

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4206100号
(P4206100)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int. Cl.	F I		
CO9K 11/78 (2006.01)	CO9K 11/78	CPB	
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08	G	
HO1J 31/12 (2006.01)	CO9K 11/08	B	
HO1J 31/15 (2006.01)	HO1J 31/12	C	
HO1J 29/20 (2006.01)	HO1J 31/15	E	
請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2005-373524 (P2005-373524)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成17年12月26日(2005.12.26)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-183055 (P2006-183055A)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
(43) 公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)		75番地
審査請求日	平成17年12月26日(2005.12.26)	(74) 代理人	100072349
(31) 優先権主張番号	10-2004-0112164		弁理士 八田 幹雄
(32) 優先日	平成16年12月24日(2004.12.24)	(74) 代理人	100110995
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(72) 発明者	崔 成 好
			大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
			75番地 三星エスディアイ株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 イットリウム系蛍光体、その製造方法及びそれを用いた表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性物質である WO_3 が母体である Y_2O_3 と Y_6WO_{12} 形態の複合相を形成し、前記 WO_3 の含有量が前記 Y_2O_3 1モルに対して0.1モル%ないし5モル%であることを特徴とする $Y_2O_3 : Eu$ 赤色蛍光体。

【請求項2】

Y_2O_3 母体を含む溶剤に活性剤である Eu を共沈させて混合溶液を得る工程と、前記混合溶液に導電性物質である WO_3 を母体である Y_2O_3 1モルに対して0.1モル%ないし5モル%の比率で添加して攪拌する工程と、

導電性物質が添加された前記混合溶液を1,500ないし1,600の温度で1時間ないし5時間熱処理して焼成混合物を得る工程と、

前記焼成混合物を粉砕及び濾過して導電性物質を含む $Y_2O_3 : Eu$ 赤色蛍光体を形成する工程と、

を含むことを特徴とする $Y_2O_3 : Eu$ 赤色蛍光体の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載の $Y_2O_3 : Eu$ 赤色蛍光体を用いた表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、輝度特性が改善されたイットリウム系蛍光体、その製造方法及びそれを用い

た表示素子に係り、さらに具体的には、導電性物質を含み、低電圧及び高電流密度下で高い輝度特性を表す赤色蛍光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電子線照射により発光する陰極発光 (CL: Cathode Luminescence) 蛍光体の効率を向上させる方法としては、共活性剤の添加、特にナノ粒子を用いた微細コーティングによる表面改質などが公知となっている。

【0003】

例えば、 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$ 酸化物を利用した表面コーティングまたは固相反応法 (例えば、特許文献1参照) の場合、 $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ は、それ自体がオレンジ-レッド (波長 595 nm) の色調を帯びる低電圧用蛍光体として知られており、電子伝導性である。

【特許文献1】韓国特許公開第2001-0057915号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に開示される従来の蛍光体合成法は、成分の添加、表面コーティングに係る追加的な工程が必要であり、特に表面コーティングと関連した工程条件が非常に複雑であるという短所がある。

【0005】

また、 $\text{YO}-\text{WO}$ 系に存在する五相のうち、 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ の場合、活性元素として Eu を利用した赤色蛍光体が知られているが、低電圧、高電流密度の電子線照射時における CL 蛍光体としての効率は、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ に比べて相対輝度値が 60% 程度であるという問題がある。

【0006】

本発明が解決しようとする技術的課題は、低電圧及び高電流密度下で輝度特性が向上したイットリウム系赤色蛍光体を提供することである。

【0007】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記イットリウム系赤色蛍光体の製造方法を提供することである。

【0008】

本発明が解決しようとするさらに他の技術的課題は、前記蛍光体を含む表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記技術的課題を解決するために、本発明は、導電性物質である WO_3 が母体である Y_2O_3 と Y_6WO_{12} 形態の複合相を形成し、前記 WO_3 の含有量が前記 Y_2O_3 1モルに対して 0.1モル%ないし5モル%であることを特徴とする $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体を提供する。

