

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2008 年 2 月 14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/018575 A1

## (51) 国際特許分類:

C09K 11/08 (2006.01) H01J 31/12 (2006.01)  
 C09K 11/59 (2006.01) H01J 31/15 (2006.01)  
 C09K 11/66 (2006.01) H01J 61/44 (2006.01)  
 H01J 1/63 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)  
 H01J 29/20 (2006.01)

(74) 代理人: 榎本雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);  
 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号  
 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/065675

## (22) 国際出願日:

2007 年 8 月 3 日 (03.08.2007)

## (25) 国際出願の言語:

日本語

## (26) 国際公開の言語:

日本語

## (30) 優先権データ:

特願2006-215470 2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久世智 (KUZE, Satoru) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-311 Ibaraki (JP). 中村善子 (NAKA-MURA, Yoshiko) [JP/JP]; 〒1890024 東京都東村山市富士見町 5-4-37-403 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

— 国際調査報告書

(54) Title: PHOSPHOR, PHOSPHOR PASTE AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体、蛍光体ペーストおよび発光素子

(57) Abstract: Disclosed is a phosphor which enables to obtain a phosphor layer having high luminance even after irradiation time of an excitation source ends. Specifically disclosed is a phosphor containing a first fluorescent material, which is obtained by adding an activator (activator 1) into the base material composed of a compound represented by the formula (1) below, and a second fluorescent material, which is obtained by adding an activator (activator 2) into the base material composed of a compound represented by the formula (2) below.  $mM^{11}OnM^{21}O_2M^{31}O_2$  (1)  $pM^{12}OqM^{22}O_2M^{32}O_2$  (2) In the formulae,  $M^{11}$  and  $M^{12}$  independently represent at least one element selected from the group consisting of Ca, Sr and Ba;  $M^{21}$  and  $M^{22}$  independently represent at least one element selected from the group consisting of Mg and Zn;  $M^{31}$  and  $M^{32}$  independently represent at least one element selected from the group consisting of Si and Ge; m is not less than 2.5 but not more than 3.5; n is not less than 0.5 but not more than 1.5; p is not less than 0.5 but not more than 1.5; and q is not less than 0.5 but not more than 1.5.

(57) 要約: 本発明は、励起源の照射時間が経過した後においても、発光輝度が高い蛍光体層を得ることが可能な蛍光体を提供する。蛍光体は、式 (1) で表される化合物を母体として付活剤 (付活剤 1) が含有されてなる第 1 の蛍光物質と、以下の式 (2) で表される化合物を母体として付活剤 (付活剤 2) が含有されてなる第 2 の蛍光物質とを含む。 $mM^{11}O \cdot nM^{21}O \cdot 2M^{31}O_2$  (1)  $pM^{12}O \cdot qM^{22}O \cdot 2M^{32}O_2$  (2) 式中、 $M^{11}$ 、 $M^{12}$  は独立に Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、 $M^{21}$ 、 $M^{22}$  は独立に Mg および Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、 $M^{31}$ 、 $M^{32}$  は独立に Si および Ge からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、m は 2.5 以上 3.5 以下であり、n は 0.5 以上 1.5 以下であり、p は 0.5 以上 1.5 以下であり、q は 0.5 以上 1.5 以下である。

WO 2008/018575 A1

## 明 細 書

## 蛍光体、蛍光体ペーストおよび発光素子

## 技術分野

- 5 本発明は、蛍光体、蛍光体ペーストおよび発光素子に関する。

## 背景技術

- 蛍光体は励起源を照射することにより発光することから、発光素子に用いられている。発光素子としては、蛍光体の励起源が電子線である電子線励起発光素子（例えば、ブラウン管、フィールドエミッションディスプレイ、表面電界ディスプレイ等）、蛍光体の励起源が紫外線である紫外線励起発光素子（例えば、液晶ディスプレイ用バックライト、3波長型蛍光ランプ、高負荷蛍光ランプ等）、蛍光体の励起源が真空紫外線である真空紫外線励起発光素子（例えば、プラズマディスプレイパネル、希ガスランプ等）、蛍光体の励起源が青色LEDの発する光または紫外LEDの発する光である白色LED等が挙げられる。
- 10 上記のような発光素子において、蛍光体は、通常、蛍光体層として用いられている。
- 従来の蛍光体として、特開2006-104445号公報には、式 $\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物からなる蛍光体が開示されている。
- しかしながら、従来の蛍光体を用いて得られる蛍光体層に励起源を照射すると、励起源の照射時間が経過するにつれ、その発光輝度が低下する傾向にあり、該蛍光体を有する発
- 20 光素子の発光特性において十分とまでは言い難い。

