

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147180 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/56 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060295
- (22) 国際出願日: 2010年6月17日(17.06.2010)
- (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 2009-145226 2009年6月18日(18.06.2009) JP
特願 2009-145281 2009年6月18日(18.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 井上 一真(INOUE, Kazuma) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 須永 修一(SUNAGA, Syuichi) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 稲生 雄一郎(INOU, Yuichi) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 高井 淳(TAKAI, Jun) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ZINC SULFIDE-BASED BLUE FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 硫化亜鉛系青色蛍光体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a process for producing a zinc sulfide-based blue fluorescent substance by burning a zinc sulfide-based fluorescent-substance precursor, characterized by comprising (a) a first burning step in which a flux is added to a zinc sulfide-based fluorescent-substance precursor and the mixture is heated to a certain temperature in the range of 1,000-1,200°C, held at the temperature, and then rapidly cooled to a temperature of 700°C or lower to form a primary burned object having a hexagonal crystal structure introduced thereinto, (b) an ultrasonic treatment step in which an ultrasonic wave is propagated to a dispersion obtained by dispersing the primary burned object in an aqueous liquid and some of the hexagonal crystal structure of the primary burned object is thereby transformed to a cubic crystal structure, and (c) a second burning step in which the primary burned object in which the hexagonal crystal structure and the cubic crystal structure coexist is heated in an inert gas atmosphere to a certain temperature in the range of 650-1,000°C, held at the temperature, and then cooled.

(57) 要約: 硫化亜鉛系蛍光体前駆体を焼成して硫化亜鉛系青色蛍光体を製造する方法であって、(a) 硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤を添加し、1000°C以上1200°C以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、700°C以下の温度に急冷して、六方晶構造を導入した一次焼成物を形成する一次焼成工程、(b) 当該一次焼成物を水性液に分散させてなる分散液に超音波を照射し、一次焼成物の六方晶構造の一部を立方晶構造に転移させる超音波処理工程、(c) 六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を不活性ガス雰囲気下で650°C以上1000°C以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、冷却する二次焼成工程を含むことを特徴とする方法が提供される。

WO 2010/147180 A1

明 細 書

発明の名称： 硫化亜鉛系青色蛍光体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫化亜鉛系青色蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化合物半導体を主たる構成材料とする無機組成物は、蛍光、リン光などの発光材料、蓄光材料などの分野で用いられている。これらのうち、電気エネルギーによって光を発するＥＬ特性を有する硫化亜鉛系蛍光体は、光源として表示用途などで一部用いられているものもある。さらにこれらＥＬ特性を有する蛍光体をフルカラー表示用途などに活用するために、高輝度の硫化亜鉛系青色蛍光体の提供が要望されている。

[0003] 硫化亜鉛系蛍光体の製造方法としては、硫化亜鉛に銅、マンガンを、酸化亜鉛、硫黄および塩化物含有融剤を添加して、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で焼成させ、焼成物質を摩砕して結晶構造に欠陥を誘導した後、銅、マンガンを、酸化亜鉛を添加して $750^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ で焼成し、その後１時間以内に 200°C 未満にまで急冷する方法が提案されている（特許文献１）。ただし、特許文献１は、黄橙色蛍光体の製造に関する技術であり、青色蛍光体は得られていない。

[0004] 蛍光発色の波長（色）は添加される賦活剤の種類に依存し、銅を賦活剤として用いると青緑色の発色となることが知られている。高輝度のＥＬ蛍光体素子を形成するために、母体となる硫化亜鉛に賦活剤をドーピングする方法としては、水熱合成法（例えば特許文献２）や液相法（例えば特許文献３）により形成した前駆体を焼成する方法が提案されている。しかし、特許文献２および３は、特許文献１により提案されている結晶構造の欠陥に賦活剤となる金属を導入する方法とは異なり、焼成前の前駆体に賦活剤となる金属イオンを導入する方法である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-99881号公報
特許文献2：特開2005-264108号公報
特許文献3：特開2007-106832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 固相焼成法は、前駆体粒子の粒径や、ドーピング時の金属塩との混合方法の影響が強く、粒子内および粒子間での金属塩の偏在により発光色が均質とならない問題がある。
- [0007] 水熱合成法は、硫化水素が発生するため、反応設備の腐食や工業化のためのスケールアップが困難であるなどの問題がある。
- [0008] 液相焼成法は、液相からの金属の析出速度が異なり、粒子内での均質性が低くなるという問題がある。
- [0009] したがって、本発明の目的は、工業的に実用可能な硫化亜鉛系青色蛍光体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、硫化亜鉛系蛍光体の製造工程の各々の処理条件が、得られる硫化亜鉛系蛍光体の物性に著しく影響することに着目して、各工程について詳細に検討した。本発明者らは、特に一次焼成工程と二次焼成工程との間で行う結晶構造への欠陥の導入、および二次焼成工程における冷却条件が、青色発光に寄与することを知見し、本発明を完成するに至った。
- [0011] 本発明によれば、硫化亜鉛系蛍光体前駆体を焼成して硫化亜鉛系青色蛍光体を製造する方法であって、
- (a) 硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤を添加し、1000℃以上1200℃以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、700℃以下の温度に急冷して、六方晶構造を導入した一次焼成物を形成する一次焼成工程、

(b) 当該一次焼成物を水性液に分散させてなる分散液に超音波を照射し、一次焼成物の六方晶構造の一部を立方晶構造に転移させる超音波処理工程、
(c) 六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を不活性ガス雰囲気下で650℃以上1000℃以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、冷却する二次焼成工程
を含むことを特徴とする方法が提供される。

[0012] また、本発明は以下の態様をも提供する。

[0013] 前記(b)超音波処理工程の前に前記一次焼成物を不活性雰囲気下に100℃以上500℃以下の範囲内の一定温度に保持するアニール工程、および前記(c)二次焼成工程において650℃以上1000℃以下の範囲内の一定温度を保持した後に、室温まで冷却する過程において、300℃以下から室温までの温度範囲を150℃/hr以下の冷却速度で冷却する冷却制御の少なくとも一方をさらに含む。

[0014] 前記(b)超音波処理工程の前に前記一次焼成物を不活性雰囲気下に100℃以上500℃以下の範囲内の一定温度に保持するアニール工程、および前記(c)二次焼成工程において冷却制御の少なくとも一方をさらに含む。

[0015] 前記(b)超音波照射工程において、1000kW/m³以上6000kW/m³以下の出力の超音波を照射する。

[0016] 前記(a)一次焼成工程は、前記硫化亜鉛系蛍光前駆体と融剤との混合物を300℃以上850℃以下の範囲内の一定温度まで酸素含有雰囲気下で昇温する工程を含む。

[0017] 前記(c)二次焼成工程は、650℃以上の温度に達した後、酸素含有雰囲気に切り替える工程を含む。

[0018] 前記(c)二次焼成工程は、前記六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物に銅を含む化合物および亜鉛を含む化合物を添加して昇温することを含むことが好ましい。

[0019] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、硫化亜鉛と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物およびこれらの組み合わせと、から選ばれた少なく

