

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5261667号
(P5261667)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl. F I
C09K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 B
C09K 11/64 (2006.01) C O 9 K 11/64 C P M

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-505094 (P2008-505094)	(73) 特許権者	304021288
(86) (22) 出願日	平成19年3月8日(2007.3.8)		国立大学法人長岡技術科学大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/054558		新潟県長岡市上富岡町1603-1
(87) 国際公開番号	W02007/105598	(73) 特許権者	596148629
(87) 国際公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)		中部キレスト株式会社
審査請求日	平成22年3月1日(2010.3.1)		大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
(31) 優先権主張番号	特願2006-66170 (P2006-66170)	(73) 特許権者	592211194
(32) 優先日	平成18年3月10日(2006.3.10)		キレスト株式会社
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
		(74) 代理人	100075409
			弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩系蛍光体の製法およびアルミン酸塩系蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式： $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ （式中、 x は、 $0 < x \leq 0.5$ を表わす）で示されるアルミン酸塩を、酸化マグネシウム基板と接触させた状態で還元雰囲気中で加熱する工程を含み、前記加熱する工程における加熱温度が $800 \sim 1500$ であることを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製法。

【請求項2】

前記酸化マグネシウムとして、基板状の単結晶及び多結晶よりなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する請求項1に記載の製法。

【請求項3】

前記組成式： $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot 6Al_2O_3$ （式中、 x は、 $0 < x \leq 0.5$ を表わす）で示されるアルミン酸塩は、

(1) Sr 、 Eu および Al を金属成分とする有機金属キレートからなる粉末を製造する工程、

(2) 前記工程(1)で得た粉末を焼成してアルミン酸塩を得る工程、
を経て製造する請求項1または2に記載の製法。

【請求項4】

前記工程(1)では、当該構成金属元素の金属単体もしくはその金属化合物と有機キレート剤、および/またはその構成金属元素の有機金属キレートを、所定の金属組成となる様に混合して調製した澄明な有機金属キレート水溶液を噴霧乾燥して得た粉末を使用する

10

20

請求項 3 に記載の製法。

【請求項 5】

前記有機キレート剤として、アミノカルボン酸系キレート剤および/またはその塩を使用する請求項 3 または 4 に記載の製法。

【請求項 6】

前記アミノカルボン酸系キレート剤として、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、およびトリエチレントトラミン六酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を使用する請求項 5 に記載の製法。

【請求項 7】

前記有機金属キレートとして、アミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンからなる錯体、および/またはその塩を使用する請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の製法。

10

【請求項 8】

前記工程 (2) において、空気、酸素および窒素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む雰囲気中で焼成を行う請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の製法。

【請求項 9】

前記工程 (2) において、焼成を 500 ~ 1600 の範囲内で行う請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載の製法。

【請求項 10】

前記還元雰囲気として、窒素と水素の混合ガスまたはアルゴンと水素の混合ガスを採用する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製法。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の製法で製造されるものであり、紫外線励起および電子線励起により発光ピーク波長 450 ~ 470 nm で発光するものであることを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体。

【請求項 12】

前記組成式において、 x が、 $0.001 < x \leq 0.3$ の範囲内である請求項 11 に記載のアルミン酸塩系蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、アルミン酸塩系蛍光体の製法、および当該方法で製造されたアルミン酸塩系蛍光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルミン酸塩を母構造とする蛍光体は、主に青色から緑色の色調領域で発光する紫外線励起型蛍光体として幅広く実用化されている。特に最近では、プラズマディスプレイパネル (PDP) のために、希ガス放電によって放射される真空紫外線により蛍光体を励起して発光させる機構を有する真空紫外線励起型発光素子の開発が活発に行われている。実際、青色から緑色に発光する PDP 用として、幾つかのアルミン酸塩系蛍光体の実用化されている。

40

【0003】

ところで、アルミン酸塩は組成式： $xMO \cdot yAl_2O_3$ (式中、M は、アルカリ土類金属などの金属をである) で表される。この金属 M として、複数の 2 価金属を導入したり、賦活剤として希土類金属や Mn などを M サイトにドーブしたりすることによって、様々な組成の蛍光体が製造されている。例えば、金属 M として Ba と Mg を用い、Ba サイトに賦活剤として Eu をドーブしたものは、紫外線励起により青色蛍光を発することが確認されている。

