

(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16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/143596 A1

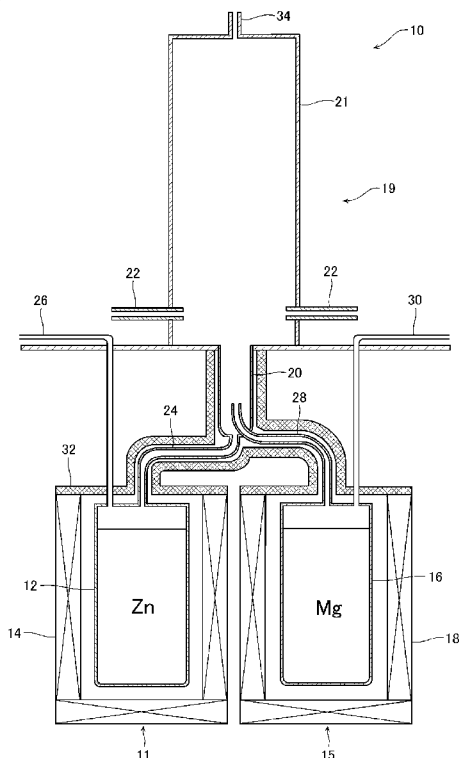
- (51) 国際特許分類:
C01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059550
- (22) 国際出願日: 2010年6月4日(04.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-141588 2009年6月12日(12.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部マテリアルズ株式会社(Ube Material Industries, Ltd.) [JP/JP]; 〒7558510 山口県宇部市大字小串1985番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田 耕司 (SHIBATA, Koji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 無機機能材料研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 伊丹 勝, 外(ITAMI, Masaru et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台2丁目5番地 村田ビル4A 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MAGNESIUM-CONTAINING ZINC OXIDE, MAGNESIUM-CONTAINING ZINC OXIDE, AND APPARATUS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: マグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法、マグネシウム含有酸化亜鉛、及びその製造装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an apparatus for producing a magnesium-containing zinc oxide, which comprises a zinc vapor generating means (11) for generating a zinc vapor by heating zinc metal, a magnesium vapor generating means (15) for generating a magnesium vapor by heating magnesium metal, a mixed vapor generating means (20) for producing a mixed vapor by mixing the zinc vapor and the magnesium vapor, and an oxidizing gas contact means (19) for producing a magnesium-containing zinc oxide by bringing an oxidizing gas into contact with the mixed vapor. The amount of zinc contained in the mixed vapor is controlled to be larger than the amount of magnesium.

(57) 要約: 金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気を発生させる亜鉛蒸気発生手段11と、金属マグネシウムを加熱してマグネシウム蒸気を発生させるマグネシウム蒸気発生手段15と、前記亜鉛蒸気と前記マグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を生成させる混合蒸気生成手段20と、前記混合蒸気に酸化性ガスを接触させてマグネシウム含有酸化亜鉛を生成させる酸化性ガス接触手段19とを備え、前記混合蒸気中の亜鉛の含有量は、マグネシウムよりも多くなるように調整されているマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置である。

WO 2010/143596 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

マグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法、マグネシウム含有酸化亜鉛、及びその製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、青色蛍光体等として用いることができるマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法、及びその製造装置に関する。

背景技術

[0002] 酸化亜鉛に酸化マグネシウムを部分固溶させたマグネシウム含有酸化亜鉛は、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造をもち、酸素欠陥を導入することにより電子線照射や紫外線励起に対して青色系の発光を示すことが知られている（非特許文献1）。中でも、高濃度にマグネシウムが固溶したマグネシウム含有酸化亜鉛は、発光効率が高く、原料の亜鉛やマグネシウムが資源的に豊富で、かつ無公害であることから、環境にやさしい酸化亜鉛系の青色蛍光体として用いることができる。

[0003] このようなマグネシウム含有酸化亜鉛を製造する方法としては、固相反応法、共沈法、及び水熱合成法を挙げることができる。

[0004] これらのうち、固相反応法は、酸化亜鉛粉末と酸化マグネシウム粉末を固相で反応させてマグネシウム含有酸化亜鉛を安価かつ大量に製造することができるものの、固相反応でのマグネシウムの固溶限界が約2モル%であるため、 $Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$ の組成を超える割合でマグネシウムを反応させても立方晶のMgOが析出し、酸化亜鉛にマグネシウムを高濃度に固溶させることができないという問題がある。

[0005] 上記問題を解消するための方法としては、固相反応を塩化カリウム等のフラックスの存在下で行うことによってマグネシウムを最大20モル%固溶させる方法がある（非特許文献1）。しかし、この方法では、生成物中に不純物が多く含まれ、フラックス成分の除去が必要になるが困難である。さらに

、固相反応法においては、反応温度を1300℃以上の高温にする必要があるため、酸化亜鉛が昇華して均一な組成のマグネシウム含有酸化亜鉛を得ることが難しいという問題がある。また、蛍光体に用いるためには、高純度でかつ粒径が揃って分散性の良い酸化亜鉛粉末であることが必要であるが、固相反応法においては、酸化亜鉛が凝集粒子の状態では生成するので、粒径を揃えるために粉碎工程と分級工程を別途設ける必要があるという問題がある。

[0006] 一方、共沈法によれば、高濃度にマグネシウムが固溶したマグネシウム含有酸化亜鉛を1000℃以下の低温で製造することができる。例えば、亜鉛及びマグネシウムが溶解した混合水溶液と有機酸成分を混合して有機酸複塩を共沈させ、得られた有機酸複塩を熱分解する方法が知られている（特許文献1，非特許文献2）。

