

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4520593号
(P4520593)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9K 11/64 (2006.01)	CO9K 11/64 CPM
CO1F 7/16 (2006.01)	CO1F 7/16
CO1F 11/02 (2006.01)	CO1F 11/02 Z
CO1G 45/00 (2006.01)	CO1G 45/00
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08 B

請求項の数 9 外国語出願 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-224692 (P2000-224692)	(73) 特許権者	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成12年7月26日 (2000.7.26)	(74) 代理人	100137545 弁理士 荒川 聰志
(65) 公開番号	特開2001-139942 (P2001-139942A)	(72) 発明者	アロク・マニ・シリバスター アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ ユナ、フィロメナ・ロード、1378番
(43) 公開日	平成13年5月22日 (2001.5.22)	(72) 発明者	ホリー・アン・コマンゾ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、イースターン・パークウェイ、 2506番
審査請求日	平成19年7月20日 (2007.7.20)		
(31) 優先権主張番号	09/359900		
(32) 優先日	平成11年7月26日 (1999.7.26)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Mn 2+で賦活された緑色発光性 Sr Al 12 O 19 発光材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(Sr_{1-m-q-r-t} Ce_m Pr_q Gd_r Tb_t) (Al_{12-e-g} Mg_e Mn_g) O₁₉
(式中、0 < m < 1、0 < q < 1、0 < r < 0.5、0 < t < 0.5、0 < e < 0.5、
かつ0 < g < 0.5、但し、mとqは共に0とならない、である)によって表わされる組成物。

【請求項 2】

Mnが+2価の状態にある賦活剤イオンを成す請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

式(Sr_{0.5} Ce_{0.3} Gd_{0.1} Tb_{0.1}) (Al_{11.5} Mg_{0.25} Mn_{0.25}) O₁₉によって表わされ
る請求項1記載の組成物。 10

【請求項 4】

式(Sr_{0.5} Ce_{0.15} Pr_{0.15} Gd_{0.1} Tb_{0.1}) (Al_{11.5} Mg_{0.25} Mn_{0.25}) O₁₉によって
表わされる請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

式(Sr_{0.5} Ce_{0.15} Pr_{0.15} Gd_{0.1} Tb_{0.1}) (Al_{11.75} Mn_{0.25}) O₁₉によって表わさ
れる請求項1記載の組成物。

【請求項 6】

ランプ、陰極線管、プラズマディスプレイ装置、液晶ディスプレイ、レーザ、電磁熱量
計、ガンマ線カメラ又は計算器断層撮影スキャナの一部を成す発光装置であって、

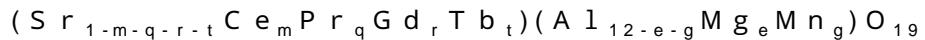
10

20

請求項 1 記載の組成物を含む発光装置。

【請求項 7】

ハウジング、前記ハウジング内に収容されたエネルギー媒体供給源、及び前記ハウジングの内部に収容された発光材料を含んでいて、前記発光材料が式



(式中、 $0 < m < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r < 0.5$ 、 $0 < t < 0.5$ 、 $0 < e < 0.5$ 、かつ $0 < g < 0.5$ 、但し、 m と q は共に0とならない、である)によって表わされるものであることを特徴とする発光装置。

【請求項 8】

ストロンチウム、アルミニウム、マンガン、並びにマグネシウム、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも1種の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩又はシュウ酸塩を混合する工程と、

こうして得られた混合物を加熱して蛍光体を生成させる工程と

を含むことを特徴とする請求項 1 記載の組成物を含む蛍光体の製造方法。

【請求項 9】

ストロンチウム、アルミニウム、酸素、マンガン、並びにマグネシウム、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも1種から成る融液に接触させて単結晶の種晶を配置する工程と、

前記種晶を高温域から低温域に移動させる工程と、前記種晶に接触した状態で単結晶シンチレータを生成させる工程とを含む、請求項 1 記載の組成物を含むシンチレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は各種のイオンが添加された発光材料に関するものであって、更に詳しく言えば、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 及び(又は) Mg^{2+} が添加されかたランプ蛍光体、ディスプレイ蛍光体又はレーザ結晶として使用される $SrAl_2O_19$ に関する。

【0002】

【発明の背景】

発光材料は電磁スペクトルの一部分におけるエネルギーを吸収し、そして電磁スペクトルの別の部分におけるエネルギーを放出する。粉末状の発光材料は一般に蛍光体と呼ばれるのに対し、透明な固体状の発光材料は一般にシンチレータと呼ばれる。

【0003】

有用な蛍光体及びシンチレータの大部分は、スペクトルの可視域外の放射の吸収に応答してスペクトルの可視域内の放射を放出する。すなわち、蛍光体は人間の目が感じない電磁放射を人間の目が感じる電磁放射に変換する機能を果たす。ほとんどの蛍光体は、電磁スペクトルの可視域よりも高エネルギーの領域に対して応答する。すなわち、(蛍光ランプの場合のように)紫外線、(陰極線管の場合のように)電子、及び(放射線写真の場合のように)X線に対して応答性を示す蛍光体及びシンチレータが存在する。

【0004】

大別して、2種の発光材料が認められている。それらは、自己賦活発光材料及び不純物賦活発光材料である。

【0005】

自己賦活発光材料とは、純粋な結晶性ホスト材料が高エネルギー光子を吸収して電子を励起状態に高めた後、それらの電子が光子を放出しながら低エネルギー状態に戻るようなものである。自己賦活発光材料は、励起状態又は低エネルギー状態において電子が有し得るエネルギーの範囲が比較的大きいため、幅の広い発光スペクトルを有するのが普通である。すなわち、ある励起電子が励起状態から低エネルギー状態に遷移する際には、その発光遷移の前後においてそれが有する特定のエネルギーに応じてかなり広い範囲のエネルギーが放出されることがある。

10

20

30

40

50

【0006】

不純物賦活発光材料は、通常、非発光性のホスト材料が賦活剤化学種の含有により変性されて成るものである。かかる賦活剤化学種は、約200~1000 ppmの範囲内の比較的低い濃度でホスト材料中に存在する。しかるに、ある種の材料は最適化された光出力を得るために数モル%又は数原子%の活性化イオンを要求する。不純物賦活発光材料の場合、賦活剤イオンが入射光子を直接に吸収することもあれば、格子が入射光子を吸収し、次いで吸収された光子エネルギーを賦活剤イオンに伝達することもある。

