 以及作为发光物质的氧化

锰  $\text{MnO}_2$ ，以根据需要决定的氧化物摩尔比和  $a$ 、 $x$  值进行配合，使其组成达到  $(\text{Zn}_{1-a}\text{Mn}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ ，然后，把这些配合物与少量熔剂 ( $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ ) 进行混合。接着，将其在  $950 \sim 1300^\circ\text{C}$  的温度下于空气中煅烧 2 小时。另外， $M$  为  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  时也同样制作荧光体。接着，将其轻轻粉碎至凝聚物打开后，于氮气中或氮气-氢气中，于  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  进行煅烧。将其粉碎后，为了减少水及烃类气体的吸附位点，在氧气或氧气-氮气中，于  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  进行退火处理，除去氧缺陷，制成带正电的绿色荧光体。

另外，在制作钇类绿色荧光体时，与尖晶石类同样，把作为原料的氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化钆 ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、及作为发光物质的氧化铽 ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) 分别根据各种荧光体的组成加以配合，与少量熔剂一起混合后，于  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  的空气中煅烧 4 小时。接着，将其轻轻粉碎至凝聚物打开的程度后，再将其于氮气中或氮气-氢气中，于  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  进行煅烧粉碎。然后，为了减少水及烃类气体的吸附位点，在氧气或氧气-氮气中，于  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  进行退火，除去氧缺陷，制成带正电的绿色荧光体。

接着，对  $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$  的红色荧光体加以说明。

在混合液制作工序中，把作为原料的硝酸钇  $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$  和水硝酸钆  $\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_3$  和硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和硝酸铕  $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$  加以混合，使构成元素的  $(\text{Y}, \text{Gd})$  和  $\text{B}$  和  $\text{Eu}$  摩尔比达到  $1-X:2:X$  ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ )。在这里， $\text{Y}$  和  $\text{Gd}$  之比达到 65:35。然后，将其在空气中于  $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$  热处理 2 小时后，进行分级，得到红色荧光体。由于红色在空气中煅烧，即使不在氧气-氮气中退火，氧缺陷也较少，但由于有时在分级工序产生缺陷，故还是优选进行退火。

接着，对  $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$  红色荧光体加以说明。

在混合液制作工序中，把作为原料的硝酸钇  $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3$  和硝酸铕  $\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_3$  加以混合，溶解在离子交换水中，制成混合液，使摩尔比达到  $2-X:X$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ )。然后，在水合工序，对该水溶液添加例如氨水溶液等碱性水溶液，形成水合物。然后，在水热合成工序，把该水合物和离子交换水放入由铂或金等具有耐腐蚀性、耐热性的金属构成的容器中，例如使用高压釜，在高压容器中在温度  $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、压力  $0.2 \sim 10\text{MPa}$  条件下进行水热合成 3~12 小时。然后，把得到的化合物进行干

燥，制成所希望的  $Y_{2-x}O_3:Eu_x$  荧光体粉末。

接着，把该荧光体在空气中于  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$  退火 2 小时后，进行分级，成为红色荧光体。通过该水热合成工序得到的荧光体，其粒径达到  $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$  左右，并且其形状为球状。其粒径、形状适于形成具有优异发光特性的荧光体层。还有，这些红色荧光体由于在空气中煅烧，故氧缺陷少，水及烃气体的吸附也少。

如上所述，在本发明中作为绿色荧光体，使用表面带正电的  $Zn(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Mg(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Ca(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Sr(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$  等尖晶石类绿色荧光体。另外，可以使用同样带正 (+) 电的  $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Tb$  的含三氧化二钽的绿色荧光体。

原来的  $Zn_2SiO_4:Mn$  的绿色荧光体，由于带负电，在荧光体工序中容易引起喷咀的堵塞，另外，存在使发绿光时的亮度下降的倾向。然而，如果使用本发明中的绿色荧光体，在荧光体涂布工序中不引起喷咀的堵塞，另外，板的颜色偏差或亮度劣化及地址放电失误也不发生，还可以提高白色显示的亮度。

下面，把使用本发明荧光体的 PDP 用于等离子体显示装置，评价其性能。基于上述实施方案制作荧光体样品，将使用了该样品的 PDP 用于等离子体显示装置并进行性能评价实验。