[0007] さらに、水熱合成法によれば、高濃度にマグネシウムが固溶したマグネシウム含有酸化亜鉛を低温で製造することができる。例えば、酸化亜鉛やサファイア等の微小基板上にマグネシウム含有酸化亜鉛の層を形成させて粒子とする方法が知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-233047号公報
特許文献2：特開2006-335914号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：三重県科学技術振興センター工業研究部 研究報告，32，1
1-17（2008）
非特許文献2：三重県科学技術振興センター工業研究部 研究報告，31，6
-10（2007）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、共沈法は、共沈速度の違いにより均一な組成のマグネシウ

ム含有酸化亜鉛を得ることが難しく、共沈剤を除去する必要がある、また得られたマグネシウム含有酸化亜鉛が凝集しているなどの問題がある。一方、水熱合成法は、粉碎によって微小基板を製造する必要がある、製造工程が煩雑であることや、水熱合成の本質的な問題である反応速度の遅さなどから、マグネシウム含有酸化亜鉛を安価に大量に製造することが難しく、また得られたマグネシウム含有酸化亜鉛が凝集しているという問題がある。さらに、フラックス法においては、フラックス成分の除去が必要であること、均一な組成のマグネシウム含有亜鉛を得ることが難しいこと、及び粒径をそろえるために粉碎工程と分級工程とを設ける必要があることなどの問題がある。

[0011] そこで、本発明は、高純度で不純物が少なく、均一かつマグネシウム含有割合の高いマグネシウム含有酸化亜鉛を効率よく大量に製造できるマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 以上の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、亜鉛蒸気とマグネシウム蒸気とを亜鉛蒸気が過剰な状態で混合し、酸化性ガスと反応させることにより高純度で不純物が少なく、均一なマグネシウム含有酸化亜鉛を効率よく大量に製造できることを見出した。すなわち、本発明は、金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気を発生させる工程と、金属マグネシウムを加熱してマグネシウム蒸気を発生させる工程と、前記亜鉛蒸気と前記マグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を生成する工程と、前記混合蒸気に酸化性ガスを接触させてマグネシウム含有酸化亜鉛を生成する工程とを備え、前記混合蒸気中の亜鉛の含有量は、マグネシウムよりも多いことを特徴とするマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法である。

[0013] また、本発明は、金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気を発生させる亜鉛蒸気発生手段と、金属マグネシウムを加熱してマグネシウム蒸気を発生させるマグネシウム蒸気発生手段と、前記亜鉛蒸気と前記マグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を生成させる混合蒸気生成手段と、前記混合蒸気に酸化性ガスを接触

させてマグネシウム含有酸化亜鉛を生成させる酸化性ガス接触手段とを備え、前記混合蒸気中の亜鉛の含有量は、マグネシウムよりも多くなるように調整されていることを特徴とするマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置である。

[0014] 本発明に係るマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法及びその製造装置において、原料となる金属亜鉛としては、その純度が99.9質量%以上であることが好ましく、例えば、電気亜鉛のような3N（スリーニン）レベルの純度の金属亜鉛を使用することができる。また、原料となる金属マグネシウムとしては、その純度が99.9質量%以上であることが好ましく、例えば、電解法や熱還元法による3N（スリーニン）レベルの純度のものを使用することができる。

発明の効果

[0015] 以上のように、本発明によれば、高純度で不純物が少なく、均一かつマグネシウム含有割合の高いマグネシウム含有酸化亜鉛を効率よく大量に製造できるマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法及びその製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施形態に係るマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置の概念断面図である。

[図2]格子定数とマグネシウム固溶量との関係を示すグラフである。

[図3]分光蛍光光度計により測定されたPLスペクトルである。

[図4]PLスペクトルのピーク波長とMg固溶量との関係を示すグラフである。

。

[図5]レーザー回折散乱法により測定された粒度分布である。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、本発明に係るマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置の実施形態の一例について図面を用いて詳細に説明する。

[0018] マグネシウム含有酸化亜鉛製造装置10は、金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気

を発生させる亜鉛蒸気発生部 11 と、亜鉛蒸気発生部 11 と並列して配置されているマグネシウム蒸気発生部 15 と、亜鉛蒸気発生部 11 とマグネシウム蒸気発生部 15 の上方に配置され亜鉛蒸気とマグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を噴出する混合蒸気噴出ノズル 20 と、混合蒸気噴出ノズル 20 の上方に配置され、混合蒸気と酸化性ガスとを反応させる酸化性ガス接触部 19 とを備える。

[0019] 亜鉛蒸気発生部 11 は、金属亜鉛が收容された亜鉛收容容器 12 と、亜鉛收容容器 12 の上面以外を覆うように配置された熱源 14 と、亜鉛收容容器 12 の上面中心部から混合蒸気噴出ノズル 20 に接続された亜鉛蒸気噴出ノズル 24 とを備える。

[0020] 亜鉛收容容器 12 は、内部に金属亜鉛が收容されており、その形状は特に制限されないが、円柱状のものが好ましい。亜鉛收容容器 12 の上面の中心より外側には、外部からキャリアガスを亜鉛收容容器 12 内に導入するためのキャリアガス導入管 26 が接続されている。熱源 14 としては、金属亜鉛を蒸気になるまで加熱できるものであれば特に制限はない。例えば、抵抗加熱、フレイム加熱、及び高周波加熱を挙げることができる。亜鉛蒸気発生手段としては、金属亜鉛が收容された亜鉛收容容器と、亜鉛收容容器の上面以外を覆う熱源と、亜鉛蒸気を混合蒸気噴出ノズル内に噴出させる亜鉛蒸気噴出ノズルとを備え、さらにキャリアガスを亜鉛收容容器内に導入するキャリアガス導入管が接続された亜鉛蒸気発生部が好ましく挙げられる。

[0021] マグネシウム蒸気発生部 15 は、金属マグネシウムが收容されたマグネシウム收容容器 16 と、マグネシウム收容容器 16 の上面以外を覆うように配置された熱源 18 と、マグネシウム收容容器 16 の上面中心部から混合蒸気噴出ノズル 20 内に延びるマグネシウム蒸気噴出ノズル 28 とを備える。