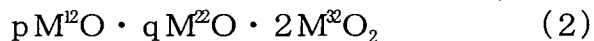
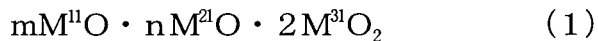
## 発明の開示

- 本発明の目的は、励起源の照射時間が経過した後においても、発光輝度が高い蛍光体層を得ることが可能な蛍光体、およびそれを用いる蛍光体ペースト、発光素子を提供することにある。
- 25

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ね、本発明に至った。

すなわち本発明は、次の<1>～<9>を提供するものである。

<1>式(1)で表される化合物を母体として付活剤(付活剤1)が含有されてなる第1の蛍光物質と、式(2)で表される化合物を母体として付活剤(付活剤2)が含有されてなる第2の蛍光物質とを含む蛍光体。



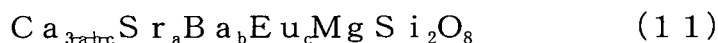
式中、 $M^{11}$ 、 $M^{12}$ は独立にCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

- 10  $M^{21}$ 、 $M^{22}$ は独立にMgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つ、  
 $M^{31}$ 、 $M^{32}$ は独立にSiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも1つ、  
 mは2.5以上3.5以下であり、  
 nは0.5以上1.5以下であり、  
 pは0.5以上1.5以下であり、  
 15 qは0.5以上1.5以下である。

<2>付活剤1が、少なくともEuを含有する<1>記載の蛍光体。

<3>付活剤2が、少なくともEuを含有する<1>または<2>記載の蛍光体。

<4>第1の蛍光物質が式(11)で表される<2>または<3>記載の蛍光体。



- 20 式中、aは0以上3未満であり、  
 bは0以上3未満であり、  
 cは0を超え0.2以下であり、  
 a + b + cは0を超え3未満である。

<5>第2の蛍光物質が式(21)で表される<2>～<4>のいずれかに記載の蛍光体。

- 25  $Ca_{1-d-e}Sr_dEu_eMgSi_2O_6 \quad (21)$

式中、dは0.05以上1未満であり、

eは0を超え0.2以下であり、

d+eは0.05を超え1以下である。

<6>第1の蛍光物質と第2の蛍光物質とを、第1の蛍光物質：第2の蛍光物質の重量比

5 が、50：50～5：95となるように含有する<1>～<5>のいずれかに記載の  
蛍光体。

<7>前記<1>～<6>のいずれかに記載の蛍光体を有する蛍光体ペースト。

<8>前記<7>記載の蛍光体ペーストを基板に塗布後、熱処理することにより得られる  
蛍光体層。

10 <9>前記<1>～<6>のいずれかに記載の蛍光体を有する発光素子。

#### 図面の簡単な説明

図1は、蛍光体1のX線回折図形を示す。

図2は、蛍光体2のX線回折図形を示す。

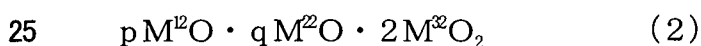
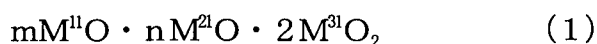
15 図3は、蛍光体5のX線回折図形を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 蛍光体

本発明の蛍光体は、以下の式(1)で表される化合物を母体として付活剤(付活剤1)

20 が含有されてなる第1の蛍光物質と、以下の式(2)で表される化合物を母体として付活  
剤(付活剤2)が含有されてなる第2の蛍光物質とを含む。該蛍光体を用いて得られる蛍  
光体層は、真空紫外線等の励起源の照射時間が経過した後においても、発光輝度が高いこ  
とから、本発明の蛍光体は、発光素子用として好適に使用される。



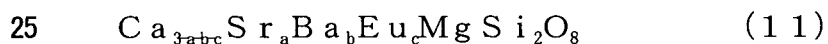
上記の $M^{11}$ 、 $M^{12}$ は独立にCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、 $M^{21}$ 、 $M^{22}$ は独立にMgおよび/またはZnを表し、 $M^{31}$ 、 $M^{32}$ は独立にSiおよび/またはGeを表す。また、mは2.5以上3.5以下の範囲の値であり、nは0.5以上1.5以下の範囲の値であり、pは0.5以上1.5以下の範囲の値であり、qは0.5以上1.5以下の範囲の値である。

蛍光物質の母体化合物は、付活剤を含有することで、励起源照射により発光する。より具体的には、蛍光物質の母体化合物を構成する元素の一部を、付活剤となる元素で置換することで、励起源照射により発光する蛍光物質となる。付活剤となる元素としては、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Er、Tm、Yb、Bi、Mnを挙げることができる。