制成的各等离子体显示装置，是以具有 42 英寸大小（凸缘节距  $150\mu\text{m}$  的 HD-TV 型）、电介质玻璃层厚度为  $20\mu\text{m}$ 、 $MgO$  保护层厚为  $0.5\mu\text{m}$ 、显示电极与显示扫描电极间距离为  $0.08\text{mm}$ 。另外，封入放电空间的放电气体是以氙为主体的氙气达到  $5 \sim 90\%$  的混合气，作为放电气体以  $66.5\text{kPa}$  的压力封入。

各种 PDP 中使用的荧光体样品的组合状况示于表 1。

表 1

| 试样号 | 绿色荧光体的种类和组合   | 蓝色荧光体的种类                     | 红色荧光体的种类         |
|-----|---|------------------------------|------------------|
| 1   | $Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.01, x=0.5$  | $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$       | $(Y, Gd)BO_3:Eu$ |
| 2   | $Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.02, x=1.0$  | "                            | "                |
| 3   | $Ca_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.04, x=1.0$  | "                            | "                |
| 4   | $Mg_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.03, x=0.5$  | "                            | "                |
| 5   | $Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.03, x=0.5$  | "                            | "                |
| 6   | $Sr_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ $a=0.03, x=1$  | "                            | "                |
| 7   | 试样 1 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0, x=0.1, y=0.02$ 的混合(比率 45:55)                 | $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu$ | $Y_2O_3:Eu$      |
| 8   | 试样 2 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0.5, x=0.5, y=0.3$ 的混合(比率 45:50)                | "                            | "                |
| 9   | 试样 3 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$<br>$a=0.9, x=1, y=0.02$ 的混合(比率 50:50)           | "                            | "                |
| 10  | 试样 4 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0, x=1, y=0.4$ 的混合(比率 40:60)                    | "                            | "                |
| 11  | 试样 5 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0.5, x=0.8, y=0.1$ 的混合(比率 40:60)                | "                            | "                |
| 12  | 试样 6 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$<br>$a=0.5, x=1, y=0.03$ 的混合(比率 30:60)                   | "                            | "                |
| 13  | 试样 4 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$<br>$a=0.5, y=0.03$ 的混合(比率 40:60)  | "                            | "                |
| 14* | $Zn_2SiO_4:Mn$ 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0.5, x=1, y=0.03$ 的混合(比率 50:50)       | "                            | "                |
| 15* | $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 和 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$<br>$a=0.5, x=1, y=0.03$ 的混合(比率 50:50) | "                            | "                |
| 16* | $Zn_2SiO_4:Mn$  | "                            | "                |
| 17* | $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn, Eu$  | "                            | "                |
| 18* | $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  | "                            | "                |
| 19* | $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 和 $LaPO_4:Tb$ 的混合(比率 50:50)  | "                            | "                |

\* 试样号 14~19 为比较例

样品 1~6 的荧光体粒子, 使用带正电的尖晶石类  $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$  (式中, M 为 Zn、Mg、Ca、Sr 中的任意一种) 作为绿色荧光



体, 使用  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  作为蓝色荧光体, 使用  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  作为红色荧光体。另外, 各自的  $a$ 、 $x$  值及  $M$  的种类也示于表 1。

样品 7~13 的荧光体粒子, 作为绿色荧光体, 使用带正电的尖晶石类的  $M_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}$  (式中,  $M$  为  $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  中的任意一种) 和三氧化二钪类的  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y, \text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ 、及  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$  中的一种的混合荧光体。另外, 使用  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  作为蓝色荧光体, 而使用  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  作为红色荧光体。另外, 各自的  $a$ 、 $x$ 、 $b$ 、 $y$  值及  $M$  的种类也示于表 1。

作为比较例的样品 14~19 的绿色荧光体, 可以使用加入了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$  中的任意一种的荧光体。另外, 使用  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  作为蓝色荧光体,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  作为红色荧光体。另外, 各种荧光体的组成示于表 1。

