

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4989891号
(P4989891)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int. Cl.		F I	
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	G
C09K 11/80	(2006.01)	C09K 11/80	CPM
C09K 11/78	(2006.01)	C09K 11/78	CPB
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	
C09K 11/02	(2006.01)	C09K 11/02	Z

請求項の数 4 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-517448 (P2005-517448)	(73) 特許権者	899000079 学校法人慶應義塾 東京都港区三田2丁目15番45号
(86) (22) 出願日	平成17年1月26日(2005.1.26)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/000976	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02005/073342	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(87) 国際公開日	平成17年8月11日(2005.8.11)	(72) 発明者	磯部 徹彦 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内
審査請求日	平成19年9月21日(2007.9.21)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-21488 (P2004-21488)		
(32) 優先日	平成16年1月29日(2004.1.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物系蛍光体微粒子を利用した蛍光体及びその製造方法並びに蛍光変換体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱し、圧力0.5～1.0Mpa、温度200～500で反応して得られた金属酸化物系蛍光体微粒子と前記分散媒との混合物を、遠心分離又は自然沈降を単独もしくは組み合わせで分級処理して粗大粒子を除き、さらに遠心分離した後、前記分散媒を含んだ透明な金属酸化物系蛍光体微粒子の沈殿物として得られる蛍光性ペーストであって、

前記金属酸化物からなる母体結晶中に、前記発光中心である金属元素がドーブされた前記金属酸化物系蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなり、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム(Y)及びアルミニウム(Al)であり、かつ発光中心である金属元素が、セリウム(Ce)及びルテチウム(Lu)から選ばれる少なくとも一種であり、前記有機基が、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものであり、平均粒径1～100nmの前記金属酸化物系蛍光体微粒子を、前記分散媒に50重量%以上含み、該金属酸化物系蛍光体微粒子中の金属酸化物に起因する発光波長の光を光路長150μm換算で50%以上透過する透明な前記蛍光性ペーストを250～300の温度で焼成処理してなる蛍光体。

【請求項2】

10

20

金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱し、圧力0.5～1.0Mpa、温度200～500で反応して得られた金属酸化物系蛍光体微粒子と前記分散媒との混合物を、遠心分離又は自然沈降を単独もしくは組み合わせて分級処理して粗大粒子を除き、さらに遠心分離した後、前記分散媒を含んだ透明な金属酸化物系蛍光体微粒子の沈殿物として得られる蛍光性ペーストであって、

前記金属酸化物からなる母体結晶中に、前記発光中心である金属元素がドーブされた前記金属酸化物系蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなり、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム(Y)及びアルミニウム(Al)であり、かつ発光中心である金属元素が、セリウム(Ce)及びルテチウム(Lu)から選ばれる少なくとも一種であり、前記有機基が、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものであり、平均粒径1～100nmの前記金属酸化物系蛍光体微粒子を、前記分散媒に50重量%以上含み、該金属酸化物系蛍光体微粒子中の金属酸化物に起因する発光波長の光を光路長150μm換算で50%以上透過する透明な前記蛍光性ペーストを250～300の温度で焼成処理する蛍光体の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載の蛍光体を単独、もしくは該蛍光体に樹脂及び/又は溶媒を添加し、固化してなる蛍光変換体。

【請求項4】

請求項1に記載の蛍光体を樹脂及び/又は溶媒に分散してなる蛍光変換体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、光源から発せられる光を散乱しない金属酸化物系蛍光体微粒子を利用した蛍光体及びその製造方法並びに蛍光変換体に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光材料を用いて光源から発せられる光の波長を変換する蛍光変換膜は、電子ディスプレイ分野を初めとした様々な分野で利用されている。例えば、青色発光や青緑色発光を発する有機エレクトロルミネセンス材料部と、前記発光層の発光を吸収し青緑色から赤色までの少なくとも一色の可視光蛍光を発光する蛍光材料部を配設してなる有機エレクトロルミネセンス素子が開示されている(例えば、特許文献1参照)。また、ローダミン系蛍光顔料と、青色領域に吸収を有しかつこのローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料とを、光透過性媒体に分散したもからなる赤色蛍光変換膜が開示されている(例えば、特許文献2参照)。このような蛍光変換膜には、例えば、特許文献3に開示されているような、立体障害基としてシクロアルキル基及び/又はヘテロシクロ環を有する有機蛍光色素を用いる。

【0003】

しかしながら、これらの技術では次のような問題点があった。

(1)素子から発せられる光の色純度を高めるには、励起光源から発せられた光を、蛍光変換膜において効率よく他の波長の光に変換する必要がある。励起光源からの光が変換されずに膜を通過すると、色純度の低下の原因となる。蛍光変換膜の変換効率を高め、変換された光の強度(蛍光強度)を大きくするためには、励起光源から発せられる光を、膜に十分吸収させる必要がある。そのために、蛍光変換膜中の有機蛍光色素濃度を大きくしていくと、膜中で有機蛍光色素同士が会合するため、光源から吸収したエネルギーが隣接した色素に奪われ、いわゆる濃度消光という現象が避けられず、高い蛍光量子収率を得ることができなかった。

10

20

30

40

50

(2) 光透過性媒体としては、膜の耐熱性向上や生産性向上などの理由により、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂などの反応硬化性樹脂が主に用いられている。この場合、樹脂中の反応成分と有機蛍光色素が反応し、色素が分解したり構造が変化して蛍光性がさらに低下するという問題があった。

この問題について、実験例をもとに具体的に説明する。図16は、蛍光変換膜中の色素濃度を変えたときの吸光度と蛍光量子収率の関係を示す図である。図中、丸は、ベンゾグアナミン樹脂に有機蛍光色素としてローダミン6Gを分散した蛍光変換膜を、白抜き三角は、同樹脂に有機蛍光色素としてクマリン6を分散した蛍光変換膜を、黒塗り三角は、光硬化性樹脂にクマリン6を分散した蛍光変換膜を示している。ローダミン6G分散膜には534nm、クマリン6分散膜には、456nmをピークとする光源からの光を照射した。図16において、横軸は、その波長における吸光度、縦軸は、蛍光量子収率を示している。

10

図16から明らかなように、低濃度では80%以上の高い蛍光量子収率を示す色素を用いても、励起光に対する吸光度が1を越える領域では、蛍光量子収率は50%未満となる。特に、反応性樹脂である光硬化性樹脂中に分散した場合には、30%程度の低い蛍光量子収率となることがわかる。

【0004】

以上のような、有機蛍光色素を用いた際の問題を解決するため、有機蛍光色素に代わって無機蛍光体を用いる技術が開示されている(例えば、特許文献4、5、6を参照)。

特許文献4では、無機蛍光体として、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体(通称:YAG:Ce蛍光体)を用い、これを熱可塑性樹脂シートに分散させたシートを蛍光変換膜としている。ここでは、焼成したYAG:Ce成形体を粉碎して微粒子を製造しているため、微粒子の粒径がマイクロメートルのオーダーとなる。そのため、励起光源を散乱させることなく、十分吸収させるためには、樹脂シートの厚みを、例えば120 μ mといったような大きな厚みとし、かつ低濃度で微粒子を分散させる必要があり、有機エレクトロルミネッセンス素子用の蛍光変換膜としては適用が困難であった。

20

特許文献5では、金属酸化物蛍光体を製造する方法として、蛍光体の母体及び付活剤を構成する金属元素の炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物及びアルコキシドの中から選ばれた1種以上の化合物と、オキシカルボン酸又はポリアミノキレート剤とを反応させて得た金属錯体を、溶媒中でポリオールと重合反応させて錯体重合体を形成し、これを焼成する製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、800以上の高温で焼成するため、生成に含まれる有機成分が熱分解する。そのため粒子が二次凝集を起こし、粒径としては100nm程度であり、未だ不十分であった。また、同じ理由により、有機溶媒や樹脂への分散性が悪いという問題があった。

30

また、非特許文献1では、ゾル-ゲル法で得た微粒子を800以上の高温で焼成し、35nm程度のYAG:Ge蛍光体を得ている。しかしながら、特許文献5と同様に、微粒子に有機成分が含まれないため、有機溶媒や樹脂への分散性が悪いという問題があった。

40

特許文献6では、カドミウムセレナイド(CdSe)のようなII-VI属半導体のナノクリスタルを樹脂に分散した膜を蛍光変換膜として用いている。しかしながら、一般に、金属カルコゲナイド化合物は、耐水性、耐薬品性、耐熱性など耐久性に劣るという課題があった。