発光輝度を高くする観点で、第1の蛍光物質において付活剤1は、少なくともEuを含有することが好ましく、Euは2価のEuイオンの割合が多いことがより好ましい。付活剤1がEuを含有する場合には、さらにAl、Sc、Y、La、Gd、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Au、Ag、CuおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の元素を含有することで、発光輝度がより高くなる場合がある。

発光輝度を高くする観点で、第2の蛍光物質において付活剤2は、少なくともEuを含有することが好ましく、Euは2価のEuイオンの割合が多いことがより好ましい。付活剤1がEuを含有する場合には、さらにAl、Sc、Y、La、Gd、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Au、Ag、CuおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の元素を含有することで、発光輝度がより高くなる場合がある。

蛍光体の発光輝度を高くする観点で、第1の蛍光物質は以下の式(11)で表される場合が好ましい。

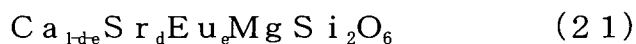


式中、 $a$  は0以上3未満の範囲の値であり、 $b$  は0以上3未満の範囲の値であり、 $c$  は0を超え0.2以下の範囲の値であり、かつ $a + b + c$  は0を超え3未満の範囲の値である。

上記式(11)において、蛍光体の発光輝度をより高くする意味で、 $a$  は1.9以上2.6以下の範囲の値であり、 $b$  は0.3以上1.1以下の範囲の値であることが好ましい。

- 5 また、製造コストの観点から、 $c$  は0.001以上0.03以下の範囲の値であることが好ましい。

蛍光体の発光輝度を高くする観点で、第2の蛍光物質は以下の式(21)で表される場合が好ましい。



- 10 式中、 $d$  は0.05以上1未満の範囲の値であり、 $e$  は0を超え0.2以下の範囲の値であり、かつ $d + e$  は0.05を超え1以下の範囲の値である。

上記式(21)において、励起源の照射時間が経過した後の蛍光体層の発光輝度をより高くする意味で、 $d$  は0.4以上0.6以下の範囲の値であることが好ましい。また、発光輝度と製造コストのバランスの観点から、 $e$  は0.001以上0.03以下の範囲の値

- 15 であることが好ましい。

上記の式(1)および／または式(2)で表される化合物において、その構成元素である $\text{M}^{\text{I}}$ 、 $\text{M}^{\text{II}}$ 、 $\text{M}^{\text{III}}$ 、 $\text{M}^{\text{IV}}$ 、 $\text{M}^{\text{V}}$ 、 $\text{M}^{\text{VI}}$ それぞれの一部を1価の金属元素および／または3価の金属元素で置換されていてもよい。1価、3価の金属元素としては、例えば、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sb}$ などが挙げられる。このように置換され

20 ることによって、蛍光体の発光輝度が高くなる場合がある。

上記の式(11)および／または式(21)で表される蛍光物質において、本発明の効果を阻害しない範囲で、 $\text{Mg}$ の一部を $\text{Zn}$ 、 $\text{W}$ および $\text{Mo}$ からなる群より選ばれる1種以上の元素で置換してもよい。この阻害しない範囲としては、通常 $\text{Mg}$ の10モル%以下程度である。

蛍光体は、さらに、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有してもよい。これらの元素の含有量としては、これらの元素を含む蛍光体総重量に対して1 ppm以上20000 ppm以下であり、好ましくは、1 ppm以上1000 ppm以下である。F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1

5 種以上の元素を前記のように含有することで、蛍光体の発光輝度が高くなる場合がある。

本発明においては、第1の蛍光物質と第2の蛍光物質とを、第1の蛍光物質：第2の蛍光物質の重量比が、50：50～5：95となるように含有することが好ましく、より好ましくは40：60～10：90であり、さらにより好ましくは35：65～85：15である。このように含有することで、本発明の効果をより高めることができる。

10 また、第1の蛍光物質および第2の蛍光物質のうち、いずれかの一方の蛍光物質の平均粒子径がもう一方の蛍光物質の平均粒子径の5倍以下であることが好ましい。ここで、平均粒子径は、走査型電子顕微鏡写真により測定される値であり、写真に撮影されている一次粒子から任意に50個抽出し、それぞれの粒子径を測定して得られる値の平均値である。

15 本発明の蛍光体は、例えば、第1の蛍光物質と第2の蛍光物質とを混合することにより製造することができる。混合する方法としては、攪拌装置を用いる方法、ボールミルを用いる方法、三本ロールミルを用いる方法等、通常工業的に用いられている混合装置を用いる方法を例示することができる。このときの混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよい。また、このとき本発明の効果を阻害しない範囲において、第1の蛍光物質および第2の蛍光物質以外の蛍光物質を混合してもよい。また、混合後に得られる蛍光体について、大気雰囲気、還元雰囲気中で300℃～1000℃の温度で10分～10時間熱処理を行ってもよい。

