

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4228628号
(P4228628)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/79 (2006.01)
H O 1 J 11/02 (2006.01)C O 9 K 11/79 C P R
H O 1 J 11/02 B

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-250353 (P2002-250353)
 (22) 出願日 平成14年8月29日(2002.8.29)
 (65) 公開番号 特開2004-83828 (P2004-83828A)
 (43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)
 審査請求日 平成17年7月8日(2005.7.8)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (72) 発明者 武田 隆史
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
 会社内
 (72) 発明者 大野 慶司
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
 会社内
 (72) 発明者 宮崎 進
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子用蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $(M^{1}_{1-a}L n^2_a)_2(M^{2}_{1-b}L n^1_b)_2M^3_2O_9$ (式中の M^1 は $C a$ であり、 M^2 は Y であり、 M^3 は $S i$ であり、 $L n^1$ は $C e$ であり、 $L n^2$ は $E u$ であり、 a は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 b は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 $a + b$ は 0 より大きい。ただし、 $L n^1$ および $L n^2$ の両方があることはない。) で表されることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項2】

請求項1記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル(以下「PDP」という。)および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体はPDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられている。真空紫外線等によって励起して発光させる蛍光体はすでに知られており、例えば、Ba、Mg、Al、Oと付活剤(Eu)とからなるBaMgAl₁₀O₁₇:Euが青色蛍光体として、Zn、Si、Oと付活剤(Mn)とからなるZn₂SiO₄:Mnが緑色蛍光体として、Y、

Gd、B、Oと付活剤(Eu)とからなる(Y, Gd)BO₃:Euが赤色蛍光体として実用化されている。しかしながら、真空紫外線励起発光素子に用いられている蛍光体にはさらなる輝度の向上が望まれている。

【0003】

一方、Extended abstracts of the sixth international conference on the science and technology of display phosphors, 21-24には、CaとMgとSiとOと付活剤としてEuとが含有され、組成式CaMgSi₂O₆:Euにより表わされる蛍光体が真空紫外線励起発光素子用の蛍光体として開示されているが、輝度は十分ではなかった。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、より一層輝度の高い真空紫外線励起発光素子用の蛍光体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上が含有されてなる蛍光体は真空紫外線励起により従来の蛍光体より一層高い輝度を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0006】

すなわち本発明は、以下の(1)~(5)に関するものである。

(1) Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上である第一の金属元素M¹と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上である第二の金属元素M²と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である第三の金属元素M³とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上である第四の金属元素Ln¹が含有されてなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

30

(2) 金属酸化物が、一般式M¹M²_mM³O_{(2+3m+4n)/2}(式中のM¹、M²およびM³は前記と同じ意味を有し、mは0.5以上1.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。)で表される金属酸化物である前記(1)記載の蛍光体。

(3) 一般式(M¹_{1-a}Ln²_a)₂(M²_{1-b}Ln¹_b)₂M³₂O₉(式中のM¹、M²、M³およびLn¹はそれぞれ前記と同じ意味を有し、Ln²はSm、Eu、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上であり、aは0以上0.5以下の範囲であり、bは0以上0.5以下の範囲であり、a+bは0より大きい。)で表される前記(2)記載の蛍光体。

(4) 一般式(M¹_{1-c}Ln²_c)₃(M²_{1-d}Ln¹_d)₂M³₂O₁₀(式中のM¹、M²、M³、Ln¹およびLn²はそれぞれ前記と同じ意味を有し、cは0以上0.5以下の範囲であり、dは0以上0.5以下の範囲であり、c+dは0より大きい。)で表される前記(2)記載の蛍光体。

40

(5) 一般式(M¹_{1-e}Ln²_e)₃(M²_{1-f}Ln¹_f)₂M³₆O₁₈(式中のM¹、M²、M³、Ln¹およびLn²はそれぞれ前記と同じ意味を有し、eは0以上0.5以下の範囲であり、fは0以上0.5以下の範囲であり、e+fは0より大きい。)で表される前記(2)記載の蛍光体。