【0005】

【特許文献1】特開平3-152897号公報

【特許文献2】特開平8-286033号公報

【特許文献3】特開2000-44824号公報

【特許文献4】特開平11-199781号公報

【特許文献5】特開平11-181419号公報

50

【特許文献6】米国特許6608439号明細書

【非特許文献1】APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 80, NUMBER 19, p.3608-3610(2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、粒径が小さく、光透過性媒体との親和性、分散性が高く、光源から発せられる光を散乱せず、しかも耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れた金属酸化物系蛍光体微粒子及びその製造方法、それを利用した金属酸化物系蛍光体微粒子分散液、蛍光変換膜、金属酸化物系蛍光体微粒子の分離方法、蛍光性液体、蛍光性ペースト、蛍光体及びその製造方法並びに蛍光変換体を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、蛍光材料として金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドーブされた金属酸化物系蛍光体微粒子の表面に有機基が配位したものをを用いることによって、前記の目的を達成することを見出し本発明を完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱し、圧力0.5~10Mpa、温度200~500で反応して得られた金属酸化物系蛍光体微粒子と前記分散媒との混合物を、遠心分離又は自然沈降を単独もしくは組み合わせて分級処理して粗大粒子を除き、さらに遠心分離した後、前記分散媒を含んだ透明な金属酸化物系蛍光体微粒子の沈殿物として得られる蛍光性ペーストであって、前記金属酸化物からなる母体結晶中に、前記発光中心である金属元素がドーブされた前記金属酸化物系蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなり、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム(Y)及びアルミニウム(Al)であり、かつ発光中心である金属元素が、セリウム(Ce)及びルテチウム(Lu)から選ばれる少なくとも一種であり、前記有機基が、末端又は側鎖にOH基の官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものであり、平均粒径1~100nmの前記金属酸化物系蛍光体微粒子を、前記分散媒に50重量%以上含み、該金属酸化物系蛍光体微粒子中の金属酸化物に起因する発光波長の光を光路長150μm換算で50%以上透過する透明な前記蛍光性ペーストを250~300の温度で焼成処理してなる蛍光体、

20

30

前記蛍光性ペーストを250~300の温度で焼成処理する蛍光体の製造方法、

前記蛍光体を単独、もしくは該蛍光体に樹脂又は溶媒を添加し、固化してなる蛍光変換体、及び前記蛍光性を樹脂又は溶媒に分散してなる蛍光変換体を提供するものである。

【発明の効果】

40

【0009】

本発明で用いる金属酸化物系蛍光体微粒子は、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れている。このため、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を利用した蛍光体及び蛍光変換体は、光源から発せられる光を散乱せず、光源の上に配置され、光源から発せられた励起光の波長を、より波長の長い光に変換して蛍光を発するものとして極めて実用的かつ有用である。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】金属酸化物系蛍光体微粒子の構造を説明する図である。

【図2】金属酸化物系蛍光体微粒子の表面の状態を説明する図である。

50

【図3】金属酸化物系蛍光体微粒子分散液を説明する図である。

【図4】蛍光変換膜の機能を説明する図である。

【図5】金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法を説明する図である。

【図6】金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法を説明する別の図である。

【図7】実施例1の粉体のX線回折パターン(上段)と、 $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカード(下段)とを示す図である。

【図8】実施例1の粉体の励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

【図9】実施例6における有機EL素子の発光スペクトルと、蛍光変換膜を通して得られた発光スペクトルを示す図である。

【図10】比較例1の粉体のX線回折パターン(上段)と、 $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカード(下段)とを示す図である。

10

【図11】実施例7における薄膜状のサンプルの模式図である。

【図12】実施例7における薄膜状のサンプルを上面から見た写真である。

【図13】実施例7のペーストの透過スペクトルを示す図である。

【図14】実施例7のペーストの励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

【図15】実施例13及び比較例3のペーストにおける膜厚と蛍光強度の関係を示す図である。

【図16】従来の蛍光変換膜中の色素濃度を変えたときの吸光度と蛍光量子収率の関係を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0011】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子は、図1に示すように、金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドーブされた金属酸化物系蛍光体微粒子であって、該蛍光体微粒子表面に有機基が配位してなるものである。

前記有機基は、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものであり、前記有機基は、母体結晶の金属酸化物における金属原子又は酸素原子に配位しており、酸素原子に配位している場合には、例えば、図2に示すように、有機化合物(X-R)から官能基Xが解離して、酸素原子に有機基Rが配位している。なお、図2中、Meは金属原子、Oは酸素原子である。

【0012】

30

前記母体結晶は、一種類以上の金属酸化物からなると好ましく、金属酸化物としては、例えば、 BO_3 、 B_4O_{12} 、 $BaAl_8O_{13}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 BaB_5O_9Br 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、 $BaGdNbO_5$ 、 $BaSi_2O_5$ 、 $BaSO_4$ 、 $BeAl_2O_4$ 、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、 $CaAl_2O_3$ 、 $CaMgSi_2O_7$ 、 CaO 、 $CaSiO_3$ 、 $CaWO_4$ 、 $Cd_2B_2O_5$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdBO_3$ 、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 Gd_2O_2S 、 Gd_2SiO_5 、 $Gd_2(MoO_4)_3$ 、 $InBO_3$ 、 $LaBO_3$ 、 La_2O_2S 、 $LaOBr$ 、 $LaOCl$ 、 $Mg_6As_2O_{11}$ 、 MgB_4O_7 、 $MgSiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 Mg_2TiO_4 、 $ScBO_3$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $SrAl_{12}O_{19}$ 、 SrB_6O_{10} 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $SrSb_2O_6$ 、 $Sr_4Si_3O_8Cl_4$ 、 U_2O_3 、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 $YAl_3B_4O_{12}$ 、 $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ 、 YBO_3 、 $(Y_xGd_{1-x})_2OS$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_2O_3$ 、 YPO_4 、 $Y(P_xV_{1-x})O_4$ 、 Y_2SiO_5 、 $YTaO_4$ 、 Y_2O_3 、 Y_2O_2S 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $(Zn_xBe_{1-x})_2SiO_4$ 等が挙げられ、これらの中でも $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$ 、 Y_2O_3 、 $(Y_xGd_{1-x})_2O_3$ が好ましい。

40

なお、例えば、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ という記載は、 $Y_3Al_5O_{12}$ の結晶格子内で、イットリウム(Y)のうちの $(1-x)at\%$ がガドリニウム(Gd)に置換されていることを意味する。

【0013】

発光中心となる金属元素は、母体となる金属酸化物結晶中に金属原子又はイオンの形で

50

不純物として添加され固溶状態として母体結晶中に存在する。この金属元素は、励起光源から発せられる光を吸収して励起状態となり、この励起状態が失活して基底状態に戻るときに発光する。この発光中心となる金属元素は、次のような元素を例として挙げる事ができる。

(A) 周期表第II族、第III族、第IV族、第V族、第VI族の金属元素

アンチモンイオン (Sb^{3+})、スズイオン (Sn^{2+})、鉛イオン (Pb^{2+})、タリウムイオン (Tl^{+})、水銀原子 (Hg)

(B) 遷移金属元素

マンガンイオン (Mn^{2+} , Mn^{4+})、クロムイオン (Cr^{3+})

(C) 希土類元素金属元素

La^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+}

以上の元素の中で、希土類金属元素イオンが好ましく、発光効率が高いという点で、ユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、プラセオジウム (Pr)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ツリウム (Tm)、ジスプロシウム (Dy) 及びルテチウム (Lu) の中から選ばれる一種以上であると特に好ましい。

【0014】

また、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素と、発光中心である金属元素との好ましい組合せとしては、例えば、前記母体結晶の金属酸化物における金属元素が、イットリウム (Y)、アルミニウム (Al)、ガドリニウム (Gd)、ランタン (La)、ガリウム (Ga) 及びバリウム (Ba) の中から選ばれる一種以上であり、かつ発光中心である金属元素が、ユーロピウム (Eu)、セリウム (Ce) 及びテルビウム (Tb) の中から選ばれる一種以上である。

組合せて得られる化合物の具体例としては、ユーロピウム (Eu) を発光中心とした例として、 $BaAl_8O_{13} : Eu^{2+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23} : Eu^{2+}$ 、 $Y_2O_3 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_2GdNbO_5 : Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{3+}$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{3+}$ 、 $GdBO_3 : Eu^{3+}$ 、 $LuBO_3 : Eu^{3+}$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Eu^{3+}$ 、 $YBO_3 : Eu^{3+}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_2O_3 : Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_2S : Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 等が挙げられ、セリウム (Ce) を発光中心とした例として、 $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$ 、 $LaBO_3 : Ce^{3+}$ 、 $LaPO_4 : Ce^{3+}$ 、 $YAl_3B_4O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Y_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$ 、 $LuAlO_3 : Ce^{3+}$ 、 $Lu_2SiO_5 : Ce^{3+}$ 等が挙げられ、テルビウム (Tb) を発光中心とした例として、 $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$ 、 $Gd_2O_2S : Tb^{3+}$ 、 $GdBO_3 : Tb^{3+}$ 、 $GdMgB_5O_{10} : Tb^{3+}$ 、 $(Gd_xY_{1-x})_2O_2S : Tb^{3+}$ 、 $LaPO_4 : Ce^{3+}$ 、 $LuBO_3 : Tb^{3+}$ 、 $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12} : Tb^{3+}$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12} : Tb^{3+}$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$ 、 $Y_2SiO_5 : Tb^{3+}$ 等が挙げられる。