[0022] マグネシウム收容容器 16 は、内部に金属マグネシウムが收容されており、その形状は特に制限されないが、円柱状のものが好ましい。マグネシウム收容容器 16 の上面の中心より外側には、外部からキャリアガスをマグネシウム收容容器 16 内に導入するためのキャリアガス導入管 30 が接続されて

いる。熱源 18 としては、金属マグネシウムを蒸気になるまで加熱できるものであれば特に制限はない。例えば、抵抗加熱、フレイム加熱、及び高周波加熱を挙げることができる。マグネシウム蒸気発生手段としては、金属マグネシウムが收容されたマグネシウム收容容器と、マグネシウム收容容器の上面以外を覆う熱源と、マグネシウム蒸気を混合蒸気噴出ノズル内に噴出させるマグネシウム蒸気噴出ノズルとを備え、さらにキャリアガスをマグネシウム收容容器内に導入するキャリアガス導入管が接続されたマグネシウム蒸気発生部が好ましく挙げられる。

[0023] 混合蒸気噴出ノズル 20 は、噴出口が上方に開口している有底円筒形状のノズルであり、底の中心部に亜鉛蒸気噴出ノズル 24 の噴出口が接続されている。また、混合蒸気噴出ノズル 20 の底面の中心以外の位置から、上方に向かって、マグネシウム蒸気噴出ノズル 28 が、その底面の位置から混合蒸気噴出ノズル 20 内の中心軸の位置まで湾曲してその中心軸方向に沿って、混合蒸気噴出ノズル 20 内に延在している。マグネシウム蒸気噴出ノズル 28 は、その直径が混合蒸気噴出ノズル 20 よりも小さく、混合蒸気噴出ノズル 20 の開口よりも低い位置で上方を向いて開口している。すなわち、亜鉛蒸気噴出ノズル 24 及びマグネシウム噴出ノズル 28 は、混合蒸気噴出ノズル 20 の噴出口よりも上流側に位置し、噴出された亜鉛蒸気及びマグネシウム蒸気が十分混合するように配設されている。混合蒸気噴出ノズル 20 には、スワールノズルが接続されていてもよく、スワール翼が備えられていてもよい。混合蒸気生成手段としては、その噴出口が上方に開口し、亜鉛蒸気噴出ノズルの噴出口がその底部に接続され、マグネシウム噴出ノズルがその底部から内部に延在している、前述のような混合蒸気噴出ノズルが好ましく挙げられる。

[0024] 亜鉛收容容器 12 の上面及びマグネシウム收容容器 16 の上面、亜鉛蒸気噴出ノズル 24 及びマグネシウム蒸気噴出ノズル 28、並びに混合蒸気噴出ノズル 20 は、熱源 32 により覆われている。熱源 32 としては、亜鉛及びマグネシウムを沸点以上に加熱できるものであれば特に制限はなく、例えば

、抵抗加熱、フレイム加熱、及び高周波加熱を挙げることができる。

[0025] 酸化性ガス接触部 19 は、円柱形状の酸化反応容器 21 と、酸化反応容器 21 の底面よりも上部の側面であって酸化反応の効率を損なわない位置に酸化性ガス導入手段とを備える。酸化性ガス導入手段としては、例えば、酸化性ガス供給ノズル 22 等が用いられる。酸化反応容器 21 の底面中心部には、混合蒸気噴出ノズル 20 が接続されている。酸化性ガス供給ノズル 22 は、円周方向に等間隔に 2 本備えられているが、間隔や本数は何ら制限されるものではない。酸化性ガス供給ノズル 22 の本数は複数本であることが好ましく、2~4 本であることがさらに好ましい。酸化反応容器 21 の上面の中心部には、マグネシウム含有酸化亜鉛を排出する排出口 34 が設置されている。酸化性ガス接触手段としては、酸化反応容器と、酸化性ガス導入ノズルとを備えた、前記酸化性ガス接触部が好ましく挙げられる。

[0026] 次に、本実施形態に係るマグネシウム含有酸化亜鉛製造装置 10 を用いたマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法について説明する。

[0027] まず、亜鉛収容容器 12 内に収容された金属亜鉛を熱源 14 によって亜鉛の沸点以上、例えば 1000℃以上、好ましくは 1000~1200℃に加熱し、亜鉛蒸気を発生させる。同時に、マグネシウム収容容器 16 内に収容された金属マグネシウムを熱源 18 によってマグネシウムの沸点以上、例えば 1200℃以上、好ましくは 1200~1400℃に加熱し、マグネシウム蒸気を発生させる。

[0028] 発生した亜鉛蒸気は亜鉛蒸気噴出ノズル 24 へ、マグネシウム蒸気はマグネシウム蒸気噴出ノズル 28 へ流入する。混合蒸気噴出ノズル 20 の閉塞防止等のため、アルゴン又はヘリウム等の不活性ガスをキャリアガスとしてキャリアガス導入管 26 から亜鉛収容容器 12 内へ、キャリアガス導入管 30 からマグネシウム収容容器 16 内へ供給する。キャリアガスは、亜鉛蒸気及びマグネシウム蒸気の温度を低下させないように予め加熱して供給するのが好ましい。例えば、亜鉛収容容器 12 内に導入するキャリアガスは 1000~1200℃、マグネシウム収容容器 16 に導入するキャリアガスは 120