【0004】

中でも代表的なものは、例えば特公昭 52 - 22836 号公報に開示されている $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ や、特開平 08 - 115673 号公報に開示されている $BaMgAl$

50

$\text{BaAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等である。これら以外にも、上記 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ に対して Ba や Al の比率を多くしたり、 Ba の一部を Sr に置換したりすることでベーク処理による熱劣化を抑えたもの（特開 2000-226574 号公報）や、マグネトプランバイト型構造のアルミン酸塩に Eu を賦活剤として添加したもの（特開 2001-240856 号公報）等が知られている。

【0005】

また、アルミン酸塩に賦活剤として Mn をドーブした例えば $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ や $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ は、紫外線励起により緑色の蛍光を発する緑色蛍光体として知られている。また発光特性を更に高めるため、 Ce や Tb で賦活したランタン・マグネシウムアルミン酸塩緑色蛍光体（特開平 06-240252 号公報）や、マンガン置換型バリウム・カルシウムアルミネート蛍光体における Ba の一部を Zn に置換し、残りの Ba を Sr に置換し、更に Ce を賦活した $\text{Ce}-\text{Mn}$ 共賦活緑色蛍光体（特開 2000-290647 号公報）も知られている。その他の蛍光体として、発光ピーク波長が 493 nm の青緑色を呈するユーロピウム賦活ストロンチウムアルミネートも知られている。

【0006】

またアルミン酸塩系蛍光体の中には、長時間の残光特性を持ったいわゆる蓄光性の蛍光体がある。この蓄光性蛍光体は、 MAlO_4 （式中、 M は Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を意味する）で表される化合物を母構造とする。この蓄光性蛍光体としては、これに賦活剤として Eu 、共賦活剤として他の希土類元素を添加したものが知られている（特開平 07-11250 号公報）。その他にも、母体アルミネートのアルミニウムの一部をホウ素で置換して含有させ、結晶を安定化させることにより残光特性を改善したもの（特開平 08-73845 号公報）、母体を $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ とし、ユーロピウムを賦活剤とし、或はユーロピウムを賦活剤として添加すると共にジスプロシウムを共賦活剤として添加したもの（特開 2000-63823 号公報）、などが挙げられる。

【0007】

上記の様に、従来のアルミン酸塩系蛍光体は 3 種以上の金属を含む酸化物で構成されており、これら蛍光体の製造に当たっては、各々の金属成分を如何に均一に混合するかが重要となる。

【0008】

ところで上述した蛍光体の殆どは、固相原料を所望の金属組成比となる様に混合し焼成することによって複合金属酸化物を得る方法、すなわち固相法という古典的な方法で製造されている。この固相法では、複数の金属酸化物を固相状態で混合するので、如何に均一に混合したとしても、ミクロ的に見ると明らかに不均一相である。また、金属組成比や金属元素のドーブ量を如何に巧妙に制御したとしても、また個々の粒子 1 粒ずつに含まれる金属成分の組成比を所望通りに制御したとしても、粒子内での金属分布が完全に均一な蛍光体を製造することは原理的に不可能である。

【0009】

また、上記の様な複数の金属酸化物からなる均一な複合金属酸化物系やアルミン酸塩系の蛍光体を製造するには、その直前の前駆体として均一な複合金属組成のものを経ることが必要であり、均一な前駆体物質を得るには、原料の時点から均一な状態を経て合成することが必要となる。この様な方法としては、ゾル-ゲル法や共沈法に代表される化学的手法を重視した液相法が知られている。

【0010】

しかしこれら従来の液相法でも、複数金属成分の組成比を均一にしようとすると、製造コストが高騰する他、製造作業が非常に煩雑となる。また、溶液状態での金属組成比が均一であったとしても、得られる粉体の金属組成比は不均一にならざるを得ない。金属化合物の加水分解速度や溶解度積などは金属の種類によって異なり、その後の加水分解、中和もしくは沈殿生成などの過程で生成する沈殿の金属組成比が不均一になるからである。こうした金属組成の不均一も、複合酸化物系やアルミン酸塩系蛍光体の蛍光特性に少なからず悪影響を及ぼしていると考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