【0015】

前記有機基は、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物から少なくとも一つの該官能基が解離したものである。

前記有機基としては、例えば、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 50 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 50 のアリーロキシ基等が挙げられる。

【0016】

置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジ

10

20

30

40

50

ヒドロキシエチル基、1, 3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1 - クロロエチル基、2 - クロロエチル基、2 - クロロイソブチル基、1, 2 - ジクロロエチル基、1, 3 - ジクロロイソプロピル基、2, 3 - ジクロロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1 - ブromoエチル基、2 - ブromoエチル基、2 - ブromoイソブチル基、1, 2 - ジブromoエチル基、1, 3 - ジブromoイソプロピル基、2, 3 - ジブromo - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1 - ヨードエチル基、2 - ヨードエチル基、2 - ヨードイソブチル基、1, 2 - ジヨードエチル基、1, 3 - ジヨードイソプロピル基、2, 3 - ジヨード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1, 2 - ジアミノエチル基、1, 3 - ジアミノイソプロピル基、2, 3 - ジアミノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1, 2 - ジシアノエチル基、1, 3 - ジシアノイソプロピル基、2, 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、2 - ニトロイソブチル基、1, 2 - ジニトロエチル基、1, 3 - ジニトロイソプロピル基、2, 3 - ジニトロ - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリニトロプロピル基等が挙げられる。

10

【0017】

置換基もしくは無置換のアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1, 3 - ブタンジエニル基、1 - メチルビニル基、スチリル基、2, 2 - ジフェニルビニル基、1, 2 - ジフェニルビニル基、1 - メチルアリル基、1, 1 - ジメチルアリル基、2 - メチルアリル基、1 - フェニルアリル基、2 - フェニルアリル基、3 - フェニルアリル基、3, 3 - ジフェニルアリル基、1, 2 - ジメチルアリル基、1 - フェニル - 1 - ブテニル基、3 - フェニル - 1 - ブテニル基等が挙げられ、好ましくは、スチリル基、2, 2 - ジフェニルビニル基、1, 2 - ジフェニルビニル基等が挙げられる。

20

置換もしくは無置換のアルコキシ基は、- O Yで表される基であり、Yの例としては、前記アルキル基で例示した具体的等が挙げられる。

置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボルニル基、2 - ノルボルニル基等が挙げられる。

30

置換もしくは無置換のアリール基の例としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フェナンスリル基、2 - フェナンスリル基、3 - フェナンスリル基、4 - フェナンスリル基、9 - フェナンスリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基等が挙げられる。

40

【0018】

置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラジニル基、2 - ピリジニル基、3 - ピリジニル基、4 - ピリジニル基、1 - インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基、4 - インドリル基、5 - インドリル基、6 - インドリル基、7 - インドリル基、1 - イソインドリル基、2 -

50

イソインドリル基、3 - イソインドリル基、4 - イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、5 - ベンゾフラニル基、6 - ベンゾフラニル基、7 - ベンゾフラニル基、1 - イソベンゾフラニル基、3 - イソベンゾフラニル基、4 - イソベンゾフラニル基、5 - イソベンゾフラニル基、6 - イソベンゾフラニル基、7 - イソベンゾフラニル基、キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基、4 - イソキノリル基、5 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基、8 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、1 - フェナンスリジニル基、2 - フェナンスリジニル基、3 - フェナンスリジニル基、4 - フェナンスリジニル基、6 - フェナンスリジニル基、7 - フェナンスリジニル基、8 - フェナンスリジニル基、9 - フェナンスリジニル基、10 - フェナンスリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナンスロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル

10

20

30

40

50

基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル 1 - インドリル基、4 - t - ブチル 1 - インドリル基、2 - t - ブチル 3 - インドリル基、4 - t - ブチル 3 - インドリル基等が挙げられる。

【0019】

置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基、フェニル - t - ブチル基、 - ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、 - ナフチルメチル基、1 - - ナフチルエチル基、2 - - ナフチルエチル基、1 - - ナフチルイソプロピル基、2 - - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル)エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - プロモベンジル基、m - プロモベンジル基、o - プロモベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、1 - クロロ - 2 - フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

10

置換もしくは無置換のアリアルオキシ基は、- OY' で表される基であり、Y' の例としては、前記アリアル基で例示した具体的等が挙げられる。

20

以上の各基の具体例は、1 価の基であるが、さらに水素が解離した 2 価以上の基であってもよく、さらに水素が下記官能基で置換されたものであってもよい。

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の平均粒径は、1 ~ 100 nm と小さく、1 ~ 60 nm であると好ましい。

【0020】

前記官能基の例としては、プロトンを少なくとも 1 つ有する ZH_n 基 (Z は周期表第 15 族元素又は第 16 族元素、n は 1 以上の整数) 等が挙げられ、OH 基、NH₂ 基、SH 基、NHR' 基 (R' はアルキル基) が好ましく、OH 基がさらに好ましい。

前記末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物の例としては、イソブチルアルコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ヒドロキシベンゼン、1, 3 - ヒドロキシベンゼン、1, 2 - ヒドロキシベンゼン、2 - ヒドロキシエチルメルカプタン、2 - ヒドロキシエチルアミン等が挙げられ、1, 4 - ブタンジオール、グリセロール、エチレングリコールが好ましい。

30

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の表面に前記有機基が配位しているかどうかを確認する手段としては、TG - DTA (示差熱 - 熱重量分析) による方法が挙げられる。例えば、1, 4 - ブタンジオール OH (CH₂)₄ OH の末端 OH が解離した有機基 (CH₂)₄ OH が微粒子表面に配位しているかどうかは、1, 4 - ブタンジオールの沸点 229 °C を超えて昇温し続けた場合でも重量減少が継続して見られるかどうかで判定することができる。昇温し続けると、表面に配位した有機基が熱分解することにより重量減少が継続する。

40

【0021】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、図 3 に示すように、(a) 末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒と、(b) 金属酸化物からなる母体結晶中に、発光中心である金属元素がドーブされた金属酸化物蛍光体微粒子において、該蛍光体微粒子表面に、前記有機化合物から少なくとも一つの官能基が解離してなる有機基が配位している金属酸化物系蛍光体微粒子とを含む。

このように、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、(b) 成分として前記した本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を用い、(a) 成分として (b) 成分で用いたものと同種の有機化合物を含む分散媒を用いることにより、極めて分散性が良い。

50

また、前記(a)成分の分散媒は、前記有機化合物の他に、公知の他の成分を含んでいてもよく、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0022】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液は、さらに(c)樹脂成分を含んでいてもよい。

樹脂成分としては、非硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、光硬化型樹脂等が挙げられ、具体的には、オリゴマーもしくはポリマー形態のメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、又はポリメチルメタクリレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、及びこれらを形成するモノマーを構成成分とする共重合体が挙げられる。

これらの樹脂のうち、特に、蛍光変換膜を任意の形状にパターンニングする目的がある場合には、光硬化型樹脂成分を用いる。光硬化型樹脂としては、通常感光剤を含む反応性ビニル基を有するアクリル酸、メタクリル酸系、メタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体の光重合型や、ポリケイ皮酸ビニルなどの光架橋型が用いられる。また、必要に応じ、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び/又はオリゴマーや、光重合開始剤又は増感剤を加えることができる。

前記モノマー、オリゴマー成分の具体例としては、水酸基を有するモノマーとして2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、(メタ)アクリル酸エステル類としてエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

前記光重合開始剤又は増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、イオウ化合物、アントラキノン類、有機過酸化物又はチオール類等が好適に使用される。

【0023】

また、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液を後で説明する蛍光変換膜の形成材料として使用する場合には、(c)樹脂成分が光透過性樹脂であると好ましい。光透過性樹脂とは、励起光源から発せられる光、及び蛍光体の発する光に対する透過率が30%以上である樹脂のことを言い、前記樹脂成分と同様の例が挙げられる。

さらに、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子分散液には、必要に応じて硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えば、過安息香酸誘導体、過酢酸、ベンゾフェノン類等があり、熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、フェノチアジン等があり、可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等を挙げることができる。

【0024】

本発明の蛍光変換膜は、図4に示すように、光透過性樹脂中に、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子が分散されてなるものである。

光透過性樹脂としては、前述したものと同一である。

蛍光変換膜の作製は、特に限定されず、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子、分散媒及び光透過性樹脂の混合された分散液を、公知の成膜方法、例えば、スピンコート法、スクリーン印刷法、ディップ法、インクジェット法などの方法によって、支持基板上に成膜する。成膜後、分散媒の沸点、蒸気圧、膜の厚みに応じて適宜加熱して膜中から分散媒を蒸発させ、光透過性樹脂中に金属酸化物系蛍光体微粒子の分散された蛍光変換膜を得る。