【0007】

格子によって吸収された光子は、格子中に移動性の電子及び正孔を生み出すことがある。好ましい電荷配置のため、かかる移動性の電子及び正孔は賦活剤イオンにおいて捕捉される。その結果、それらは再結合してルミネセンス光の光子を放出する。10

【0008】

あるいはまた、光子が賦活剤イオンによって直接に吸収される場合には、かかる光子は賦活剤イオンの1個以上の電子をより高い励起状態に持ち上げる。これらの電子は、より低い励起状態に戻る際にルミネセンス光の光子を放出する。

【0009】

多くの常用されている不純物賦活発光材料においては、ルミネセンス光を放出する電子はd殻又はf殻の電子である。それらのエネルギーレベルは、周囲の結晶場によってそれぞれ顕著な影響を受ける場合と、割合に影響を受けない場合がある。賦活剤イオンが局所結晶場によってあまり影響を受けないような状況下では、放出されるルミネセンス光はホスト材料ではなく実質的に賦活剤イオンの特性を示すものであって、ルミネセンススペクトルは1つ以上の比較的幅の狭い発光ピークから成っている。これは、自己賦活発光材料が示す幅の広い発光スペクトルと対照的である。20

【0010】

ホスト格子が入射光子（すなわち、励起エネルギー）を吸収し、そしてそれを賦活剤イオンに伝達する場合には、ホスト格子は増感剤として働く。かかるホスト格子にはまた、増感剤原子を添加することもできる。かかる増感剤原子は入射光子を直接に吸収するか、あるいはホスト格子から吸収し、そしてそれを賦活剤イオンに伝達する。

【0011】

緑色の光を放出する従来の蛍光体の一例は $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ である。この蛍光体は、30 プラズマディスプレイや陰極線管（CRT）のごときディスプレイ装置及び各種の蛍光ランプにおいて使用されている。この蛍光体は、ランプ又はプラズマディスプレイから放出された紫外線あるいはCRTにおける電子を吸収し、そして緑色スペクトル域内の光を放出する。

【0012】

蛍光体が放射線損傷に耐えて高いルーメン保持性を示すことは、一般に有利なことである。放射線損傷は、所定の強さの刺激放射線に応答して発光材料から放出される光の量が高い放射線量への暴露後に減少するような発光材料の特性である。ルーメン保持性は、発光材料が長時間にわたって放射線損傷に耐える能力である。長時間にわたって放射線損傷に対する高い抵抗性を示す発光材料は、高いルーメン保持性を有するわけである。40

【0013】

かかるに、 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ 蛍光体は数百時間にわたる高エネルギー紫外線又は電子の衝撃を受けた後には光出力の顕著な減少を示した。それ故、この蛍光体は低いルーメン保持性を有することになる。

【0014】

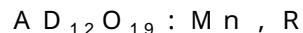
最近、本発明者等のうちの2名は米国特許第5571451号において新規な $Sr_{1-x}Pr_xAl_{12-y}Mg_yO_{19}$ 蛍光体を提唱した。この蛍光体は、 Pr^{3+} 賦活剤からの発光に基づいて青色スペクトル域内の光を放出する。更にまた、この蛍光体は Pr の量子分裂効果のために青色スペクトル域内において高い量子効率を示す。しかしながら、この蛍光体は緑色スペクトル域内においてルミネセンスを示さない。50

【0015】

上記の事実に鑑みて、十分なルーメン保持性を示す緑色発光性蛍光体又はシンチレータ材料を提供することは望ましいわけである。また、かかる蛍光体又はシンチレータの方法を提供することも望ましいものである。

【0016】**【発明の概要】**

本発明の実施の一態様に従えば、式

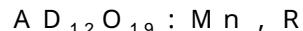


(式中、Aはストロンチウム、バリウム及びカルシウムのうちの少なくとも1種から成り、Dはアルミニウム、ガリウム、ホウ素及びマグネシウムのうちの少なくとも1種から成り、そしてRは少なくとも1種の3価希土類イオンから成る)によって表わされる組成物 (composition of matter) が提供される。

10

【0017】

本発明の別の実施の態様に従えば、ハウジング、該ハウジング内に収容されたエネルギー媒体供給源、及び該ハウジングの内部に収容された発光材料を含む発光装置が提供される。上記の発光材料は、式



(式中、Aはストロンチウム、バリウム及びカルシウムのうちの少なくとも1種から成り、Dはアルミニウム、ガリウム、ホウ素及びマグネシウムのうちの少なくとも1種から成り、そしてRは少なくとも1種の3価希土類イオンから成る)によって表わされるものである。

20

【0018】

更にまた、本発明の実施の一態様に従えば、ストロンチウム、アルミニウム、マンガン、並びにガリウム、マグネシウム、ホウ素、カルシウム、バリウム、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも1種の元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩又はシュウ酸塩を混合する工程と、こうして得られた混合物を加熱して蛍光体を生成させる工程とを含むような蛍光体の製造方法が提供される。また、本発明の実施の一態様に従えば、ストロンチウム、アルミニウム、酸素、マンガン、並びにガリウム、マグネシウム、ホウ素、カルシウム、バリウム、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも1種から成る融液に接触させて単結晶の種晶を配置する工程と、種晶を高温域から低温域に移動させる工程と、種晶に接触した状態で単結晶シンチレータを生成させる工程とを含むようなシンチレータの製造方法が提供される。

30

【0019】**【好適な実施の態様の詳細な説明】**

本発明者等は、 Mn^{2+} 賦活剤イオンを添加した場合に $SrAl_{12}O_{19}$ が緑色スペクトル域内の発光材料となることを発見した。更にまた、Ce、Pr、Gd及びTbのごとき3価希土類イオンは $SrAl_{12}O_{19} : Mn^{2+}$ 中において増感剤として働く。この材料は、飽和度の高い緑色ルミネセンス(すなわち、緑色スペクトル域内に最大波長を有する鋭い発光ピーク)を有すると共に、緑色-黄色スペクトル域内に幅の広い発光ピークを有する従来の $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ に比べて同等の絶対量子効率を有している。 $SrAl_{12}O_{19} : Mn^{2+}$ 蛍光体はまた、そのマグネットプランバイト型格子構造が本質的に安定であるため、高エネルギー放射線損傷抵抗性及びルーメン保持性の点でも $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ 蛍光体より優れている。