20

第1の蛍光物質は、焼成により第1の蛍光物質となる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。また、第2の蛍光物質は、焼成により第2の蛍光物質となる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。すなわち、第1、第2

25

それぞれの蛍光物質は、それぞれに対応する金属元素を含有する化合物を、所定の組成となるように秤量し混合した後に得られる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。

例えば、好ましい第1の蛍光物質の一つで、該蛍光物質が式  $(Ba_{0.995}Sr_{0.5}Ca_{1.5}Eu_{0.005})MgSi_2O_8$  で表される場合は、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $Eu_2O_3$  の各原料を  $Ba : Sr : Ca : Mg : Si : Eu$  のモル比が  $0.995 : 0.5 : 1.5 : 1 : 2 : 0.005$  となるように秤量し、それらを混合して得られる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。

また、例えば、好ましい第2の蛍光物質で、該蛍光物質が式  $Ca_{0.892}Sr_{0.1}Eu_{0.008}MgSi_2O_6$  で表される場合は、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $Eu_2O_3$  の各原料を  $Ca : Sr : Mg : Si : Eu$  のモル比が  $0.892 : 0.1 : 1 : 2 : 0.008$  となるように秤量し、それらを混合して得られる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。

上記の金属元素を含有する化合物としては、例えば、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Eu$ 、 $Al$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Bi$ 、 $Au$ 、 $Ag$ 、 $Cu$  および  $Mn$  の化合物で、酸化物を用いるか、または水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解および／または酸化して酸化物になりうるものを用いればよい。

前記の金属元素を含有する化合物の混合には、例えばボールミル、V型混合機、攪拌機等の通常工業的に用いられている装置を用いることができる。このとき乾式混合、湿式混合のいずれによってもよい。また晶析法により、所定の組成の金属化合物混合物を得てもよい。

上記の金属化合物混合物を、例えば  $900^{\circ}C$  以上  $1500^{\circ}C$  以下の焼成温度範囲にて  $0.5$  時間以上  $100$  時間以下保持して焼成することにより、蛍光物質が得られる。金属化合物混合物に水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解および

／または酸化して酸化物になりうる化合物を使用した場合、400℃以上1200℃以下の温度範囲で保持して仮焼を行い、酸化物としたり、結晶水を除去したりした後に、前記の焼成を行ってもよい。仮焼を行う雰囲気は不活性ガス雰囲気、酸化性雰囲気もしくは還元性雰囲気のいずれでもよい。また仮焼後に粉碎することもできる。

- 5 第1の蛍光物質が上記式(11)で表される場合、前記の範囲の焼成温度範囲の中でも好ましいのは、1100℃以上1250℃以下の温度範囲である。より好ましいのは、1150℃以上1190℃以下の温度範囲である。

第2の蛍光物質が上記式(21)で表される場合、前記の範囲の焼成温度範囲の中でも好ましいのは、1100℃以上1200℃以下の温度範囲である。より好ましいのは、1

- 10 150℃以上1180℃以下の温度範囲である。

焼成時の雰囲気としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気；水素を0.1から10体積%含有する水素含有窒素、水素を0.1から10体積%含有する水素含有アルゴン等の還元性雰囲気が好ましい。強い還元性の雰囲気で焼成する場合には適量の炭素を金属化合物混合物に

- 15 含有させて焼成してもよい。

金属元素を含有する化合物としてフッ化物、塩化物等を用いることにより、生成する蛍光物質の結晶性を高めることおよび／または平均粒径を大きくすることができる。そのためには、フラックスを適量添加してもよい。フラックスとしては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、NaCl、KCl、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、  
20 NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>I、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>などを挙げるができる。

上記により得られる蛍光物質を、例えばボールミルやジェットミル等を用いて、粉碎したり、洗浄、分級してもよい。また、焼成を2回以上行ってもよい。また、蛍光物質の粒子表面をSi、Al、Ti等を含有する無機物質で被覆するなどの表面処理をしてもよい。

## 蛍光体ペースト

本発明の蛍光体ペーストは、前記の蛍光体および有機物を主成分として含有し、該有機物としては、溶剤、バインダー等が挙げられる。蛍光体ペーストは、従来の発光素子の製造において使用されている蛍光体ペーストと同様に用いることができ、熱処理することにより