こうした状況の下で本発明者らは、新規なアルミン酸系青色蛍光体の開発を期して研究を重ねた結果、先にW O 2 0 0 5 / 0 9 0 5 1 3号公報に記載の技術を開発した。この発明は、 $Sr_7Al_{12}O_{25}:Eu$ で示される新規な青色蛍光体に関するもので、様々の用途展開が期待される。しかしこの蛍光体は、発光ピーク波長が410nmとやや紫外線に近いため、ディスプレイや三波長型蛍光灯に適用するには尚改善の余地を残している。即ち、これらの用途に適用するには、発光ピーク波長をより色純度の良好な450nm付近に近づけることが望ましく、この様な特性を与えることができれば、その用途は更に飛躍的に高まることが必定である。

【 発明の開示 】

10

【 0 0 1 2 】

本発明はこうした状況の下でなされたものであり、前記W O 2 0 0 5 / 0 9 0 5 1 3号公報に記載の技術を更に発展させたものである。本発明の目的は、紫外線励起および電子線励起により蛍光を発することが確認されているアルミン酸塩系蛍光体に焦点を絞って、均一組成で且つより青色度の高い蛍光を発する紫外線および電子線励起型の新規なアルミン酸塩系蛍光体を開発することにある。また、本発明は、その様な蛍光体を効率よく製造することのできる方法を提供することも目的とする。

【 0 0 1 3 】

本発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製法は、組成式： $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ （式中、 x, y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 3.6$ を表わす）で示されるアルミン酸塩を、酸化マグネシウムと接触させた状態で還元雰囲気中で加熱する工程を含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のアルミン酸塩系蛍光体は、上記方法により製造されるものであり、紫外線励起および電子線励起により発光ピーク波長450～470nmで発光するものであることを特徴とする。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 実施例で得たアルミン酸系蛍光体に励起波長325nmの紫外線を照射したときの発光スペクトル図である。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

先ず、本発明に係る蛍光体の製法についてより詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明方法で用いる組成式： $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ で表されるアルミン酸塩において、 Sr に対する Eu ドープ量（ x ）の範囲は「 $0 < x \leq 0.5$ 」、アルミナ（ Al_2O_3 ）の比率（ y ）の範囲は「 $1 \leq y \leq 3.6$ 」の範囲である。

【 0 0 1 8 】

上記 Eu ドープ量（ x ）がゼロ（0）、即ち Eu ドープなしでは、発光中心がなくなつて発光を示さなくなり、一方、 Eu ドープ量が多くなり過ぎて（ x ）の値が0.5を超えると、濃度消光を起して輝度の低下が顕著になる。よって本発明では（ x ）の値を上記の様に定めた。（ x ）のより好ましい範囲は「 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 」の範囲であり、この範囲で最も高い発光特性を発揮する。

40

【 0 0 1 9 】

他方、 Al_2O_3 の比率（ y ）が1未満では、蛍光体としての機能が低下して満足な蛍光を発しなくなり、また（ y ）が3.6を超えて過度に高くなっても、やはり満足のいく蛍光特性が発揮されなくなる。よって本発明では（ y ）の値を上記範囲に定めた。（ y ）のより好ましい範囲は「 $3 \leq y \leq 2.7$ 」の範囲であり、この範囲で最も高い発光特性が発揮される。

【 0 0 2 0 】

50

組成式： $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ で表されるアルミン酸塩は、(1) Sr, EuおよびAlを金属成分とする有機金属キレートからなる粉末を製造する工程、および(2)前記工程(1)で得た粉末を焼成してアルミン酸塩を得る工程、を経て製造することができる。より詳しい製造条件は、前掲のWO2005/090513号公報で開示されている。具体的な製造条件などは特に制限されないが、Sr, Al, Euからなる各金属成分が分子レベルで均一に混合された有機金属キレート粉末を前駆体として使用すれば、より容易に上記一般式で表されるアルミン酸塩ストロンチウムを得ることができる。

【0021】

ここで、前駆体となる有機金属キレート粉末は、各金属化合物と有機キレート剤を所定の金属組成比となる様に混合して澄明な有機金属キレート水溶液とした後、この水溶液を例えば噴霧乾燥することによって容易に得ることができる。

10

【0022】

具体的には、次の様な方法が例示される。まずSr, EuおよびAlの有機金属キレートを含む粉末を製造する。この製造は、例えば次の様にして行われる。まず、SrとEuを所定の金属組成となる様に精秤し、これらを有機キレート剤と反応させて澄明な有機金属キレート水溶液を調製する。この反応は、水性媒体中で、たとえば温度20～沸点、好ましくは50～70の範囲で行われる。好ましい水溶液濃度は、固形分換算で5質量%以上、30質量%以下、より好ましくは10質量%以上、20質量%以下であるが、勿論この温度域に限定されるわけではない。

