

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231786
(P2004-231786A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/64	C09K 11/64 CPS	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08 J	
C09K 11/59	C09K 11/59 CPM	
C09K 11/71	C09K 11/71 CPX	
C09K 11/73	C09K 11/73 CPR	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-21796 (P2003-21796)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日	平成15年1月30日 (2003.1.30)	(72) 発明者	山内 正一 神奈川県大和市中央林間4-16-7
		(72) 発明者	戸床 茂久 神奈川県横浜市青葉区たちばな台2-7-3
		(72) 発明者	高畑 努 神奈川県横浜市青葉区あかね台1-4-5
		Fターム(参考)	4H001 CA02 CA04 CA05 XA03 XA05 XA08 XA09 XA11 XA12 XA13 XA14 XA15 XA17 XA19 XA20 XA38 XA56 YA25 YA63

(54) 【発明の名称】 蛍光体及び発光素子

(57) 【要約】

【課題】 各種励起下、特に紫外線および真空紫外線励起において高効率な紫外線発光を呈する化学的に安定な新規な蛍光体及びそれを用いた発光素子を提供する。

【解決手段】 $(X_a, Y_b, Eu_c)(Mg_d, Li_e)(Si_{8-f}, Al_f)O_{2+0}F_4$ (式中、XはNa, Kから選ばれた少なくとも1種類以上の元素、YはCa, Sr, Baから選ばれた少なくとも1種類以上の元素からなり、a、b、c、d、e及びfはそれぞれ、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 < c \leq 0.5$ 、 $1 \leq a + 2b + 2c \leq 2$ 、 $4 \leq d \leq 6$ 、 $0 \leq e \leq 2$ 、 $5 \leq c + d \leq 6$ 、 $0 \leq f \leq 4$ の範囲の数であり、 $(a + 2b + 2c + 2d + e - f) = 12$ を満たす。)の組成を有する雲母構造のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩を用いて蛍光体を構成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2価のユーロピウムで付活された、雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩からなる蛍光体。

【請求項2】

雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩が下記組成式で表されることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

$(X_a, Y_b, Eu_c)(Mg_d, Li_e)(Si_{8-f}, Al_f)O_{20}F_4$
 (式中、XはNa, Kから選ばれた少なくとも1種類以上の元素、YはCa, Sr, Baから選ばれた少なくとも1種類以上の元素からなり、a、b、c、d、e及びfはそれぞれ、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $1 < a + 2b + 2c < 4$ 、 $4 < d < 6$ 、 $0 < e < 2$ 、 $5 < d + e < 6$ 、 $0 < f < 4$ の範囲の数であり、 $(a + 2b + 2c + 2d + e - f) = 12$ を満たす。)

【請求項3】

$0 < a / (a + b + c) < 0.2$ であり、かつYが主にSrからなることを特徴とする請求項2に記載の蛍光体。

【請求項4】

$0 < a / (a + b + c) < 0.2$ であり、かつYが主にBaからなることを特徴とする請求項2に記載の蛍光体。

【請求項5】

励起源として紫外線又は真空紫外線を用いることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載の蛍光体を用い、該蛍光体を励起して発光させることを特徴とする発光素子。

【請求項7】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載の蛍光体を第1の蛍光体とし、該第1の蛍光体と共に、該第1の蛍光体の放射線を可視光に変換する少なくとも1種の第2の蛍光体を含む蛍光体層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項8】

第2の蛍光体が、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $CaMgSi_2O_6 : Eu$ 、 $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$ 、 $(Ca, Mg)_6P_4O_{16} : Eu$ 、 $(Ca, Sr)B_2Si_2O_8 : Eu$ 、 $BaAl_2Si_2O_8 : Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 Mn 、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 、 $Sr_2Al_6O_{11} : Eu$ からなる群から選ばれた1種又は2種以上の蛍光体であることを特徴とする請求項7に記載の発光素子。

【請求項9】

励起源として紫外線を用いることを特徴とする請求項6乃至8に記載の発光素子。

【請求項10】

励起源として真空紫外線を用いることを特徴とする請求項6乃至8に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紫外線、真空紫外線、電子線、X線励起、特に紫外線、真空紫外線励起により、高輝度の紫外線発光を呈するユーロピウム付活フルオロ珪酸塩蛍光体及びそれを用いた発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、蛍光体は蛍光ランプ、CRT、PDP等のディスプレイ、放射線増感紙、屋内外装飾用に幅広く実用化されている。これらの蛍光体は励起源である紫外線、真空紫外線、電