40

【0020】

本発明者等は Mn 及び3価希土類イオンの添加が $SrAl_{12}O_{19}$ から緑色発光を生み出す理由について特定の理論により束縛されることを望まないが、本発明者等は次のように考えている。

【0021】

$SrAl_{12}O_{19}$ 材料は、図1に示されるごとく、マグネットプランバイト型構造を成して結晶化する。 Mn^{2+} ドーパントイオンは、鏡映面を占めないA1の四面体状陽イオン部位に

50

あるA₁イオンを置換する。各々のMnイオンは4つの結合を有するから、それらのMnイオンは四面体状に配位している。四面体状に配位したMn²⁺イオンは、弱い結晶場の作用を受ける。それ故、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺は緑色スペクトル域内において光を放出する。なぜなら、ルミネセンスによって放出される光は実質的にホスト材料ではなくMn²⁺賦活剤イオンに固有のものだからである。

【0022】

ストロンチウムイオンは、マグネットプランバイト型格子の鏡映面内の陽イオン部位を占める。それ故、これらのイオンは格子の鏡映面を拡大し、そして格子中における結晶場効果の源となる。3価希土類ドーパントイオンは、Sr格子部位を占める。希土類イオンはSrイオンより大きいから、希土類イオンはSrイオンより多量の鏡映面拡大を引起すこがあり、従ってMn²⁺賦活剤イオンに対する増感剤として働く。10

【0023】

好適な3価希土類イオンは、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)である。とは言え、その他の3価希土類イオンを使用することもできる。本発明者等は、それぞれの希土類イオンが相異なる増感剤機能を有するものと考えている。Prは、185nmの入射光に対する増感剤として働く。それ故、発光材料に185nmの光が照射された場合、Sr格子部位にあるPrイオンは入射光を吸収し、そして入射光により発生されたエネルギーをA₁部位のMn²⁺賦活剤イオンに伝達する。それ故、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺が185nmで発光するUV气体放電ランプ用の緑色発光蛍光体として使用される場合、その蛍光体にはPr賦活剤イオンを添加すべきである。20

【0024】

Ceは、254nmの入射光に対する増感剤として働く。それ故、発光材料に254nmの光が照射された場合、Sr格子部位にあるCeイオンは入射光を吸収し、そして入射光により発生されたエネルギーをA₁部位のMn²⁺賦活剤イオンに伝達する。それ故、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺が254nmで発光するUV气体放電ランプ用の緑色発光蛍光体として使用される場合、その蛍光体にはCe賦活剤イオンを添加すべきである。また、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺が185nm及び254nmの両方で発光するランプ又は他の光源用の緑色発光蛍光体として使用される場合には、Ce及びPr増感剤の両者を使用すべきである。なお、Pr及びCeはちょうど185nm及び254nmの波長に対してではなく約300nmにまで広がる相異なる波長範囲に対する増感剤として働くことに注意すべきである。30

【0025】

本発明者等は、Gdイオンを利用する次のようなエネルギー伝達機構の可能性を考えている。Gdイオンは、SrAl₁₂O₁₉のマグネットプランバイト型格子中の互いに隣接したSr部位に存在してGdイオン部分格子を形成する。Pr又はCe増感剤は入射光を吸収し、そしてそのエネルギーを部分格子中の少なくとも1個のGdイオンに伝達する。次に、そのGdイオンは部分格子中の別のGdイオンにエネルギーを伝達する。やがて、そのエネルギーはMn²⁺賦活剤に隣接したGdイオンに到達する。すると、エネルギーは部分格子から賦活剤に伝達される。このように、Gdイオン部分格子は賦活剤イオンへのエネルギー伝達を容易にする。それ故、SrAl¹²O¹⁹: Mn²⁺にはPr及び(又は)Ceに加えてGdを添加することができる。40

【0026】

Tbは、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺中において量子効率増強剤として働く。本発明者等は、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺にTbイオンを添加した場合、Tbイオンを添加しないSrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺に比べて緑色のMn²⁺量子効率が改善されることを見出した。それ故、SrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺にはPr、Ce及び(又は)Gdイオンに加えてTbイオンを添加することができる。本発明者等は、改善された量子効率を達成するためSrAl₁₂O₁₉: Mn²⁺にTbイオン及びその他の3価希土類イオンを添加した場合、恐らくは複雑な多段エネルギー伝達が起こるものと考えている。本発明者等によれば、SrAl₁₂O₁₉: M50

Nb^{2+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 中において、緑色の光は主として Mn^{2+} イオンから発生されるのであって、 Ce^{3+} 又は Tb^{3+} イオンから発生されるのではないことが確認された。

【0027】

少なくとも上記の理由から、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Mn^{2+} 材料はその所要の用途に応じて1種、2種、3種又は4種の3価希土類イオンドーパント化学種の任意の組合せを含有し得る。なお、かかるドーパント化学種は Pr 、 Ce 、 Gd 及び Tb から成ることが好ましい。

【0028】

更にまた、 Al イオンの一部分をガリウム、ホウ素又はマグネシウムイオンドーパント化学種によって置換することもできる。 Al イオンを置換するために好適なドーパント化学種は Mg イオンである。 Sr^{2+} 格子部位が3価希土類イオンで満たされた場合、 Mg イオンは電荷補償イオンとして働く。所望ならば、 Sr イオンの一部分をカルシウム又はバリウムイオンドーパント化学種によって置換することもできる。

【0029】

それ故、本発明の実施の一態様に係わる発光材料は、下記の一般式



(式中、Aはストロンチウム、カルシウム及びバリウムのうちの少なくとも1種から成り、Dはアルミニウム、ガリウム、ホウ素及びマグネシウムのうちの少なくとも1種から成り、そしてRは少なくとも1種の3価希土類イオンから成る)によって特徴づけることができる。なお、 Mn は+2価の原子価状態にある賦活剤イオンを成す。