对这些样品进行下列实验。

### (实验 1)

对制成的样品 1~13 及比较样品 14~19 的绿色荧光体, 使用喷出法调查对还原铁粉的带电量, 测定其带电量。测定使用照明学会志第 76 卷第 10 号, 平成 4 年, pp16~27 中记载的方法。结果表明, 含  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  的样品 14、16 带负电, 而其他的样品带正电。

### (实验 2)

取出制成的板中的荧光体 (蓝、绿、红), 用 TDS (升温气体脱离质谱法) 测定水、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  或烃的吸附量。从制成的板内荧光体中采取 100mg 试样, 将其从室温升温至  $600^\circ\text{C}$ , 测定放出的水及烃气体总量, 同时把样品 1 的水及烃气体总量作为 1, 与样品 2~19 的水及烃气体量进行相对比较。

### (实验 3)

用亮度计测定板制造工序后的板亮度 (全白、绿、蓝、红) 及色温

度。

#### (实验 4)

板启动时的全白显示时的亮度劣化、色温度测定，是对 PDP 连续 1000 小时施加电压 185V、频率 200kHz 的放电维持脉冲，测定其前后的板亮度、色温度。由此求出亮度劣化变化率 ( $< [ \text{施加后的亮度} - \text{施加前的亮度} ] / \text{施加前的亮度} > * 100$ ) 及色温度变化率。另外，关于地址放电时的地址失误通过观察图像是否有闪烁加以判断，只要有 1 处即可。

这些实验 1~4 的绿色亮度及全白的亮度变化率、有无地址失误的结果示于表 2。

表 2

| 试样号 | 荧光体的水和烃的吸附量比(100mg中)试样号1为基准 |     | 放电维持电压185V, 200kHz 1000小时后的板的亮度变化率(%) 全白显示 |        |        |        | 185V, 200kHz的放电维持脉冲施加1000小时后的绿色的亮度变化率(%) |        |        |        | 地址放电时的地址失误以及喷嘴的堵塞的有无 |        |        |        |
|-----|-----------------------------|-----|--|--------|--------|--------|--|--------|--------|--------|----------------------|--------|--------|--------|
|     | 水                           | 烃   | Xe 5%                                      | Xe 10% | Xe 20% | Xe 60% | Xe 5%                                    | Xe 10% | Xe 20% | Xe 60% | Xe 5%                | Xe 10% | Xe 20% | Xe 60% |
| 1   | 1                           | 1   | -2.5                                       | -2.4   | -2.4   | -2.2   | -2.3                                     | -2.2   | -2.1   | -2     | 无                    | 无      | 无      | 无      |
| 2   | 1.1                         | 1.3 | -2.9                                       | -2.7   | -2.5   | -2.3   | -2.7                                     | -2.5   | -2.3   | -2.1   | "                    | "      | "      | "      |
| 3   | 1.2                         | 1.2 | -3   | -2.9   | -2.7   | -2.6   | -2.9                                     | -2.5   | -2.1   | -1.9   | "                    | "      | "      | "      |
| 4   | 1.1                         | 1.2 | -3.1                                       | -3     | -2.8   | -2.5   | -3                                       | -2.7   | -2.4   | -1.6   | "                    | "      | "      | "      |
| 5   | 0.9                         | 0.8 | -2.3                                       | -2.3   | -2.5   | -2.2   | -2.2                                     | -2.1   | -2.4   | -1.8   | "                    | "      | "      | "      |
| 6   | 1.1                         | 1   | -2.6                                       | -2.5   | -2.5   | -2.3   | -2.4                                     | -2.3   | -2.3   | -2.0   | "                    | "      | "      | "      |
| 7   | 0.8                         | 0.7 | -2.2                                       | -2.4   | -2.1   | -2     | -2                                       | -2.2   | -2     | -1.7   | "                    | "      | "      | "      |
| 8   | 0.6                         | 0.7 | -2   | -1.9   | -1.8   | -1.5   | -1.8                                     | -1.6   | -1.5   | -1.2   | "                    | "      | "      | "      |
| 9   | 0.7                         | 0.5 | -2.1                                       | -2     | -2     | -1.8   | -1.9                                     | -1.7   | -1.7   | -1.5   | "                    | "      | "      | "      |
| 10  | 0.6                         | 0.6 | -1.9                                       | -1.8   | -1.6   | -1.5   | -1.6                                     | -1.5   | -1.3   | -1.0   | "                    | "      | "      | "      |
| 11  | 0.7                         | 0.8 | -2.2                                       | -2     | -2.1   | -1.8   | -1.9                                     | -1.7   | -1.8   | -1.6   | "                    | "      | "      | "      |
| 12  | 0.7                         | 0.6 | -2.2                                       | -1.9   | -1.8   | -1.6   | -1.8                                     | -1.7   | -1.6   | -1.1   | "                    | "      | "      | "      |
| 13  | 0.5                         | 0.6 | -1.5                                       | -1.6   | -1.4   | -1.3   | -1.2                                     | -1.3   | -1.2   | -1     | "                    | "      | "      | "      |
| 14* | 2.4                         | 2.6 | -4.1                                       | -4     | -3.8   | -3.5   | -4                                       | -2.8   | -3.5   | -3.3   | 有                    | 有      | 有      | 有      |
| 15* | 2.4                         | 2.6 | -4.6                                       | -4.5   | -4.3   | -4.1   | -4.3                                     | -4.2   | -4.1   | -3.9   | 无                    | "      | "      | "      |
| 16* | 2.5                         | 2.6 | -4.8                                       | -4.6   | -4.7   | -4.5   | -4.5                                     | -4.3   | -4.6   | -4.2   | 有                    | "      | "      | "      |
| 17* | 3.2                         | 3.4 | -5.4                                       | -5.3   | -5.3   | -5.2   | -5.2                                     | -5     | -5.1   | -5.1   | 无                    | "      | "      | "      |
| 18* | 4.2                         | 4.1 | -5.9                                       | -5.6   | -5.5   | -5.1   | -5.5                                     | -5.2   | -5     | -5     | "                    | "      | "      | "      |
| 19* | 4                           | 4.2 | -5.1                                       | -5.2   | -5.3   | -5     | -4.9                                     | -5     | -5.1   | -4.8   | "                    | "      | "      | "      |

