

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5248534号
(P5248534)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.	F I
CO1F 5/02 (2006.01)	CO1F 5/02
CO1F 5/28 (2006.01)	CO1F 5/28
CO9K 11/55 (2006.01)	CO9K 11/55 C P B
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08 B

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-13897 (P2010-13897)	(73) 特許権者	000119988
(22) 出願日	平成22年1月26日(2010.1.26)		宇部マテリアルズ株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-13847 (P2007-13847)		山口県宇部市大字小串1985番地
	の分割	(74) 代理人	100074675
原出願日	平成19年1月24日(2007.1.24)		弁理士 柳川 泰男
(65) 公開番号	特開2010-138067 (P2010-138067A)	(72) 発明者	加藤 裕三
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)		山口県宇部市大字小串1985番地 宇部
審査請求日	平成22年2月18日(2010.2.18)		マテリアルズ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-44113 (P2006-44113)	(72) 発明者	植木 明
(32) 優先日	平成18年2月21日(2006.2.21)		山口県宇部市大字小串1985番地 宇部
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		マテリアルズ株式会社内

審査官 廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化マグネシウム純度が99.95質量%以上で、BET比表面積が5～150m²/gの範囲にある酸化マグネシウム原料粉末と、フッ化マグネシウム粉末との粉末混合物を坩堝に入れ、該坩堝に蓋をした状態で850以上の温度で10分以上焼成するフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項 2】

得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末がフッ素を0.01～10質量%の範囲で含有し、酸化マグネシウム純度が99.8質量%以上(但し、酸化マグネシウム純度は、含まれるフッ素を除いた総量中の酸化マグネシウム純度である)で、かつBET比表面積が0.1～30m²/gの範囲にある請求項1に記載のフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項 3】

粉末混合物が、酸化マグネシウム粉末5質量部に対して、フッ化マグネシウム粉末を0.015～10/3質量部の範囲にて含む請求項1に記載のフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項 4】

粉末混合物の焼成温度が900～1500の範囲にある請求項1に記載のフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項 5】

10

20

粉末混合物の焼成時間が20分～1時間の範囲にある請求項1に記載のフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法。

【請求項6】

フッ素を含有し、Xeガスのガス放電により生成した紫外光により励起されると波長250nmの紫外光を放出する、蛍光体ランプの放電空間内に配置される酸化マグネシウム膜の製造用のフッ素含有酸化マグネシウム粉末。

【請求項7】

フッ素を0.01～10質量%の範囲で含有し、酸化マグネシウム純度が99.8質量%以上（但し、酸化マグネシウム純度は、含まれるフッ素を除いた総量中の酸化マグネシウム純度である）で、かつBET比表面積が0.1～30m²/gの範囲にある請求項6に記載のフッ素含有酸化マグネシウム粉末。

10

【請求項8】

フッ素を含有し、Xeガスのガス放電によって励起されると波長250nmの紫外光を放出する、プラズマディスプレイパネルの誘電体保護層の放電空間側の表面に配置される紫外光放出層の製造用のフッ素含有酸化マグネシウム粉末。

【請求項9】

フッ素を含有し、Xeガスのガス放電によって励起されると波長250nmの紫外光を放出する、ガス放電発光装置の放電空間内に配置される酸化マグネシウム膜の製造用のフッ素含有酸化マグネシウム粉末。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素を含有する酸化マグネシウム粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

交流型プラズマディスプレイパネル（以下、AC型PDPともいう）は、一般に、画像表示面となる前面板と、放電ガスが充填された放電空間を挟んで対向配置された背面板とからなる。前面板は、前面ガラス基板、前面ガラスの上に形成された一对の放電電極、放電電極を被覆するように形成された誘電体層、そして誘電体層の表面に形成された誘電体保護層からなる。背面板は、背面ガラス基板、ガラス基板の上に形成されたアドレス電極、ガラス基板とアドレス電極とを被覆するように形成された、放電空間を区画するための隔壁、そして隔壁の表面に形成された赤、緑、青の蛍光体層からなる。