【0023】

20

有機キレート剤の使用量は、全金属を完全溶解できるよう、金属イオンに対して当量以上とするのがよく、好ましくは1.0倍モル以上、1.5倍モル以下である。尚、金属キレートや有機キレート剤が完全に溶解しない場合は、アンモニアやアミン等を加えて完全溶解させるのがよい。また、上記各金属の有機金属キレートを別々に調製しておき、これらを精秤して所定金属比率となる様に混合してもよい。

【0024】

金属原料としては、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などを使用できるが、ストロンチウムとユーロピウムを用いる本発明において特に好ましいのは、反応性が良好で且つ反応後に余分なイオン等が残らない酸化物や炭酸塩である。アルミニウムについては、有機キレート剤との反応性を考慮すると使用可能な原料は実質的に塩化物、硫酸塩、硝酸塩に限定され、好ましいのは硝酸塩である。中でも特に好ましいのは、塩化物、硫酸塩または硝酸塩を用いてまずアルミニウムキレート溶液を製造し、晶析によって高純度のアルミニウムキレート結晶を予め作製し、これをアルミニウム源として使用するのがよい。

30

【0025】

ところで、アルミン酸塩系蛍光体を製造する際に一番問題となるのは、不純物元素の混入である。有機金属キレートの中でもナトリウム塩やカリウム塩などは熱分解後も蛍光体内に残留し、蛍光体の組成を狂わせる要因になるため使用すべきではない。また、塩酸、硫酸、リン酸またはこれらの塩など、塩素、硫黄またはリン等が含まれる無機酸や無機酸塩；およびチオール化合物などの有機物は、極力用いないことが望ましい。これらは焼成過程でほぼ完全に熱分解するが、均一組成の複合金属キレートの生成に悪影響を及ぼす恐れもあるからである。

40

【0026】

本発明で用いる有機キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニプロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンジ(o-ヒドロキシフェニル)酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、1,3-ジアミノプロパン二こはく酸、グルタミ

50

ン酸 - N , N - 二酢酸、アスパラギン酸 - N , N - 二酢酸、などの如き水溶性のアミノカルボン酸系キレート剤を挙げることができる。これらのモノマー、オリゴマー或はポリマーのいずれでも用いることができる。有機キレート剤として、より好ましくは、アミノカルボン酸系キレート剤および/またはその塩を使用する。

【 0 0 2 7 】

有機金属キレートとしては、より好ましくは、アミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンからなる錯体、および/またはその塩を用いる。また、アミノカルボン酸系キレート剤として、より好ましくは、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、およびトリエチレントトラミン六酢酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する。

10

【 0 0 2 8 】

但し、遊離酸タイプやアンモニウム塩またはアミン塩を使用し、各金属とのキレート生成定数や、金属キレートの安定性、更には金属キレートの水またはアルカリ水溶液中への溶解性などを考慮して、使用する金属成分毎に適切なものを選択することが望ましい。

【 0 0 2 9 】

上記の様にして調製された有機金属キレート水溶液は、次いで噴霧乾燥によって粉体化される。噴霧乾燥する際の条件は、水溶液の濃度や溶液処理速度、噴霧空気量、熱風空気量等によって適宜に設定すればよいが、乾燥温度は、好ましくは有機物が分解しない温度を上限とし、また十分に乾燥できる温度を採用すればよい。こうした観点から、乾燥温度は100～200 程度の範囲がよく、より一般的なのは140～180 の範囲である。こうした乾燥温度を考慮すると、本発明で用いる上記アミノカルボン酸系キレート剤としては、200 程度以下の温度で熱分解しないものを選択することが望ましい。

20

【 0 0 3 0 】

上記により得られた有機金属キレート粉末は、次いで焼成することにより金属酸化物とされる。この際の好ましい条件は次の通りである。上記により得られた有機金属キレート粉末は、そのまま焼成すると有機成分が熱分解して複合酸化物系の粉末となる。焼成は有機成分が完全に分解されればよく、例えば500 以上で焼成すると、有機成分は全て分解焼失して複合金属酸化物となる。なお焼成温度を高めれば高めるほど複合金属酸化物の結晶性は向上するので、必要によっては1600 までの温度で焼成することも可能である。

30

【 0 0 3 1 】

焼成時および加熱時の雰囲気は必ずしも空気中である必要はなく、必要に応じて酸素富化雰囲気や中性雰囲気、還元雰囲気で行ってもよい。好適には、空気、酸素および窒素よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む雰囲気中で焼成する。