- 5 より蛍光体ペースト中の有機物を揮発、燃焼、分解等により除去し、蛍光体から実質的な蛍光体層を得ることができる蛍光体ペーストである。

蛍光体ペーストは、例えば、特開平10-255671号公報に開示されているような公知の方法により製造することができ、例えば、蛍光体とバインダーと溶剤とを、ボールミルや三本ロール等を用いて混合することにより、得ることができる。

- 10 バインダーとしては、セルロース系樹脂（エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、変性セルロースなど）、アクリル系樹脂（アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、
- 15 イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、
- 20 イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどの単量体のうちの少なくとも1種の重合体）、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレンオキサ이드、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール
- 25 樹脂などが挙げられる。

溶剤としては、例えば1価アルコールのうち高沸点のもの；エチレングリコールやグリセリンに代表されるジオールやトリオールなどの多価アルコール；アルコールをエーテル化および／またはエステル化した化合物（エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルアセテート）などが挙げられる。

蛍光体ペーストを、基板に塗布後、熱処理して蛍光体層が得られる。基板としては、材質はガラス、樹脂等が挙げられ、フレキシブルなものであってもよく、形状は板状のもの、容器状のものであってもよい。また、塗布の方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法等が挙げられる。また、熱処理の温度としては、通常、300℃～600℃である。また、基板に塗布後、熱処理を行う前に、室温～300℃の温度で乾燥を行ってもよい。

## 15 発光素子

本発明の発光素子の例として真空紫外線励起発光素子であるプラズマディスプレイパネルを挙げてその製造方法について説明する。プラズマディスプレイパネルの製造方法としては例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。前記の蛍光体が青色発光を示す場合は、緑色蛍光体、赤色蛍光体、青色蛍光体により構成されるそれぞれの蛍光体を、例えば、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコールからなるバインダーおよび溶剤と混合して蛍光体ペーストを調製する。背面基板の内面の、隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、300～600℃の温度範囲で熱処理し、それぞれの蛍光体層を得る。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気

して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、プラズマディスプレイパネルを製造することができる。

本発明の発光素子の例として電子線励起発光素子であるフィールドエミッションディスプレイを挙げてその製造方法について説明する。フィールドエミッションディスプレイの製造方法としては例えば、特開2002-138279号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。蛍光体が青色発光を示す場合は、緑色蛍光体、赤色蛍光体、青色蛍光体により構成されるそれぞれの蛍光体を、それぞれ、例えば、ポリビニルアルコール水溶液などに分散して蛍光体ペーストを調製する。その蛍光体ペーストをガラス基板上に塗布後、熱処理することにより蛍光体層を得てフェイスプレートとする。そのフェイスプレートと多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てるとともに、これらの間隙を真空排気しつつ気密封止するなど通常の工程を経て、フィールドエミッションディスプレイを製造することができる。

発光素子として白色LEDを挙げてその製造方法について説明する。白色LEDの製造方法としては例えば、特開平5-152609号公報および特開平7-99345号公報等に開示されているような公知の方法が使用できる。前記の蛍光体を少なくとも含有する蛍光体を、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、シリコンゴムなどの透光性樹脂中に分散させ、その蛍光体を分散させた樹脂を青色LEDまたは紫外LEDを取り囲むように成形することにより、白色LEDを製造することができる。

発光素子として紫外線励起発光素子である高負荷蛍光ランプ（ランプの管壁の単位面積当りの消費電力が大きな小型の蛍光ランプ）を挙げてその製造方法について説明する。高負荷蛍光ランプの製造方法としては例えば、特開平10-251636号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。蛍光体が青色発光を示す場合は、緑色蛍光体、赤色蛍光体、青色蛍光体粒子により構成されるそれぞれの蛍光体を、例えば、ポリエチレンオキサイド水溶液などに分散して蛍光体ペーストを調製する。この蛍光体ペーストをガラ

ス管内壁に塗布し、乾燥を行ったあと、300～600℃の温度範囲で熱処理し、蛍光体層を得る。これに、フィラメントを装着したのち、排気など通常の工程を経て、低圧のAr、KrやNe等の希ガスおよび水銀を封入して口金を取り付けて放電空間を形成させることにより、高負荷蛍光ランプを製造することができる。

5

#### 実施例

実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。蛍光体の各評価は次のようにして行った。

蛍光体ペーストは、次の方法で調製した。蛍光体粉末が33重量部、エチルセルロースが7重量部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルとジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテートの混合物が60重量部となるように秤量し、十分に混練して、蛍光体ペースト100重量部を得た。