【0030】

Mn イオン濃度は、D陽イオン化学種の1/12を基準として0モル%又は原子%を越えかつ50モル%又は原子%までの範囲内にあり得る。好適な Mn イオン濃度範囲はD陽イオン化学種の1/12を基準として20~30原子%であり、また好適な Mn イオン濃度は25原子%である。換言すれば、全部で12モル又はイオンのD陽イオン化学種のうちに0~0.5モル又はイオンの Mn が存在し得るのである。D陽イオン化学種の残りの11.5~12モルはA1又はA1と Mg との組合せから成り得る。

【0031】

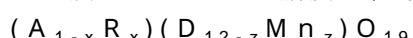
マグネシウムイオン濃度は、全 Al イオン濃度の1/12を基準として0~50モル%又は原子%の範囲内にあり得る。好適な Mg イオン濃度範囲はA1陽イオン化学種の1/12を基準として20~30原子%であり、また好適な Mg イオン濃度は25原子%である。換言すれば、全部で12モル又はイオンのD陽イオン化学種のうちに0~0.5モル又はイオンの Mg が存在し得るのである。

【0032】

Rイオン濃度は、A陽イオン化学種(すなわち、所望ならばカルシウム又はバリウム陽イオン化学種によって部分的に置換され得るストロンチウム陽イオン化学種)を基準として0モル%又は原子%を越えかつ100モル%又は原子%までの範囲内にあり得る。好適なRイオン濃度範囲はA陽イオン化学種を基準として25~75原子%であり、また好適なRイオン濃度は50原子%である。

【0033】

Mn 及びRイオンの濃度は、下記の式



(式中、 $0 < x < 1$ かつ $0 < z < 0.5$ である)によって表わすことができる。本発明のある好適な材料においては、Aはストロンチウムから成り、Dはアルミニウム及びマグネシウムのうちの少なくとも1種から成り、そしてRはセリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも1種から成る。

【0034】

セリウム及びプラセオジムイオン濃度は、全 Sr イオン濃度を基準としてそれぞれ0~100モル%又は原子%の範囲内にあり得る。なお、 Ce 及び Pr イオン濃度のいかなる組合せも Sr イオン濃度を基準として100モル%又は原子%を越えてはならないことを理

10

20

30

40

50

解すべきである。好適な Ce 及び Pr イオン濃度範囲は Sr 陽イオン化学種を基準としてそれぞれ 10 ~ 40 原子%である。Pr イオンを添加せずに Ce イオンを添加する場合、好適な Ce イオン濃度は Sr 陽イオン化学種を基準として 30 原子%である。Ce イオンを添加せずに Pr イオンを添加する場合、好適な Pr イオン濃度は Sr 陽イオン化学種を基準として 30 原子%である。Ce 及び Pr イオンの両者を添加する場合、好適な Ce 及び Pr イオン濃度は Sr 陽イオン化学種を基準としてそれぞれ 15 原子%である。

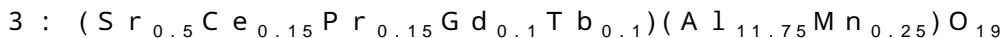
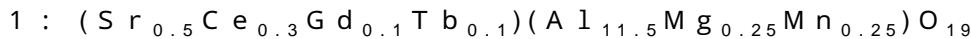
【0035】

Gd 及び Tb イオン濃度は、全 Sr イオン濃度を基準としてそれぞれ 0 ~ 50 モル%又は原子%の範囲内にあり得る。好適な Gd 及び Tb イオン濃度範囲は Sr 陽イオン化学種を基準としてそれぞれ 5 ~ 15 原子%であり、また好適な Gd 及び Tb イオン濃度は Sr 陽イオン化学種を基準としてそれぞれ 10 原子%である。10

【0036】

本発明の好適な材料中における Mg、Ce、Pr、Gd 及び Tb イオンの濃度は、下記の式

$(Sr_{1-m-q-r-t} Ce_m Pr_q Gd_r Tb_t) (Al_{12-e-g} Mg_e Mn_g) O_{19}$
 (式中、0 m 1、0 q 1、0 r 0.5、0 t 0.5、0 e 0.5、かつ 0 < g 0.5 である) によって表わすことができる。本発明のある好適な材料は、Mg、Ce、Pr、Gd 及び Tb イオンをゼロでない濃度で含有している。本発明の別の好適な材料は、Ce 及び Pr イオンのうちの少なくとも 1 種をゼロでない濃度で含有している。本発明の別の好適な材料は、Ce 並びに Gd 及び Tb イオンのうちの少なくとも 1 種をゼロでない濃度で含有している。本発明の更に別の好適な材料は、Pr 並びに Gd 及び Tb イオンのうちの少なくとも 1 種をゼロでない濃度で含有している。本発明に係わる 20 3 種の特定の好適な材料を挙げれば、



である。

【0037】

上記のごとき発光材料は、多種多様の用途において使用することができる。たとえば、かかる材料はランプ、陰極線管、プラズマディスプレイ装置又は液晶ディスプレイにおける蛍光体として使用することができる。かかる材料はまた、電磁熱量計、ガンマ線カメラ、計算機断層撮影スキャナ又はレーザにおけるシンチレータとして使用することもできる。これらの用途は例示的なものに過ぎないのであって、全てを尽くしていると解すべきではない。30

【0038】

$AD_{12}O_{19} : Mn$, R 蛍光体は、ランプにおいて使用することができる。たとえば、この蛍光体はたとえば図 2 に示されるような直管形蛍光ランプにおいて使用することができる。蛍光ランプは、ガスで満たされた管 1、管 1 の内面上に形成された蛍光体 2、複数の陰極又は気体放電電極 3、及びランプキャップ又は口金 4 から成っている。あるいはまた、蛍光体 2 が管 1 の外面上に塗布される場合もあれば、ガスを含む独立の外被上に塗布される場合もある。管 1 はガラス製であることが好ましいが、その他適宜の透明な材料を使用することもできる。口金 4 を通して陰極 3 に電位が印加されると、水銀のごときガスは放射(すなわち、紫外線)を放出する。蛍光体 2 はガスからの入射紫外線を吸収し、そして緑色の光を放出する。40