とも 1 種類を含む無機組成物である。

[0020] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、亜鉛化合物と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも 1 種類の化合物と、を含む水溶液に硫化剤を添加し、反応させて得られる無機組成物である。

[0021] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、亜鉛化合物と、硫化剤と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも 1 種類の化合物と、を含む水溶液を有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱し、水と有機溶媒とを共沸させて水を除去することによって得られる無機組成物である。

[0022] 前記硫化剤は、チオアセトアミドおよび／または硫化水素である。

[0023] また、本発明によれば、上記製造方法により得られる色度座標（ x 、 y ）＝（ ≤ 0.2 、 ≤ 0.2 ）である硫化亜鉛系青色蛍光体が提供される。

発明の効果

[0024] 本発明の製造方法により、実用性のある高い輝度を有する硫化亜鉛系青色蛍光体を工業的に有利に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の硫化亜鉛系青色蛍光体の製造方法は、

（a）硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤を添加し、 1000°C 以上 1200°C 以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、 700°C 以下の温度に急冷して、六方晶を含む一次焼成物を形成する一次焼成工程、

（b）当該一次焼成物を水性液に分散させてなる分散液に超音波を照射し、一次焼成物の六方晶の一部を立方晶に変換させて六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を形成する超音波照射工程、

（c）当該六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を不活性ガス雰囲気下で 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、冷却する二次焼成工程を含むことを特徴とする。

[0026] なお、本願特許請求の範囲および明細書において「一定温度に保持する」

とは、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の誤差範囲内で一定温度に保持することを意味する。

[0027] 以下、処理手順に従って工程ごとに本発明を詳細に説明する。

[0028] <硫化亜鉛系蛍光体前駆体>

本発明で用いることができる硫化亜鉛系蛍光体前駆体（以下「前駆体」と称することもある）としては、光吸収による励起で蛍光を示さない硫化亜鉛を主成分とする無機組成物であれば特に制限されないが、硫化亜鉛と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物およびこれらの組み合わせと、から選ばれた少なくとも１種類を含む無機組成物を好適例として挙げるることができる。

[0029] 硫化亜鉛は、特に限定されないが、鉄、ニッケル、クロムなどの異種金属を含まない硫化亜鉛が好ましく、通常、 99% 以上の純度であればよい。硫化亜鉛の結晶系は、立方晶系および六方晶系の何れであってもよい。硫化亜鉛の粒径は、一次粒子の粒径として 10 nm 以上 $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下の範囲が好ましく、凝集体の粒径として $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましい。

[0030] 銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物は、後述する焼成工程を経て、母体となる硫化亜鉛にドーブされ、硫化亜鉛系蛍光体の発光中心として作用する。これらの金属元素の含有量は、得られる硫化亜鉛系蛍光体前駆体の重量を基準として、 0.1 ppm 以上 150000 ppm 以下の範囲が好ましく、 1 ppm 以上 50000 ppm 以下の範囲がより好ましく、 2 ppm 以上 10000 ppm 以下の範囲が特に好ましい。

[0031] 銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物としては、アクセプターとして作用する銅、銀、イリジウムおよび希土類元素に対してドナーとして作用するアルミニウム、ガリウム、インジウムなどの元素を含む化合物を好適例として挙げるることができる。当該化合物は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などとの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などとの有機酸塩、アセチルアセトネートなどを配位子とする錯塩の形態で使用するすることができる。中でも、安定性および残留性の点から、鉱酸塩および有機酸塩を好ましく使用することができる。

[0032] 本発明において用いる硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、以下の方法で調製することができる。

(1) 硫化亜鉛粒子と、固体形態の銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物と、を解砕しながら混合する。

(2) 亜鉛化合物と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物と、を含む水溶液に硫化剤を添加して反応させる。

(3) 亜鉛化合物と、硫化剤と、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物と、を含む水溶液を有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱し、水と有機溶媒とを共沸させて水を除去する。

[0033] (1) の解砕および混合は、市販の解砕混合機を用いて行うことができる。

[0034] (2) および(3) の反応は、亜鉛化合物と硫化剤とから硫化亜鉛系蛍光体前駆体を調製する方法である。(2) の反応では亜鉛化合物を含む水溶液に硫化剤を添加し、(3) の反応では亜鉛化合物と硫化剤とを含む水溶液を用いる。(2) の反応は、特に気体として硫化剤を連続的に添加する場合に適している。

[0035] (2) および(3) の反応において用いることができる亜鉛化合物としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などとの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などとの有機酸塩、アセチルアセトネートなどを配位子とする錯塩を挙げることができる。中でも、安定性および残留性の点から、有機酸塩を好ましく使用することができる。なお、亜鉛化合物は、1種類を単独で用いても複数種類を組み合わせ用いてもよい。亜鉛化合物の水溶液中の濃度は、0.01モル/L以上2モル/L以下が好ましく、0.1モル/L以上1.5モル/L以下がより好ましい。亜鉛化合物の濃度が高すぎると、反応により生成される硫化亜鉛の析出に伴い反応速度が低下し、濃度が低すぎると、バッチあたりの生産量が低下して容積効率が著しく低下する。

[0036] (2) および (3) の反応において用いることができる硫化剤としては、特に限定されるものではないが、硫化水素、硫化ナトリウム、硫化カリウムなどのアルカリ金属硫化物、チオアセトアミド、チオホルムアミドなどのチオアミド類、チオ尿素などを使用することができる。分解温度、安定性、分解物の残留性の点から、硫化水素、チオアセトアミド、チオ尿素を好ましく用いることができる。中でも、チオアセトアミドおよび硫化水素を特に好ましく用いることができる。硫化剤は、亜鉛元素に対するモル比で0.5倍以上5倍以下の量で用いることが好ましく、1.1倍以上4倍以下の量がより好ましく、1.1倍以上2倍以下の量で用いることが特に好ましい。上記範囲外では、亜鉛化合物が未反応のまま残留して反応に好ましくない影響を与え、蛍光体としての色純度の低下を招くおそれがある。硫化剤の水溶液中における濃度は、0.01モル/L以上2モル/L以下が好ましく、0.1モル/L以上1.5モル/L以下であることがより好ましい。上記範囲外では、硫化物および亜鉛化合物が未反応のまま析出して残留してしまうおそれがある。

[0037] (2) および (3) の反応において、水溶液に用いる水は、灰分の含有量が100ppm以下、好ましくは10ppm以下のイオン交換水であることが望ましい。金属イオンを不純物として含む水は、硫化亜鉛系蛍光体の発光色に影響を与えるので好ましくない。

[0038] (3) の反応において用いることができる有機溶媒としては、共沸脱水により水を除去することができるものであれば特に限定されない。好適例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロドデカン、ウンデカンなどの飽和炭化水素、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル

、ジオクチルエーテル、ジシクロオクチルエーテル、アニソール、フェニルエチルエーテル、フェニルプロピルエーテル、フェニルブチルエーテルなどのエーテル類、ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、シクロオクチルアルコールなどのアルコール類、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酪酸ブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。中でも、有機溶媒の安定性および安全性、水の除去効率、生成する硫化物および原料塩の溶解による損失の点から、飽和炭化水素系および芳香族炭化水素系有機溶媒が好ましい。特に、水との共沸温度および共沸割合の点から、デカン、ドデカンおよびキシレンが好ましい。有機溶媒の使用量は、亜鉛化合物を溶解させた水溶液の使用量よりも多く、生成する硫化亜鉛を保持できる量であればよい。

[0039] (3) の反応において反応混合液を加熱する温度は、30℃以上300℃以下の範囲が好ましく、40℃以上230℃以下の範囲がより好ましく、60℃以上200℃以下の範囲がさらに好ましく、80℃以上180℃以下の範囲が特に好ましい。40℃以上230℃以下の温度範囲であれば、特殊な設備を使用する必要がないので実用上有利である。また、60℃以上200℃以下の温度範囲は、硫化物としてチオアセトアミドを用いる場合に有利である。

[0040] (2) および(3) の反応は、酸素の存在により硫化亜鉛の酸化を完全に抑制できないおそれがあるため、硫化水素ガスおよび／または窒素およびアルゴンなどの不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。

[0041] (2) および(3) の反応において、析出した硫化亜鉛および金属元素を含む無機組成物は、必要に応じて、水洗などの洗浄を経て、加熱および減圧乾燥される。乾燥する際の温度は、10℃以上200℃以下で実施することができるが、水分の存在による酸化を防止するため、10℃以上150℃以下が好ましく、50℃以上120℃以下がより好ましい。

[0042] <融剤の添加>

本発明の製造方法では、一次焼成工程において、硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤を添加する。

[0043] 融剤としては、ハロゲン含有融剤、特に塩素含有融剤を好ましく使用することができる。塩素含有融剤の好適例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウムなどのアルカリ金属塩化物、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化ストロンチウムなどのアルカリ土類金属塩化物、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などを挙げることができる。臭素含有融剤の好適例としては、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウムなどのアルカリ金属臭化物、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化バリウム、臭化ストロンチウムなどのアルカリ土類金属臭化物、臭化アンモニウム、臭化亜鉛などを挙げることができる。ヨウ素含有融剤の好適例としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウムなどのアルカリ金属ヨウ化物、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化ストロンチウムなどのアルカリ土類金属ヨウ化物、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化亜鉛などを挙げることができる。残留性、融剤の融化温度の点から、複数の金属ハロゲン化物を混合することが好ましい。塩化カリウム、塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウムの混合物を用いることがより好ましい。

[0044] 融剤の使用量としては、特に制限されるものではないが、通常、硫化亜鉛中の濃度として、0.1 wt %以上80 wt %以下が好ましい。融剤の均一分散などの影響を考慮して、0.5 wt %以上60 wt %以下がより好ましく、1 wt %以上40 wt %以下が特に好ましい。

[0045] 融剤の添加方法は、特に限定されるものではなく、固体の融剤と硫化亜鉛系蛍光体前駆体とを混合する固体混合法、融剤を水に溶解した後、硫化亜鉛系蛍光体前駆体と混合し乾燥する水溶液混合法、および使用する融剤の化学的安定性を考慮して、固体混合法と水溶液混合法とを組み合わせてもよい。

[0046] <硫黄の添加>

本発明の製造方法では、一次焼成工程において、硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤と共に硫黄を添加してもよい。硫黄の添加により、焼成時の焼成炉内雰囲気還元雰囲気に維持して、存在するかもしれない水および酸素による硫化亜鉛の酸化を抑制することができる。硫化亜鉛の酸化を抑制することを目的とする硫黄の添加量は、硫化亜鉛の重量を基準として0.01倍以上2倍以下が好ましく、0.02倍以上1倍以下がより好ましい。

[0047] <一次焼成>

本発明の製造方法の一次焼成工程では、硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤および好ましくは硫黄を添加し、常温から1000℃以上1200℃以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、700℃以下の温度に急冷して、六方晶構造を導入した一次焼成物を形成する。

[0048] 常温から硫化亜鉛の結晶の成長が始まる直前の温度まで、好ましくは300℃以上850℃以下の温度範囲、より好ましくは300℃以上600℃以下の温度範囲では、焼成炉内に空気を連続的に導入して、酸素存在下で昇温する。この昇温の間に、融剤が融化し、硫化亜鉛が造粒される。850℃を超える温度まで酸素存在下で昇温すると、硫化亜鉛粒子内部が酸化され、蛍光を示さない部分が生成されてしまうので好ましくない。

[0049] 次に、窒素などの不活性ガス雰囲気下で1000℃以上1200℃以下の範囲内の一定温度まで昇温することが好ましい。昇温速度は、50℃/hr以上1000℃/hr以下が好ましく、60℃/hr以上900℃/hr以下がより好ましい。昇温速度が速すぎると、使用する機器に負荷がかかり、機器の寿命を低下させるばかりでなく、融剤の急激な分解を促進し、融化時間を短縮するため融剤の分散が不均一化しやすい。昇温速度が遅すぎると、経済的でない上に、低温融解性の融剤の場合、融剤が局在化して硫化亜鉛の粗大化を引き起こすため好ましくない。

[0050] 1000℃以上1200℃以下の範囲内の一定温度に到達した後、当該温度を好ましくは約1時間以上約5時間以下にわたり保持し、次いで700℃以下の温度まで急冷する。ここで、急冷とは、自然放冷より冷却速度が大きい

い冷却を意味する。冷却速度は特に限定されるものではなくできるだけ早く冷却することが好ましいが、容器のヒートショックを考慮すれば、 $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上 $3000^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ （すなわち、毎分 10°C 以上毎分 500°C 以下）が好ましく、 $720^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上 $1800^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ （すなわち、毎分 12°C 以上毎分 300°C 以下）がより好ましい。

[0051] 一次焼成工程における 1000°C 以上 1200°C 以下の範囲内の一定温度までの昇温、当該温度の保持および 700°C 以下の温度までの急冷により、六方晶構造へと変化した硫化亜鉛系蛍光体前駆体の結晶系を安定化させることができる。なお、約 800°C を超えると硫化亜鉛系蛍光体前駆体の結晶系が変化し始め、約 1020°C で立方晶構造から六方晶構造へと完全に変化する。この結晶系の転移は、X線回折による（100）面の回折パターンの出現によって確認することができる。

[0052] <脱塩処理>

一次焼成工程により得られた一次焼成物は、次いで、脱塩される。脱塩は、酸性水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄することにより行うことができる。酸性水溶液としては、蟻酸、酢酸などの有機酸水溶液、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸水溶液を使用することができる。硫化亜鉛への浸透性、表面への残留性を考慮して、酢酸、塩酸の使用が好ましい。

[0053] <アニール処理>

本発明の製造方法においては、一次焼成工程の後、超音波処理を行う。しかし、超音波処理に先立ち、一次焼成工程の急冷時、一次焼成工程の直後または脱塩処理の後に、アニール処理を行うことがより好ましい。