蛍光変換膜の厚さは、通常0.1 μ m~1mm、好ましくは1 μ m~100 μ mである。

蛍光変換膜中の金属酸化物系蛍光体微粒子の量は、通常0.1～90質量%であり、1～70質量%であると好ましい。該微粒子の量が0.1質量%以上であると、励起光源から発せられる光を十分に吸収することができ、結果として得られる蛍光強度も大きい。また、微粒子の量が90質量%以下であれば、膜の平滑性が良好で、機械的強度も高いため好ましい。

本発明の蛍光変換膜、蛍光性液体、蛍光性ペースト、蛍光体及び蛍光変換体は、例えば、蛍光変換膜を例とすると図4に示すように、励起光源の上に配置され、励起光源から発せられた励起光が通過する際に、その波長を、例えば、より波長の長い光に変換（例えば青色を緑色又は赤色に変換）した蛍光を発するものである。励起光源としては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子、無機エレクトロルミネッセンス素子、発光ダイオード、冷陰極管、蛍光管、レーザー等が挙げられ、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、発光ダイオードに適している。

10

【0025】

次に、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法について説明する。

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法は、図5に示すように、金属酸化物からなる母体を形成する金属元素の化合物と、発光中心である金属元素の化合物とを、末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒に溶解又は分散させた原料溶液を圧力容器内に封入し、前記有機化合物の沸点以上の温度で加熱する。

具体的な製造方法としては、大きく分けて（1）原料（母体金属酸化物源、発光中心の金属元素源、前記有機化合物及び分散媒）の選定・調合・仕込み、（2）加熱、（3）精製の三つの工程からなる。以下、順に説明する。

20

【0026】

（1）原料の選定・調合

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を構成する母体金属酸化物を形成する金属元素、及び発光中心の金属元素の供給源の具体例としては、前記母体の金属酸化物及び発光中心である金属元素の、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、アルミン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド等の化合物及びこれらの水和物などを挙げることができる。これらを、常法により目的の化合物が得られる配合比で調合し、前記分散媒に溶解又は分散させ、原料溶液を得る。調合した原料溶液を、オートクレーブに代表される圧力容器に封入する。

30

前記末端又は側鎖に官能基を一つ以上有する有機化合物を含む分散媒は、前記金属酸化物系蛍光体微粒子分散液で説明したものと同様である。

前記母体の金属酸化物を形成する金属元素の化合物及び発光中心である金属元素の化合物の合計量（金属化合物）と分散媒との配合比は、最終的に得られる分散液の所望の固形分濃度、及び原料の均一性を考慮して決めることができるが、通常、金属化合物：分散媒＝0.1：100～50：50（質量比）の範囲であり、1：99～50：50であると好ましい。分散媒の比率を上げることができず、結果として、後述する加熱工程にて、圧力容器内の圧力が上がらない場合には、図6に示すように、所定の配合比にて調合した原料溶液を入れた内筒容器を、分散媒のみ入れた圧力容器内に入れるという方法が有効である。

40

また、圧力容器の内容積に対する原料溶液の体積比率（容積率）は、後述する加熱時間を減らすことができるためできるだけ大きいことが好ましく、具体的には、40%以上であると好ましく、60%以上であるとさらに好ましい。

【0027】

（2）加熱

前記原料溶液の反応を進行させるため、圧力容器の外部に設置された加熱源から熱を供給する。一般に、金属酸化物系蛍光体微粒子を製造するためには、通常800以上の高温で焼成する必要がある。しかし、本発明による金属酸化物系蛍光体微粒子の製造方法においては、高圧下にて反応を進行させるため、例えば200～500といった低温での反応が可能であり、そのため、通常得られる粒径よりも小さな微粒子を得ることができ

50

る。すなわち、圧力容器内で圧力を上げる必要があり、加熱温度としては、用いる分散媒の沸点以上の温度で加熱する。本発明において、反応時の圧力としては、通常、0.5 ~ 10 MPaであり、1 ~ 8 MPaであると好ましい。

加熱時間は、目的とする金属酸化物蛍光体微粒子の種類、原料化合物、分散媒の種類により到達圧力が異なるため、適宜選択することができるが、通常、1時間 ~ 10時間の範囲である。1時間より時間が短いと、微粒子の結晶性が上がらず、必要な蛍光強度が得られない。また、10時間より時間が長くなると、分散媒の炭化による不純物の混入や、微粒子の二次凝集進行などが生じ易い。

【0028】

(3) 精製

反応終了後、室温まで冷却する。必要に応じ、生成物を遠心分離し、残った沈殿物に有機溶媒を添加し、再度遠心分離を行う。共沈法、ゾル-ゲル法などの公知の製造方法では、反応終了後、結晶性を上げるために1000以上の高温で焼成する必要があった。すると、二次凝集が進行し結果として100nm以上の大きな微粒子しか得ることができなかった。本発明の製造方法によれば、反応後の焼成の必要がないため、粒径の小さな微粒子を得ることができる。さらに、精製の必要があれば、有機溶媒を添加し、遠心分離を複数回繰り返してもよい。

【0029】

本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子の分離方法は、金属酸化物系蛍光体微粒子と溶媒との混合物を、遠心分離、フィルター処理又は自然沈降を単独もしくは組み合わせて分級処理し、溶媒を含んだ透明な金属酸化物系蛍光体微粒子として分離する。

また、金属酸化物系蛍光体微粒子と溶媒との混合物に、該微粒子の分散状態を変化させる溶媒を添加した後、遠心分離、フィルター処理又は自然沈降を単独もしくは組み合わせて分級処理し、溶媒を含んだ透明な金属酸化物系蛍光体微粒子として分離すると好ましい。

前記微粒子の分散状態を変化させる溶媒としては、例えば、下記金属酸化物系蛍光体微粒子の合成に使用する溶媒や水なども好適に使用でき、該微粒子の分散状態を変化させる働きを有する。例えば、蛍光体合成に使用する溶媒(例えば、1,4-ブタンジオール)を加えると、分散している微粒子と溶媒の比率が変化し、吸着平衡が変化し、分散性が変化する。また、アセトンのような有機溶媒では、微粒子分散が不安定になり、沈降を加速的に促進させる。代表的な溶媒としては、直鎖もしくは分岐鎖アルコール、単価アルコール、多価アルコール、アルカン、ケトン、エーテル、エステル、芳香族溶媒、水等が挙げられる。溶媒の添加量は、状態を見ながら適宜最適値に設定すればよい。

【0030】

本発明の蛍光性液体は、溶媒に本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を10重量%以上含み、該金属酸化物系蛍光体微粒子中の金属酸化物に起因する発光波長の光を光路長1cm換算で50%以上透過する透明な蛍光性液体である。なお、ここで言う蛍光性液体とは、一般には50,000cp以下の粘性を持ったものを示し、狭義には1,000cp以下の粘性を持ったものを指す。

本発明の蛍光性ペーストは、溶媒に本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を50重量%以上含み、該金属酸化物系蛍光体微粒子中の金属酸化物に起因する発光波長の光を光路長150 μ m換算で50%以上透過する透明な蛍光性ペーストである。なお、ここで言う蛍光性ペーストとは、一般には1,000cp以上の粘性を持ったものを示し、狭義には50,000cp以上の粘性をもったものを示す。

前記蛍光性液体及び蛍光性ペーストにおける溶媒としては、1,4-ブタンジオールの他、直鎖もしくは分岐アルコール、単価アルコール、多価アルコール、アルカン、ケトン、エーテル、エステル、芳香族溶媒、水などが挙げられる。

前記蛍光性液体及び前記蛍光性ペーストを、それぞれ500以下の温度で焼成処理することで透明固体である蛍光体を得ることができる。焼成の雰囲気は空气中、不活性ガス中など適宜選ぶことができる。

【0031】

10

20

30

40

50

また、本発明の蛍光変換体は、本発明の蛍光体を単独、もしくは該蛍光体に樹脂及び／又は溶媒を添加し、固化してなるものであるか、又は本発明の蛍光体を樹脂及び／又は溶媒に分散してなるものである。