30

【0003】

放電ガスとしては、一般にXe（キセノン）とNe（ネオン）との混合ガスが利用されている。この混合ガスでは、Xeが放電ガスであり、Neはバッファガスである。

誘電体保護層の形成材料には、AC型PDPの作動電圧を低減し、かつ放電空間に生成したプラズマから誘電体層を保護するために、二次電子放出係数が高く、耐スパッタ性に優れる酸化マグネシウムが広く利用されている。

【0004】

従来より、AC型PDPの放電特性や発光特性の向上を目的として、誘電体保護層の放電空間側の表面に、さらに別の層を設けることが検討されている。

40

【0005】

特許文献1には、AC型PDPの作動電圧のさらなる低減を目的として、誘電体保護層の放電空間側の表面に誘電体保護層（MgO）よりも二次電子放出係数が高く、かつ仕事関数が低い材料を用いて形成された二次電子放出層（高材料層）を設けることが提案され、その高材料層から放出される二次電子によりアドレス放電の放電開始電圧が低下してアドレス放電を低電圧かつ高速で行なうことが可能になると記載されている。そして、この特許文献1には、高材料層の形成材料として、アルカリ金属の酸化物（例えば、Cs₂O）、アルカリ土類金属の酸化物（例えば、CaO、SrO、BaO）、フッ化物（例えば、CaF₂、MgF₂）、結晶欠陥や結晶内の不純物導入により二次電子放出係数を

50

高めた材料（例えば、 MgO_x のように、 $Mg : O$ の組成比を1 : 1から変えて結晶欠陥を導入したもの）、 TiO_2 、 Y_2O_3 が挙げられている。

【0006】

特許文献2には、AC型PDPの発光特性の向上を目的として、誘電体保護層の放電空間側の表面にXeガスのガス放電により生成する紫外光（真空紫外光）で励起され紫外光を放出する紫外光放出層（第二蛍光体層）を設けることが提案されている。この特許文献2には、紫外光放出層の材料として、 $BaSi_2O_5 : Pb$ 、 $(Ba, Sr, Mg)_3Si_2O_7 : Pb$ 、 $(Sr, Ba)_2MgSi_2O_7 : Pb$ 、 $SrB_4O_7 : Eu$ 、 $SrAl_{12}O_{19} : Ce$ 、 $(Gd, La)B_3O_6 : Bi$ 、 $(Ca, Zn)_3(PO_4)_2 : Tl$ 、 $YPO_4 : Ce$ 、 $LaPO_4 : Ce$ 、 $Ce(Mg, Ba)Al_{11}O_{19}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{18} : Ce$ 、 $Ca_3(PO_4)_2 : Tl$ 、 $Y(P, V)O_4$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce$ 、 $CaWO_4$ 、 $CaWO_4 : Pb$ などの蛍光体が挙げられている。

10

【0007】

非特許文献1には、誘電体保護層の放電空間側の表面にクリスタル・エミッシブ・レイヤーを設けたAC型PDPが開示されている。非特許文献1によれば、クリスタル・エミッシブ・レイヤーは、プライミング電子の供給による放電遅れの改善と波長250nm付近の紫外光の放出による発光効率の向上に寄与するとされている。但し、この非特許文献1には、クリスタル・エミッシブ・レイヤーの材料については具体的な記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】特開2004-288508号公報

【特許文献2】特開2004-296273号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】尾谷栄志郎、外6名、「発光効率2.2lm/Wを実現したPDP、高水準のフルHD対応パネルを射程に」、日経エレクトロニクス、(株)日経BP社、2005年9月26日、p.129-138

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

本発明の目的は、Xeガスのガス放電により生成した紫外光により励起されると、高い効率で紫外光を放出する酸化マグネシウム粉末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】

【0011】

本発明は、酸化マグネシウム純度が99.95質量%以上で、BET比表面積が5~150m²/gの範囲にある酸化マグネシウム原料粉末と、フッ化マグネシウム粉末との粉末混合物を坩堝に入れ、該坩堝に蓋をした状態で850以上の温度で10分以上焼成するフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法にある。