蛍光体層は、次のようにして得た。前記蛍光体ペーストをガラス基板上に塗布し、100℃で乾燥させた後、大気雰囲気中において500℃で30分間、熱処理して厚さ約20μmの蛍光体層を得た。

励起源の照射の影響は次のようにして調べた。蛍光体層を真空槽内に設置し、6.7Pa ( $5 \times 10^{-2}$  torr) 以下の真空に保持し、エキシマ146nmランプ（ウシオ電機株式会社製H0012型）を用いて真空紫外線を所定時間（24時間）照射した。この照射後において、エキシマ172nmランプ（ウシオ電機社製、H0016型）を用いて蛍光体層を発光させ、そのときの発光輝度を分光放射計（株式会社トプコン製、SR-3）を用いて測定した。

蛍光体の結晶構造は、株式会社リガク製X線回折測定装置RINT2500TTR型を用いて、CuKαを線源とする粉末X線回折法により分析した。

#### 比較例1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 $\text{CaCO}_3$ ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 $\text{SrCO}_3$ ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 $\text{MgCO}_3$ ）、酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ （日本アエロジル（株）製、 $\text{SiO}_2$ ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が0.494:0.494:0.012:1:2になるように秤量し、混合した後、

5 2体積% $\text{H}_2$ 含有 $\text{N}_2$ 雰囲気中で1150℃の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして式 $\text{Ca}_{0.494}\text{Sr}_{0.494}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される蛍光体1を得た。図1に蛍光体1のX線回折図形を示した。蛍光体1を用いて、蛍光体ペーストを調製し、蛍光体層1を得て、蛍光体層1に真空紫外線を照射した後、発光輝度を測定した。そのと

10 きの発光輝度を100とした（以下、蛍光体層の発光輝度は、蛍光体層1の発光輝度を100とした相対輝度として示した。）。結果を表1に示した。

## 比較例2

炭酸バリウム（日本化学工業株式会社製：純度99%以上）と炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製：純度99%以上）と塩基性炭酸マグネシウム（協和化学工業株式会社製：純度99%以上）と二酸化ケイ素（日本アエロジル株式会社製：純度99.99%）と酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製：純度99.99%）の各原料を $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Mg}:\text{Si}:\text{Eu}$ のモル比が0.495:2.5:1:2:0.005となるように秤量混合した後、2体積% $\text{H}_2$ 含有 $\text{N}_2$ 雰囲気中で1170℃の温度で2時間保持して

20 て焼成した。焼成は2回行った。このようにして式 $(\text{Ba}_{0.495}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{0.005})\text{MgSi}_2\text{O}_8$ で表される蛍光体2を得た。図2に蛍光体2のX線回折図形を示した。蛍光体2を用いて、比較例1と同様にして蛍光体層2を得て、真空紫外線を照射後、発光輝度を測定したところ、相対輝度は102であった。結果を表1に示した。

## 25 実施例1～6

蛍光体１と蛍光体２を用いて、それぞれ所定量ずつ秤量して、エタノールを用いて湿式混合を行い乾燥して、蛍光体３～８（実施例１～６）を得た。蛍光体３～８における蛍光体１：蛍光体２の重量比は、９０：１０（蛍光体３）、８０：２０（蛍光体４）、７５：２５（蛍光体５）、６５：３５（蛍光体６）、５０：５０（蛍光体７）、２５：７５（蛍光体８）であった。蛍光体３～８それぞれについて、比較例１と同様にして蛍光体層３～８を得て、真空紫外線を照射後、発光輝度を測定し、得られた相対輝度を表１に示した。また、図３に蛍光体５のＸ線回折図形を示した。

表１ 蛍光体層の輝度

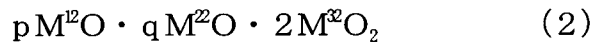
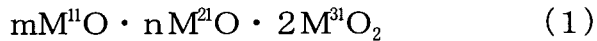
|      | 蛍光体層  | 蛍光体１の重量：蛍光体２の重量 | 蛍光体層の相対輝度 |
|------|-------|-----------------|-----------|
| 比較例１ | 蛍光体層１ | １００：０           | １００       |
| 実施例１ | 蛍光体層３ | ９０：１０           | １０７       |
| 実施例２ | 蛍光体層４ | ８０：２０           | １１５       |
| 実施例３ | 蛍光体層５ | ７５：２５           | １２０       |
| 実施例４ | 蛍光体層６ | ６５：３５           | １１７       |
| 実施例５ | 蛍光体層７ | ５０：５０           | １１４       |
| 実施例６ | 蛍光体層８ | ２５：７５           | １０９       |
| 比較例２ | 蛍光体層２ | ０：１００           | １０２       |