【0015】

前記他の技術的課題を解決するために、本発明は、 Y_2O_3 母体を含む溶剤に活性剤である Eu を共沈させて混合溶液を得る工程と、前記混合溶液に導電性物質である WO_3 を母体である Y_2O_3 1モルに対して 0.1モル%ないし5モル%の比率で添加して攪拌する工程と、導電性物質が添加された前記混合溶液を $1,500$ ないし $1,600$ の温度で1時間ないし5時間熱処理して焼成混合物を得る工程と、前記焼成混合物を粉砕及び濾過して導電性物質を含む $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体を形成する工程と、を含むことを特徴とする $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体の製造方法を提供する。

【0017】

前記さらに他の技術的課題を解決するために、本発明は、前記導電性物質を含む $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体を用いた表示素子を提供する。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0018】

本発明による導電性物質含有の赤色蛍光体は、内部に形成された複合相による量子効率などの向上により、蛍光体により高い発光を提供でき、導電性物質を含有していない純粋な $Y_2O_3:Eu$ 母体と比較して、低電圧及び高電流密度下で改善された輝度特性を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

【0020】

本発明は、導電性物質を含む赤色蛍光体に係り、前記赤色蛍光体は、活性剤がユーロピウムであるイットリウム酸化物蛍光体を母体とする。前記導電性物質は、好ましくは前記蛍光体母体と複合相を形成して半導体性(n型)を示し、従来の導電性蛍光体とは異なり、添加及びコーティング、特に表面コーティングと関連した複雑な工程を必要としない。

【0021】

本発明による導電性物質を含む赤色蛍光体は、例えば、母体である $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体に導電性物質を添加及び熱処理し、前記母体と複合相を形成させて得られる。前記導電性物質は、半導体性(n型)を表す半導体物質であることが好ましく、これにより、母体内に存在する剰余電子が導電性を付与する。かような導電性物質としては、例えば、 WO_3 、 SnO_2 及び In_2O_3 からなる群から選択された1種以上を使用でき、特に望ましくは、 WO_3 を使用できる。

【0022】

例えば、前記 WO_3 を導電性物質として使用する場合、熱処理工程によって母体である Y_2O_3 と結合して $Y_2O_3-WO_3$ 複合相を形成し、かような複合相として、さまざまなものが知られている。代表的な複合相として、フルオライト型(fluorite-type)構造である $Y_6WO_{12}:Eu$ 蛍光体は、赤色発光を表し、量子効率が15%と非常に低いことが知られている(Hans J. Borchart, Inorganic Chemistry, vol. 2, p. 170 (1963))が、母体である $Y_2O_3:Eu$ に追加的な発光を提供し、発光効率を改善すると見られる。特に、低電圧、高電流密度下で電子線照射時の輝度特性が改善される効果を有する。

【0023】

本発明の赤色蛍光体母体における導電性物質の含有量は、母体である Y_2O_3 1モルに対して0.1モル%ないし5モル%であり、前記含有量が0.1モル%未満である場合、本発明で目的とする導電性付与効果がほとんどなく、前記含有量が5モル%を超える場合には、母体の含有量が減少し、蛍光体の発光特性が低下するので望ましくない。さらに望ましい含有量範囲は、母体である Y_2O_3 1モルに対して1モル%ないし5モル%である。

【0024】

前記本発明による導電性物質を含む赤色蛍光体は、次のような製造方法によって製造可能である。

【0025】

本発明による前記導電性物質を含む赤色蛍光体は、 Y_2O_3 母体を含む溶剤に活性剤であるEuを共沈させて混合溶液を得て、前記混合溶液に導電性物質を添加及び攪拌した後、この溶液を熱処理して得られた焼成混合物を粉碎及び濾過し、導電性物質を含む $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体を製造する。

【0026】

前記製造方法で用いられる溶剤としては、一般的に蛍光体製造で使われるものならば、特に制限されないが、前記蛍光体母体に対して攪拌が可能なほどの十分な含有量で使用する事が望ましい。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明による蛍光体母体と導電性物質との複合相は、前記製造工程中に熱処理工程で形成され、かような熱処理工程は、大気雰囲気下、あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気下で行われることが望ましい。

【0028】

前記熱処理工程で焼成を行う場合、焼成温度は、1,500 ないし1,600 が望ましい。前記焼成温度が1,500 未満である場合には、十分な焼成が行われず、導電性物質と蛍光体母体との十分な複合相の形成が得られない場合があり、前記焼成温度が1,600 を超える場合には、ナノ粒子成長による、焼成完了後における蛍光体の発光輝度の低下のような問題があつて望ましくない。

