

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4770160号
(P4770160)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int. Cl.		F I		
CO9K 11/59	(2006.01)	CO9K 11/59	CPR	
HO1J 61/44	(2006.01)	HO1J 61/44	N	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-345720 (P2004-345720)	(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
(22) 出願日	平成16年11月30日(2004.11.30)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2006-152137 (P2006-152137A)	(72) 発明者	中村 善子 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(43) 公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)	(72) 発明者	磯部 敏典 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
審査請求日	平成19年10月16日(2007.10.16)	(72) 発明者	久世 智 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

式 $Ca_{1-b-c}Sr_bEu_cMgSi_2O_6$ (ただし式中、 b は0.45以上1未満の範囲であり、 c は0を超え0.1以下の範囲である。) で表される化合物からなることを特徴とする紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項2】

請求項1記載の紫外線励起発光素子用蛍光体であって、ディオプサイド(Diopside、透輝石)と同じ結晶構造を有する蛍光体。

【請求項3】

請求項1または2に記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする紫外線励起発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体に関する。さらに詳しくは、紫外線励起発光素子用蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、液晶ディスプレイ用バックライトや三波長形蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子に用いられている。ここで紫外線とは、波長が200nmより長く、400nmより短い範囲の光であり、紫外線励起発光素子においては、紫外線として、例えば波長254nmの水銀輝線などが用いられている。紫外線励起発光素子用蛍光体には、高い輝度を

20

示すことが求められており、高い輝度を示す紫外線励起発光素子用蛍光体としては $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}$ が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 8 5 1 4 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかし、従来の蛍光体は、輝度が十分ではなく、特に高温において輝度が十分ではなかった。本発明の目的は、高い輝度を示し、かつ高温においても高い輝度を示す紫外線励起発光素子用蛍光体を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく蛍光体の組成について鋭意研究を重ねた結果、特定のアルカリ土類金属元素と Mg および / または Zn とを含有する特定のケイ酸塩および / または特定のゲルマン酸塩に付活剤として Eu および / または Mn を含有させてなる蛍光体が、紫外線励起により高い輝度を示し、かつ高温においても高い輝度を示すこと見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、式 $M^1M^2M_2^3O_6$ （式中の M^1 は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 2 種以上または Sr または Ba であり、 M^2 は Mg および Zn から選ばれる 1 種以上であり、 M^3 は Si および Ge から選ばれる 1 種以上である。）で表される化合物に付活剤として Eu および Mn から選ばれる 1 種以上が含有されてなることを特徴とする紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また本発明は、ディオプサイド（Diopside、透輝石）と同じ結晶構造を有する上記記載の蛍光体を提供する。また本発明は、式 $(M^1_{1-a}Eu_a)M^2M^3O_6$ （式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有し、 a は 0 を超え 0.1 以下の範囲である。）で表される化合物からなる上記いずれかに記載の蛍光体を提供する。また本発明は、一般式 $Ca_{1-b-c}Sr_bEu_cMgSi_2O_6$ （ b は 0.05 以上 1 未満の範囲であり、 c は 0 を超え 0.1 以下の範囲である。）で表される化合物からなる上記いずれかに記載の蛍光体を提供する。さらに本発明は、上記のいずれかの蛍光体を用いてなることを特徴とする紫外線励起発光素子を提供する。

20

30

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

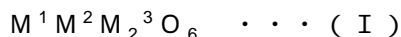
本発明の紫外線励起発光素子用蛍光体は、紫外線励起により高い輝度を示し、また、100 程度の温度における紫外線励起においても高い輝度を示すため、本発明の蛍光体を液晶ディスプレイ用バックライトの冷陰極管に代表される小型の蛍光ランプ、3 波長型蛍光ランプ等の紫外線励起発光素子に用いると、高い輝度を示す紫外線励起発光素子が実現できる。さらに、本発明の紫外線励起発光素子用蛍光体は、発光の色純度に優れるため、紫外線励起発光素子に用いると色再現性に優れた紫外線励起発光素子を実現できるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【 0 0 0 8 】

本発明の蛍光体は、式 (I)



で表される化合物に付活剤が含有されてなる蛍光体である。式 (I) の M^1 は 2 価の金属元素であり、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 2 種以上または Sr または Ba であり、 M^1 が Ca の場合は紫外線励起によって高い輝度を示す蛍光体とはならない。式 (I) の M^2 は 2 価の金属元素であり、Mg および Zn から選ばれる 1 種以上である。式 (I) の M^3 は 4 価の金属元素であり、Si および Ge から選ばれる 1 種以上である。付活剤としては、Eu および Mn から選ばれる 1 種以上を含有する。

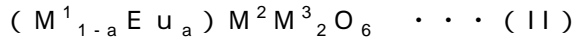
【 0 0 0 9 】

50

式 (I) で表される化合物としては、ディオプサイド (*D i o p s i d e*、透輝石) と同じ結晶構造を有することが好ましく、この構造を有する場合、この化合物に付活剤が含まれてなる蛍光体は、より高い輝度を示す傾向があり、好ましい。

【 0 0 1 0 】

さらに付活剤としては *E u* が好ましいので、式 (II)