【0039】

$AD_{12}O_{19} : Mn$, R 蛍光体はまた、陰極線管(CRT)においても使用することができる。たとえば、この蛍光体はたとえば図 3 に示されるようなテレビ受像機用として設計された CRTにおいて使用することができる。かかる CRT は、少なくとも 1 個(好ましくは 3 個)の電子銃 5、少なくとも 1 個の電子ビーム偏向装置 6、陽極 7、表示スクリーン 10、及びスクリーンの内側に塗布された蛍光体 2 を含んでいる。かかる CRT の動作に50

際しては、電子銃 5 から電子ビーム 8 が放出される。電子ビーム 8 は陽極 7 によって蛍光体 2 に向けて引き寄せられる。蛍光体 2 上における電子ビーム 8 の位置は偏向装置 6 によって制御される。入射した電子ビーム 8 を吸収した部分の蛍光体 2 は、スクリーン 10 を通して緑色の光 9 を放出する。あるいはまた、C R T がたとえば図 4 に示されるごとく陰極アレイを含んでいてもよい。この場合、C R T はスピント型陰極 11 のアレイ（図示を明快にするために 1 個の陰極のみを示す）を含んでいる。制御回路（図示せず）が特定の陰極 11 に電位を印加すると、それは蛍光体 2 に向けて電子ビーム 8 を放出する。蛍光体 2 は電子ビーム 8 を緑色の光 9 に変換して放出する。

【 0 0 4 0 】

A D₁₂O₁₉ : Mn , R 蛍光体はまた、たとえば図 5 に示されるような液晶ディスプレイ（LCD）においても使用することができる。かかる LCD は、透明な基板 12、光源 13、薄膜トランジスタのごとき複数の制御用トランジスタ 14 及び 15 のアレイ（図示を明快にするために 2 個のみを示す）、それぞれのトランジスタと電気的に接触した透明な電極 16 及び 17、液晶材料 18、透明な対向基板 19、電極 16 の上方の対向基板 19 上に形成された蛍光体 2、電極 17 の上方の対向基板 19 上に形成された別の蛍光体 20、透明な表示スクリーン 21、並びに不透明なハウジング 22 から成っている。トランジスタ 14 がオン状態になると、電極 16 がその直上の液晶材料 18 に電位を印加する。印加された電位は、電極 16 の上方の液晶材料 18 を透明にする。トランジスタ 15 から電極 17 に電位が印加されなければ、電極 17 の上方の液晶材料は不透明なままである。その時、ランプ 13 からの光は液晶材料 18 の透明な部分を通過して蛍光体 2 に到達することができる。蛍光体 2 はランプ 13 からの光を吸収し、そしてスクリーン 21 を通して緑色の光を放出する。液晶材料を通して様々な色の蛍光体 2 及び 20 に入射するランプ 13 からの光の透過状態を制御することにより、スクリーン 21 上に画像を形成することができる。蛍光体 2 はまた、対向基板 19 の上方に形成することもできるし、あるいはスクリーン 21 の内面上に形成することもできる。

【 0 0 4 1 】

A D₁₂O₁₉ : Mn , R 蛍光体はまた、たとえば図 6 に示されるようなプラズマディスプレイ装置においても使用することができる。かかるプラズマディスプレイ装置は、透明な表示スクリーン 21、不透明なハウジング 22、ガス外被 23、気体放電電極 24 のアレイ（図示を明快にするために 1 個の電極のみを示す）、及びトランジスタのごとき制御装置から成っている。蛍光体 2 は、ガス外被 23 の内面又は外面上に形成することもできるし、あるいはスクリーン 21 の内面上に形成することもできる。制御装置 25 が電極 24 に電位を印加すると、電極 24 は外被 23 の内部に収容されたガス中において局所プラズマ放電を引起す。かかる局所プラズマから放出された紫外線は、蛍光体 2 の隣接部分によって吸収される。すると、蛍光体 2 の被照射部分がスクリーン 21 を通して緑色の光を放出する。電極アレイ中の様々な電極 24 に対する電位の印加状態を制御することにより、スクリーン 21 上に画像を形成することができる。

【 0 0 4 2 】

本発明のシンチレータは、たとえば図 7 に示されるような計算機断層撮影（CT）スキャナシステムにおいて使用することができる。かかるスキャナシステムは、人体の断面像を得るために使用される。CT スキャナシステムにおいては、X 線管 41 のごとき X 線源が患者 43 の回りに円を描きながら回転する。患者 43 の反対側には X 線検出器 42 が配置されている。検出器 42 は、X 線源と同期しながら円の外周に沿って回転する。かかる検出器は、ホトダイオード又はその他の種類の光検出器に対して光学的に結合された A D₁₂O₁₉ : Mn , R 蛍光体を含んでいる。あるいはまた、検出器 42 は透明な基板上に塗布されかつホトダイオード又はその他の種類の光検出器に対して光学的に結合された A D₁₂O₁₉ : Mn , R 蛍光体を含んでいてもよい。

【 0 0 4 3 】

A D₁₂O₁₉ : Mn , R シンチレータはまた、たとえば図 8 に示されるようなレーザ結晶を成すことができる。かかるレーザは、ハウジング 51、シンチレータ結晶 52、及びラン

10

20

30

40

50

プ 5 3 のごとき光源から成っている。電圧源 5 4 から電極を通して結晶 5 2 に電位が印加される。結晶 5 2 が光源 5 3 によって照射されかつ電圧源 5 4 から電位が印加される限り、結晶 5 2 は窓 5 5 を通してコヒーレントな緑色光を放出する。所望に応じ、かかるレーザは全反射鏡 5 6 及び半透明鏡 5 7 を含むこともできる。これらの鏡は、両者間における光の往復反射によってコヒーレント光の振幅を増幅するために役立つ。あるいはまた、レーザ結晶 5 2 の劈開及び(又は)加工により、結晶の背面に全反射鏡面を形成すると共に、窓 5 5 に面した結晶 5 2 の前面に部分反射鏡面を形成することもできる。