0～1400℃に加熱して導入する。

- [0029] 亜鉛蒸気は、亜鉛蒸気噴出ノズル24を通して噴出口から混合蒸気噴出ノズル20に噴出する。マグネシウム蒸気は、マグネシウム蒸気噴出ノズル28を通して噴出口から混合蒸気噴出ノズル20内に噴出する。マグネシウム蒸気噴出ノズル28の噴出口は、混合蒸気噴出ノズル20内に、混合蒸気噴出ノズル20の噴出口よりも下方かつ亜鉛蒸気噴出ノズル24の噴出口よりも上方に位置するため、マグネシウム蒸気は、混合蒸気噴出ノズル20内を流れる亜鉛蒸気内に噴出することになる。したがって、亜鉛蒸気とマグネシウム蒸気とが効率よく混合する。
- [0030] 亜鉛蒸気噴出ノズル24、マグネシウム蒸気噴出ノズル28、及び混合蒸気噴出ノズル20は、熱源32により、1200～1400℃に加熱されているのが好ましい。亜鉛蒸気の温度がマグネシウム蒸気の温度よりも低いため、加熱しない場合は、マグネシウム蒸気が亜鉛蒸気で冷却されて、マグネシウムが偏析し、高濃度にマグネシウムが固溶したマグネシウム含有酸化亜鉛が得られない場合がある。
- [0031] 混合蒸気は、マグネシウムの含有割合（モル比）が $0 < \text{Mg} / (\text{Zn} + \text{Mg}) \leq 0.25$ の範囲であることが好ましい。前記式において、マグネシウムの含有割合が0.05以上であることがさらに好ましく、0.08以上であることが特に好ましく、0.10以上であることが特に好ましく、0.20を超えることが最も好ましい。このようなマグネシウム含有割合にすると、青色蛍光体に適した、特にマグネシウム含有量の高いマグネシウム含有酸化亜鉛が得られる。また、マグネシウム含有割合が0.25以下であることが好ましく、このようなマグネシウム含有割合にすると、マグネシウム含有酸化亜鉛中に立方晶のMgOが混入することを回避することができる。
- [0032] 混合蒸気のマグネシウムの含有割合は、例えば、亜鉛蒸気及びマグネシウム蒸気の供給速度で制御することができる。供給速度は、例えば、熱源14及び熱源18の加熱温度や、キャリアガス供給管26及びキャリアガス供給管30からのキャリアガス供給量により制御することができる。

[0033] 混合蒸気噴出ノズル20から噴出する亜鉛蒸気とマグネシウム蒸気との混合蒸気は、酸化反応容器21内に流入し、酸化性ガス供給ノズル22から導入される酸化性ガスと接する。酸化性ガスとしては、空気、酸素、及び酸素富化空気を挙げることができる。これによって混合蒸気中のマグネシウムと亜鉛が直ちに酸化されて粉末状のマグネシウム含有酸化亜鉛が生成する。粉末の粒径は、原料となる亜鉛蒸気やマグネシウム蒸気の濃度、酸化反応温度、及び酸化反応時間などにより制御することができる。粒径を大きくしたい場合は、例えば、原料となる亜鉛やマグネシウムの蒸発速度を上げ、酸化反応温度を上げ、さらに混合蒸気噴出ノズル20の直径を大きくして気流速度を落として酸化反応時間を長くする。酸化反応の条件は、特に制限されず、気相法による酸化亜鉛の製造で採用される公知の条件を採用することができる。

[0034] 生成したマグネシウム含有酸化亜鉛は、排出口34からバグフィルタ等の製品捕集器（図示せず）へと導かれて捕集される。このようにして得られたマグネシウム含有酸化亜鉛は、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ で表される。ここで、 x は、0より大きく0.25以下であることが好ましく、0.05以上0.25以下であることがさらに好ましく、0.08以上0.25以下であることがよりさらに好ましく、0.10以上0.25以下であることが特に好ましく、0.20より大きく0.25以下であることが最も好ましい。 x の値は、混合蒸気に含まれるマグネシウムの割合によって調節することができる。捕集されたマグネシウム含有酸化亜鉛の純度は、99.9質量%以上であることが好ましい。本実施形態に係るマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法によれば、マグネシウム含有酸化亜鉛は粒径が揃った粉末として得ることができる。この粉末は、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を有し、還元雰囲気下において加熱処理などして酸素欠陥を導入することにより、マグネシウムが固溶していない還元型の酸化亜鉛（ $Zn : ZnO$ ）の発光ピーク波長である500nmよりも短波長の発光ピークを示す傾向をもつので、青色蛍光体、特に蛍光表示管や電界放出用の青色蛍光体として用いることができる。

実施例

[0035] 次に、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。なお、マグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置は、図1に概略示されるものを用いた。

[0036] [実施例1]

亜鉛收容容器12（内径150mm，高さ200mm）内に收容された金属亜鉛（高純度化学研究所製：純度99.9質量%以上）を熱源14により1000℃に加熱し、アルゴンガスを10NL/minでキャリアガス供給管26より供給した。亜鉛蒸気は、0.90kg/hで発生した。同時に、マグネシウム收容容器16（内径150mm，高さ200mm）内に收容された金属マグネシウム（高純度化学研究所製：純度99.9質量%以上）を熱源18により1200℃に加熱し、アルゴンガスを1NL/minでキャリアガス供給管30より供給した。マグネシウム蒸気は、0.01kg/hで発生した。

[0037] 発生した亜鉛蒸気は、亜鉛蒸気噴出ノズル24（内径4mm）を通過して混合蒸気噴出ノズル20（内径20mm，長さ50mm）に噴出させ、同時に、発生したマグネシウム蒸気は、マグネシウム蒸気噴出ノズル28（内径4mm，混合蒸気噴出ノズル20内の長さ20mm）から混合蒸気噴出ノズル20内に噴出させた。これにより、亜鉛蒸気とマグネシウム蒸気を混合した。なお、混合蒸気噴出ノズル20内の温度は、マグネシウム收容容器16と同じ温度であった。混合された混合蒸気は、混合蒸気噴出ノズル20から酸化反応容器21内に噴出させた。酸化反応容器21内には、酸化性ガス供給ノズルから100NL/minで空気を供給し、混合蒸気と空気とを接触させ、酸化反応を行った。これにより生成したマグネシウム含有酸化亜鉛は、吸引ファン（図示せず）により、排出口34からバグフィルタ（図示せず）に導いて捕集し、実施例1に係るマグネシウム含有酸化亜鉛を得た。実施例1に係るマグネシウム含有酸化亜鉛は粉末状であった。製造条件を表1に示す。得られたマグネシウム含有酸化亜鉛は、以下のようにして分析した。