【0029】

前記熱処理工程で行われる焼成において、焼成時間は、1時間ないし5時間が望ましい。焼成時間が1時間未満である場合には、十分な焼成がなされない場合があり、5時間を超える場合には、焼成時間に見合った効果が得られないおそれがある。

【0030】

前記製造方法で使われる蛍光体母体は、 Y_2O_3 であり、それは従来から公知ものをそのまま使用でき、そこに活性剤としてEuを共沈させて使用する。前記活性剤であるEuの使用量は、従来公知の一般の方法によって含有量を定めることができ、例えば、前記母体1モルに対して約5.7質量%の濃度で使用できる。

【0031】

前記導電性物質としては、前述のようなn型の半導体性物質であつて母体内に存在する剰余電子から導電性を付与されるものが好ましく、具体的には、特に制限されないが、例えば、 WO_3 、 SnO_2 及び In_2O_3 からなる群から選択された1種以上を使用でき、特に望ましくは、 WO_3 を使用できる。かような WO_3 を導電性物質として使用する場合、熱処理工程により、母体である Y_2O_3 と結合して $Y_2O_3 - WO_3$ 複合相を形成する。

【0032】

前記製造方法で、導電性物質の添加量は、母体である Y_2O_3 1モルに対して好ましくは0.1モル%ないし5モル%であり、前記添加量が0.1モル%未満である場合、本発明で目的とする赤色蛍光体の母体への導電性付与効果が得られないおそれがあり、前記添加量が5モル%を超える場合には、母体の含有量が減少し、蛍光体の発光特性が低下するおそれがある。さらに望ましい含有量範囲は、母体である Y_2O_3 1モルに対して1モル%ないし5モル%である。

【0033】

前記焼成に続く後続工程は、一般的な蛍光体の製造方法と類似しており、特別の制限なしに従来の方法、例えば、粉碎及び/または濾過工程を行つて本発明の導電性物質を含む赤色蛍光体を製造できる。

【0034】

本発明の方法によって製造された導電性物質含有の赤色蛍光体は、内部に形成された複合相による量子効率などの向上により、蛍光体に追加的な発光を提供でき、導電性物質を含有していない純粋な $Y_2O_3 : Eu$ 母体と比較し、低電圧及び高電流密度下で改善された輝度特性を表す。

【0035】

このように、改善された輝度特性により、本発明による赤色蛍光体は、多様な表示素子、例えば、PDP（プラズマディスプレイパネル）、FED（フィールドエミッションディスプレイ）、VFD（蛍光表示管）、CRT（陰極線管）などに利用可能であり、特にCRTに有用に使用可能である。

【実施例】

【0036】

以下では、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明がそれらに限定されるものではなく、当業者ならば、本発明の範囲内で多様な変形を介して本発明が目的とする

10

20

30

40

50

ころと同じ効果を得ることも可能であると分かる。

【0037】

<実施例1>

まず、基本材として Y_2O_3 （AMR社から入手可能）母体に、5.7質量%のEuを共沈させた赤色蛍光体に、添加酸化物である WO_3 を前記 Y_2O_3 母体1モルに対して1モル%の濃度で添加した。その後、前記混合物を十分に攪拌した後、大気雰囲気中で、焼成温度1550で3時間熱処理した。熱処理が完了した焼成混合物に対して粉碎及び濾過を行って、最終的に $Y_2O_3-WO_3$ 複合相の存在する $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体を得た。

【0038】

<実施例2>

前記実施例1で WO_3 の含有量を、1モル%の代わりに0.1モル%としたことを除いては、前記実施例1と同じ方法を行い、 $Y_2O_3-WO_3$ 複合相が存在する $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体を得た。

【0039】

<実施例3>

前記実施例1で WO_3 の含有量を、1モル%の代わりに0.5モル%としたことを除いては、前記実施例1と同じ方法を行い、 $Y_2O_3-WO_3$ 複合相が存在する $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体を得た。