## 産業上の利用可能性

本発明の蛍光体を用いて得られる蛍光体層は、真空紫外線等の励起源の照射時間が経過した後においても、発光輝度が高いことから、本発明の蛍光体は、真空紫外線励起発光素子用として好適に使用され、プラズマディスプレイパネル用として特に好適に使用される。また、本発明の蛍光体は、液晶ディスプレイ用バックライト等の紫外線励起発光素子用、フィールドエミッションディスプレイ等の電子線励起発光素子用、白色ＬＥＤ等の発光素子用にも適用できる。

## 請求の範囲

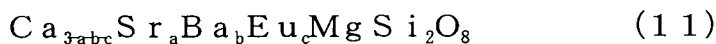
1. 式(1)で表される化合物を母体として付活剤(付活剤1)が含有されてなる第1の蛍光物質と、式(2)で表される化合物を母体として付活剤(付活剤2)が含有されてなる第2の蛍光物質とを含む蛍光体。



式中、 $M^{11}$ 、 $M^{12}$ は独立にCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

- 10  $M^{21}$ 、 $M^{22}$ は独立にMgおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも1つ、  
 $M^{31}$ 、 $M^{32}$ は独立にSiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも1つ、  
 mは2.5以上3.5以下であり、  
 nは0.5以上1.5以下であり、  
 pは0.5以上1.5以下であり、  
 15 qは0.5以上1.5以下である。

2. 付活剤1が、少なくともEuを含有する請求項1記載の蛍光体。  
 3. 付活剤2が、少なくともEuを含有する請求項1または2記載の蛍光体。  
 4. 第1の蛍光物質が式(11)で表される請求項2または3記載の蛍光体。



- 20 式中、aは0以上3未満であり、  
 bは0以上3未満であり、  
 cは0を超え0.2以下であり、  
 a + b + cは0を超え3未満である。

5. 第2の蛍光物質が式(21)で表される請求項2～4のいずれかに記載の蛍光体。



式中、 $d$ は0.05以上1未満であり、

$e$ は0を超え0.2以下であり、

$d + e$ は0.05を超え1以下である。

6. 第1の蛍光物質と第2の蛍光物質とを、第1の蛍光物質：第2の蛍光物質の重量比
- 5 が、50：50～5：95となるように含有する請求項1～5のいずれかに記載の蛍光体。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の蛍光体を有する蛍光体ペースト。
8. 請求項7記載の蛍光体ペーストを基板に塗布後、熱処理することにより得られる蛍光体層。
- 10 9. 請求項1～6のいずれかに記載の蛍光体を有する発光素子。

図 1

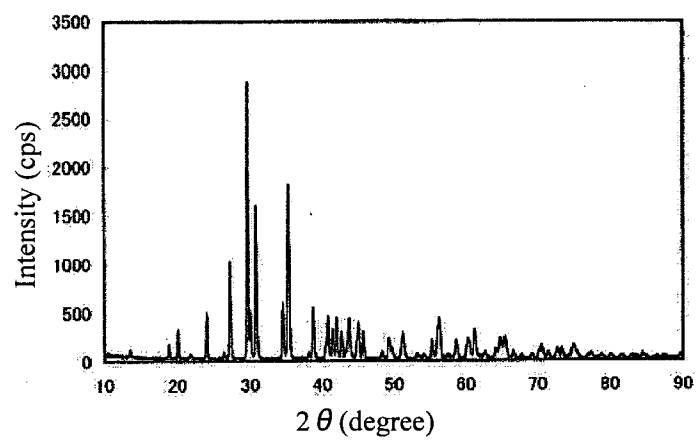


図 2

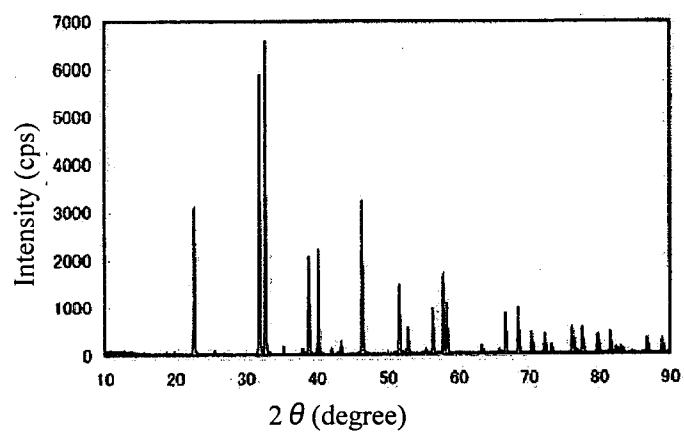
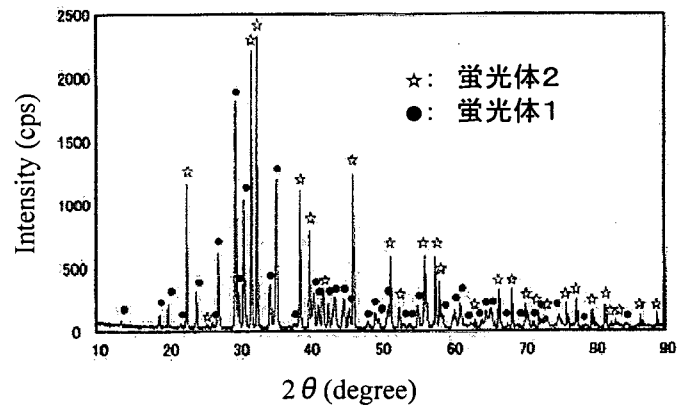