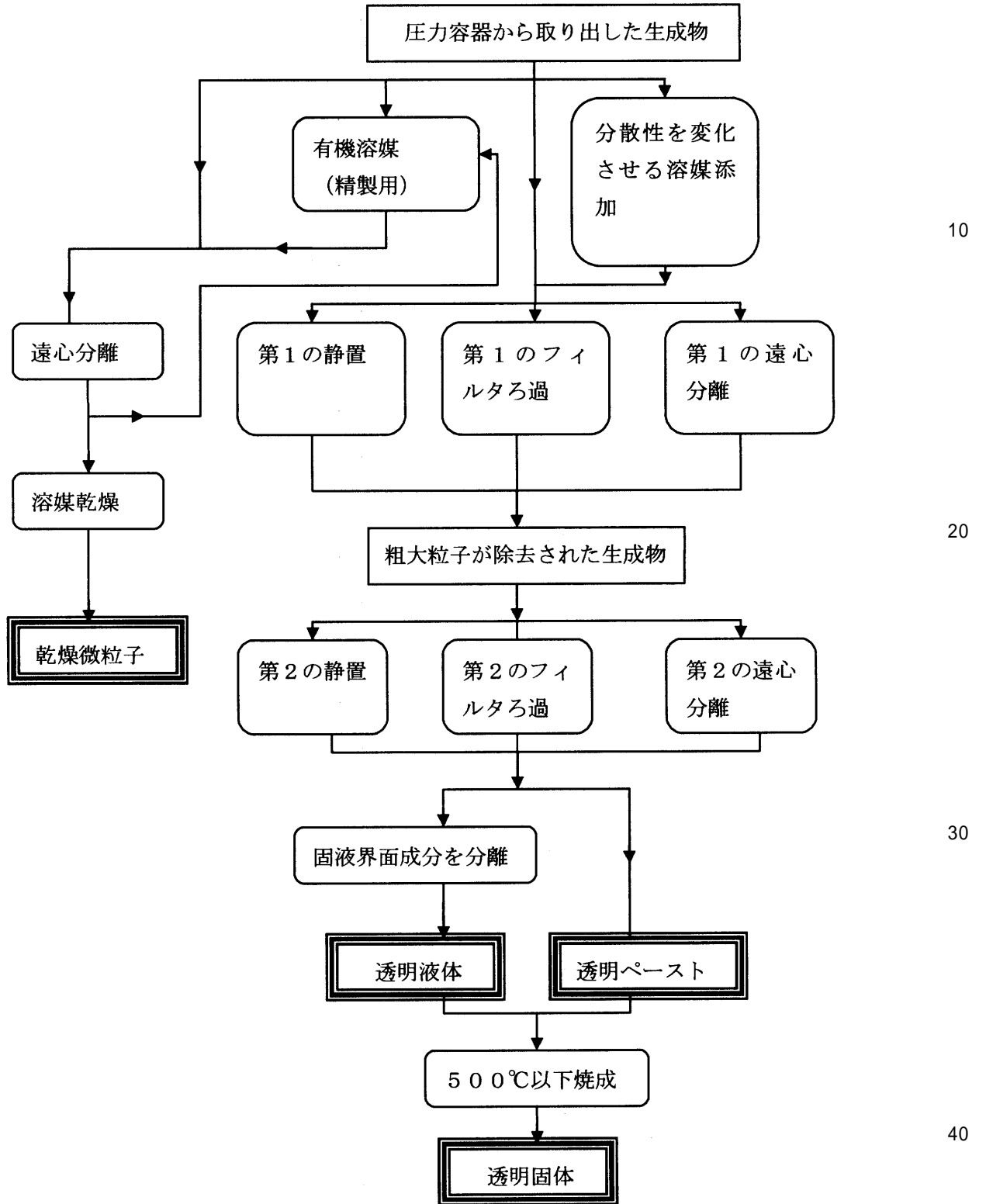
本発明の蛍光変換体に用いる樹脂としては、特に限定されず公知のものを用いればよく、前記(c)樹脂成分と同様の例が挙げられる。

本発明の蛍光変換体に用いる溶媒としては、特に限定されず公知のものを用いればよい。

【 0 0 3 2 】

以下に、本発明の分離方法を適用して本発明の蛍光体を製造する具体的な工程を以下のフローチャートを用いて説明する。なお、フローチャートにおいては、矢印の方向に従い、分離物に至るどのルートを経由してもよい。

【化1】



【0033】

(4) 金属酸化物系蛍光体微粒子の分離～蛍光体の製造

前記(2)の反応終了後、室温まで冷却する。この生成物から金属酸化物系蛍光体微粒子及び金属酸化物系蛍光体微粒子表面に配位する有機基及び溶媒の混合物として蛍光体を取り出す。このとき、適宜条件を選ぶと透明な蛍光体として分離が可能となる。分離手順は、まず、後処理の分離を助けるため、前述した分散状態を変化させる溶媒を1種類～数種類添加する。この溶媒の添加量は、生成物の容量に対して1/20～2/1、好ましく

10

20

30

40

50

1 / 5 ~ 1 / 1 である。添加後、超音波ホモジナイザーや機械式ホモジナイザー等により混合を促進させてもよい。また、生成物の状態により、後処理の分離が容易に可能ならば、溶媒を添加しなくてもよい。

【0034】

次に、第1の静置、第1のフィルターろ過、又は第1の遠心分離により粗大粒子を取り除く(分級操作)、取り除く範囲は、通常1ミクロン以上、好ましくは0.1 μm以上、さらに好ましくは0.01 μm以上の粗大粒子を取り除く。次に、第2の静置、第2のフィルター又は第2の遠心分離により分級された微粒子を分離する。このときの第1、第2の静置時間は、1日から1ヶ月程度が良く微粒子の製造具合によって適宜選ばれる、第1第2のフィルターは、濾し分けることができればどのようなフィルターでもよいが、微粒子分散液のろ過には、ろ過面積の大きな、中空系フィルターや糸巻きフィルタ、メンブレンカートリッジフィルタなどのひとつもしくは複数の組み合わせで好適に使用できる。第1・第2の遠心分離条件としては、遠心力は通常100g ~ 10000g、好ましくは1000g ~ 5000g、処理時間は通常10分 ~ 3時間、好ましくは30分 ~ 60分処理する。遠心分離後の沈殿は、デカンテーションで分離する。このとき、固液界面付近には、固形分濃度が低い透明な蛍光体分散液を生じる。上記分散状態を変化させる溶媒を添加し、分離した場合、必要に応じて、窒素気流中又は真空乾燥等により溶媒を除去する。

10

分離した蛍光体は、ペースト状態である。さらにこのペーストを、例えば窒素気流下、通常500 以下の温度、好ましくは400 以下、さらに好ましくは250 ~ 300 の温度で焼成すると透明な蛍光体(固体)が得られる。焼成時間は処理するペースト総量

20

【実施例】

【0035】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、各測定は以下のようにして行った。

(1) X線回折による同定

得られた生成物粉末をガラス基板に固定したものを試料とし、X線回折測定装置(Rint 2200、理学電機製)を用いてX線回折角度と回折強度の関係を求めた。粉末の同定は、JCPDSカード(ICDD(International Center for Diffraction Data: 国際回折データセンター)のJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)で編集された粉末X線回折データベース)との比較により行った。

30

(2) ICPによる定量分析

得られた生成物粉末0.02gを白金皿に取り、水/硫酸/塩酸を加えて溶解した試料とし、ICP発光分光分析を行い、試料中の金属元素の質量%を求めた。

(3) 動的光散乱による平均粒径測定

得られた生成物粉末0.02gに1,4-ブタンジオール 1ミリリットルを加え、超音波分散を10分間行い分散液を得た。超純水30ミリリットル中に得られた分散液数滴を加え、さらに超音波分散を10分間行ったものを試料とし、動的光散乱測定装置(機種名: HPPS、Malvern Instruments社製)を用いて数平均の粒径分布を求めた。

40

なお、上記のように粉末から分散液を作るのではなく、加熱保持、室温まで冷却して得られた生成物溶液を直接超純水溶液に加え、以下同様な操作によって得たものを試料とすることもできる。

(4) 蛍光強度測定

粉末を石英セルに充填し、蛍光分光光度計(FP-6500、日本分光社製)を用いて、励起スペクトルのピーク波長 λ_{EX} を求めた。次に、 λ_{EX} を励起波長としたときの蛍光スペクトルのピーク波長 λ_{EM} 及びピーク強度Iを求めた。

同様に、薄膜サンプルについては、薄膜を前記石英セルの代わりに配置し、薄膜サンプルの背面には、拡散反射率の高い酸化マグネシウム板を置いて後方への蛍光も効率的に測

50

定できるようにした。薄膜に対して45°の角度で励起光を入射し、45°方向の蛍光を測定しピーク強度を測定した。

(5) 分光光度計による透過率測定

蛍光体サンプルの透過率の測定は、紫外～可視分光光度計(島津製作所UV3100)により行った。薄膜サンプルは、薄膜フォルダーで挟み基板に垂直に入射し透過した透過率を測定した。溶液サンプルは、1cm角の溶液セルに入れて測定した。

【0036】

実施例1(金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、アルミニウムトリイソプロポキシド(以下AIP、関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-ブタンジオール(以下1,4-BD、関東化学社製、沸点:229)52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1/分にて300まで昇温した。

(iv) その後300で2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は5.1MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行った。図7に、得られたX線回折パターン(上段)、及び $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカード(下段)を示す。図7から分かるように、最も回折強度の強い(420)面のピークを始めとして、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.53質量%であり、Ceがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ46nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 452$ nm、 $\lambda_{EM} = 528$ nm、 $I = 25.9$ (任意単位)であった。図8に測定で得られた励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す。

【0037】

実施例2(金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1/分にて300まで昇温した。

(iv) その後300で4時間保持し反応を進行させた。4時間後の到達圧力は5.5MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.54質量%であり、Ceがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ52nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 453$ nm、 $\lambda_{EM} = 528$ nm、 $I = 38.3$ (任意単位)であった。