【0007】

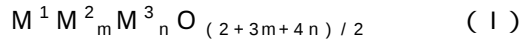
【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の真空紫外線励起発光素子用の蛍光体は、Ca、SrおよびBaからなる群より選

50

ばれる１種以上である第一の金属元素 M^1 と、 Y 、 La 、 Gd および Lu からなる群より選ばれる１種以上である第二の金属元素 M^2 と、 Si および Ge からなる群より選ばれる１種以上である第三の金属元素 M^3 とを含有する金属酸化物に、付活剤として Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb および Mn からなる群より選ばれる１種以上である第四の金属元素 Ln^1 が含有されてなる蛍光体であり、金属酸化物が一般式



(式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有し、 m は 0.5 以上 1.5 以下の範囲であり、 n は 0.5 以上 2.5 以下の範囲である。)

で表される金属酸化物である蛍光体が好ましい。

10

【0008】

本発明の蛍光体の発光色は付活剤として含まれる金属元素とその価数によって変化する。例えば、３価の Tb が含有されれば通常は緑色となるが、同じ Eu であっても、 Eu が２価であり上記一般式(I)の２価の M^1 を置換している場合は発光色は通常は青色となり、 Eu が３価となり上記一般式の３価の M^2 を置換していれば発光色は通常は赤色となる。

【0009】

一般式(I)において $m = 1$ および $n = 1$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式



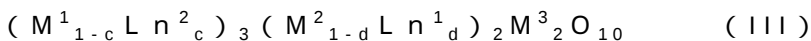
(ただし、 a は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 b は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 $a + b$ は 0 より大きい。)

20

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $a + b$ は 0.03 以上 0.3 以下の範囲がさらに一層好ましい。

【0010】

また、一般式(I)において $m = 2/3$ および $n = 2/3$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式



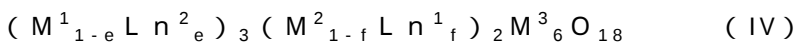
(ただし、 c は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 d は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 $c + d$ は 0 より大きい。)

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $c + d$ は 0.03 以上 0.3 以下の範囲がさらに一層好ましい。

30

【0011】

また、一般式(I)において $m = 2/3$ および $n = 2$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式



(ただし、 e は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 f は 0 以上 0.5 以下の範囲であり、 $e + f$ は 0 より大きい。)

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $e + f$ は 0.03 以上 0.3 以下の範囲がさらに一層好ましい。

40

【0012】

以下に本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により Ca 、 Sr および Ba からなる群より選ばれる１種以上、 Y 、 La 、 Gd および Lu からなる群より選ばれる１種以上、 Si および Ge からなる群より選ばれる１種以上とを含有する金属酸化物に、付活剤として Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、および Mn からなる群より選ばれる１種以上が含有されてなる蛍光体になりうる混合物を焼成することにより製造することができる。すなわち、これらの金属元素を含む化合物を所定の組成となるように秤量して混合した後、焼成することにより製造することができる。

【0013】

50

例えば、本発明の蛍光体の好ましい組成の例として、組成式が $\text{Ca}_2(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ で表される蛍光体は、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 SiO_2 を $\text{Ca}:\text{Y}:\text{Eu}:\text{Si}$ のモル比が 1:0.95:0.05:1 になるように秤量して混合した後、大気中で例えば 1600 で焼成することにより得ることができる。

【0014】

本発明の蛍光体を製造するためのカルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、イットリウム化合物、ランタン化合物、ガドリニウム化合物、ルテニウム化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物としては、また、付活剤となるセリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、マンガンを含む化合物としては、高純度（純度 99 重量%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（純度 99 重量%以上）の酸化物を用いることができる。これらの化合物の混合には、通常工業的に用いられているボールミル、V 型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。

【0015】

次いで、得られた混合物を、例えば 1000 から 1700 の温度範囲にて 1 ~ 100 時間焼成することにより本発明の蛍光体を得られる。原料に水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものを使用した場合、焼成の前に、化合物の分解や水分の除去のために、例えば 600 から 900 の温度範囲にて仮焼することも可能である。