\* 试样号 14~19 为比较例

如表 1 所示,比较样品 14~19 的绿色荧光体,样品 14 是  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  和  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$  的组合,样品 15 是  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$  和  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$  的组合,样品 16 是  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ , 样品 17 是  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ 、 $\text{Eu}$ , 样品 18 是  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ , 样品 19 是  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{17}:\text{Mn}$  和  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$  的组合,蓝色荧光体是使用了  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  的样品。如表 2 所示,因此,这些荧光体可大量吸附水及烃类气体。特别是水的吸附,与本发明实施方案相比多 2~5 倍,绝对量是水的 1/5~1/10,但烃类气体也多 2~5 倍。

因此,比较例 14~19,在放电中绿色及蓝色亮度大大降低,当  $\text{Xe}$  分压超过 10% 时,特别是地址失误大量发生。尤其是,样品 16、18 由于绿色单独使用  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ , 故水及烃类气体的吸附多,在发生地址失误的同时,因紫外线 (147nm) 及放电维持脉冲而使亮度劣化特别大。

与此相反,样品 1~13 的绿色、蓝色、红色的组合板,全部因紫外线 (147nm) 及放电维持脉冲而使各色亮度变化率少,色温度下降,地址失误或荧光体涂布时喷嘴的堵塞也不发生。这是由于改变原来的容易吸附水及烃类气体的绿色荧光体,含 Al 的尖晶石结晶结构的  $\text{M}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$  或含 Y 的  $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y, \text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_b)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$  单独或混合使用,借此,可以抑制板中水及烃类气体的发生,不因放电而使亮度劣化,不因  $\text{MgO}$  变质而发生地址失误。

### 工业实用性

如上所述,按照本发明,使各色荧光体结晶的带电状态为正,特别是绿色荧光体使用以吸附水分及烃类少的 Al 及 Y 作为母体的尖晶石类或三氧化二钪类的荧光体粒子,通过构成绿色荧光体层,即使板中的  $\text{Xe}$  分压变高,板的亮度及色温度也不降低,不发生地址失误,可以实现可靠性高的板,故适用于大画面的显示装置。