10

【0038】

実施例3 (金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12} : Ce, Lu$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.26g、酢酸ルテチウム・1水和物(関東化学社製)0.13g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1/分にて300

20

0まで昇温した。

(iv) その後300で2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は4.5MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)～(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

30

前記(2)の方法で粉体中のCe及びLuの質量%を測定したところ、Ceが0.52質量%、Luが3.51質量%であり、Ce及びLuがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ56nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 452$ nm、 $\lambda_{EM} = 526$ nm、 $I = 18.8$ (任意単位)であった。

【0039】

実施例4 (金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、アルミニウムトリ-セカンダリーブトキシド(以下ASB、関東化学社製)3.07gを、分散媒1,4-BD 52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

40

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に1,4-BD 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1/分にて300

0まで昇温した。

50

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)~(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.46質量%であり、Ceがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ82nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 452$ nm、 $\lambda_{EM} = 530$ nm、 $I = 15.8$ (任意単位)であった。

【0040】

実施例5 (金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒エチレングリコール(以下EG、関東化学社製、沸点:198)52.8ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間にEG 10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1/分にて300まで昇温した。

(iv) その後300で2時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は2.0MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)~(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.52質量%であり、Ceがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ51nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 452$ nm、 $\lambda_{EM} = 530$ nm、 $I = 15.8$ (任意単位)であった。

【0041】

実施例6 (金属酸化物系蛍光体微粒子 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$)

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製)2.51g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製)0.025g、AIP(関東化学社製)2.55gを、分散媒1,4-BD 26.4ミリリットルを入れたガラス内筒に投入し、さらに分散媒ポリエチレングリコール#200(以下PEG、関東化学社製)26.4ミリリットルをガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に、1,4-ブタンジオールとポリエチレングリコール200(関東化学社製)を体積比1:1で混合した溶液10.8ミリリットルを添加した。なお、圧力容器の内容積は120ミリリットルであり、原料仕込み体積は63.6ミリリットル、圧力容器内容積に対する原料溶液の仕込み容積率は53.0%であった。

(iii) 攪拌機にて300rpmの速度にて攪拌しながら、昇温速度3.1 /分にて300まで昇温した。

(iv) その後300で4時間保持し反応を進行させた。2時間後の到達圧力は1.5MPaであった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を4回繰返したのち、50の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表1に示す。

得られた粉体について、前記(1)~(4)の方法にて、各測定を行った結果を以下に示す。

前記(1)の方法でX線回折による同定を行ったところ、全てのピークが $Y_3Al_5O_{12}$ に対応するJCPDSカードと一致し、母体結晶が $Y_3Al_5O_{12}$ からなることを確認した。

前記(2)の方法で粉体中のCeの質量%を測定したところ0.48質量%であり、Ceがドーブされていることを確認した。

前記(3)の方法で粉体の平均粒径を測定したところ52nmであった。

前記(4)の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度Iを測定したところ、 $\lambda_{EX} = 452$ nm、 $\lambda_{EM} = 528$ nm、 $I = 48.1$ (任意単位)であった。

【0043】

【表1】

表 1

	母体結晶の金属酸化物原料	発光中心の金属元素原料	分散媒(沸点)	反応温度(°C)	反応時間(時間)	圧力(MPa)
実施例1	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	2	5.1
実施例2	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	4	5.5
実施例3	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム+酢酸ルテチウム	1,4-BD(229°C)	300	2	4.5
実施例4	酢酸イットリウム+ASB	酢酸セリウム	1,4-BD(229°C)	300	2	4.5
実施例5	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	EG(198°C)	300	2	2.0
実施例6	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	1,4-BD+PEG(229°C)	300	2	1.5
比較例1	酢酸イットリウム+AIP	酢酸セリウム	PGMEA(146°C)	265	2	1.5

【0044】

参考例 1

(i) 実施例1で得られた粉体1.0gに、分散媒として1,4-BDを1.0g、1-メトキシ-2-アセトキシプロパンを4.0g加え、超音波分散を10分間行った。さらに、光透過性樹脂として、以下のA~C成分及び組成比からなる樹脂組成物を1g加え、攪拌処理を行い、分散液を調製した。

A:メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体(メタクリル酸共重合比15%、重量平均分子量 $M_w = 2$ 万)

B:トリメチロールプロパントリアクリレート

C:光重合開始剤(商品名:イルガキュア907、チバスペシャリティケミカル社製)

A:B:C(重量比)=55:42:3

(ii) 得られた分散液を用い、スクリーン印刷法によりガラス基板上に成膜し、150で20分間の乾燥処理を行った。続いて、 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の高圧水銀灯の光を空気中で照射し、その後に空気中で200で60分間の熱処理を行い、膜厚10 μm の蛍光変換膜を得た。

(iii) 青色光を発する有機EL素子(輝度100nit、CIE色度座標(0.16, 0.10)、ELピーク波長445nm)の発光面上に、シリコンオイルを介して得られた蛍光変換膜を貼り付け、発光スペクトルを測定した。その結果、CIE色度(0.22, 0.45)、輝度139nitの緑色光を得た。図9に、有機EL素子の発光スペクトルと、蛍光変換膜を通して得られた発光スペクトルを示す。

【 0 0 4 5 】

比較例 1

(i) 酢酸イットリウム・4水和物(関東化学社製) 2 . 5 1 g、酢酸セリウム・1水和物(関東化学社製) 0 . 0 2 5 g、A I P (関東化学社製) 2 . 5 5 gを、解離する官能基を末端又は側鎖に持たない分散媒 1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン(以下 P G M E A、和光純薬社製、沸点 : 1 4 6) 5 2 . 8 ミリリットルを入れたガラス内筒に投入した。

(ii) ガラス内筒と圧力容器との隙間に P G M E A 1 0 . 8 ミリリットルを添加した。

(iii) 攪拌機にて 3 0 0 r p m の速度にて攪拌しながら、昇温速度 3 . 1 / 分にて 3 0 0 まで昇温した。

(iv) その後 2 6 5 で 2 時間保持し反応を進行させた。2 時間後の到達圧力は、1 . 5 M P a であった。

(v) 室温まで冷却後、生成物を遠心分離し、残った沈殿物にエタノールを添加した。この操作を 4 回繰返したのち、5 0 の送風乾燥を行い、粉体を得た。

これらの原料及び製造条件を表 1 に示す。

得られた粉体について、前記 (1) の方法で X 線回折による同定を行った。得られた X 線回折パターン、及び $Y_3Al_5O_{12}$ に対応する J C P D S カードを図 1 0 に示す。図 1 0 から分かるように、得られた X 線回折パターンは、 $Y_3Al_5O_{12}$ に対応する J C P D S カードと全く一致せず、生成物を同定することができなかった。

また、前記 (4) の方法で波長 λ_{EX} 、 λ_{EM} 及びピーク強度 I を測定したが、有意な蛍光を検出することができなかった。

【 0 0 4 6 】

実施例 7

実施例 1 の (i) ~ (iv) と同様に操作した。

(v) 室温まで冷却後、そのまま、2 週間静置して上澄みを取り出し、遠心分離機(日立製作所製高速冷却遠心機 : h i m a c C R 2 2) にて遠心力 2 0 0 0 g で 6 0 分処理して沈殿を分離した。沈殿を少量取り前記 (3) の方法にて平均粒径を測定した。このときの粒径は 5 5 n m であった。

(vi) 沈殿と溶媒の固液界面付近より、透明な分散液を 1 . 0 g 得た。この操作を複数回繰り返して集めた透明な分散液を、(4) の方法で石英セルに入れ蛍光を測定した。このときの蛍光ピーク波長は 5 2 0 n m であった。(5) の吸収スペクトル測定より波長 5 2 0 n m の透過率は 8 8 % であった。この透明な分散液を 3 0 0 まで加熱した時の重量減より、分散液に含まれている溶媒は 8 5 重量% であった。すなわち固形分濃度は 1 5 % であった。

(vii) 沈殿部分より得られた蛍光体は黄色透明のペーストであった。そのペーストを窒素中 3 0 0 まで加熱した時の重量減によりペーストに含まれている溶媒は約 2 0 重量% であった。すなわち固形分濃度は 8 0 重量% であった。加熱後の蛍光体は、透明な塊となった。

(viii) スペースにより、2 枚のガラス基板に 1 5 0 μ m の隙間を作り、その中に前記ペーストを挟んでエポキシ接着剤からなる封止剤で封止し、透明な薄膜サンプルが得られた。その模式図及び上面から見た写真を図 1 1 及び図 1 2 に示す。この薄膜サンプルにより得られた透過スペクトルを図 1 3、蛍光スペクトル及び励起スペクトルを図 1 4 に示す。このとき蛍光スペクトルのピーク波長は 5 2 0 n m であった。また、(5) の吸収スペクトル測定より、波長 5 2 0 n m の透過率 8 9 % であった。図 1 2 の写真に示したように、ペーストの薄膜を通した文字がはっきり読み取れ、透明性の高さが確認できた。