10

20

30

40

50

子線、X線により、近紫外光から可視光の発光を呈するものである。これらの蛍光体の構成は金属の酸化物、硫化物、酸硫化物、ハロゲン化物等の母材結晶中にEu、Mn等の発光イオンを少量添加したものである。一般に蛍光体には発光色、発光強度に加え、励起波長との適合性、安定性等の種々の特性が求められる。

【0003】

従来、紫外線発光蛍光体はブラックライト、複写機用、補虫用、健康線用蛍光ランプとして使用され、また近年は光触媒の光源としても使用されるようになった（たとえば、特許文献1参照）。

【0004】

また、近年、プラズマディスプレイパネル（PDP）や希ガスランプ等の真空紫外線励起により蛍光体を発光させる機構を有する発光素子の開発が盛んになってきた。中でも、PDPは陰極線管（CRT）やカラー液晶ディスプレイでは困難とされる大画面平面ディスプレイとして期待されている。

10

【0005】

PDPは多数の微小放電セルをマトリックス状に配置して構成された表示素子である。各放電セル内の空間にはHe-Xe、Ne-Xe、Ar等の希ガスが封入されており、その希ガスの放電で得られる波長が147nm、173nmの真空紫外線により蛍光体が励起され、可視光を発する。光の3原色である青色、緑色、赤色蛍光体が各放電セルに塗布され、フルカラー表示を行っている。

【0006】

また、希ガスランプは希ガスの放電で得られる真空紫外線により蛍光体を励起し、可視光を発する機構のランプである。従来から使用している蛍光ランプは水銀の環境への影響が懸念されている。希ガスランプは水銀を使用しないため、環境問題の観点から注目されている。

20

【0007】

真空紫外線励起用蛍光体、特にPDP用はCRT用や蛍光ランプ用蛍光体を中心に探索され、既に3原色が提案されている。青色蛍光体としては例えばBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、緑色蛍光体としては例えばZn₂SiO₄:Mn、BaAl₁₂O₁₉:Mn、赤色蛍光体としては例えば(Y,Gd)BO₃:Euが現在、使用されている。この中で、青色蛍光体のBaMgAl₁₀O₁₇:Euは、他色蛍光体に比べ、パネル製造時の熱処理による劣化、および、真空紫外線による経時劣化が顕著であり、寿命特性の優れた新たな真空紫外線励起用蛍光体が望まれている。

30

【0008】

上記課題解決のため新規蛍光体の開発が行われているが、初期輝度が不十分であり、BaMgAl₁₀O₁₇:Euを代替する材料は見出されていない。

【0009】

一方、BaMgAl₁₀O₁₇:Euの劣化対策、および高輝度化の目的で紫外域に発光を呈する蛍光体と青色蛍光体とを混合して使用する手法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この場合、真空紫外線を紫外線発光蛍光体により紫外線に変換し、その紫外線を青色蛍光体が吸収、発光することとなる。しかしながら、真空紫外線励起で十分な紫外線発光を呈する蛍光体はなく、実用化に至っていない。

40

【0010】

【特許文献1】

特開2002-80843号公報（第1-2頁）

【非特許文献1】

蛍光体同学会編「蛍光体ハンドブック」オーム社、昭和62年12月25日発行、第208-209頁

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は各種励起下、特に紫外線および真空紫外線励起において効率良く紫外線発光を呈

50

する化学的に安定な新規な蛍光体及びそれを用いた発光素子を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、固有の結晶構造を有する2価のユーロピウムを付活した化合物が紫外線発光を呈し、化学的に安定な蛍光体であることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明の蛍光体は雲母の結晶構造（以下、「雲母構造」と称す）を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩に2価のユーロピウムを付活したものを基体とするものである。すなわち、本発明の蛍光体は、2価のユーロピウムで付活された、雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩からなる蛍光体であり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩に2価のユーロピウムを付活したもののそのものであっても良いし、または、雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩に2価のユーロピウムを付活したものを主成分とするものであって、 SiO_2 等の他の成分を含むものであっても良い。具体的には雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩に2価のユーロピウムを付活したものが全体の80wt%以上であることが好ましく、90wt%以上であることがさらに好ましい。

10

【0015】

雲母は天然に産出する鉱物として知られており、一般に単斜晶系の結晶構造を有する化合物である。一般式は $X_2 Y_4 - 6 Z_8 O_{20} (OH, F)_4$ で表される。この式で $X = Na, K, Ca, Sr, Ba$ 、 $Y = Mg, Fe, Al, Ti, Mn, Cr, Li$ 、 $Z = Si, Al$ である。