【0016】

焼成の雰囲気は特に限定されるものではないが、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムを付活剤として用いた場合は空気、酸素、酸素を含むアルゴン等の酸化性雰囲気中で焼成することが好ましく、セリウム、テルビウムを付活剤として用いた場合は、例えば水素を 0.1 ~ 10 体積%含む窒素や水素を 0.1 ~ 10 体積%含むアルゴン等の還元性雰囲気中で焼成することが好ましい。ユーロピウム、イッテルビウム、サマリウム、マンガンを付活剤として用いた場合で、それぞれの元素の価数をそれぞれの元素の高い方の価数に保ちたい場合は前記のような酸化性雰囲気中で焼成することが好ましく、それぞれの元素の低い方の価数に保ちたい場合は前記のような還元性雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0017】

また仮焼を行うときの雰囲気は特に限定されず、酸化性雰囲気、還元性雰囲気窒素やアルゴン等の不活性雰囲気のいずれでもよい。また、焼成反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。蛍光体の粒子の結晶性を高めるために、再焼成することもできる。

【0018】

さらに上記方法にて得られた蛍光体を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉砕解砕することができる。また、洗浄、分級することができる。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、再焼成を行うこともできる。

【0019】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は真空紫外線励起によって高い輝度を得られ、PDP および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適である。

【0020】

ここで、本発明の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光素子の例として PDP の製造方法について説明する。PDP の製造方法としては、例えば、特開平 10 - 195428 号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーと混合して蛍光物質ペーストを調製する。この蛍光体ペーストまたは蛍光物質ペーストをスクリーン印刷などの方法によって背面基板の内面の隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ

10

20

30

40

50

状の基板表面と隔壁面に塗布した後、300～600の温度範囲で熱処理し、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを製造することができる。

【0021】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】

比較例1

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学工業（株）製、 MgCO_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）の各原料を $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が0.97:1:0.015:2になるように秤量、混合した後、2体積%の H_2 を含有するAr雰囲気中で1400の温度で2時間焼成した。このようにして、組成式が $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa(5×10^{-2} Torr)以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、得られた輝度を100とした。

【0023】

実施例1

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化イットリウム（信越化学工業（株）製、 Y_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が0.95:0.5:0.025:1になるように配合、混合した後、2体積% H_2 含有Ar雰囲気中で1400の温度で2時間保持して焼成した。このようにして、組成式が $(\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ （一般式（II）において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^2 がEu、 $a=0.05$ 、 $b=0$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa(5×10^{-2} Torr)以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、得られた輝度は比較例1の輝度を100とすると、108であった。

【0024】

実施例2

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化イットリウム（信越化学工業（株）製、 Y_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が1:0.475:0.025:1になるように配合、混合した後、大気中で1600の温度で2時間焼成した。このようにして、組成式が $\text{Ca}_2(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ （一般式（II）において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^1 がEu、 $a=0$ 、 $b=0.05$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa(5×10^{-2} Torr)以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、赤色の発光を示し、得られた輝度は比較例1の輝度を100とすると、125であった。

【0025】

実施例3

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化セリウム（信越化学工業（株）製、 CeO_2 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{SiO}_2$ のモル比が1:0.475:0.05:1になるように配合、

混合した後、還元雰囲気中で1400の温度で2時間保持して焼成した。このようにして、組成式が $\text{Ca}_2(\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ （一般式(II)において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^1 がCe、 $a=0$ 、 $b=0.05$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、 6.7Pa ($5 \times 10^{-2}\text{Torr}$)以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、比較例1の輝度を100とすると、107であった。

【0026】

【発明の効果】

本発明の蛍光体は真空紫外線励起による発光の輝度が高く、特にPDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適であり、高輝度の真空紫外線励起発光素子の実現できるので、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 2 2 9 6 0 (J P , A)
特開昭 5 6 - 8 4 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09K 11/00-11/89
CA(STN)
REGISTRY(STN)