【 0 0 3 2 】

上記により得られたアルミン酸塩粉末を酸化マグネシウムと接触させ、接触状態を保持しながら還元雰囲気中で加熱すると、本発明に係るアルミン酸系蛍光体が得られる。ここで用いる酸化マグネシウムの形状に格別の制限はなく、例えば粗粒子状、微粒子状、薄膜状、基板状などを使用できる。また、それらは単結晶体でも多結晶体でも構わない。

【 0 0 3 3 】

40

前掲のアルミン酸塩粉末と上記酸化マグネシウムを、接触状態を維持しつつ還元雰囲気中で加熱すると、アルミン酸塩粉末と酸化マグネシウムとの接触界面で酸化マグネシウムのマグネシウムがアルミン酸塩粉末に熱拡散する。その結果得られる蛍光体は、前掲のWO 2005 / 090513号公報で開示されているアルミン酸ストロンチウム型蛍光体とは結晶構造が明らかに異なる。即ち、本発明方法によって、新規な結晶構造と組成を有し、発光ピーク波長450～470 nmで特異的な蛍光を発する新規な青色蛍光体を得られる。

【 0 0 3 4 】

このときの加熱条件は、還元雰囲気中で前駆体粉末を接触状態で加熱すればよく、好ましい加熱温度は500 以上、1600 以下、より好ましくは800 以上、1500

50

以下、さらに好ましくは800以上、1500以下の範囲である。還元雰囲気も特に制限されないが、好ましいのは、アルゴン/水素混合雰囲気、あるいは窒素/水素混合雰囲気である。

【0035】

上述した本発明の製法によれば、原料として、分子レベルで均一に混合された有機金属キレートを含む粉末を前駆体として使用することで、分子レベルで均一な組成の蛍光体を効率よく確実に製造できる。

【0036】

発明のアルミン酸塩系蛍光体は、上記本発明方法で製造されるが、現在のところ加熱還元後の組成式まで明確にされていない。しかしこの加熱還元物は、上記の様に紫外線励起および電子線励起により発光ピーク波長450～470nmで特異的に発光する高い色純度の青色発光を生じる特異的な蛍光特性を発揮するのである。

10

【0037】

本発明の蛍光体は、上記の様に450～470nmの発光ピーク波長で特異的な高色純度の青色発光を生じるものであるが、その蛍光寿命は極めて短い。これは、前掲の先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蓄光体の蛍光寿命が非常に長く、つまり残光性であるのと対照的である。

【0038】

本発明に係る蛍光体の金属組成比や構造は、現在のところ未だ明らかになっていない。加熱還元によって得た本発明蛍光体のX線回折分析結果によると、複数相の共存状態である可能性も十分に考えられる。しかし、前掲の先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蛍光体とは結晶構造が明らかに異なっており、両者は全く異質の蛍光体に分類されるべきである。

20

【実施例】

【0039】

以下に、実施例および試験例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0040】

実施例1

1リットルのビーカーにエチレンジアミン四酢酸217gと水を加えて総量を500gとした後、アンモニア水100gを加えて溶解させた。これを攪拌しながら、炭酸ストロンチウム110gをゆっくり加えた後、100に昇温して2時間攪拌を続けることにより完全に溶解させた。この溶液に水を加えて濃度調整し、無色透明のストロンチウム-エチレンジアミン四酢酸(Sr-EDTA)錯体水溶液を得た。

30

【0041】

一方、100mlのビーカーにエチレンジアミン四酢酸0.65gと水を加えて総量を100gとした後、アンモニア水0.3gを加えて溶解させた。これを攪拌しながら、酸化ユーロピウム0.4gを加えて80で30分間攪拌すると、完全に溶解して無色透明のユーロピウム-エチレンジアミン四酢酸(Eu-EDTA)錯体溶液が得られた。

【0042】

40

100mlのビーカーに、上記で得たSr-EDTA錯体溶液29.72g(Sr含量:4.41質量%)とEu-EDTA錯体溶液10.55g(Eu含量:0.440質量%)およびエチレンジアミン四酢酸アルミニウムアンモニウム(EDTA·Al·NH₄)9.91g(Al含量:7.13質量%)を精秤して加えた後、水を加えて総量を100gとした。次いで30分間攪拌して完全溶解し、金属組成比が(Sr+Eu)/Al=7/12、Eu/Sr=0.02/0.98である無色透明の(Sr, Al, Eu)-EDTA錯体水溶液を得た。