図 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065675

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, H01J1/63(2006.01)i, H01J29/20(2006.01)i, H01J31/12(2006.01)i, H01J31/15(2006.01)i, H01J61/44(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/00-11/89, H01J1/63, H01J29/20, H01J31/12, H01J31/15, H01J61/44, H01L33/00

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

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

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

CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-206480 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>22 July, 2003 (22.07.03),<br>Claims; examples<br>& EP 1353354 A1 & WO 2003/036675 A1<br>& US 6939480 B2 & KR 2005-118241 A | 1-9                   |
| A         | JP 2002-332481 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>22 November, 2002 (22.11.02),<br>Claims; examples<br>& EP 1193306 A2 & US 6802990 B2<br>& KR 2002-25767 A & CN 1345908 A                | 1-9                   |

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

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 November, 2007 (13.11.07)

Date of mailing of the international search report  
27 November, 2007 (27.11.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/065675

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-169526 A (LumiLeds Lighting U.S.,<br>L.L.C.),<br>29 June, 2006 (29.06.06),<br>Claims 1, 6<br>& EP 1669429 A2 & US 2006/124947 A1                               | 1-9                   |
| A         | JP 2003-132803 A (Hitachi, Ltd.),<br>09 May, 2003 (09.05.03),<br>Claims<br>& US 2003/85853 A1 & JP 2003-142004 A<br>& CN 1417831 A & CN 1932930 A<br>& KR 2003-36017 A | 1-9                   |

|                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, H01J1/63(2006.01)i, H01J29/20(2006.01)i, H01J31/12(2006.01)i, H01J31/15(2006.01)i, H01J61/44(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01J1/63, H01J29/20, H01J31/12, H01J31/15, H01J61/44, H01L33/00                                                                                                           |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年<br>日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年<br>日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年<br>日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年                                                             |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                                                                                                                                                            |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| CAplus (STN)                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                    | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                        | 関連する<br>請求の範囲の番号                                                     |             |
| A                                                                                                                                                                                                  | JP 2003-206480 A (松下電器産業株式会社) 2003. 07. 22,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& EP 1353354 A1 & WO 2003/036675 A1 & US 6939480 B2<br>& KR 2005-118241 A | 1 - 9                                                                |             |
| A                                                                                                                                                                                                  | JP 2002-332481 A (住友化学工業株式会社) 2002. 11. 22,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& EP 1193306 A2 & US 6802990 B2 & KR 2002-25767 A<br>& CN 1345908 A       | 1 - 9                                                                |             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                               |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                          | の日の後に公表された文献                                                         |             |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                          | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの       |             |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                                                                                                                                                              |                                                                                                                                          | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                       |             |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                                                                                                                                      |                                                                                                                                          | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |             |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                          | 「&」同一パテントファミリー文献                                                     |             |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                          |                                                                      |             |
| 国際調査を完了した日<br>1 3 . 1 1 . 2 0 0 7                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                          | 国際調査報告の発送日<br>2 7 . 1 1 . 2 0 0 7                                    |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (I S A / J P)<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号                                                                                                            |                                                                                                                                          | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>藤原 浩子                                            | 4 V 9 1 5 5 |
|                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                          | 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3                              |             |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                 |                  |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 2006-169526 A (ルミレッズ ライティング ユーエス リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2006.06.29, 請求項 1 及び 6<br>& EP 1669429 A2 & US 2006/124947 A1                          | 1 - 9            |
| A                     | JP 2003-132803 A (株式会社日立製作所) 2003.05.09,<br>特許請求の範囲<br>& US 2003/85853 A1 & JP 2003-142004 A & CN 1417831 A<br>& CN 1932930 A & KR 2003-36017 A | 1 - 9            |