[0054] 本発明におけるアニール処理は、一次焼成工程において形成した一次焼成物の六方晶構造を安定化させるために行う熱処理である。一次焼成工程では、 1000°C 以上 1200°C 以下の範囲内の一定温度で六方晶構造に転移させた後、六方晶構造を維持するために 700°C 以下の温度まで急冷する。高温で形成された六方晶構造を維持しているために、六方晶構造には歪みが生

じている。この歪みを持った状態で超音波処理すると、歪みの程度が不規則となる。この不規則な歪みは、二次焼成工程時には緩和し難く、最終的なエレクトロルミネッセンスによる発色の再現性が低下する。さらに、大きな歪みを持った状態で超音波処理すると、硫化亜鉛粒子の破碎などを併発して収率が低下する。

[0055] アニール処理としては、窒素ガス雰囲気などの不活性ガス雰囲気下、立方晶構造に再転移しない温度域である 100°C 以上 500°C 以下、好ましくは 150°C 以上 500°C 以下、より好ましくは 200°C 以上 480°C 以下の温度域内の一定温度に、0.1 時間以上 30 時間以内、好ましくは 1 時間以上 20 時間以内にわたり、一次焼成物を保持することが好ましい。アニール処理を酸素含有雰囲気下で行うと、硫化亜鉛粒子が酸化され、粒子表面に非発光性の物質や非導電性の物質が形成されてしまうので好ましくない。六方晶構造を安定化させるための歪みの緩和効率および経済性を考慮すれば、1 時間以上 20 時間以内にわたり、 150°C 以上 500°C 以下の温度域に保持することが好ましい。なお、第一処理工程の急冷時にアニール処理を行う場合には、六方晶構造を維持するために、 700°C までは急冷し、その後、上述の温度域に保持することになる。

[0056] <超音波処理>

一次焼成工程および好ましくはアニール処理工程を経た一次焼成物である硫化亜鉛粒子は、安定化した六方晶系結晶構造を約 95% 以上の割合で有する。本発明では、一次焼成物である硫化亜鉛粒子に、発光中心となる金属元素をドーピングするために、一次焼成物の六方晶構造の一部を立方晶構造に転移させ、六方晶構造と立方晶構造とを混在させる。六方晶構造と立方晶構造との比率は、六方晶構造：立方晶構造で 90：10～55：45 の範囲となることが好ましい。

[0057] 本発明では、一次焼成物を水性液に分散させてなる分散液に超音波を照射して、一次焼成物に六方晶構造と立方晶構造とを混在させる。

[0058] 水性液としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物などを好ましく挙げ

ることができるが、反応に影響を与えないものであれば、特に制限されない。水溶性有機溶媒は2種以上の化合物の混合物でもよく、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジメチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのエーテル類を好ましく使用することができる。中でも、引火性の低さおよび酸化力の弱さなどを考慮して、アルコール類を使用することが好ましく、特にメタノールおよびエタノールが好ましい。

[0059] 一次焼成物の分散液中濃度は、0.1 wt %以上50 wt %以下、好ましくは0.5 wt %以上30 wt %以下、より好ましくは0.7 wt %以上20 wt %以下の範囲に調整することが望ましい。濃度が高すぎると、粒子同士の研磨作用を助長するため好ましくなく、濃度が低すぎると、処理コストが高くなるため好ましくない。なお、超音波照射時の分散液の温度は、揮発による分散液濃度変化を考慮して、1℃以上90℃以下の範囲、好ましくは2℃以上80℃以下の範囲、より好ましくは3℃以上60℃以下の範囲とすることが望ましい。

[0060] 本発明では、一次焼成物の分散液に、15 kHz以上50 kHz以下、好ましくは15 kHz以上40 kHz以下、より好ましくは18 kHz以上37 kHz以下の周波数の超音波を800 kW/cm³以上10000 kW/cm³以下、好ましくは1000 kW/cm³以上6000 kW/cm³以下の強さで、0.01分以上102分以下、好ましくは0.05分以上30分以下にわたり、照射する。超音波照射による衝撃エネルギーが強すぎると結晶構造が維持できず粒子が破砕してしまい、衝撃エネルギーが弱すぎると立方晶構造への転移が促進できないため、上記範囲内の超音波照射が好ましい。

[0061] <二次焼成>

本発明では、超音波処理によって得た六方晶構造と立方晶構造とが混在す

る一次焼成物を不活性ガス雰囲気下で昇温し、650℃以上1000℃以下の範囲内の一定温度を保持した後、冷却する二次焼成に供する。

[0062] 昇温に先立ち、六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物に、0.1wt%以上5wt%以下の銅、1wt%以上45wt%以下の亜鉛および0.1wt%以上6wt%以下の硫黄を含有させる。

[0063] 銅を含有させるためには、固体または水溶液形態の銅化合物として添加することが好ましい。銅化合物としては、塩化銅(I)、塩化銅(II)、硫酸銅、酢酸銅などを好ましく挙げることができる。経済性および操作性の観点から、硫酸銅および酢酸銅が好ましい。銅化合物は、一次焼成物に対して、0.01wt%以上10wt%以下、好ましくは0.02wt%以上5wt%以下の範囲で添加する。

[0064] 亜鉛を含有させるためには、固体または水溶液形態の亜鉛化合物として添加することが好ましい。亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛などを好ましく挙げることができる。経済性および操作性の観点から、硫酸亜鉛および酸化亜鉛が好ましい。亜鉛化合物は、一次焼成物に対して、0.1wt%以上50wt%以下、好ましくは0.2wt%以上30wt%以下の範囲で添加する。

[0065] 硫黄を含有させるためには、硫黄またはチオアセトアミドおよびチオ尿素などの硫黄化合物として添加することが好ましい。経済性および操作性の観点から、硫黄の使用が好ましい。硫黄は、一次焼成物に対して、0.1wt%以上40wt%以下、好ましくは0.5wt%以上30wt%以下の範囲で添加する。

[0066] 六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物と、銅、亜鉛および硫黄との混合物を、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で、2時間以上5時間以下にわたり、650℃以上1000℃以下の範囲内の一定温度まで昇温し、当該温度に到達した後、空気を導入して酸素含有雰囲気下として、30分以上2時間以下にわたり、650℃以上1000℃以下の範囲内の一定温度を

保持し、次いで冷却する。酸素含有雰囲気中の酸素濃度は特に限定されないが、 $1\text{ vol}\%$ 以上 $30\text{ vol}\%$ 以下とすることが好ましい。

[0067] <二次焼成工程の冷却制御>

本発明では、六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を高温域で二次処理しているため、立方晶構造に歪みが生じている。この歪みを緩和して安定な立方晶構造とするために、二次焼成工程における冷却速度を制御することが特に好ましい。

[0068] 本発明における二次焼成工程における冷却速度の制御としては、 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度を保持した後に、室温まで冷却する過程において、(1) 300°C 以下から室温までの温度範囲を $150^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下、好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の冷却速度で冷却するか、(2) 120°C 以上 300°C 以下の温度範囲内の一定温度に0.5時間以上、好ましくは0.5時間以上24時間以下、より好ましくは1時間以上20時間以下、さらに好ましくは1.5時間以上18時間以下、保持することが好ましい。なお、本願特許請求の範囲及び明細書において「室温」とは、 20°C 以上 25°C 以下の温度を意味する。