【0043】

この溶液を、噴霧乾燥法によって乾燥温度160で粉末化することにより、(Sr, Al, Eu)-EDTA錯体粉末を得た。この粉末のX線回折チャートを確認したところ

50

、入射 X 線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造はアモルファス（非晶質）のものであった。

【 0 0 4 4 】

この錯体粉末を、大気開放型の電気炉により 8 0 0 で 3 時間仮焼して有機物を熱分解除去し、アルミン酸塩粉末を得た。得られたアルミン酸塩粉末 0 . 0 1 g をエタノールに分散し、(1 0 0) 配向の酸化マグネシウム基板 (1 0 m m × 1 0 m m) 上に滴下して乾燥した後、 $Ar + H_2$ (3 %) の気流中で 1 4 0 0 × 2 4 時間加熱還元することにより、蛍光体膜を作製した。

【 0 0 4 5 】

この蛍光体膜に、励起波長 3 2 5 n m の紫外線を照射したときの発光スペクトルを図 1 に示す。この図からも明らかな様に、発光ピーク波長が 4 5 0 ~ 4 7 0 n m である高色純度で且つ高輝度な青色発光を発することが分かる。また加速電圧 3 0 k V の電子線励起による発光スペクトルも、図 1 と同じスペクトルであることが確認され、紫外線励起および電子線励起のいずれにも適用可能な青色蛍光体であることを確認した。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 6 】

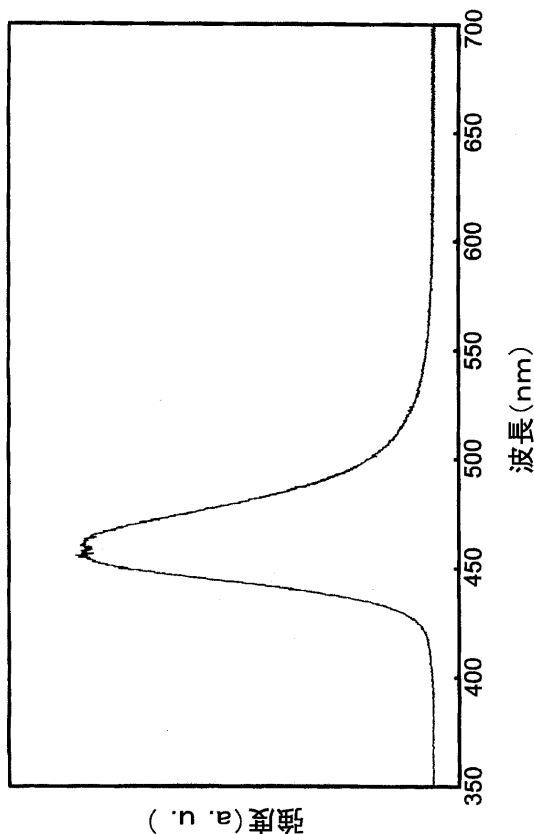
本発明のアルミン酸系蛍光体は、励起源に紫外線を用いる三波長型蛍光灯やプラズマディスプレイ等の青色蛍光体として、また励起源に電子線を用いるブラウン管や蛍光表示管などに用いる蛍光体として極めて有効に活用できる。

【 0 0 4 7 】

20

また本発明の製法によれば、上記特性を備えた青色蛍光体を効率よく製造でき、様々の用途に幅広く有効に活用できる蛍光体として提供できる。

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100125184

弁理士 二口 治

(74)代理人 100125243

弁理士 伊藤 浩彰

(72)発明者 齋藤 秀俊

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 国立大学法人長岡技術科学大学内

(72)発明者 田原 俊介

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 国立大学法人長岡技術科学大学内

(72)発明者 南部 信義

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

(72)発明者 中村 淳

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

(72)発明者 伊藤 博

大阪府大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号 キレスト株式会社内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 9 3 7 8 3 (J P , A)

特開平 0 3 - 0 0 2 2 9 6 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 6 3 8 2 3 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 2 9 2 9 4 9 (J P , A)

国際公開第 0 5 / 0 9 0 5 1 3 (W O , A 1)

特許第 4 8 4 7 8 6 0 (J P , B 2)

特開昭 6 0 - 2 2 0 5 4 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9

C A / R E G I S T R Y (S T N)