【発明の効果】

40

【0017】

本発明の製造方法により得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末は、Xeガスのガス放電により生成した紫外光により励起されると波長250nm付近の紫外光を高い効率で放出する。従って、上記フッ素含有酸化マグネシウム粉末から製造された酸化マグネシウム膜を、AC型PDPや蛍光体ランプなどのガス放電発光装置の放電空間内に配置することによって、放電空間内の紫外光の放出量が増加し、第二の蛍光体層を特に設けることなく、ガス放電発光装置から放出される可視光の光量を増加させることが可能となる。上記フッ素含有酸化マグネシウム粉末から製造された酸化マグネシウム膜は、AC型PDPの誘電体保護層の放電空間側の表面に形成される紫外光放出層として、特に有用である。また、本発明の製造方法を用いることによって、紫外光の放出効率の高い酸化マグネシウ

50

ム粉末を工業的に有利に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】実施例 1 にて製造した焼成物（フッ素含有酸化マグネシウム粉末）のフッ素含有量と紫外光発光強度との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

本発明の製造方法により得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末に含まれるフッ素は、酸化マグネシウム結晶内の酸素と部分的に置換して、結晶内に部分的な欠陥を生じさせる効果がある。上記フッ素含有酸化マグネシウム粉末は、フッ素の存在により生じた部分的な結晶欠陥によって、紫外光の放出効率が向上すると考えられる。

【 0 0 2 0 】

本発明の製造方法により得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末は、フッ素を 0 . 0 1 ~ 1 0 質量%の範囲、好ましくは 0 . 0 3 ~ 5 質量%の範囲、更に好ましくは 0 . 0 3 ~ 3 質量%の範囲、特に好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 1 質量%の範囲にて含有する。フッ素は、上述のように主として酸化マグネシウムの結晶内に存在するが、部分的にはフッ化マグネシウムとして析出していてもよい。フッ素含有酸化マグネシウム粉末に含まれるフッ素を除いた酸化マグネシウム純度は、99 . 8 質量%以上、好ましくは 99 . 9 質量%以上である。なお、酸化マグネシウム純度は、フッ素含有酸化マグネシウム粉末の全体量を 100 としたときのフッ素とマグネシウムと酸素とを除いた不純物元素（フッ素含有酸化マグネシウム粉末の全体量に対して 0 . 0 0 1 質量%以上含まれる）の総含有量及びフッ素の含有量から、下記の式より求めることができる。

酸化マグネシウム純度（質量%）= [1 - 不純物元素の総含有量（質量%） / { 100 - フッ素の含有量（質量%） }] × 100

【 0 0 2 1 】

本発明の製造方法により得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末は、BET比表面積が 0 . 1 ~ 3 0 m² / g の範囲、好ましくは 0 . 1 ~ 1 2 m² / g の範囲にある。

【 0 0 2 2 】

本発明のフッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造方法は、酸化マグネシウム純度が 99 . 9 5 質量%以上で、BET比表面積が 5 ~ 1 5 0 m² / g の範囲、好ましくは 7 ~ 5 0 m² / g の範囲にある酸化マグネシウム原料粉末と、フッ化マグネシウム粉末との粉末混合物を坩堝に入れ、該坩堝に蓋をした状態で 8 5 0 以上の温度で 1 0 分以上焼成することからなる。

【 0 0 2 3 】

フッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造に用いる酸化マグネシウム原料粉末としては、気相合成酸化法により製造された酸化マグネシウム粉末であることが好ましい。気相合成酸化法とは、金属マグネシウム蒸気と酸素含有気体とを気相中にて接触させ、金属マグネシウム蒸気を酸化させて酸化マグネシウム粉末を製造する方法である。

【 0 0 2 4 】

フッ化マグネシウム粉末は、純度が 99 質量%以上あることが好ましい。焼成を行なう前に酸化マグネシウム原料粉末とフッ化マグネシウム粉末とを均一に混合しておくことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

酸化マグネシウム原料粉末を、フッ化マグネシウム粉末の存在下にて 8 5 0 以上の温度で 1 0 分以上焼成すると、酸化マグネシウム原料粉末の一次粒子がフッ素を結晶内に取り込みながら粒成長する。このため、得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末は、酸化マグネシウム原料粉末よりも BET比表面積が低減する。得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末の BET比表面積は、酸化マグネシウム原料粉末に対して、好ましくは 1 ~ 5 0 % の範囲、特に好ましくは 3 ~ 3 0 % の範囲にある。