20

【0016】

雲母はYイオンの数が4（または4と5の間）である白雲母とYイオンの数が6（または5と6の間）である金雲母に大別することができる。白雲母は単斜晶系の結晶構造を有し、一般式 $KAl_2 (AlSi_3) O_{10} (OH)_2$ で表される。また、金雲母は単斜晶系の結晶構造を有し、一般式 $KMg_3 (AlSi_3) O_{10} (OH)_2$ で表される。本発明の蛍光体中の雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩は、白雲母の結晶構造を有するものであっても良いし、金雲母の結晶構造を有するものであっても良い。

30

【0017】

図1に金雲母の置換の様式を示した。金雲母ではKのサイトはNa、Ca、Sr、Baで、また、MgのサイトはLiで、また、Si、AlのサイトはそれぞれAl、Siで置換可能である。置換の様式は図1に示した4種類あり、それぞれの置換の割合により多様な組成の化合物が形成される。

【0018】

これらの結晶構造は例えば、X線回折により容易に同定することが可能である。例えば、 $KAl_2 (AlSi_3) O_{10} (OH)$ のX線回折データはJCPDSカードNo. 7-25、 $KMg_3 (AlSi_3) O_{10} F_2$ のX線回折データはJCPDSカードNo. 34-0158、 $BaMg_3 (Al_2Si_2) O_{10} F_2$ のX線回折データはJCPDSカードNo. 19-117に記載されている。

40

【0019】

なお、本発明の蛍光体は、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起により350~400nm付近に発光ピークを有する紫外線発光を呈する。

【0020】

また、本発明の発光素子は、電子線、紫外線、希ガス中の放電で得られる真空紫外線により励起して発光できる発光源として、上記の蛍光体を備えることを特徴とする発光素子である。なお、本発明の発光素子としては、例えば、ブラックライト、蛍光ランプ、希ガス

50

ランプやプラズマディスプレイパネル（PDP）を構成する放電セル等を例示することができる。特に励起源として紫外線を利用するブラックライト、蛍光灯（低圧水銀ランプ）、高圧水銀ランプや、真空紫外線を利用する希ガスランプやPDP用発光素子として有用である。

【0021】

また、本発明の蛍光体を第1の蛍光体とし、該第1の蛍光体と共に、該第1の蛍光体の輻射線を可視光に変換する少なくとも1種の第2の蛍光体を含む蛍光体層を有する発光素子とすることも有用である。特に、第2の蛍光体として青色発光蛍光体を含む蛍光体層を形成した発光素子とすることで、青色発光強度を増大させた発光素子、例えばPDP用発光素子を得ることができる。

10

【0022】

本発明の蛍光体中の雲母構造を有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩は下記組成式で表されるものであることが好ましい。

【0023】

$(X_a, Y_b, Eu_c)(Mg_d, Li_e)(Si_{8-f}, Al_f)O_{20}F_4$
 (式中、XはNa, Kから選ばれた少なくとも1種類以上の元素、YはCa, Sr, Baから選ばれた少なくとも1種類以上の元素からなり、a、b、c、d、e及びfはそれぞれ、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $1 < a + 2b + 2c < 4$ 、 $4 < d < 6$ 、 $0 < e < 2$ 、 $5 < d + e < 6$ 、 $0 < f < 4$ の範囲の数であり、 $(a + 2b + 2c + 2d + e - f) = 12$ を満たす。)

20

本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のXイオン量aは $0 < a < 2$ であり、またYイオン量bは $0 < b < 2$ である。この範囲内では、主に雲母構造を有する化合物が生成し、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起で350から400nmにピークを有する紫外線発光を呈する。

【0024】

本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のEu量cは $0 < c < 0.5$ である。Eu量cが0.5を超えると濃度消光のため、発光効率が低下し、好ましくない。

【0025】

さらに、本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のa量、b量及びc量の和は $1 < a + 2b + 2c < 4$ である。この範囲内では、主に雲母構造を有する化合物が生成し、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起で350から400nm付近に発光ピークを有する紫外線発光を呈する。

30

【0026】

本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のMg量dは $4 < d < 6$ であり、またLi量eは $0 < e < 2$ である。この範囲内では、主に雲母構造を有する化合物が生成し、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起で350から400nmにピークを有する紫外線発光を呈する。

【0027】

さらに、本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のd量とe量の和は $5 < d + e < 6$ である。この範囲内では、主に雲母構造を有する化合物が生成し、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起で350から400nmにピークを有する紫外線発光を呈する。

40

【0028】

本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のAl量fは $0 < f < 4$ である。この範囲内では、主に雲母構造を有する化合物が生成し、紫外線、真空紫外線、電子線、X線等による励起で350から400nmにピークを有する紫外線発光を呈する。

【0029】

なお、本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のa量、

50

b量、c量、d量、e量及びf量の和は $(a + 2b + 2c + 2d + e - f) = 12$ の関係を満たす。この関係を満たすことが上記組成物の電気的中性を保つ上で必要である。