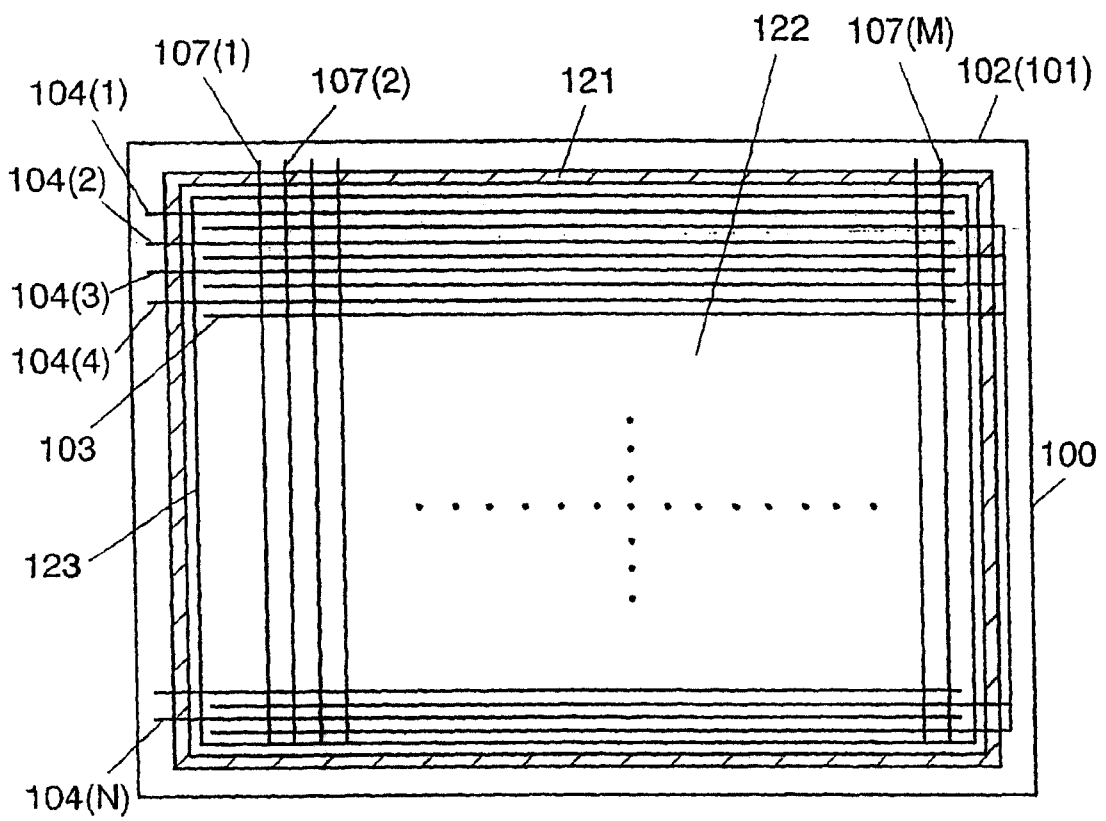


图 1

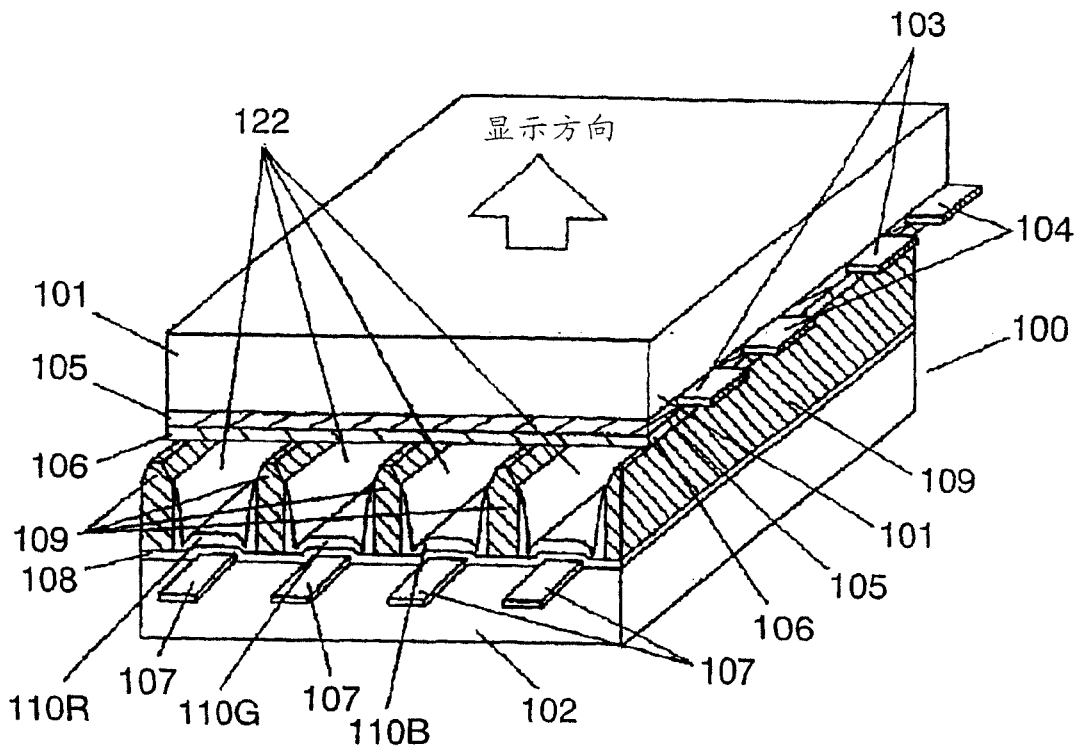