【 0 0 4 7 】

比較例 2

実施例 1 で得られた粉末とポリエチレングリコール(分子量 6 0 0) を 7 5 : 2 5 の重量比率で混合し、黄白色に濁ったペーストを作製した。スペースにより 2 枚のガラス板に 1 5 0 μ m の隙間を作り、その中に前記ペーストを挟んで封止剤で封止し、透明な薄膜サ

10

20

30

40

50

ンプルを得た。前記(4)の方法で測定したところ、蛍光スペクトルのピーク波長は525 nmであり、(5)の吸収スペクトル測定より、波長525 nmの透過率は45%であった。

【0049】

実施例 8

実施例1の(i)~(iv)と同様に操作した。

(v) 室温まで冷却後、遠心分離機にて遠心力500 gで30分処理して沈殿を取り除き、さらに遠心分離機にて遠心力2000 gで60分処理して沈殿を分離した。沈殿を少量取り前記(3)の方法で平均粒径を測定した。このときの粒径は65 nmであった。

(vi) 沈殿部分より得られた蛍光体は黄色透明のペーストであった。そのペーストを窒素中300 まで加熱した時の重量減によりペーストに含まれている溶媒は約25重量%であることが分かった。すなわち固形分濃度は75重量%であった。加熱後の蛍光体は、体積が減少し、透明な塊となった。ペーストより溶媒を取り除き透明な固形物を得た。

(vii) スペースにより、2枚のガラス板に150 μmの隙間を作り、その中に前記ペーストを挟んで封止し、透明な薄膜サンプルを得た。このサンプルに波長365 nmの紫外光を照射すると、緑色の発光が確認でき、蛍光体であることが確認できた。

【0050】

実施例 9

実施例1の(i)~(iv)と同様に操作した。

(v) 室温まで冷却後、得られた生成物の体積約80 ccと同容積のメタノールを添加してよく攪拌した。さらに遠心分離機にて遠心力2000 gで60分処理して沈殿を分離した。沈殿を少量取り(3)の方法で平均粒径を測定した。このときの粒径は45 nmであった。沈殿は窒素気流下50 で1日放置しメタノールを除去した。

(vi) 沈殿部分より得られた蛍光体は黄色透明のペーストであった。そのペーストを窒素中300 まで加熱した時の重量減によりペーストに含まれている溶媒は約45重量%であることが分かった。すなわち固形分濃度は55重量%であった。加熱後の蛍光体は、体積が減少し、透明な塊となった。ペーストより溶媒を取り除き透明な固形物を得た。

(vii) スペースにより、2枚のガラス板に150 μmの隙間を作り、その中に前記ペーストを挟んで封止し、透明な薄膜サンプルを得た。このサンプルに波長365 nmの紫外光を照射すると、緑色の発光が確認でき、蛍光体であることが確認できた。

【0051】

実施例 10

実施例1の(i)~(iv)と同様に操作した。

(v) 室温まで冷却後、得られた生成物の体積約80 ccと同容積のアセトンを添加してよく攪拌した。さらに遠心分離機にて遠心力2000 gで60分処理して沈殿を分離した。沈殿を少量取り(3)の方法で平均粒径を測定した。このときの粒径は45 nmであった。沈殿は窒素気流下50 で1日放置しアセトンを除去した。

(vi) 沈殿部分より得られた蛍光体は黄色透明のペーストであった。そのペーストを窒素中300 まで加熱した時の重量減によりペーストに含まれている溶媒は約45重量%であることが分かった。すなわち固形分濃度は55重量%であった。加熱後の蛍光体は、体積が減少し、透明な塊となった。ペーストより溶媒を取り除き透明な固形物を得た。

(vii) スペースにより、2枚のガラス板に150 μmの隙間を作り、その中に前記ペーストを挟んで封止し、透明な薄膜サンプルを得た。このサンプルに波長365 nmの紫外光を照射すると、緑色の発光が確認でき、蛍光体であることが確認できた。

【0052】

実施例 11

実施例9で得られた黄色透明ペーストを窒素置換したオープンで300 まで加熱し、30分保持した。冷却後取り出したところ、透明な固形物を得られた。この固形物に波長365 nmの紫外線を当てると緑色に光り、蛍光変換体であることが確認できた。

実施例 12

10

20

30

40

50

実施例 9 で得られた黄色透明ペーストと PEG (平均分子量 2000) を重量比で 1 : 10 になるようにピーカーに計り取り、ホットプレート上約 150 で混合した混合物を、ガラス基板上に塗り広げ、黄色の薄膜を得た。同様の混合物を加熱状態で耐熱性の箱 (ステンレス製) に流し込み、厚み 2 mm の樹脂基板を得た。薄膜、樹脂基板ともに波長 365 nm の紫外線を当てると緑色に光り、蛍光変換体であることが確認できた。

【0053】

実施例 13

実施例 7 の (viii) において、得られた黄色透明ペーストを 2 枚のガラス板で挟む際、その隙間 (膜厚) を 100 μm 、200 μm 、300 μm と変化させ、得られる蛍光スペクトルのピーク強度依存性を測定した。

10

横軸に膜厚、縦軸にピーク強度を蛍光強度としてプロットした結果を図 15 に示す。同図に示すように、膜厚と蛍光強度は、ほぼ正比例関係にあり、ペーストが透明であるため蛍光が効率よく取り出せることが分かった。

【0054】

比較例 3

比較例 2 において、得られた黄白色ペーストを 2 枚のガラス板で挟む際、その隙間 (膜厚) を 100 μm 、200 μm 、300 μm と変化させ、得られる蛍光スペクトルのピーク強度依存性を測定した。

横軸に膜厚、縦軸にピーク強度を蛍光強度としてプロットした結果を図 15 に示す。同図に示すように、膜厚と蛍光強度は、依存の少ない関係が得られ、ペーストが不透明であるために膜厚を増やしても、蛍光が効率よく取り出せないことが分かった。

20

【0055】

実施例 14

実施例 7 で得られた黄色透明ペーストをポリエチレングリコール (分子量 6000) と 75 : 25 の重量比率で 150 に昇温しながら混合した。この混合物をステンレスバットの中に流し込み、室温まで冷却することで膜厚 2 mm の基板を得た。365 nm の光を当てると緑色に光り、蛍光変換体として機能する蛍光変換板であることが確認できた。

実施例 15

実施例 7 で得られた黄色透明ペーストをポリエチレングリコール (分子量 6000) と 75 : 25 の重量比率で 150 に昇温しながら混合した。青色発光ダイオード (日亜化学社製 NSPE520S) の樹脂を一部分丁寧に取り外し、取り除いた発光部分に前記混合物を滴下し、冷却した。発光ダイオードを点灯させると黄色 ~ 緑白色の発光が確認できた。

30

【0056】

参考例 2

参考例 1 の (i) において、粉体の代わりに実施例 7 で得られた黄色透明ペーストを用いた以外は同様にして、(i) ~ (iii) の操作を行い、(iii) において、同じ光源で励起したときの発光スペクトルを測定した。その結果、CIE 色度座標 (0.25, 0.44)、輝度 130 nit の緑色光を得た。

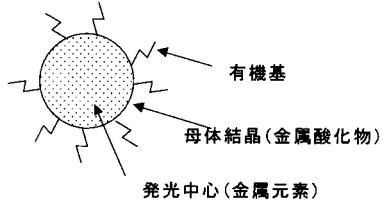
【産業上の利用可能性】

40

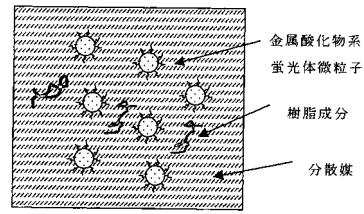
【0057】

以上詳細に説明したように、本発明で用いる金属酸化物系蛍光体微粒子は、粒径が小さく、光透過性樹脂との親和性、分散性が高く、耐水性、耐薬品性、耐熱性に優れている。このため、本発明の金属酸化物系蛍光体微粒子を利用した蛍光体及び蛍光変換体は、光源から発せられる光を散乱せず、光源の上に配置され、光源から発せられた励起光の波長を、より波長の長い光に変換して蛍光を発するものとして極めて実用的かつ有用である。前記光源としては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子、無機エレクトロルミネッセンス素子、発光ダイオード、冷陰極管、蛍光管、レーザー等が挙げられる。