【 0 0 2 7 】

本発明において、フッ化マグネシウム粉末の存在下にて酸化マグネシウム原料粉末を焼成する際の焼成温度は、 850 以上、好ましくは $900 \sim 1500$ の範囲、特に好ましくは $1000 \sim 1500$ の範囲にある。焼成時間は、 10 分以上、好ましくは 20 分～ 1 時間の範囲にある。

【0028】

本発明の製造方法により得られるフッ素含有酸化マグネシウム粉末には、放電特性向上のため、マグネシウム以外の金属を添加することができる。上記フッ素含有酸化マグネシウム粉末に添加する金属としては、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム及びジスプロシウムを挙げることができる。マグネシウム以外の金属は、例えば、酸化物、炭酸塩、硝酸塩として、上記フッ素含有酸化マグネシウム粉末の製造の際に添加されることが好ましく、金属の添加量は、フッ素含有酸化マグネシウム粉末全体に対して、 $0.001 \sim 10$ 質量%の範囲にあることが好ましく、 $0.01 \sim 1$ 質量%の範囲にあることが特に好ましい。

【実施例】

【0029】

[実施例1]

(焼成物 No. 1～No. 12 の製造)

気相合成酸化法により製造された酸化マグネシウム (MgO) 粉末 ($2000A$ 、宇部マテリアルズ(株)製、純度： 99.98 質量%、 BET 比表面積： $8.7 m^2/g$) と、フッ化マグネシウム (MgF_2) 粉末 (純度： 99.1 質量%、 BET 比表面積： $6.4 m^2/g$) とを下記表1に示す量にて混合して、粉末混合物を得た。得られた粉末混合物を容量 $25 mL$ のアルミナ坩堝に投入し、アルミナ坩堝に蓋をして電気炉に入れ、 240 / 時間の昇温速度で炉内温度を下記表1の温度まで上昇させ、次いで該温度で 30 分間加熱焼成した。その後、炉内温度を 240 / 時間の降温速度で室温まで冷却した。そして、電気炉からアルミナ坩堝を取り出して、粉末混合物の焼成物 No. 1～No. 12 を得た。

【0030】

表 1

	MgO 粉末量 (g)	MgF_2 粉末量 (g)	炉内温度 ()
焼成物 No. 1	5	0.0025	1200
焼成物 No. 2	5	0.015	1200
焼成物 No. 3	5	0.005	1200
焼成物 No. 4	5	0.025	1200
焼成物 No. 5	5	0.05	1200
焼成物 No. 6	5	0.5	1200
焼成物 No. 7	4	1	1200
焼成物 No. 8	3	2	1200
焼成物 No. 9	5	0.005	1400
焼成物 No. 10	5	0.025	1400
焼成物 No. 11	5	0.05	1400
焼成物 No. 12	5	0.5	1400

【0031】

得られた焼成物 No. 1～No. 12 について、 BET 比表面積、フッ素含有量、純度及び紫外光発光強度を測定した。その結果を表2に示す。なお、フッ素含有量及び紫外光

発光強度は以下の方法により測定した。

【 0 0 3 2 】

[フッ素含有量]

焼成物を塩酸で溶解して調製した溶液中のフッ素量を J I S - 0 1 0 2 (工場排水試験方法) の 3 4 . 1 に記載の方法により測定する。

【 0 0 3 3 】

[紫外光発光強度]

焼成物に X e ガスのガス放電により生成した紫外光を照射し、放出された波長 2 5 0 n m 付近の紫外光の発光強度を測定する。なお、表 2 の値は、焼成物 N o . 1 の紫外光発光強度を 1 0 0 とした相対値である。