[0069] また、 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度を保持した後の冷却は、 300°C までの冷却速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上 $800^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の範囲とすることが好ましく、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上 $600^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の範囲とすることがより好ましい。冷却速度が $800^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ を超えると、坩堝などの容器が破損したり破壊したりする場合があります、破損片がコンタミとなり蛍光体の品質低下を招くため好ましくない。一方、冷却速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 未満では、冷却時間が著しく長くなり、生産性が低下するため好ましくない。

[0070] <洗浄および乾燥>

冷却した二次焼成物には、未反応のまま残留する余分の亜鉛化合物、ドーピングされなかった余分の発光中心金属元素を含む化合物、黒色化した金属化合物などが付着しているため、これらを洗浄により除去する。

[0071] 洗浄には、中性水溶液、酸性水溶液、シアン化塩水溶液などを用いること

ができるが、いずれの場合も最終的にはイオン交換水で十分にリンスすることが必要である。

[0072] 酸性水溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸水溶液、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの有機酸水溶液を好ましく用いることができ、表面へのイオン残留性の点から塩酸および酢酸が特に好ましい。ただし、硫化亜鉛粒子である二次焼成物は、高濃度の酸性物質と接触すると分解することがあるので、酸性水溶液の場合には0.1 wt %以上20 wt %以下、好ましくは1 wt %以上10 wt %以下の濃度とすることが望ましい。

[0073] シアン化塩水溶液は、二次焼成物表面に残留する余分な銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を除去するために適している。シアン化塩水溶液としては、0.1 wt %以上1 wt %以下の濃度のシアン化ナトリウム水溶液およびシアン化カリウム水溶液を好ましく用いることができる。シアン化塩水溶液を用いる場合には、二次焼成物に対して重量比で10倍以上100倍以下の量で使用する。

[0074] 洗浄後、真空乾燥や熱風乾燥などで乾燥して、硫化亜鉛系青色蛍光体を得る。

[0075] 硫化亜鉛系青色蛍光体を得られたことは、量子効率 (quantum efficiency) を測定することによって確認することができる。量子効率とは、光放射が物質などに作用するとき、入射して吸収された光子の数に対する、反応した分子または相互作用によって発生した電子や光子などの量子の数の比として、JISでは定義されている。量子効率が大きいほど、ドーピング効果が高いことを意味する。本明細書における量子効率は、分光蛍光光度計によって測定した値であり、入射光による励起によって放出された光子の数と物質に吸収された入射光の光子の数の比として用いる。

実施例

[0076] 以下、実施例および比較例を参照しながら本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0077] [測定項目]

本明細書における実施例および比較例における測定項目の測定条件は以下のとおりである。

[0078] <量子効率の測定>

本明細書における量子効率は、日本分光株式会社製分光光度計FP-6500を用いて、励起波長350nmおよび励起バンド幅5nmに設定し、付属の日本分光株式会社製ソフトウェアSpectra Manager for Windows（登録商標）95/NT Ver. 1.00.00 2005を用いて決定した。

[0079] <立方晶構造と六方晶構造との比率>

本明細書における立方晶構造と六方晶構造との比率は、X線回折装置として株式会社リガク製RINT-2400を用いて得たX線回折データから、BRUKER株式会社製ソフトウェアTOPAS 3でリートベルト解析方法を用いて決定した。

[0080] <発色解析>

作製したEL素子を日本分光株式会社製分光光度計FP-6500の試料ホルダにはさみ、励起光シャッターを閉め、さらにサンプルホルダに外光が入らないように暗幕を張って200V、1kHzの電圧を印可し、素子を発光させて測定した。その際、輝度補正せずに発光を検出した。発光色解析は、付属の日本分光株式会社製ソフトウェアSpectra Manager for Windows（登録商標）95/NT Ver. 1.00.00 2005の発光色解析を使用して色度（x値、y値）に変換した。

[0081] [前駆体の製造]

本明細書における実施例および比較例で用いた硫化亜鉛系蛍光体前駆体は下記製造例1～3により製造した。

[0082] [製造例1] <硫化亜鉛系蛍光体前駆体1の製造>

酢酸亜鉛2水和物65.9g、硝酸銅・3水和物0.035g（銅500ppm相当）、硝酸ガリウム8水和物0.008g（ガリウム50ppm相当）、チオアセトアミド45.0g、酢酸5gをイオン交換水500gに溶解させた。一方、2L三つ口フラスコに、ジーンスターク、還流管、温度計

および攪拌器を装着し、 α -キシレン 800 ml を仕込み、系内を窒素置換した。オイル浴の浴温を 150°C に調整し、反応器内の α -キシレンを 130°C に昇温したのち、酢酸亜鉛を含有する溶液を毎時 100 ml で加えながら、溜出する水をジーンスタークで除去しながら反応させた。約 6 時間で全ての水溶液をフィードし、さらに 30 分間系内の水分を除去した。室温まで冷却した後、析出した硫化物を沈殿させ、上澄み液を除去して、目的物を回収し、真空乾燥機にて 100°C で 12 時間にわたり乾燥させた。回収量は 28.9 g であり、収率は理論収量の 98% であった。

[0083] [製造例 2] <硫化亜鉛系蛍光体前駆体 2 の製造>

3 L 三口フラスコに、攪拌器、温度計、還流管および固体フィーダを装着し、硝酸亜鉛・6水和物 297.6 g、硝酸銅・3水和物 0.18 g (銅 500 ppm 相当)、六塩化イリジウムニアンモニウム 0.022 g (イリジウム 100 ppm 相当) を仕込み、イオン交換水 1000 g を加えて溶解させた。そこに、60% 硝酸を添加し、系内を pH 2 に調整した。系内を窒素で置換した後、90°C まで昇温し、チオアセトアミド 113.0 g を固体フィーダより投入して反応を開始させた。反応をそのまま 2 時間継続した後、室温に冷却した。析出した硫化物を沈殿させ、デカンテーションにより上澄み液を除去し、さらに、イオン交換水 3 L を使用して、系内の pH が中性域を示すまで洗浄を行った。目的物を回収し、真空乾燥機にて 100°C で 12 時間にわたり乾燥させた。回収量は 94.16 g であり、収率は理論収量の 96.6% であった。

[0084] [製造例 3] <硫化亜鉛系蛍光体前駆体 3 の製造>

THINKY 製混合器 (ARE-250) の 100 ml 容器に、硫化亜鉛 (堺化学工業 (株) 製 RAK-N) 100 g と酢酸銅・3水和物 0.20 g (銅 500 ppm 相当) を仕込み、30 分間にわたり解砕混合した。

[0085] [製造例 4] <硫化亜鉛系蛍光体前駆体 4 の製造>

硝酸銅・3水和物の量を 0.05 g (銅 700 ppm 相当) とした以外は製造例 1 と同様にして硫化亜鉛系蛍光体前駆体を調製した。

[0086] [実施例 1]