图 2

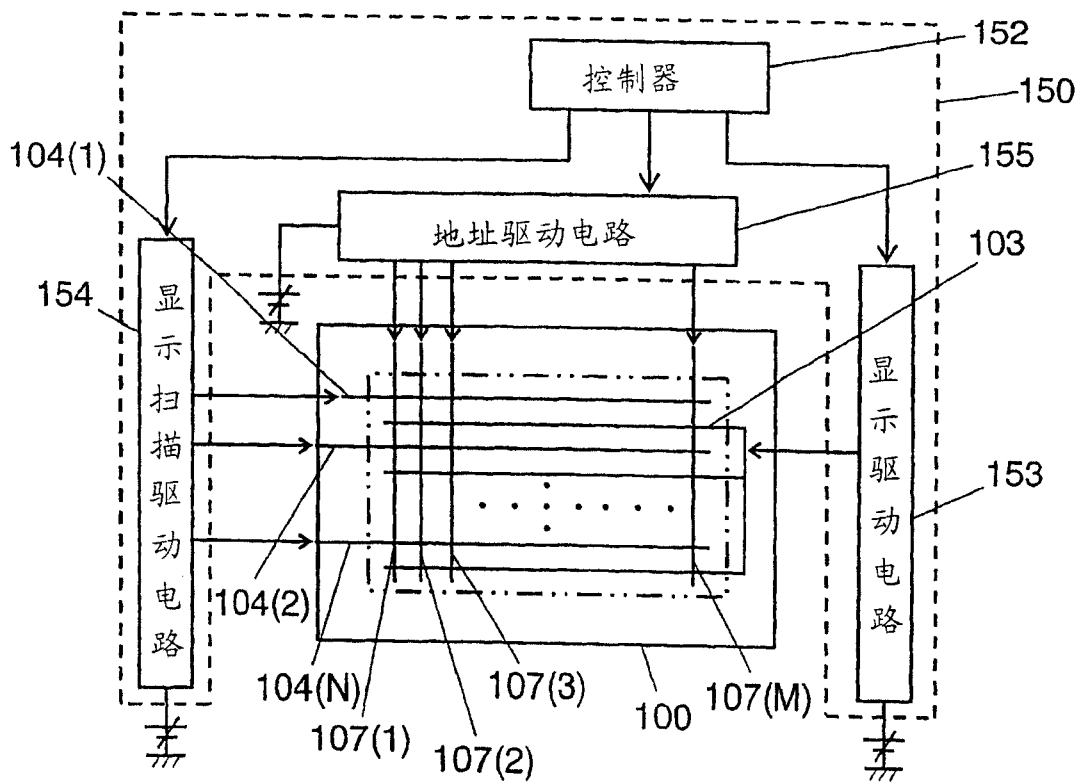


图 3