【0030】

さらには、本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のa、b及びcが $0 < a / (a + b + c) < 0.2$ であり、かつYが主にSrからなることが好ましい。この範囲で発光効率が良好である。なお、Yが主にSrである場合とは、Yを構成する元素全体に対するSrの割合が50atm%以上である場合を意味する。

【0031】

また、本発明の蛍光体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩のa、b及びcが $0 < a / (a + b + c) < 0.2$ であり、かつYが主にBaからなることが好ましい。この範囲で発光効率が良好である。なお、Yが主にBaである場合とは、Yを構成する元素全体に対するBaの割合が50atm%以上である場合を意味する。

10

【0032】

上記のYイオンであるSr、Baの違いにより発光波長が異なり、Baの場合の方がより短波長の発光を呈する。

【0033】

次に本発明の蛍光体の製造方法の一例を示す。

【0034】

本発明の蛍光体の原料は酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、水酸化物など焼成処理中に容易に酸化物またはハロゲン化物になるものを使用することができる。

20

【0035】

カルシウム原料としては、例えば、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、カルシウムのアルコキシドを使用することができる。

【0036】

ストロンチウム原料としては、例えば、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、蔞酸ストロンチウム、ストロンチウムのアルコキシドを使用することができる。

【0037】

バリウム原料としては、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、酢酸バリウム、蔞酸バリウム、バリウムのアルコキシドを使用することができる。

30

【0038】

ナトリウム原料としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硝酸ナトリウム、ナトリウムのアルコキシドを使用することができる。

【0039】

カリウム原料としては、例えば、炭酸カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウム、カリウムのアルコキシドを使用することができる。

【0040】

リチウム原料としては、例えば、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、リチウムのアルコキシドを使用することができる。

40

【0041】

シリコン原料としては、例えば、石英、クリストバライト等の二酸化珪素、シリカゲル、シリコンのアルコキシドを使用することができる。

【0042】

アルミニウム原料としては、例えば、アルミナ、アルミナ、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、アルミニウムのアルコキシドを使用することができる。

【0043】

50

ユーロピウム原料としては、例えば、酸化ユーロピウム、塩化ユーロピウム、フッ化ユーロピウムを使用することができる。

【0044】

特にフッ素の原料として、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ユーロピウム、フッ化アルミニウム等の蛍光体を構成する元素のフッ化物やフッ化アンモニウム等のハロゲンアンモニウム塩を使用することが好ましい。

【0045】

これらの原料を所定量秤量し、混合する。混合方法は公知の方法を使用することができ、湿式混合、乾式混合のどちらでもよい。また、ゾルゲル法、共沈法などの化学反応を利用して原料を調製することもできる。

【0046】

なお、結晶成長を促進させ、発光輝度を向上させるために、化学量論組成より過剰量のハロゲン原料を添加することや、蛍光体原料に対して0.1から10重量%のアルカリ金属のハロゲン化物、硼素化合物等の比較的低融点の化合物を融剤として添加、混合しても良い。

【0047】

この原料混合物を乾燥後、アルミナるつぼ等の耐熱容器に入れて、不活性ガス中、水素ガスなどの還元雰囲気中、または、水蒸気を含む還元雰囲気中、900～1300で1乃至50時間焼成することで本発明の蛍光体を得ることができる。特に、0.1乃至5%の水素を含有する不活性ガスを用いると、付活剤であるEuが2価の状態に良好に保持され、発光強度の強い蛍光体を得られるため好ましい。得られた蛍光体を粉碎し、再焼成を繰り返すことも、均質な蛍光体粉末を得るために有効である。

【0048】

次に、この蛍光体を目的の純度、粒度に調整するために必要に応じ、粉碎、水洗、乾燥、篩い分けを行い、使用する。

【0049】

以上のようにして本発明蛍光体は製造できるが、本発明は、従来より評価されていた254nm、365nmといった波長の紫外線を励起光源とした蛍光体にも使用可能であるが、特に、146nm、173nmといった波長の真空紫外線を励起光源とした蛍光体として有用である。このような短波長域において十分な蛍光量を有し実用上極めて有用である。

【0050】

また、本発明の蛍光体は単独での使用の他に赤、青、緑色発光を呈する蛍光体と混合して使用することができる。本発明の蛍光体の発する紫外線により他の蛍光体を励起し、可視光を得る。本発明の蛍光体と混合する他の蛍光体としてはBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、CaMgSi₂O₆:Eu、(Sr,Ca)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu、(Ca,Mg)₆P₄O₁₆:Eu、(Ca,Sr)B₂Si₂O₈:Eu、BaAl₂Si₂O₈:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn、SrAl₂O₄:Eu、Sr₄Al₄O₂₅:Eu、Sr₂Al₆O₁₁:Euからなる群から選ばれた1種又は2種以上の蛍光体を用いることができる。