【 0 0 4 4 】

$AD_{12}O_{19} : Mn, R$ シンチレータはまた、ガンマ線カメラ又は電磁熱量計において使用することもできる。ガンマ線カメラにおいては、シンチレータはガンマ線を吸収して緑色の光を放出することによってフィルムを感光させる。電磁熱量計においては、シンチレータは高エネルギーの入射放射線(たとえば、望遠鏡によって集められたガンマ線又は陽電子源から放出された陽電子)を吸収して緑色の光を放出する。遠隔の放射線源からの入射放射線は、ハウジングに設けられた窓を通ってハウジング内に進入する。これらの用途においては、このような窓はシンチレータに対する入射放射線の供給源と見なすことができる。勿論、 $AD_{12}O_{19} : Mn, R$ 蛍光体及びシンチレータは上記以外の用途においても使用することができる。

【 0 0 4 5 】

$AD_{12}O_{19} : Mn, R$ 蛍光体は、液相(ブラックス)法又は固体法のごとき任意のセラミック粉末法によって製造することができる。なお、かかる蛍光体の製造方法は次のような工程から成ることが好ましい。第一に、蛍光体原料を成す化合物がるつぼ又はその他の適当な容器(たとえば、ボールミル)内において混合される。たとえば、 ZrO_2 又はイットリウム強化ジルコニア製の摩碎媒体を含むボールミルを用いて出発原料を混合すればよい。好適な出発原料を成す化合物としては、金属成分の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩又はシウ酸塩が挙げられる。たとえば、 $(Sr_{1-m-q-r-t}Ce_mPr_qGd_rTb_t)(Al_{12-e-g}Mg_eMn_g)O_{19}$ を生成するためには、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)、酸化アルミニウム(アルミナ、 Al_2O_3)又は水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)、酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})、酸化セリウム(Ce_2O)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)、酸化テルビウム(Tb_4O_7)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、又は酸化マグネシウム(MgO)、及び酸化マンガン又は炭酸マンガン($MnCO_3$)をるつぼ又はボールミル内において混合すればよい。

【 0 0 4 6 】

次いで、混合した原料を還元雰囲気において 1400 ~ 1600 度 5 ~ 15 時間(好ましくは 1500 度 10 時間)にわたり焼成することによって原料が焼結される。還元雰囲気は、生成ガス(2%の水素及び98%の窒素から成るガス)であり得る。出発原料はまた、セラミック蛍光体を生成するための焼成工程において出発原料の反応を促進するブラックスをも含有することが好ましい。かかるブラックスは、フッ化物又は塩化物のごときハロゲン化合物から成ることが好ましい。好適なハロゲン化合物としては、フッ化マグネシウム、アルミニウム又はストロンチウム、あるいは塩化マグネシウム、ストロンチウム、マンガン又はアンモニウムが挙げられる。とは言え、ブラックスを添加せずに蛍光体を焼成することもできる。次いで、焼成済みの混合物を用いて表示スクリーン又はランプ管球のごとき基体が被覆される。なお、混合物粒子及び液体から成る懸濁液を用いて基体を被覆することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

$AD_{12}O_{19} : Mn, R$ シンチレータは、任意の結晶成長法によって製造することができる。なお、かかるシンチレータはブリッジマン - ストックバーガー(Bridgeman-Stockbarger)法又はチョクラルスキ(Czochralski)法によって製造することが好ましい。ブリッジマン - ストックバーガー結晶成長法の略図を図 9 に示す。固体の $AD_{12}O_{19} : Mn, R$ 材料が、単結晶の種晶 6 1 に接触した状態で外被又は容器内に配置される。種晶 6 1 は $AD_{12}O_{19} : Mn, R$ から成っていてもよいし、あるいはマグネットプランバイト型結晶構造を

10

20

30

40

50

有する別の材料から成っていてもよい。次いで、固体材料が高温域 6 2 内に導入される。かかる高温域は抵抗加熱ヒータ又はランプヒータから成り得る。かかるヒータは固体材料の一部分のみを融解する棒形又はストリップ形のものであってもよいし、あるいは固体材料全体を融解して融液領域 6 4 を形成する炉であってもよい。次いで、種晶 6 1 及び融液領域 6 4 が低温域 6 3 内に移動させられる。高温域 6 2 が棒形ヒータから成る場合、低温域 6 3 はヒータから遠く離れた領域から成る。高温域 6 2 が炉から成る場合、低温域 6 3 は炉の外側の領域から成るか、あるいは第 1 の炉より低い温度に設定された第 2 の炉から成り得る。かかる 2 つの炉は、断熱材 6 5 によって隔離されていることが好ましい。融液領域 6 4 が低温域に到達すると、それは種晶 6 1 と同じ格子及び方位を有する単結晶 6 6 として凝固する。種晶及び固体材料は、静止したヒータ又は炉に対して移動させることができる。あるいはまた、静止した種晶 6 1 に対してヒータ又は炉を移動させることもできる。かかる相対運動は、鉛直方向、水平方向又はその他任意の方向に沿って行わせることができる。
10

【 0 0 4 8 】

チョクラルスキー結晶成長法の略図を図 10 に示す。ストロンチウム、アルミニウム、酸素、並びにマグネシウム、マンガン、ガリウム、ホウ素、バリウム、カルシウム、セリウム、プラセオジム、ガドリニウム及びテルビウムのうちの少なくとも 1 種から成る出発原料をるつぼ 7 1 内に配置して加熱することにより、反応体融液 7 2 が生成される。るつぼは石英管 7 3 のごとき外被の内部に配置され、そして高周波ヒータ又は抵抗加熱ヒータ 7 4 によって加熱される。融液温度は熱電対 7 5 によって測定される。種晶ホルダ 7 7 に取付けられた単結晶の種晶 7 6 が（高温域内にある）融液中に降下させられる。種晶 7 6 をその軸線の回りに回転させながら融液 7 2 から引上げると、種晶の下方には単結晶シンチレータボウル 7 8 が生成する。種晶 7 6 を融液 7 2 からヒータ 7 4 上方の低温域に向かって引上げるのに伴い、単結晶ボウル 7 8 の大きさは増大する。かかるボウルをスライスして研磨することにより、シンチレータ結晶が得られる。
20