<一次焼成>

製造例 1 で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体 27 g に、塩化カリウム 1.00 g、塩化ナトリウム 1.17 g、塩化マグネシウム 6 水和物 6.87 g を加え、ボールミルで混合した。得られた混合物に、硫黄 1.45 g を添加し、坩堝に入れた。この坩堝を焼成炉内にて空気を導入しながら毎時 400 °C の速度で昇温した。炉内温度が 800 °C に到達したところで、空気から窒素の導入に切り替え、毎時 400 °C の速度で 1100 °C まで昇温し、1100 °C に 3 時間保持した。3 時間保持した後、毎時 300 °C で室温まで冷却した。

[0087] <脱塩>

得られた焼成物を、15%酢酸水溶液 200 g に添加して焼成物を分散させた。酢酸水溶液をデカンテーションで除き、イオン交換水 500 g で中性になるまで洗浄し、一次焼成物を得た。デカンテーションで上澄み液を除去した後、真空乾燥機にて 100 °C で 12 時間にわたり乾燥させた。一次焼成物の収量は 24 g、一次焼成物の立方晶／六方晶の比率を X 線回折により決定した。

[0088] <超音波処理>

一次焼成物 20 g にイオン交換水 200 g を加えて分散液とした。超音波振動器（BRANSON 製、Digital Sonifier、周波数 20 kHz）を用い、分散液から 25 mm の位置に振動子をセットし、2000 kW/m³ で 5 分間連続照射し、5 分間停止するサイクルを 3 回行って、超音波処理を行った。破碎によって生じた微細粒子を、10 μm メッシュを用いて除去した。デカンテーションで上澄み液を除去した後、真空乾燥機にて 100 °C で 12 時間にわたり乾燥させた。超音波処理後の一次焼成物の収量は 12.1 g であり、回収率は 60.5% であった。超音波処理後の一次焼成物の立方晶／六方晶の比率を X 線回折により決定した。

[0089] <二次焼成>

超音波処理した一次焼成物 10 g に、硫酸銅 5 水和物 0.25 g、硫酸亜鉛 7 水和物 2.5 g を混合し、坩堝に入れた。坩堝を焼成炉に入れ、窒素雰囲気下、毎時 400℃ の速度で昇温し、焼成炉内温度が 850℃ に到達したところで、窒素から空気の導入に切り替え、1 時間空気を導入した。その後、再び、空気から窒素の導入に切り替え、さらに 2 時間保持した後、毎時 500℃ で室温まで冷却した。

[0090] 得られた二次焼成物を、5%塩酸水溶液 100 g を用いて洗浄した。酸性水溶液を除去し、イオン交換水 500 g を用いて中性になるまでリンスを繰り返した。デカンテーションにより上澄み液を除去した後、1%シアン化ナトリウム水溶液 200 g で洗浄し、余分な硫化物を除去した。さらに、イオン交換水を用いて中性を示すまで繰り返しリンスした後、真空乾燥機にて 100℃ で 12 時間にわたり乾燥させた。二次焼成物の収量は 9.2 g であった。得られた二次焼成物（蛍光体）について光励起蛍光スペクトルを測定し、量子効率を求めた。

[0091] <EL 素子の作製>

得られた蛍光体 1.5 g に、フッ素系バインダー（DuPont 製 7155）1.0 g を添加し、混合、脱泡して発光層ペーストを作製した。この発光層ペーストを、20mm 角スクリーン版（200 メッシュ、25 μm）を用いて、ITO 付き PET フィルム上に膜厚 40 μm となるように塗布した。発光層ペースト層上に、チタン酸バリウムペースト（DuPont 製 7153）を、スクリーン版（150 メッシュ、25 μm）を用いて塗布し、100℃ で 10 分間乾燥させ、さらにチタン酸バリウムペーストを同様に塗布して 100℃ で 10 分間乾燥させ、20 μm の誘電層を製膜した。その上面に、銀ペースト（アチソン製 461SS）を、スクリーン版（150 メッシュ、25 μm）を用いて塗布し、100℃ で 10 分間乾燥させ、電極を製膜して、印刷型 EL 素子を構成した。得られた素子について、200 V、1 kHz で EL 材料評価を行なった。

[0092] [実施例 2]

一次焼成工程および脱塩工程までは実施例 1 と同様に行った。一次焼成物の立方晶／六方晶の比率を X 線回折により決定した。

- [0093] 真空乾燥した一次焼成物 24 g を坩堝に入れ、窒素雰囲気下に 400°C まで 1 時間かけて昇温し、窒素雰囲気下に 400°C で 8 時間アニールし、この 8 時間が経過した後、窒素気流下にて 400°C から毎時 200°C の速度で室温まで冷却した。
- [0094] アニールされた一次焼成物 20 g にイオン交換水 200 g を加えて分散液とした。超音波振動器 (BRANSON 製、Digital Sonifier) を用いて、分散液から 25 mm の位置に振動子をセットし、2000 kW/m³ で 5 分間連続照射し、5 分間停止するサイクルを 3 回行って超音波振動を加えた。破碎によって生じた微細粒子を、10 μm メッシュを用いて除去した。得られた粒子からイオン交換水を除去した後、真空乾燥機にて 100°C で 12 時間にわたり乾燥させた。超音波処理後の一次焼成物の収量は 16.18 g であり、回収率は 80.9% であった。超音波処理後の一次焼成物の立方晶／六方晶比率を X 線回折により決定した。
- [0095] 二次焼成工程を実施例 1 と同様に行った。得られた二次焼成物 (蛍光体) について光励起蛍光スペクトルを測定し、蛍光体の量子効率を求めた。
- [0096] 実施例 1 と同様に、EL 素子を作製し、200 V、1 kHz で EL 材料評価を行なった。
- [0097] [実施例 3]
- 製造例 2 で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。
- [0098] [実施例 4]
- 製造例 3 で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。
- [0099] [実施例 5]
- 超音波の出力を 1000 kW/cm³ とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0100] [実施例 6]

超音波の出力を 1800 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0101] [実施例 7]

超音波の出力を 15800 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0102] [実施例 8]

超音波の出力を 3000 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0103] [実施例 9]

超音波の出力を 6000 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0104] [実施例 10]

アニール温度を 350°C とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0105] [実施例 11]

アニール温度を 300°C とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0106] [実施例 12]

製造例 1 で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体を 27 g 用い、一次焼成工程の急冷を 400°C までとして、 400°C を 8 時間保持してアニールした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0107] [実施例 13]

製造例 1 で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体を 27 g 用い、一次焼成工程の後、直ちに 400°C まで昇温しアニールした後、脱塩処理を行った以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0108] [比較例 1]

超音波の出力を 830 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0109] [比較例 2]

超音波の出力を 560 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。

[0110] [比較例 3]

超音波の出力を 10500 kW/cm^3 とした以外は、実施例 2 と同様に行った。粒子が割れてしまったため、目的物を回収できなかった。

[0111] [実施例 14]