【0051】

なお、本発明の蛍光体を構成する雲母構造を有する化合物は層状化合物であり、その形状は薄片状で結晶性の高いものであり、光の放射、反射等において効果的である利点もある。また、雲母構造を有する化合物、特にフッ素系の化合物は熱安定性に優れており、そのため、本発明の蛍光体も熱安定性が優れている。

【0052】

また、本発明の蛍光体は、紫外線励起により発光を得る発光素子、例えば、ブラックライト等を構成することができる。また、赤、青、緑色蛍光体と混合して使用することで蛍光ランプ(低圧水銀ランプ)、高圧水銀ランプを構成することができる。本発明の蛍光体からなる蛍光体膜を備えたブラックライトの一例を図2に示す。ブラックライトは図2に示

10

20

30

40

50

すように、濃青色フィルターを具備するガラス管 1 1 の内面に被覆された蛍光体膜 1 2 を備え、更にガラス管 1 1 内に所定の放電用ガスを封入してなり、ガラス管 1 1 の両端部に取り付けられた電極 1 3 に所定電圧を印加し、放電により励起されたガスから発生する紫外線によって蛍光体膜 1 2 が発光するものである。本蛍光体は蛍光体膜 1 2 を形成する。

【0053】

また、希ガス中の放電で得られる真空紫外線により励起して発光できる発光素子、例えば、PDP（プラズマディスプレイパネル）用の発光素子を構成することができる。

【0054】

本発明の蛍光体からなる蛍光体膜を備えたPDPの一例を図3に示す。

【0055】

2枚のガラス基板21上にそれぞれ縦、横のマトリックス上に電極が構成される。一方は表示データを書き込むデータ電極22で、もう一方は発光のための放電を行う表示電極23である。これら2本を一組として形成される。

【0056】

データ電極は隣接した放電セル間の放電を隔離するためにストライプ状の隔壁24で仕切られる。データ電極上と隔壁面を覆うように赤（R）、緑（G）、青（B）の蛍光体膜25が形成されており、R、G、Bの3セルで1画素が構成される。本発明の蛍光体は青色蛍光体と混合して使用される。この2枚のガラス基板を貼り合わせ、Ne、Xeの混合ガスを封入する。データ電極と表示電極の交点が1セルとなる。表示電極間に百数十ボルトの電圧をかけることで放電を開始させ、放電により励起されたXe原子から真空紫外線を発生させる。各セルには真空紫外線により発光する蛍光体が塗布されており、各々の色の蛍光体は可視光を発生させ、パネル全体の発光にいたる。

【0057】

また、PDPと同様な構成パネルで各放電セルに本発明の蛍光体膜を塗布し、希ガスの放電による真空紫外線を本発明の蛍光体により紫外線に変換し、その紫外線を前面のガラス基板に配置された有機物、無機物からなる光変換材料により赤（R）、緑（G）、青（B）に変換する形式のディスプレイを構成することができる。

【0058】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0059】

(1) 結晶構造

粉末の結晶構造は粉末X線回折装置（マック・サイエンス社製、商品名MPX3）により同定した。X線源としてはCu-K線を使用した。

【0060】

(2) 発光評価

・紫外線蛍光評価

市販の分光蛍光光度計（日本分光製、商品名FP-777）を用い、254nmの紫外線による発光スペクトルを測定した。また、励起波長が220から400nmでの励起スペクトルを測定した。

・真空紫外線蛍光評価

光源として、146nm、172nmのエキシマランプ（ウシオ電機製）を使用し、真空チャンバー内にサンプルをセットし、真空度0.1torrにて、発光スペクトルを測定した。

【0061】

(3) 混合蛍光体の発光評価

後述の実施例7の蛍光体と青色発光を呈する蛍光体を任意の割合で混合し、混合蛍光体を得る。得られた混合蛍光体の発光強度を146nm、172nmのエキシマランプ（ウシオ電機製）を使用し、真空チャンバー内にサンプルをセットし、真空度0.1torrに

10

20

30

40

50

て、発光スペクトルを測定した。

【0062】

青色蛍光体としては、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $CaMgSi_2O_6 : Eu$ 、 $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$ を使用した。この青色蛍光体は後述の比較例1から3によって作製したものである。

【0063】

(実施例1)