[0038] (組成)

マグネシウム含有酸化亜鉛の組成は、ICP発光分析により分析した。結果を表2に示す。

[0039] (結晶相)

マグネシウム含有酸化亜鉛の結晶構造は、粉末X線回折により測定した。結果を表2に示す。

[0040] (Mg固溶量)

結晶相の測定結果(六方晶生成)及び組成の測定結果(Mg含有量)よりマグネシウム固溶量を求めた。結果を表2に示す。

[0041] (格子定数)

Si標準粉末を内部標準とした粉末X線回折より格子定数を求めた。結果を表2に示す。また、格子定数とマグネシウム固溶量との関係を図2に示す。

[0042] (ピーク波長)

マグネシウム含有酸化亜鉛のPLスペクトルのピーク波長を、次のように測定した。まず、マグネシウム含有酸化亜鉛の粉末を、アルゴンガスに水素ガスを5体積%含有させた雰囲気中で、800°Cで2時間、還元処理することにより、マグネシウム含有酸化亜鉛の粉末に酸素欠陥を導入し、青色蛍光体粉末とした。この粉末のPLスペクトルを分光蛍光光度計(日本分光製; FP-6500)により、励起波長320nmで測定した。結果を表2及び図3に示す。また、PLスペクトルのピーク波長とMg固溶量との関係を図4に示す。

[0043] (不純物)

マグネシウム含有酸化亜鉛の金属不純物(Pb, Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Ag, Cd, Te, Bi)は、ICP発光分析により測定した。金属不純物の含有量は55ppm、マグネシウム含有酸化亜鉛の純度は99.99質量%以上であった。実施例1の結果の詳細を表3に示す。

[0044] (粒度分布)

マグネシウム含有酸化亜鉛の粒度分布は、レーザー回折散乱法（堀場製作所製；LA-910）により測定した。結果は、図5に示すように単分散でシャープな粒度分布であった。

[0045] [表1]

	Zn			Mg			モル比 *1	空気供給量 (NL/min)
	収容容器の温度 (°C)	アルゴンガス供給量 (NL/min)	蒸気発生量(kg/h)	収容容器の温度 (°C)	アルゴンガス供給量 (NL/min)	蒸気発生量(kg/h)		
実施例1	1000	10	0.90	1200	1	0.01	0.03	100
実施例2	1000	10	0.90	1200	2	0.02	0.06	100
実施例3	1020	10	0.92	1250	2	0.04	0.10	100
実施例4	1050	10	0.95	1250	4	0.06	0.15	100
実施例5	1070	10	0.97	1300	5	0.09	0.20	100
実施例6	1070	10	0.97	1330	5	0.12	0.25	100
比較例1	1100	10	1.00	-	-	-	-	100

*1：モル比は、下式により算出した。

$$\text{モル比} = (\text{Mg 蒸気発生量 (mol/h)}) / ((\text{Zn 蒸気発生量 (mol/h)}) + (\text{Mg 蒸気発生量 (mol/h)}))$$

[0046]

[表2]

	組成	結晶相	Mg固溶量(モル%)	格子定数		ピーク波長(nm)
				a軸(nm)	c軸(nm)	
実施例1	Zn _{0.97} Mg _{0.03} O	六方晶	3	0.3249	0.5205	492
実施例2	Zn _{0.94} Mg _{0.06} O	六方晶	6	0.3249	0.5204	487
実施例3	Zn _{0.90} Mg _{0.10} O	六方晶	10	0.3250	0.5202	477
実施例4	Zn _{0.85} Mg _{0.15} O	六方晶	15	0.3250	0.5200	474
実施例5	Zn _{0.80} Mg _{0.20} O	六方晶	20	0.3251	0.5195	472
実施例6	Zn _{0.75} Mg _{0.25} O	六方晶	25	0.3252	0.5194	471
比較例1	ZnO	六方晶	-	0.3249	0.5205	500

[0047] [表3]

金属不純物含有量 (ppm)														
Pb	Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Ag	Cd	Te	Bi	合計
7.4	5.0	2.8	14	9.8	4.2	3.6	2.6	1.0	1.8	0.5	0.5	0.6	0.9	55

[0048] 実施例1に係るマグネシウム含有酸化亜鉛は、原料が金属亜鉛と金属マグネシウムのみであることから、得られるマグネシウム含有酸化亜鉛はフッ素や塩素等のハロゲン成分を含んでいない。

[0049] [実施例2～6]

表1に記載されている条件とした以外は、実施例1と同様の方法でマグネシウム含有酸化亜鉛を得た。組成、結晶相、Mg固溶量、格子定数、及びピーク波長については、実施例1と同様にして求め、同様に結果を表2に示した。また、不純物と粒度分布についても実施例1と同様にして求め、同様の結果が得られた。実施例2乃至6に係るマグネシウム含有酸化亜鉛は、原料が金属亜鉛と金属マグネシウムのみであることから、得られるマグネシウム

含有酸化亜鉛はフッ素や塩素等のハロゲン成分を含んでいない。

[0050] [比較例 1]

マグネシウム蒸気を供給せず、表 1 に記載されている条件とした以外は、実施例 1 と同様の方法で酸化亜鉛を得た。組成、結晶相、Mg 固容量、格子定数、及びピーク波長については、実施例 1 と同様にして求め、同様に結果を表 2 に示した。