【0040】

<実施例4>

前記実施例1で WO_3 の含有量を、1モル%の代わりに5モル%としたことを除いては、前記実施例1と同じ方法を行い、 $Y_2O_3-WO_3$ 複合相が存在する $Y_2O_3:Eu$ 赤色蛍光体を得た。

【0041】

<実験例1：相分析実験>

実施例1で得られた赤色蛍光体の相分析結果を図1に示す。

【0042】

図1から分かるように、添加物である WO_3 の添加量が Y_2O_3 母体1モルに対して1モル%の場合には、文献（Hans J. Borchardt, Inorganic Chemistry）に報告されているように、 $YO-WO$ 複合相が混在されているということを確認することができた。

【0043】

<実験例2：光特性実験>

前記実施例1で得られた赤色蛍光体を用いた、複合酸化物が存在する赤色蛍光体のCL光特性の結果を図2に表した。図2は、複合相の存在しない純粋な $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体のCL強度に対する実施例1の赤色蛍光体のCL強度を示す。

【0044】

図2から分かるように、複合相の存在しない純粋な $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体と比較し、高電流密度条件である $3.5 \mu A/cm^2$ 以上の電子線照射条件では、輝度特性が5%ほど改善されているということが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0045】

導電性物質を含むイットリウム系蛍光体、その製造方法及びそれを採用した表示素子は、例えばこのように、改善された輝度特性により、本発明による赤色蛍光体は、多様な表示素子、例えばPDP、FED、VFD、CRTなどに利用でき、特にCRTに有用に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】実施例1で得られた導電性物質（ WO_3 ）を含むイットリウム系赤色蛍光体の相

10

20

30

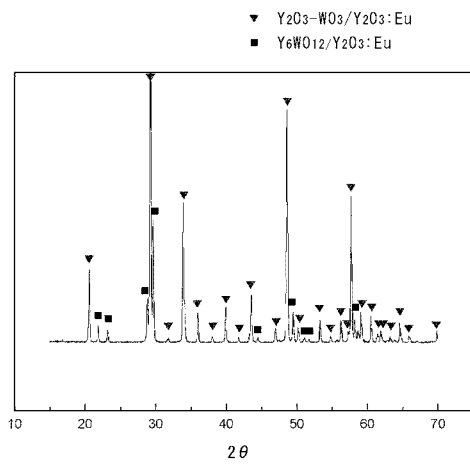
40

50

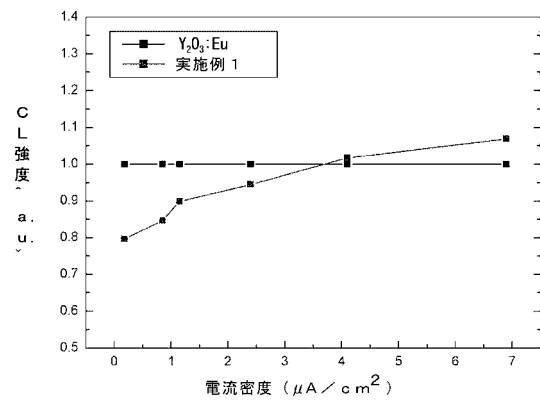
分析結果を表すグラフである。

【図2】実施例1で得られた導電性物質(WO_3)を含むイットリウム系赤色蛍光体と純粋なイットリウム系赤色蛍光体の電流密度による輝度特性の比較を表すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 J 29/20

- (72)発明者 李 相 かく
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 劉 容 贊
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内
- (72)発明者 申 尚 勳
大韓民国京畿道水原市靈通区 しん 洞 5 7 5 番地 三星エスディアイ株式会社内

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 0 2 4 1 8 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 7 0 7 7 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 4 1 4 5 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 6 9 0 8 5 (J P , A)
特開昭 5 7 - 2 1 2 2 8 6 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 2 3 6 7 6 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 4 4 6 9 5 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 1 8 4 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 3 8 2 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 7 5 8 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 9 8 8 1 7 (J P , A)
特公昭 4 8 - 0 3 0 8 3 4 (J P , B 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 1 3 5 9 2 (U S , A 1)
特公昭 3 8 - 0 2 0 8 2 5 (J P , B 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9、CA (STN)、REGISTRY (STN)、J S T P I
u s (J D r e a m I I)、J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)