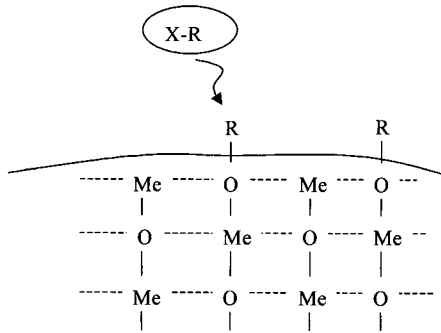
【图 1】



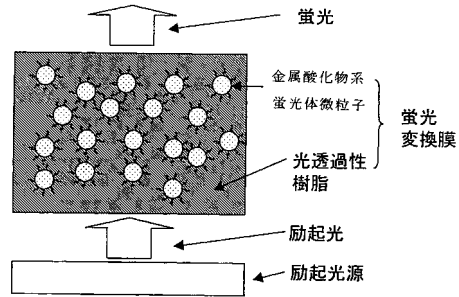
【图 3】



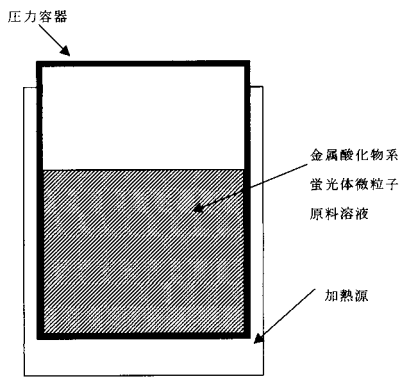
【图 2】



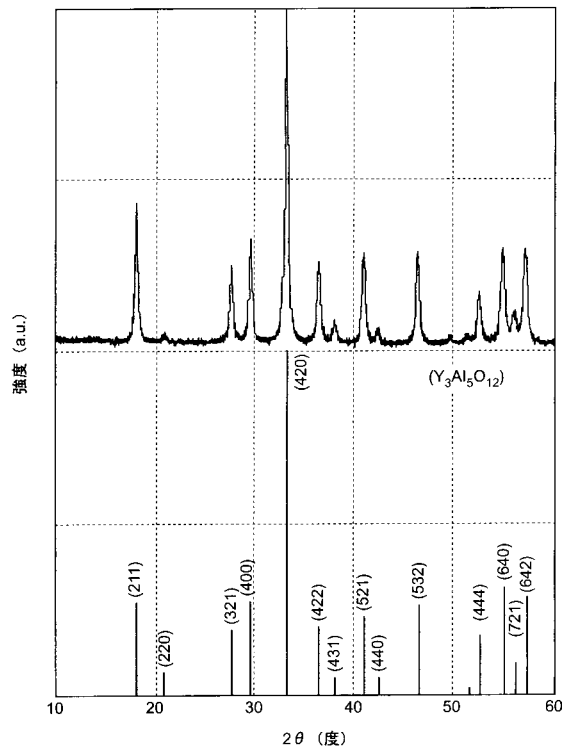
【图 4】



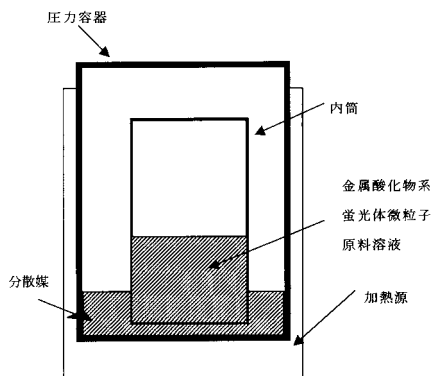
【图 5】



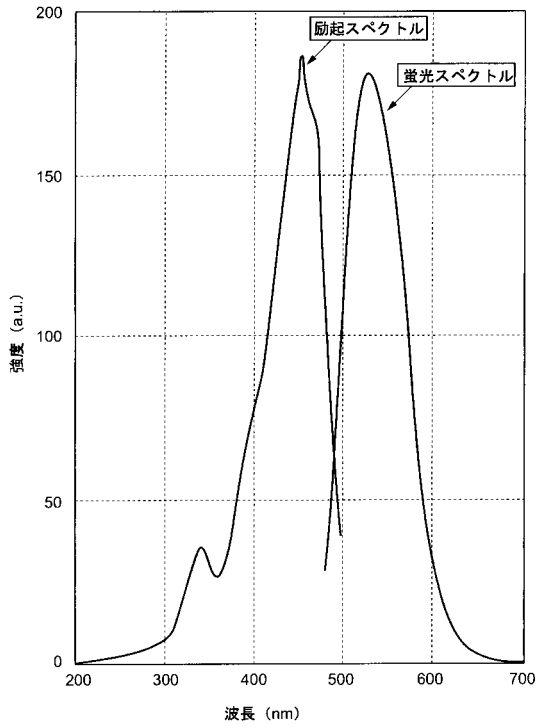
【图 7】



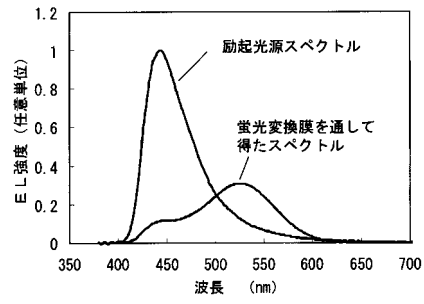
【图 6】



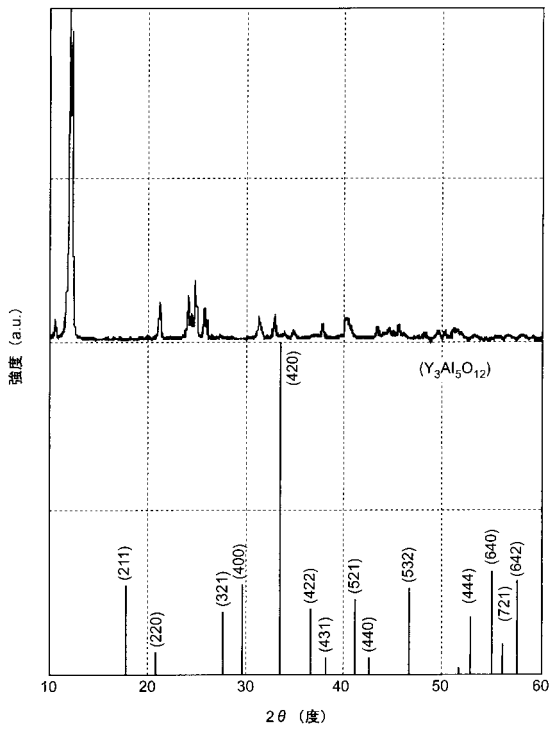
【 図 8 】



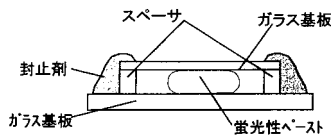
【 図 9 】



【 図 10 】



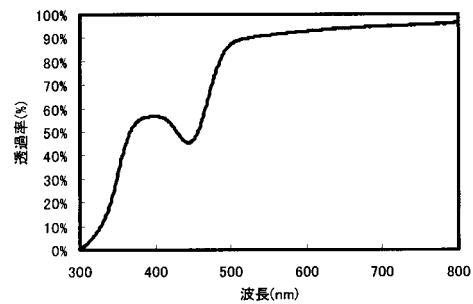
【 図 11 】



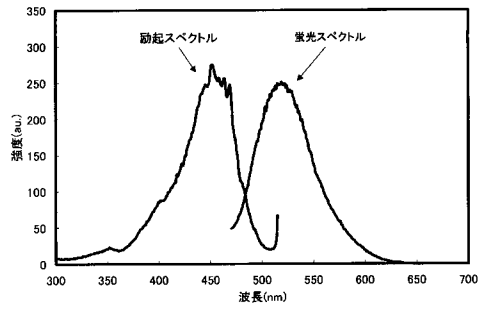
【 図 12 】



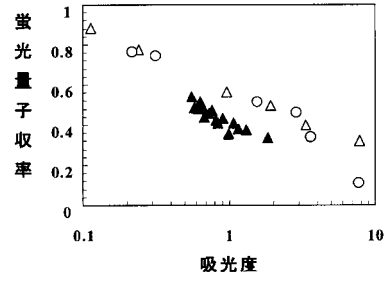
【 図 13 】



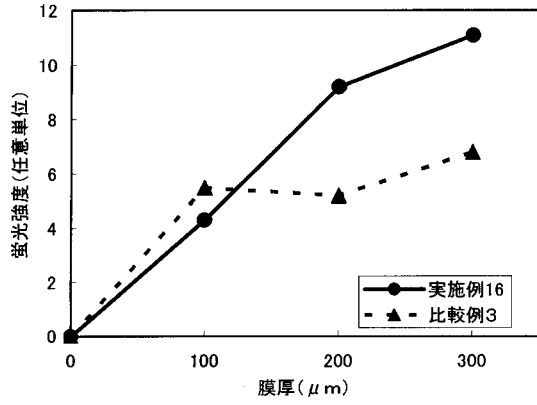
【図14】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 33/50 (2010.01) C 0 9 K 11/08 A
H 0 1 L 33/00 4 1 0

(72)発明者 粕谷 亮
神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内

(72)発明者 河野 有弥
神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内

(72)発明者 熊 均
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 片野 淳一
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平11-181419(JP,A)
特開平09-127686(JP,A)
特開平10-168442(JP,A)
特開2002-121549(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/00-11/89