[0051] 実施例 1 乃至 6 から、結晶相としては、六方晶ウルツ鉱型構造を持つ ZnO 型固溶体に相当する回折ピーク以外は認められなかったことから、高純度のマグネシウム含有酸化亜鉛が得られたことが分かる。また、レーザー回折散乱法により測定した粒度分布 (図 5) がシャープであったことから、粒径の揃った均一なマグネシウム含有酸化亜鉛が得られることが分かる。さらに、格子定数とマグネシウム固容量との関係 (図 2) から、a 軸はマグネシウム固容量による変化が見られなかったが、c 軸はマグネシウム固容量の増加に伴って格子定数の減少が見られた。すなわち、マグネシウムが酸化亜鉛に連続的に固溶していることが分かる。さらに、ピーク波長と Mg 固容量との関係 (図 4) から、25.0 モル%以下の範囲でマグネシウムが固溶するに従ってピーク波長が短波長側にシフトし、酸化亜鉛系の青色蛍光体が生成していることが分かる。特に、固容量が 10~25 モル%の場合、ピーク波長は 477~471 nm まで短波長側にシフトし、青色蛍光体として適したマグネシウム含有酸化亜鉛が得られることが分かる。

符号の説明

[0052] 10 : マグネシウム含有酸化亜鉛製造装置

11 : 亜鉛蒸気発生部

12 : 亜鉛収容容器

14, 18 : 熱源

15 : マグネシウム蒸気発生部

16 : マグネシウム収容容器

19 : 酸化性ガス接触部

- 20 : 混合蒸気噴出ノズル
- 21 : 酸化反応容器
- 22 : 酸化性ガス供給ノズル

請求の範囲

- [請求項1] 金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気を発生させる工程と、
金属マグネシウムを加熱してマグネシウム蒸気を発生させる工程と、
、
前記亜鉛蒸気と前記マグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を生成する工程と、
前記混合蒸気に酸化性ガスを接触させてマグネシウム含有酸化亜鉛を生成する工程とを備え、
前記混合蒸気中の亜鉛の含有量は、マグネシウムよりも多いことを特徴とするマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法。
- [請求項2] 前記混合蒸気のマグネシウムの含有割合（モル比）が $0 < \text{Mg} / (\text{Zn} + \text{Mg}) \leq 0.25$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法。
- [請求項3] 前記混合蒸気のマグネシウムの含有割合（モル比）が $0.05 \leq \text{Mg} / (\text{Zn} + \text{Mg}) \leq 0.25$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造方法。
- [請求項4] 請求項1乃至3いずれか記載の製造方法により製造されたマグネシウム含有酸化亜鉛であって、前記マグネシウム含有酸化亜鉛が $\text{Zn}_x\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 < x \leq 0.25$) であることを特徴とするマグネシウム含有酸化亜鉛。
- [請求項5] 金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気を発生させる亜鉛蒸気発生手段と、
金属マグネシウムを加熱してマグネシウム蒸気を発生させるマグネシウム蒸気発生手段と、
前記亜鉛蒸気と前記マグネシウム蒸気を混合して混合蒸気を生成させる混合蒸気生成手段と、
前記混合蒸気に酸化性ガスを接触させてマグネシウム含有酸化亜鉛を生成させる酸化性ガス接触手段とを備え、
前記混合蒸気中の亜鉛の含有量は、マグネシウムよりも多くなるよ

うに調整されていることを特徴とするマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

[請求項6] 前記酸化性ガス接触手段は、酸化反応容器と、該酸化反応容器内に前記酸化性ガスを導入する酸化性ガス導入手段とを備え、

前記混合蒸気生成手段は、生成した混合蒸気を前記酸化反応容器内に導入される酸化性ガスと接触させるように、前記混合蒸気を前記酸化反応容器内に噴出させる混合蒸気噴出ノズルを備えていることを特徴とする請求項5記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

[請求項7] 前記亜鉛蒸気発生手段は、発生させた亜鉛蒸気を前記混合蒸気噴出ノズル内に噴出させる亜鉛蒸気噴出ノズルを備え、

前記マグネシウム蒸気発生手段は、発生させたマグネシウム蒸気を前記混合蒸気噴出ノズル内に噴出させるマグネシウム蒸気噴出ノズルを備え、

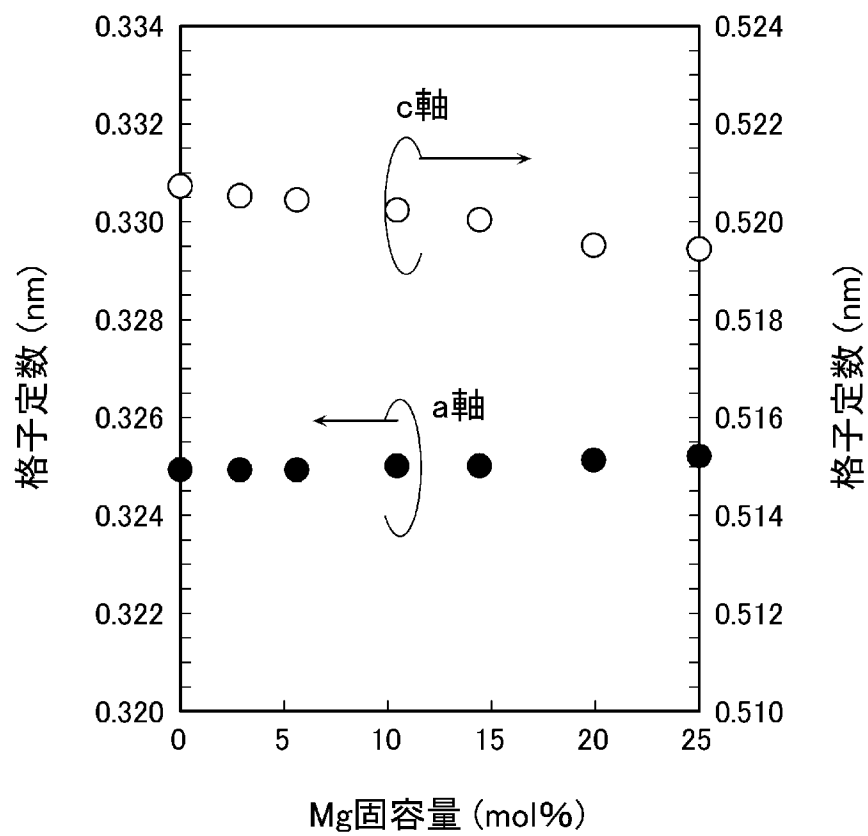
前記亜鉛蒸気噴出ノズル及びマグネシウム蒸気噴出ノズルの噴出口は、噴出された亜鉛蒸気及びマグネシウム蒸気が十分に混合するように、前記混合蒸気噴出ノズルの噴出口よりも上流側に位置することを特徴とする請求項6記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