K_2CO_3 1.60 g、 MgF_2 4.43 g、 Al_2O_3 1.21 g、 SiO_2 4.27 g、 Eu_2O_3 0.042 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、5 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1200 で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成は $K_{1.96}Eu_{0.02}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ である。得られた蛍光体の粉末X線回折結果を図4(図4中、1と付した下段のプロファイル)に示す。得られた蛍光体は金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

【0064】

(実施例2)

K_2CO_3 1.63 g、 Li_2CO_3 0.91 g、 MgF_2 3.07 g、 SiO_2 5.91 g、 Eu_2O_3 0.087 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、5 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1000 で4時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成は $K_{1.92}Eu_{0.04}Mg_4Li_2Si_8O_{20}F_4$ である。得られた蛍光体は粉末X線回折の結果、金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

【0065】

(実施例3)

K_2CO_3 1.61 g、 MgF_2 3.78 g、 SiO_2 5.84 g、 Eu_2O_3 0.086 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、5 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100 で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成は $K_{1.92}Eu_{0.04}Mg_5Si_8O_{20}F_4$ である。得られた蛍光体は粉末X線回折の結果、金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

【0066】

(実施例4)

$SrCO_3$ 1.55 g、 MgF_2 4.36 g、 Al_2O_3 1.19 g、 SiO_2 4.20 g、 Eu_2O_3 0.21 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、1 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100 で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成は $Sr_{0.9}Eu_{0.1}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ である。得られた蛍光体は粉末X線回折の結果、金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

【0067】

(実施例5)

$BaCO_3$ 2.08 g、 MgF_2 4.14 g、 Al_2O_3 1.13 g、 SiO_2 3.99 g、 Eu_2O_3 0.097 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、5 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1200 で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成は $Ba_{0.95}Eu_{0.05}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$ である。得られた蛍光体は粉末X線回折の結果、金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

10

20

30

40

50

【0068】

(実施例6)

SrCO₃ 3.11g、MgF₂ 3.98g、Al₂O₃ 2.17g、SiO₂ 2.56g、Eu₂O₃ 0.038gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、4vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成はSr_{1.98}Eu_{0.02}Mg₆Al₄Si₄O₂₀F₄である。得られた蛍光体の粉末X線回折結果を図4(図4中、2と付した中段のプロファイル)に示す。得られた蛍光体は金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

10

【0069】

(実施例7)

BaCO₃ 3.02g、MgF₂ 3.59g、Al₂O₃ 1.96g、SiO₂ 2.31g、Eu₂O₃ 0.68gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を白金製容器に入れ、電気炉に導入し、4vol%の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1100で2時間焼成し、蛍光体を得た。原料混合物の組成から計算したこの蛍光体の組成はBa_{1.6}Eu_{0.4}Mg₆Al₄Si₄O₂₀F₄である。得られた蛍光体の粉末X線回折結果を図4(図4中、3と付した上段のプロファイル)に示す。得られた蛍光体は金雲母特有の回折パターンを示した。また、他の結晶相の存在は認められなかった。

20

【0070】

発光評価

実施例1から7の蛍光体を254nmの紫外線、および146nm、172nmの真空紫外線にて発光評価を行った。図5に実施例1および3の蛍光体の254nmの紫外線励起による発光スペクトルを示す(4は実施例1、5は実施例3の発光スペクトルを示す)。図6に実施例6および7の蛍光体の254nmの紫外線励起による発光スペクトルを示す(6は実施例6、7は実施例7の発光スペクトルを示す)。

【0071】

表1にそれぞれの励起源による蛍光体の発光ピーク波長、発光ピーク強度を示す。なお、表1中の発光ピーク強度は、比較例1の蛍光体の発光ピーク強度を1とした相対値として示してある。実施例2及び3を除くすべての蛍光体で254nmの紫外線、146nm及び172nmの真空紫外線励起により発光を確認した。なお、実施例2及び3の蛍光体は254nmの紫外線励起により発光が認められた。

30

【0072】

【表1】

発光評価結果 サンプル	組成	発光ピーク波長 nm	ピーク強度*1		
			254nm励起	146nm励起	172nm励起
実施例1	$K_{1.96}Eu_{0.02}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	364	1.06	0.90	0.70
実施例2	$K_{1.92}Eu_{0.04}Mg_4Li_2Si_8O_{20}F_4$	363	0.52	-	-
実施例3	$K_{1.92}Eu_{0.04}Mg_5Si_8O_{20}F_4$	363	0.87	-	-
実施例4	$Sr_{0.9}Eu_{0.1}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	372	1.15	1.30	1.10
実施例5	$Ba_{0.95}Eu_{0.05}Mg_6Al_2Si_6O_{20}F_4$	366	0.67	0.95	0.71
実施例6	$Sr_{1.98}Eu_{0.02}Mg_6Al_4Si_4O_{20}F_4$	386	0.92	1.45	1.20
実施例7	$Ba_{1.6}Eu_{0.4}Mg_6Al_4Si_4O_{20}F_4$	368	1.30	1.10	0.90
比較例1	$Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$	450	1	1	1