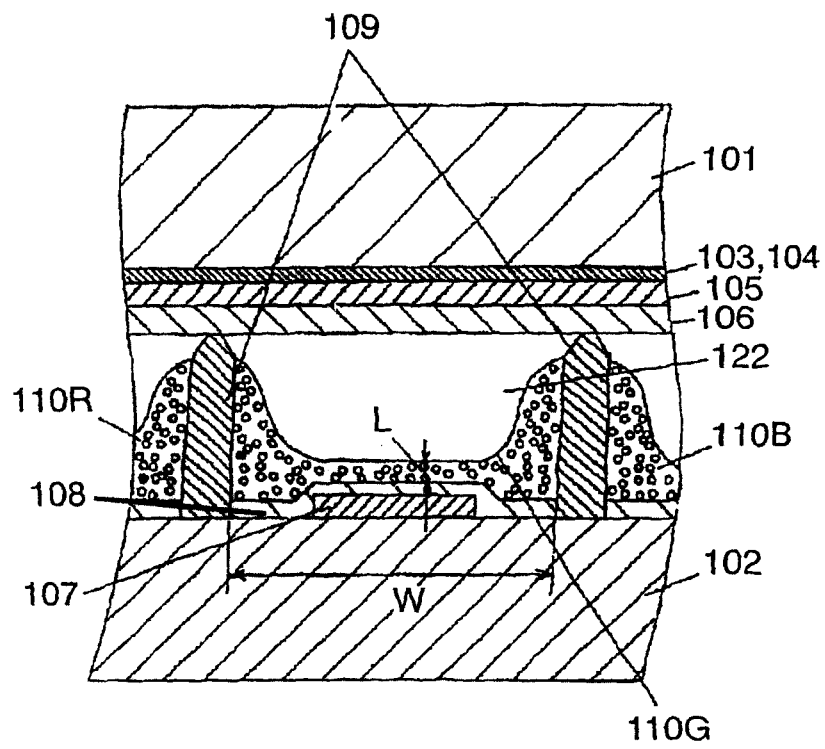


图 4

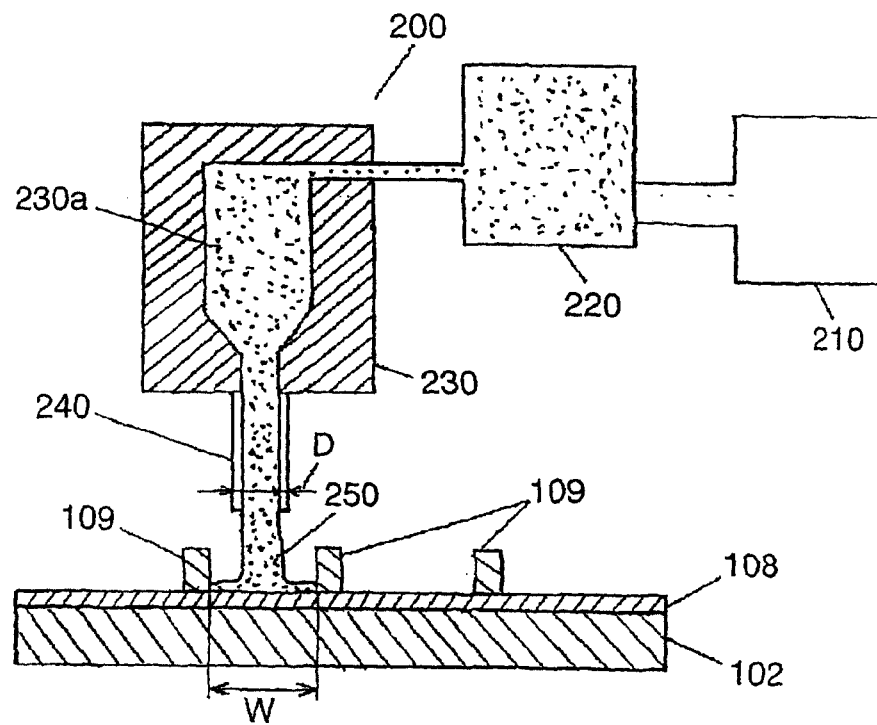


图 5