10

【 0 0 3 4 】

表 2

	B E T 比表面積 (m^2 / g)	フッ素含有量 (質量 %)	純度 (質量 %)	紫外光発光強度 (-)
焼成物 N o . 1	4 . 5 1	0 . 0 0 8 4	9 9 . 9 以上	1 0 0
焼成物 N o . 2	2 . 5 9	0 . 0 1 8 0	9 9 . 9 以上	2 5 0 0
焼成物 N o . 3	3 . 1 3	0 . 0 2 4 3	9 9 . 9 以上	1 3 0 0
焼成物 N o . 4	1 . 9 0	0 . 0 3 0 4	9 9 . 9 以上	4 6 0 0
焼成物 N o . 5	1 . 8 1	0 . 0 4 9 6	9 9 . 9 以上	5 0 0 0
焼成物 N o . 6	1 . 5 7	0 . 0 8 7 3	9 9 . 9 以上	5 4 0 0
焼成物 N o . 7	1 . 2 6	1 . 1 3	9 9 . 9 以上	5 2 0 0
焼成物 N o . 8	0 . 8 4	2 . 3 9	9 9 . 9 以上	4 6 0 0
焼成物 N o . 9	1 . 8 2	0 . 0 4 6 0	9 9 . 9 以上	3 2 0 0
焼成物 N o . 1 0	1 . 2 5	0 . 0 4 8 0	9 9 . 9 以上	5 3 0 0
焼成物 N o . 1 1	0 . 8 9	0 . 0 6 0 0	9 9 . 9 以上	6 9 0 0
焼成物 N o . 1 2	0 . 2 1	1 . 6 0	9 9 . 9 以上	3 6 0 0

20

【 0 0 3 5 】

図 1 に、焼成物 N o . 1 ~ N o . 1 2 のフッ素含有量と紫外光発光強度との関係を示す。なお、図 1 において、横軸 (フッ素含有量) 及び縦軸 (紫外光発光強度) はそれぞれ対数で示している。表 2 及び図 1 に示すように、フッ素含有量が 0 . 0 1 質量 % 以上の焼成物 N o . 2 ~ 焼成物 N o . 1 2 は、フッ素有量が 0 . 0 0 8 4 質量 % の焼成物 N o . 1 と比べて、1 0 倍以上の高い紫外光発光強度を示すことがわかる。

30

【 0 0 3 6 】

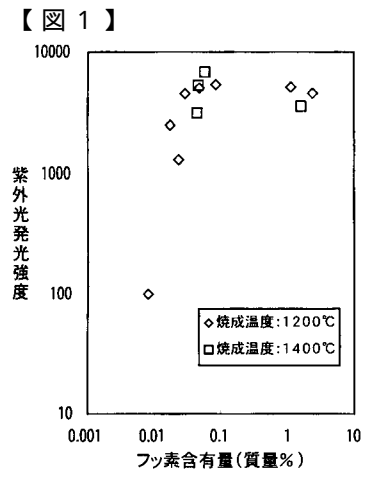
[実施例 2]

気相合成酸化法により製造された酸化マグネシウム粉末 (5 0 0 A、宇部マテリアルズ (株) 製、純度 : 9 9 . 9 8 質量 %、B E T 比表面積 : 3 9 . 3 m^2 / g) 5 . 0 g と、フッ化マグネシウム (MgF_2) 粉末 (純度 : 9 9 . 1 質量 %、B E T 比表面積 : 6 . 4 m^2 / g) 0 . 0 5 g とを混合して、粉末混合物を得た。得られた粉末混合物を、実施例 1 と同様にして、炉内温度 1 2 0 0 の条件にて 3 0 分間加熱焼成した。

40

【 0 0 3 7 】

得られた焼成物の B E T 比表面積、フッ素含有量、純度及び紫外光発光強度を測定した。その結果、B E T 比表面積は 8 . 2 6 m^2 / g 、フッ素含有量は 0 . 2 7 質量 %、純度は 9 9 . 9 質量 %、紫外光発光強度は、実施例 1 の焼成物 N o . 1 の紫外光発光強度を 1 0 0 とした相対値として 3 5 0 0 であった。



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-036544(JP,A)
特開2006-059786(JP,A)
特開2000-034119(JP,A)
特開昭50-153798(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00-17/00
JSTPlus/JST7580(JDreamII)
CiNii
Science Direct