[請求項8] 前記マグネシウム蒸気噴出ノズルの噴出口は、混合蒸気噴出ノズル内を流動する亜鉛蒸気に囲まれた状態でマグネシウム蒸気を噴出させるように構成されていることを特徴とする請求項7記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

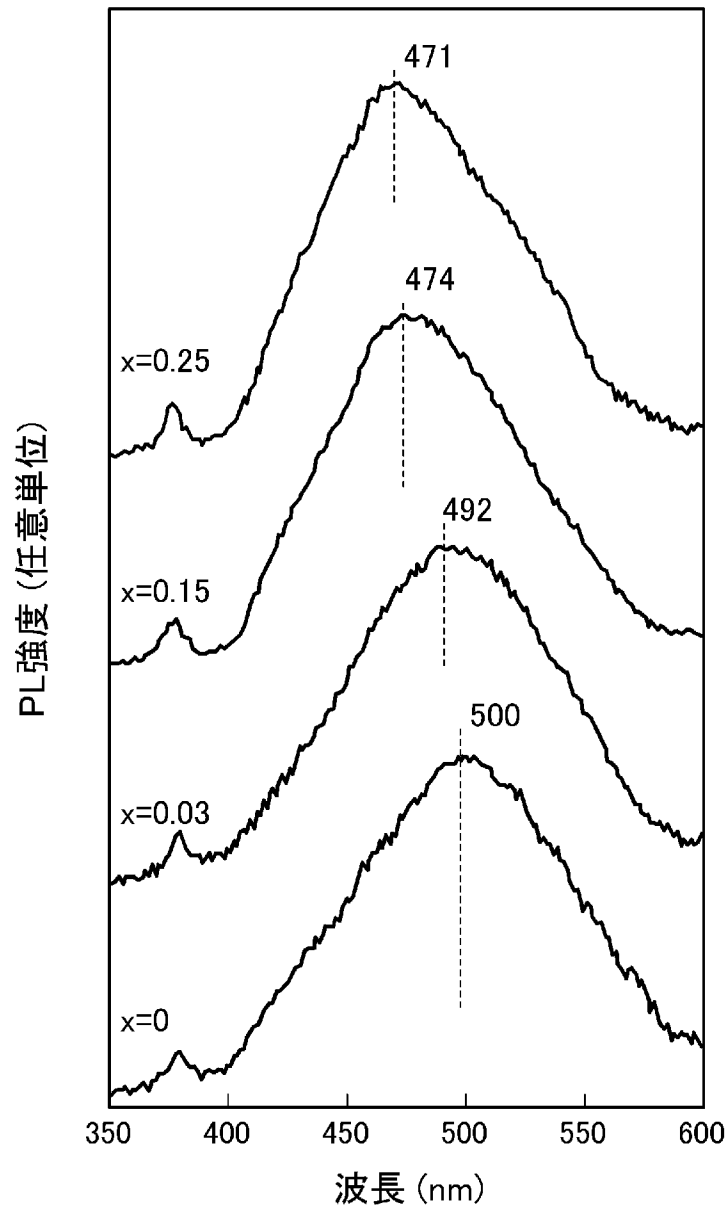
[請求項9] 前記亜鉛蒸気噴出ノズルの噴出口は、前記マグネシウム蒸気噴出ノズルよりも上流側に位置することを特徴とする請求項7又は8記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

[請求項10] 前記亜鉛蒸気噴出ノズルと、マグネシウム蒸気噴出ノズルと、前記混合蒸気噴出ノズルとを加熱する熱源をさらに備えたことを特徴とする請求項7乃至9いずれか記載のマグネシウム含有酸化亜鉛の製造装置。

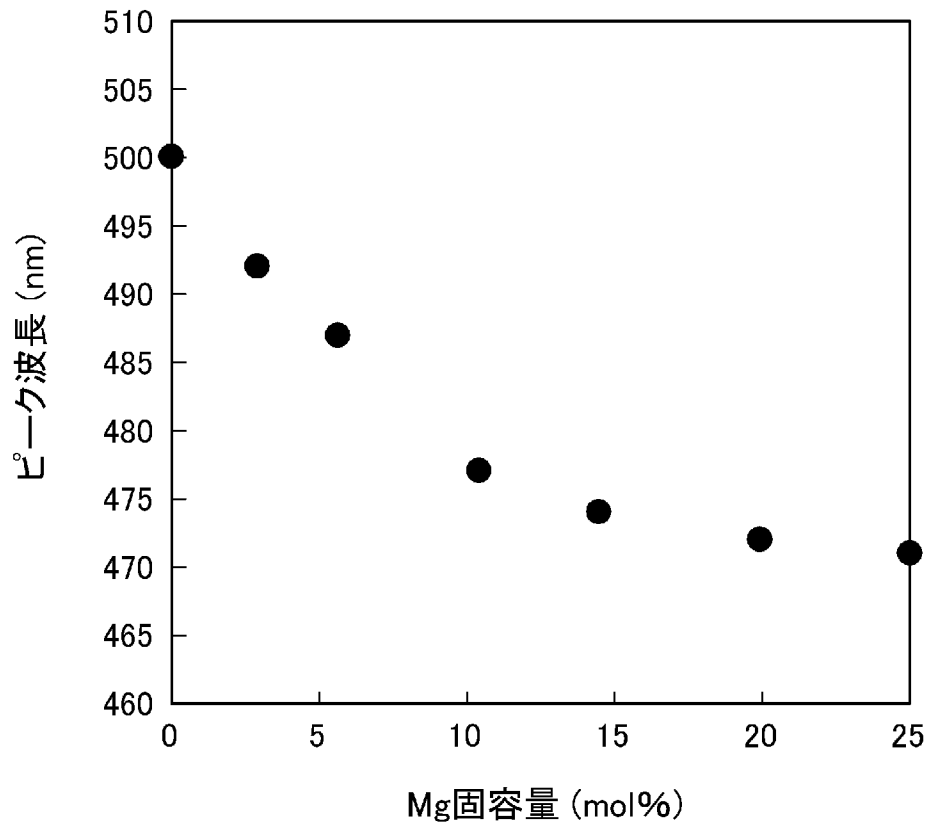
[図2]