*1: 比較例1のピーク強度を1とした。

発光評価結果

混合蛍光体の発光評価

実施例7の蛍光体と3種の青色蛍光体とを混合して混合蛍光体を作成し発光評価を行なった。混合蛍光体1は、実施例7の蛍光体と後述の比較例1の組成が $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ の蛍光体とを重量比で10:90となるように混合したもの、混合蛍光体2は、実施例7の蛍光体と後述の比較例2の組成が $Ca_{0.98}Eu_{0.02}MgSi_2O_6$ の蛍光体とを重量比で20:80となるように混合したもの、混合蛍光体3は、実施例7の蛍光体と後述の比較例3の組成が $Sr_{0.9}Eu_{0.1}Mg_6Al_4Si_4O_{20}F_4$ の蛍光体とを重量比で30:70となるように混合したものである。

【0073】

表2に混合蛍光体1から3について青色蛍光体の種類と混合割合、146nm及び172nmの真空紫外線励起による発光ピーク波長、各々の励起における発光ピーク強度を示す

10

20

30

40

50

。なお、発光ピーク強度は、各々、混合蛍光体1については比較例1の蛍光体、混合蛍光体2については比較例2の蛍光体、混合蛍光体3については比較例3の蛍光体の発光ピーク強度を1としてえられる相対強度として示している。

【0074】

表2に示すように、混合した3種のすべての青色蛍光体で、実施例7の蛍光体と混合することにより、発光強度が増加することを確認した。

【0075】

【表2】

混合蛍光体の発光評価結果 サンプル	混合比(重量%)		発光ピーク波長 nm	ピーク強度*1		
	実施例7	比較例		146nm励起	172nm励起	
混合蛍光体1	実施例7+比較例1	10	90	450	1.10	1.06
混合蛍光体2	実施例7+比較例2	20	80	448	1.15	2.60
混合蛍光体3	実施例7+比較例3	30	70	448	3.20	4.10
比較例1	比較例1	0	100	450	1	1
比較例2	比較例2	0	100	448	1	1
比較例3	比較例3	0	100	448	1	1

*1:混合蛍光体1は比較例1、混合蛍光体2は比較例2、混合蛍光体3は比較例3に対する相対強度。

10

20

30

40

(比較例1) BaMgAl₁₀O₁₇:Euの作製

BaCO₃ 2.52g、MgCO₃ 1.20g、Al₂O₃ 6.87g、AlF₃ 0.60g、Eu₂O₃ 0.25gの各原料を秤量し、混合した。この混合物をアル

50

ミナ製容器に入れ、電気炉に導入し、4 vol %の水素ガスを含有した窒素ガスの雰囲気中で1500 で2時間焼成した。この焼成物を粉碎後、同条件でもう一度焼成を行った。この焼成物を粉碎し、組成が $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ の蛍光体を得た。得られた蛍光体の粉末X線回折の結果、アルミナ構造を有することが確認された。

【0076】

また、紫外線、真空紫外線励起において450 nmに発光ピークを有する青色発光を確認した。

【0077】

(比較例2) $CaMgSi_2O_6 : Eu$ の作製

SiO_2 5.49 g、 $CaCO_3$ 4.48 g、 $MgCO_3$ 3.85 g、 Eu_2O_3 0.32 g、 NH_4Cl 0.50 gの蛍光体原料とフラックスの塩化アンモニウムを秤量し、混合した。この混合物を $H_2 = 4\%$ ガス(N_2 バランス)中、1150 で2時間焼成し、組成が $Ca_{0.98}Eu_{0.02}MgSi_2O_6$ の蛍光体を得た。

【0078】

得られた蛍光体のX線回折の結果、 $CaMgSi_2O_6$ がほぼ単相で得られていることを確認した。また、紫外線、真空紫外線励起において448 nmに発光ピークを有する青色発光を確認した。

【0079】

(比較例3) $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$ の作製

$SrHPO_4$ 7.20 g、 $SrCO_3$ 1.73 g、 $SrCl_2$ 2.07 g、 Eu_2O_3 0.23 gの各原料を秤量し、混合した。この混合物を $H_2 = 4\%$ ガス(N_2 バランス)中、1100 で2時間焼成し、組成が $Sr_{9.8}Eu_{0.2}P_6O_{24}Cl_2$ の蛍光体を得た。