【 0 0 4 9 】

【 実施例 】

下記のごとき方法によって $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})(\text{Al}_{11.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{19}$ 蛍光体を製造した。すなわち、化学量論的な量の酸化物及び炭酸塩出発原料（ SrCO_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 、 Tb_4O_7 、 Al_2O_3 、 MnCO_3 及び MgO ）を良く混合した後、僅かに還元性の雰囲気（97% の N_2 及び 2% の H_2 から成る生成ガス）中において 1000 度で 5 時間にわたり焼成した。同じ還元雰囲気中において室温まで冷却した後、部分反応材料を再粉碎した。再粉碎した材料を同じ雰囲気中で 1550 度で再加熱した。こうして得られた蛍光体は、短波長の紫外線で励起した場合に鮮緑色の発光を示した。なお、出発原料間の反応を促進するため、出発原料にフッ化アルミニウム又はマグネシウムのフラックスを添加することもできる。
30

【 0 0 5 0 】

本発明の $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})(\text{Al}_{11.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{19}$ 蛍光体及び従来の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体に 254 nm の入射光を照射し、そしてそれらの発光スペクトルを分光計で測定した。これらのスペクトルを図 11 に示す。 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})(\text{Al}_{11.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{19}$ 蛍光体は、517 nm の最大発光波長を示した。緑色スペクトル域内にあるこの波長は、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ の最大発光波長である 523 nm から 6 nm しか離れていない。
40

【 0 0 5 1 】

$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})(\text{Al}_{11.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_{19}$ 蛍光体及び従来の $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の色度座標を下記表 1 中に記載すると共に、図 12 の CIE 色度図中に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

蛍光体	x	y
(Sr _{0.5} Ce _{0.3} Gd _{0.1} Tb _{0.1})(Al _{11.5} Mg _{0.25} Mn _{0.25})O ₁₉	0.173	0.736
Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	0.249	0.694

【0053】

色度座標x及びyは蛍光体業界において公知のものであって、たとえばケイ・エッチ・バトラー(K.H. Butler)の教科書「フルオレセント・ランプ・ホスファーズ・テクノロジー・アンド・セオリー(Fluorescent Lamp Phosphors, Technology and Theory)」(ペンシルヴェニア州立大学出版局、1980年)の98~107頁に定義されている。図中に実線で示された曲線は、特定のx及びy座標に対応する単色発光波長を示している。図12からわかる通り、緑色域内にピーク発光波長を有する(Sr_{0.5}Ce_{0.3}Gd_{0.1}Tb_{0.1})(Al_{11.5}Mg_{0.25}Mn_{0.25})O₁₉蛍光体(黒丸81)は、緑色-黄色域内にピーク発光波長を有する従来のZn₂SiO₄:Mn²⁺蛍光体(白丸82)よりも飽和度の高い緑色発光を示す。更にまた、これら2種の蛍光体は同等の絶対量子効率を有している。それ故、実質的に全ての用途においてZn₂SiO₄:Mn²⁺蛍光体の代りにAD₁₂O₁₉:Mn, R蛍光体を使用することができる。言うまでもないが、上記の実施例は本発明を例示するものに過ぎないのであって、本発明の範囲を制限するものと解すべきでない。

【0054】

以上、特定の実施の態様に関連して本発明を詳細に説明したが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなしに様々な変更態様が可能であることは当業者にとって自明であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】マグネットプランバイト結晶構造の斜視図である。

【図2】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体で被覆された陰極線管の側断面図である。

【図3】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体で被覆された蛍光ランプの側断面図である。

【図4】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体で被覆された蛍光ランプの側断面図である。

【図5】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体で被覆された液晶ディスプレイ装置の側断面図である。

【図6】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体で被覆されたプラズマディスプレイ装置の側断面図である。

【図7】本発明の実施の一態様に係わるシンチレータを含むX線検出装置の側断面図である。

【図8】本発明の実施の一態様に係わるシンチレータを含むレーザの側断面図である。

【図9】本発明の実施の一態様に係わるシンチレータの製造方法を示す略図である。

【図10】本発明の別の実施の態様に係わるシンチレータの製造方法を示す略図である。

【図11】254nmの入射光の下で、本発明の実施の一態様に係わる蛍光体の発光スペクトルと従来の蛍光体の発光スペクトルとを比較して示すグラフである。

【図12】本発明の実施の一態様に係わる蛍光体の色度座標と従来の蛍光体の色度座標を比較して示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 管
- 2 蛍光体
- 3 陰極
- 4 口金
- 5 電子銃
- 6 電子ビーム偏向装置
- 7 陽極

10

20

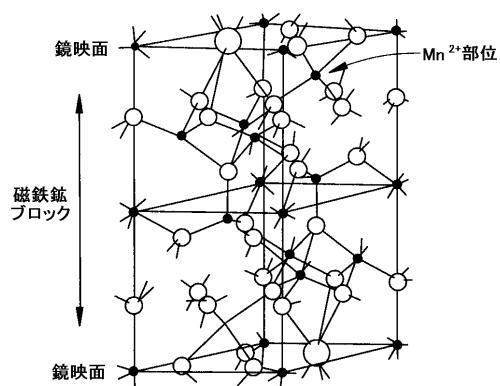
30

40

50

- 8 電子ビーム
9 緑色の光
10 表示スクリーン
11 スピント型陰極
12 基板
13 光源又はランプ
14 制御用トランジスタ
15 制御用トランジスタ
16 電極
17 電極
18 液晶材料
19 対向基板
20 萤光体
21 表示スクリーン
22 ハウジング
23 ガス外被
24 気体放電電極
25 制御装置
41 X線管
42 X線検出器
43 患者
51 ハウジング
52 シンチレータ結晶
53 ランプ
54 電圧源
55 窓
56 全反射鏡
57 半透明鏡