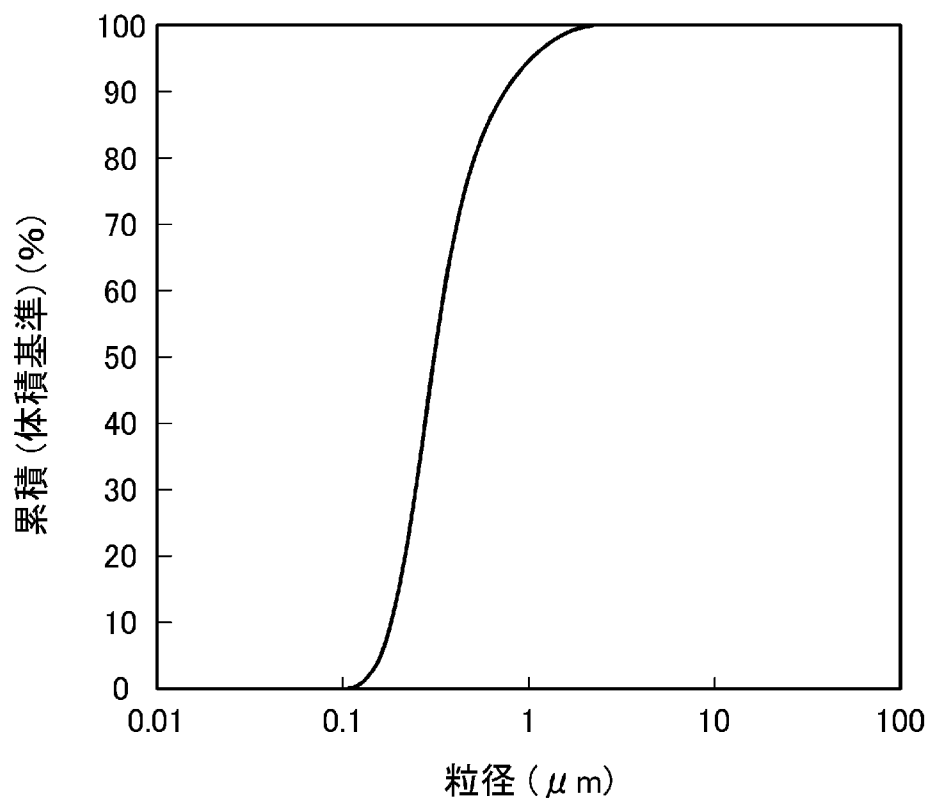
[圖3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G9/00(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)

C01G9/00

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	1996-2010
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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/144242 A2 (DEGUSSA GMBH), 21 December 2007 (21.12.2007), example 8 & JP 2009-539752 A & US 2010/0003179 A1 & CN 101466637 A	4 1-3, 5-10
X A	G.NING et al., Structure and optical properties of Mg _x Zn _{1-x} O nanoparticles prepared by sol-gel method, Optical Materials, 2004.03.11, Vol.27, No.1, pp.1-5	4 1-3, 5-10
X A	S.OHSHIRO et al., Low-temperature Synthesis of Nanometer-sized Single Crystals in MgO-ZnO Solid Solution, Journal of the Japan Society of Colour Material, 2002.07.20, Vol.75, No.7, pp.327-329	4 1-3, 5-10

 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
03 August, 2010 (03.08.10)Date of mailing of the international search report
17 August, 2010 (17.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059550

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 2004-182519 A (Ube Material Industries, Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 61-122106 A (Ube Industries, Ltd.), 10 June 1986 (10.06.1986), claims; page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 13 & US 4721610 A & GB 2168967 A & DE 3540750 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G9/00(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 (IPC))

Int.Cl. C01G9/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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), REGISTRY(STN)

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 A	WO 2007/144242 A2 (DEGUSSA GMBH) 2007.12.21 Example 8 & JP 2009-539752 A & US 2010/0003179 A1 & CN 101466637 A	4 1-3, 5-10
X A	GNING et al., Structure and optical properties of Mg _x Zn _{1-x} O nanoparticles prepared by sol-gel method, Optical Materials, 2004.03.11, Vol.27, No.1, pp.1-5	4 1-3, 5-10

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、一般的な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
03.08.2010

国際調査報告の発送日
17.08.2010

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 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)
 壺内 信吾
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G	3773
----	------

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
X A	S.OHSHIRO et al., Low-temperature Synthesis of Nanometer-sized Single Crystals in MgO-ZnO Solid Solution, 色材協会誌, 2002.07.20, Vol.75, No.7, pp.327-329	4 1-3, 5-10
A	JP 2004-182519 A (宇部マテリアルズ株式会社) 2004.07.02 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 61-122106 A (宇部興産株式会社) 1986.06.10 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第16行~右下欄第13行 & US 4721610 A & GB 2168967 A & DE 3540750 A1	1-10