製造例 4 で得られた生成物 27 g に、塩化カリウム 1.00 g 、塩化ナトリウム 1.17 g 、塩化マグネシウム 6 水和物 6.87 g を加え、ボールミルで混合した。この混合物に、硫黄 1.45 g を添加し、坩堝に入れた。この坩堝を焼成炉に入れ、空气中、毎時 400°C の速度で昇温した。炉内温度が 800°C に到達したところで、空気の導入から窒素の導入に切り替え、毎時 400°C の速度で 1100°C まで昇温し、 1100°C を 3 時間保持した後、毎時 300°C で室温まで冷却した。

[0112] 得られた焼成物を、 15% 酢酸水溶液 200 g に添加し、焼成物を分散させた。上澄み液をデカンテーションで除き、イオン交換水 500 g で中性になるまで洗浄し、イオン交換水を除去した後、真空乾燥機にて 100°C で 12 時間にわたり乾燥させて、一次焼成物 24 g を得た。

[0113] 一次焼成物 20 g にイオン交換水 200 g を加えて分散液とした。超音波振動器（BRANSON 製、Digital Sonifier、周波数 20 kHz ）にて、分散液から 25 mm の位置に振動子をセットし、 1000 kW/m^3 で 5 分間連続照射し、5 分間停止するサイクルを 3 回行って超音波振動を加えた。破碎によって生じた微細粒子を、 $10 \mu\text{m}$ メッシュを用いて除去した。デカンテーションで上澄み液を除去した後、真空乾燥機にて 100°C で 12 時間にわたり乾燥させた。

[0114] 超音波処理後の一次焼成物 10 g に、硫酸銅 5 水和物 0.25 g 、硫酸亜鉛 7 水和物 2.5 g を混合し、坩堝に入れた。この坩堝を焼成炉に入れ、窒素雰囲気下、毎時 400°C の速度で昇温し、焼成炉内温度が 850°C に到達したところで、窒素の導入から空気の導入に切り替え、1 時間空気を導入し

た。その後、再び、空気の導入から窒素の導入に切り替え、さらに2時間保持した後、毎時500℃で300℃まで冷却したところで、冷却速度を毎時50℃に変えて室温まで冷却させた。

[0115] 得られた二次焼成物を実施例1と同様にして洗浄した後、量子効率を求めた。さらに、実施例1と同様にEL素子を作製し、EL材料評価を行った。

[0116] [実施例15]

製造例2で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体27gを用いて、二次焼成物8.2gを得た以外は、実施例14と同様に行った。

[0117] [実施例16]

製造例3で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体25gを用いて、二次焼成物7.7gを得た以外は、実施例14と同様に行った。

[0118] [実施例17]

製造例4で調製した硫化亜鉛系蛍光体前駆体27gを用いて、実施例14と同様にして一次焼成物24.5gを得て、二次焼成後の冷却を300℃まで毎時500℃で冷却し、300℃で3時間保持し、室温まで毎時50℃で冷却して焼成物9.2gを得た以外は、実施例14と同様に行った。

[0119] [実施例18]

二次焼成後の冷却を250℃まで毎時500℃で冷却し、250℃で3時間保持し、室温まで毎時50℃で冷却した以外は、実施例17と同様に行った。

[0120] [実施例19]

二次焼成後の冷却を850℃から300℃まで毎時150℃で冷却し、300℃から150℃まで毎時20℃で冷却し、150℃から毎時15℃で室温まで冷却した以外は、実施例17と同様に行った。

[0121] [比較例4]

二次焼成後の冷却を850℃から室温まで毎時500℃で冷却した以外は、実施例14と同様に行った。

[0122] [比較例5]

二次焼成後の冷却を850℃から室温まで毎時500℃で冷却した以外は、実施例15と同様に行った。

[0123] [比較例6]

二次焼成後の冷却を850℃から室温まで毎時500℃で冷却した以外は、実施例16と同様に行った。

[0124] [比較例7]

二次焼成後の冷却を850℃から300℃まで毎時500℃で冷却し、その後毎時200℃で室温まで冷却した以外は、実施例14と同様に行った。

[0125] [比較例8]

二次焼成後の冷却を850℃から300℃まで毎時500℃で冷却し、その後300℃に10分間保持し、さらに毎時200℃で室温まで冷却した以外は、実施例14と同様に行った。

[0126] [比較例9]

二次焼成後の冷却を850℃から250℃まで毎時500℃で冷却し、その後毎時500℃で室温まで冷却した以外は、実施例14と同様に行った。

[0127] [比較例10]

二次焼成後の冷却を850℃から350℃まで毎時500℃で冷却し、その後300℃に0.5時間保持し、さらに毎時200℃で室温まで冷却した以外は、実施例14と同様に行った。

[0128] <製造条件及び測定結果>

実施例1～19および比較例1～10について、製造条件としてアニール条件、超音波出力及び二次焼成時冷却条件を抽出し、測定結果としてEL素子のEL輝度および色度（x値、y値）ならびに蛍光体の立方晶と六方晶との比率および量子効率を表1に示す。本発明の製造方法により製造されたEL素子は色度（x値、y値）が共に0.2以下と青色発光を示したが、比較例ではy値が0.2を超えており青緑色発光を示した。

[0129]

[表1]

実施例	前駆体	アニール	超音波 Kw/cm	二次焼成冷却	EL輝度	x値	y値	立方晶／六方晶 比率		量子効率 %
					Cd/m2			一次焼成	超音波処理	
1	製造例1	—	2000	500°C/hrでRTまで冷却	352	0.163	0.181	3/97	12/88	50.9
2	製造例1	—	2000		389	0.166	0.182	3/97	44/56	63.4
3	製造例2	400°Cに8hr保持；窒素導入 200°C/hrでRTまで冷却	2000		396	0.165	0.191	5/95	38/62	61.2
4	製造例3		2000		366	0.166	0.188	5/95	33/67	60.9
5	製造例1		1000		399	0.171	0.182	3/97	32/68	62.1
6	製造例1		1800		390	0.172	0.184	3/97	38/62	62.2
7	製造例1		1500		376	0.172	0.182	3/97	34/66	61.7
8	製造例1		3000		345	0.167	0.181	3/97	47/53	60.1
9	製造例1		6000		343	0.164	0.183	3/97	53/47	60.6
10	製造例1		350°Cに8hr保持；窒素導入 200°C/hrでRTまで冷却		2000	399	0.166	0.185	3/97	37/63
11	製造例1		300°Cに8hr保持；窒素導入 200°C/hrでRTまで冷却	2000	379	0.171	0.182	3/97	35/65	61.1
12	製造例1	実施例2と同じ	2000	377	0.172	0.181	2/98	44/56	63.2	
13	製造例1		2000	381	0.175	0.183	2/98	44/56	63.1	
比較1	製造例1		830	178	0.185	0.222	3/97	5/95	36.3	
比較2	製造例1		560	136	0.191	0.224	3/97	3/97	36.3	
比較3	製造例1		10500	—	—	—	3/97	—	—	
14	製造例4	—	1000	500°C/hrで300°Cまで冷却；50°C/hrでRTまで冷却	421	0.152	0.157	—	—	64.4
15	製造例2	—	1000	411	0.157	0.160	—	—	63.1	
16	製造例3	—	1000	389	0.155	0.159	—	—	60.8	
17	製造例4	—	1000	402	0.161	0.161	—	—	61.1	
18	製造例4	—	1000	500°C/hrで250°Cまで冷却；250°Cに3hr保持；50°C/hrでRTまで冷却	401	0.160	0.159	—	—	62.2
19	製造例4	—	1000	150°C/hrで300°Cまで冷却；20°C/hrで150°Cまで冷却；15°C/hrでRTまで冷却	442	0.156	0.161	—	—	64.2
比較4	製造例4	—	1000	実施例1と同じ	352	0.850	0.224	—	—	40.4
比較5	製造例2	—	1000	実施例1と同じ	360	0.192	0.231	—	—	40.6
比較6	製造例3	—	1000	実施例1と同じ	318	0.193	0.244	—	—	40.9
比較7	製造例4	—	1000	500°C/hrで300°Cまで冷却；200°C/hrでRTまで冷却	355	0.189	0.202	—	—	43.3
比較8	製造例4	—	1000	500°C/hrで300°Cまで冷却；300°Cに10分保持；200°C/hrでRTまで冷却	362	0.188	0.201	—	—	45.1
比較9	製造例4	—	1000	500°C/hrで250°Cまで冷却；50°C/hrでRTまで冷却	334	0.199	0.200	—	—	44.2
比較10	製造例4	—	1000	500°C/hrで350°Cまで冷却；350°Cに0.5hr保持；200°C/hrでRTまで冷却	324	0.201	0.211	—	—	47.0