【図1】

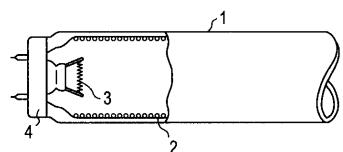


○ =Sr又はR

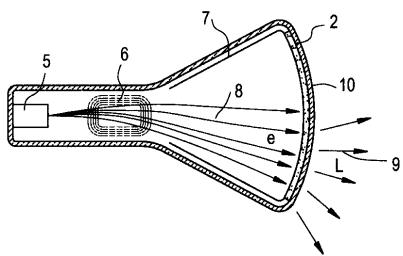
○ 酸素

● =Al、Mg、Ga又はMn

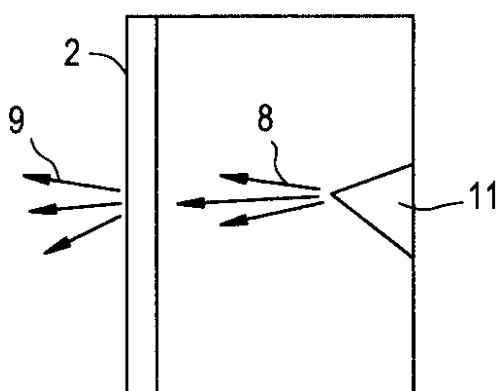
【図2】



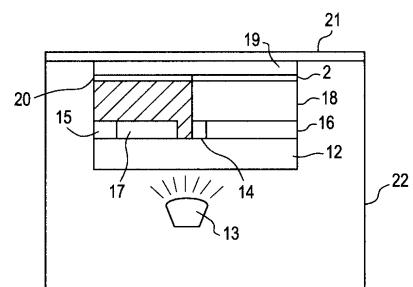
【図3】



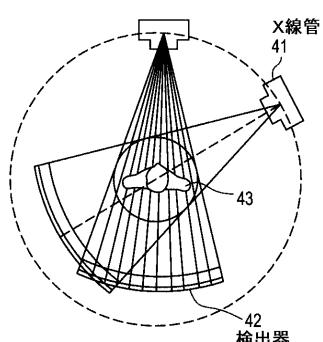
【図4】



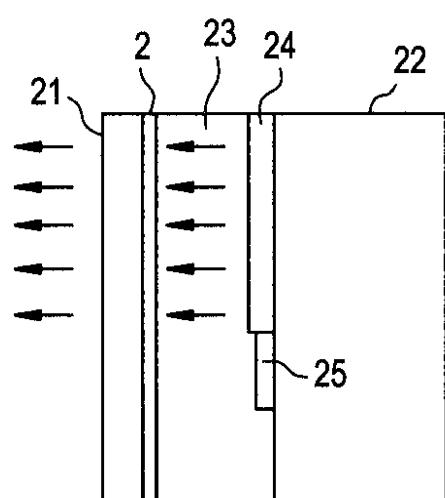
【図5】



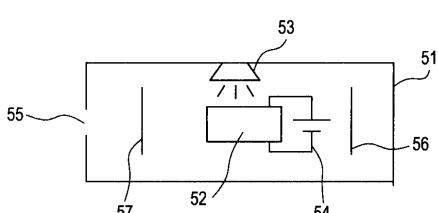
【図7】



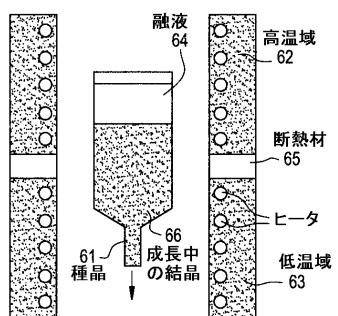
【図6】



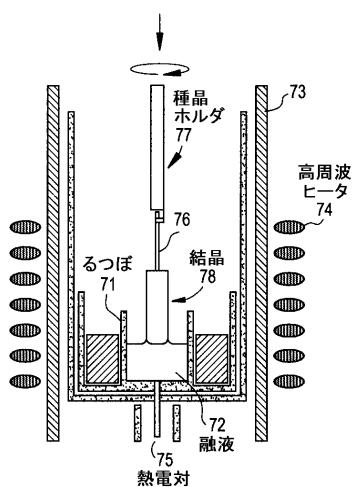
【図8】



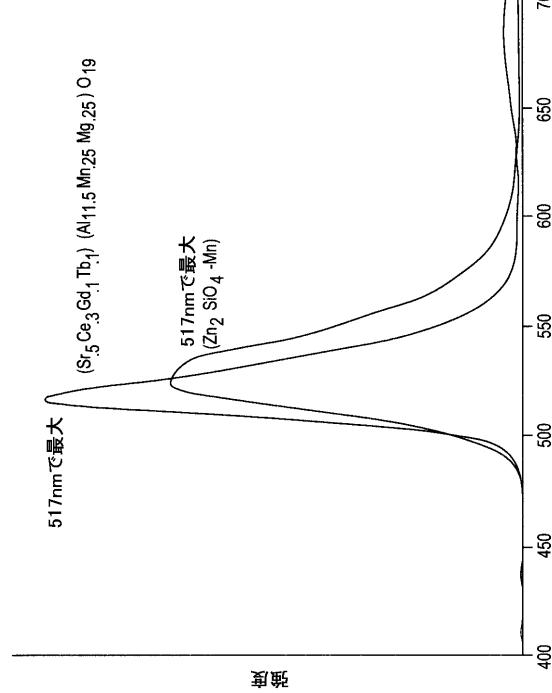
【図 9】



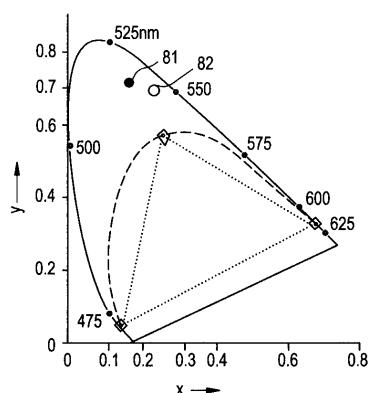
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
C 09 K 11/00	(2006.01)	C 09 K 11/00	E
C 30 B 29/22	(2006.01)	C 30 B 29/22	A
G 01 T 1/202	(2006.01)	G 01 T 1/202	

(72)発明者 ダグラス・アレン・ドウティー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、チャールトン、イースターン・アベニュー、1174番
(72)発明者 ウィリアム・ワインダー・ビアーズ
アメリカ合衆国、オハイオ州、チェスター・ランド、チャピン・ストリート、11481番

審査官 中西 祐子

(56)参考文献 特開平09-020599(JP, A)
特開平06-100360(JP, A)
特開昭50-005283(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89, CA/REGISTRY(STN)