【0080】

得られた蛍光体のX線回折の結果、 $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$ がほぼ単相で得られていることを確認した。また、紫外線、真空紫外線励起において448 nmに発光ピークを有する青色発光を確認した。

【0081】

【発明の効果】

本発明によれば、化学的安定性が高く、特に真空紫外線励起において強い発光を呈する新規な蛍光体を提供できる。また、該蛍光体を用いて、蛍光体を励起して発光させる発光素子を構成することにより、高強度の紫外線発光または、青色発光を呈する発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光体を構成するアルカリ金属またはアルカリ土類金属フルオロ珪酸塩の元素置換の様式を示す図である。

【図2】本発明の蛍光体を含有する蛍光体膜を備えた蛍光ランプの一例を示す図である。

【図3】本発明の蛍光体を含有する蛍光体膜を備えたPDPの一例を示す図である。

【図4】実施例1、6、7で得られた蛍光体粉末のX線回折パターンを示す図である(1:実施例1、2:実施例6、3:実施例7)。

【図5】実施例1および3で得られた蛍光体粉末の波長=254 nmの紫外線励起による発光スペクトルを示す図である(4:実施例1、5:実施例3)。

【図6】実施例6および7で得られた蛍光体粉末の波長=254 nmの紫外線励起による発光スペクトルを示す図である(6:実施例6、7:実施例7)。

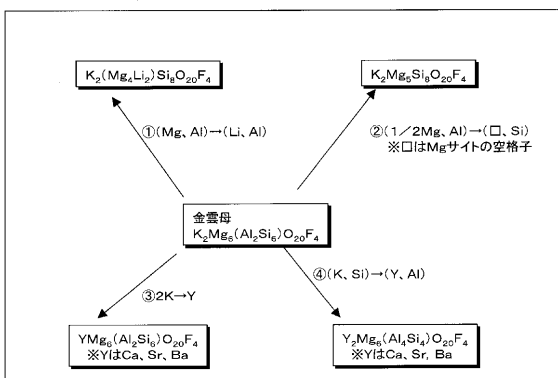
【図7】実施例6および7で得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示す図である(8:実施例6、9:実施例7)。

【符号の説明】

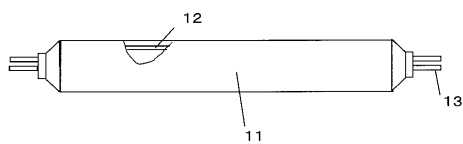
- 11 ガラス管
- 12 蛍光体膜
- 13 電極

- 2 1 ガラス基板
- 2 2 データ電極
- 2 3 表示電極
- 2 4 隔壁
- 2 5 蛍光体膜

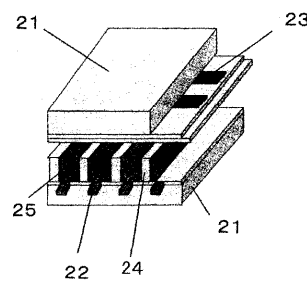
【 図 1 】



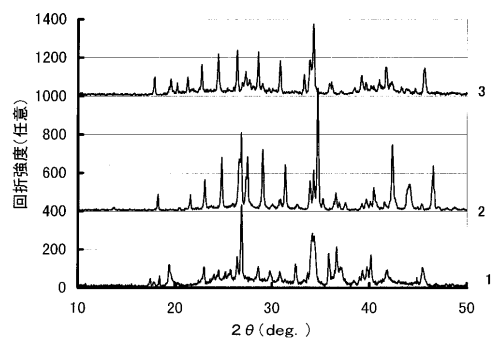
【 図 2 】



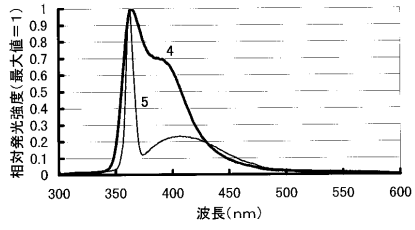
【 図 3 】



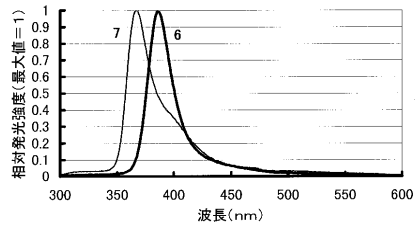
【 図 4 】



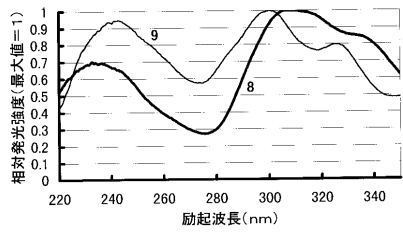
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/86

F I

C 0 9 K 11/86 C P W

テーマコード(参考)