産業上の利用可能性

[0130] 本発明によれば、実用性のある輝度の高い硫化亜鉛系青色蛍光体を工業的に製造することができ、産業上の有用性が大きい。

請求の範囲

- [請求項1] 硫化亜鉛系蛍光体前駆体を焼成して硫化亜鉛系青色蛍光体を製造する方法であって、
- (a) 硫化亜鉛系蛍光体前駆体に融剤を添加し、 1000°C 以上 1200°C 以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、 700°C 以下の温度に急冷して、六方晶構造を導入した一次焼成物を形成する一次焼成工程、
- (b) 当該一次焼成物を水性液に分散させてなる分散液に超音波を照射し、一次焼成物の六方晶構造の一部を立方晶構造に転移させる超音波処理工程、
- (c) 六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物を不活性ガス雰囲気下で 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度まで昇温して当該温度を保持した後、冷却する二次焼成工程を含むことを特徴とする方法。
- [請求項2] 前記 (b) 超音波処理工程の前に前記一次焼成物を不活性雰囲気下に 100°C 以上 500°C 以下の範囲内の一定温度に保持するアニール工程、および前記 (c) 二次焼成工程において 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度を保持した後に、室温まで冷却する過程において、 300°C 以下から室温までの温度範囲を $150^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下の冷却速度で冷却する冷却制御の少なくとも一方をさらに含む、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記 (b) 超音波処理工程の前に前記一次焼成物を不活性雰囲気下に 100°C 以上 500°C 以下の範囲内の一定温度に保持するアニール工程、または前記 (c) 二次焼成工程において 650°C 以上 1000°C 以下の範囲内の一定温度を保持した後、 120°C 以上 300°C 以下の範囲内の一定温度に0.5時間以上保持する冷却制御の少なくとも一方をさらに含む、請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記 (b) 超音波照射工程において、 $1000\text{ kW}/\text{m}^3$ 以上 60

00 kW/m³以下の出力の超音波を照射する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

[請求項5] 前記(a)一次焼成工程は、前記硫化亜鉛系蛍光前駆体と融剤との混合物を300℃以上850℃以下まで酸素含有雰囲気下で昇温する工程を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

[請求項6] 前記(c)二次焼成工程は、650℃以上の温度に達した後、酸素含有雰囲気に切り替える工程を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

[請求項7] 前記(c)二次焼成工程は、前記六方晶構造と立方晶構造とが混在する一次焼成物に銅を含む化合物および亜鉛を含む化合物を添加して昇温することを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

[請求項8] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、硫化亜鉛、並びに、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも1種類を含む混合物である、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

[請求項9] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、亜鉛化合物、並びに、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも1種類を含む水溶液に硫化剤を添加し、反応させて得られた硫化亜鉛蛍光体前駆体である請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

[請求項10] 前記硫化亜鉛系蛍光体前駆体は、亜鉛化合物、硫化剤、並びに、銅、銀、イリジウムおよび希土類元素を含む化合物から選ばれた少なくとも1種類を含む水溶液を有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱し、水と有機溶媒とを共沸させて水を除去することによって得られた硫化亜鉛系蛍光体前駆体である請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

[請求項11] 前記硫化剤は、チオアセトアミドおよび／または硫化水素である請求項9または10に記載の方法。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の方法により得られる、色度座標(x、y) = (≤0.2、≤0.2)である硫化亜鉛系青色蛍光

体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/56(2006.01) i, C09K11/08(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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-002867 A (Osram Sylvania Inc.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0017] to [0026] & US 2004/0007692 A1 & US 2006/0017042 A1 & EP 1367113 A2 & DE 60322297 D & CA 2428811 A1 & TW 280270 B & AT 402238 T	1, 4-8 2, 3, 9-12
Y	WO 2006/025259 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; paragraphs [0029] to [0062], [0093] to [0154] & US 2008/0191607 A1 & WO 2006/025259 A1 & DE 112005002127 T	2, 3, 12

☒ 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
07 July, 2010 (07.07.10)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2010 (20.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/063857 A1 (Kuraray Luminas Co., Ltd.), 22 May 2009 (22.05.2009), examples (Family: none)	9-11
P,X	WO 2010/016419 A1 (Kuraray Luminas Co., Ltd.), 11 February 2010 (11.02.2010), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/56(2006.01)i, C09K11/08(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

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
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X Y	JP 2004-002867 A (オスラム・シルバニア・インコーポレイテッド) 2004.01.08, 特許請求の範囲, [0017]~[0026] & US 2004/0007692 A1 & US 2006/0017042 A1 & EP 1367113 A2 & DE 60322297 D & CA 2428811 A1 & TW 280270 B & AT 402238 T	1, 4-8 2, 3, 9-12
Y	WO 2006/025259 A1 (住友電気工業株式会社) 2006.03.09, 特許請求 の範囲, [0029]-[0062], [0093]-[0154] & US 2008/0191607 A1 & WO 2006/025259 A1 & DE 112005002127 T	2, 3, 12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

柿崎 美陶

4 H

3 3 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	WO 2009/063857 A1 (クラレلمINAS株式会社) 2009.05.22, 実施例 (ファミリーなし)	9-11
P, X	WO 2010/016419 A1 (クラレلمINAS株式会社) 2010.02.11, 全文 (ファミリーなし)	1-12