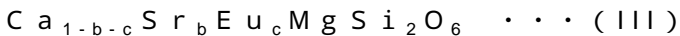


(式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有する。) で表される化合物からなる蛍光体がより好ましい。ここで、式 (II) において、*a* は 0 . 1 以下である方がより高い輝度を示す傾向があり好ましい。ただし、*a* が 0 の場合は付活剤の *E u* が含有されないので蛍光体とはならない。

10

【 0 0 1 1 】

さらに、前記式 (II) の M^1 としては *S r* が単独で含有される場合または *C a* と *S r* の両方が含有される場合、 M^2 としては *M g*、 M^3 としては *S i* が好ましいので、式 (III)



で表される化合物からなる蛍光体がさらに好ましい。ここで、式 (III) において、*b* は 0 . 0 5 以上 1 未満の範囲である方が高い輝度を示す傾向があるので好ましい。さらに好ましくは、*b* は 0 . 2 以上 0 . 9 以下の範囲である。最も好ましくは、*b* は 0 . 4 5 以上 0 . 7 以下の範囲であり、この場合には 1 0 0 程度の高温においても高い輝度を示す傾向がある。また、*c* は 0 を超え 0 . 1 以下の範囲である方が高い輝度を示す傾向があり好ましい。さらに好ましくは、*c* は 0 . 0 0 3 を超え 0 . 0 5 以下の範囲である。最も好ましくは、*c* は 0 . 0 0 5 以上 0 . 0 4 以下の範囲である。

20

【 0 0 1 2 】

また、本発明の蛍光体のうち平均粒径が 0 . 5 μm 以上 1 5 μm 以下であるものはさらに高い輝度を示す傾向があるので好ましく、平均粒径が 2 μm 以上 8 μm 以下であるものがより好ましく、3 μm 以上 5 μm 以下であるものがさらに好ましい。

【 0 0 1 3 】

次に、本発明の蛍光体を製造する方法について説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明の蛍光体は、次のようにして製造することができるが、製造方法はこれに限られるものではない。本発明の蛍光体は、焼成により、式 (I) で表される化合物に付活剤として *E u* および *M n* から選ばれる 1 種以上を含有させてなる蛍光体となる金属化合物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、対応する金属元素を含有する化合物を所定の組成となるように秤量し混合した後に得られた金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。例えば、好ましい組成の一つである式 $C a_{0.49} S r_{0.49} E u_{0.02} M g S i_2 O_6$ で表される化合物からなる蛍光体は、*C a C O₃*、*S r C O₃*、*E u₂ O₃*、*M g O*、*S i O₂* を *C a* : *S r* : *E u* : *M g* : *S i* のモル比が 0 . 4 9 : 0 . 4 9 : 0 . 0 2 : 1 : 2 となるように秤量し、混合した後に焼成することにより製造することができる。

30

【 0 0 1 5 】

前記の金属元素を含有する化合物としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛、ケイ素、ゲルマニウム、ユウロピウム、マンガンの化合物で、例えば、酸化物を用いるか、または水酸化物、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て酸化物になりうるものを用いることができる。

40

【 0 0 1 6 】

前記金属元素を含有する化合物の混合には、例えばボールミル、V 型混合機、攪拌機等の通常工業的に用いられている装置を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

前記金属化合物混合物を、例えば 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 の温度範囲にて 0 . 3 ~ 1 0 0 時間保持して焼成することにより本発明の蛍光体得られる。金属化合物混合物に水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解および / または酸化して

50

酸化物になりうるものが含有されている場合、焼成の前に、金属化合物混合物を、例えば 400 以上 1000 未満の温度範囲で保持して仮焼することにより、酸化物としたり、結晶水を除去することも可能である。また、仮焼後に粉碎を行うこともできる。

【0018】

焼成時の雰囲気としては、例えば水素を 0.1 ~ 10 体積%含有する窒素、水素を 0.1 ~ 10 体積%含有するアルゴン等の還元性雰囲気が挙げられる。またさらに強い還元雰囲気中で焼成するために、適量の炭素を添加して焼成してもよい。また仮焼時の雰囲気は、大気等の酸化性雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。

【0019】

また、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、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、ユウロピウム化合物、マンガン化合物として、フッ化物、塩化物を用いることにより、生成する蛍光体の結晶性を高めることおよび/または平均粒径を大きくすることができる。生成する蛍光体の結晶性を高めるためおよび/または平均粒径を大きくするために、適量のフラックスを添加してもよい。フラックスとしては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、NaCl、KCl、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、NH₄Cl、NH₄Iなどを挙げることができる。

【0020】

さらに上記方法にて得られる蛍光体を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉碎することができる。また、洗浄、分級することができる。また、得られる蛍光体の輝度をさらに向上させるために、焼成を2回以上行うこともできる。

【0021】

また、本発明の蛍光体を用いてなる紫外線励起発光素子の例として、三波長形蛍光ランプを挙げてその製造方法について説明する。三波長形蛍光ランプの製造方法としては例えば、特開2004-2569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、青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体および赤色発光蛍光体を、発光色が求める白色になるように適宜に混合した三波長発光形蛍光体を、例えば、ポリエチレンオキサイド水溶液などに分散して蛍光体塗布液を調製する。この塗布液をガラスバルブの内面に塗布した後に、例えば400 ~ 900 の温度範囲でベーキングして蛍光膜を形成させる。この後、ガラスバルブ端部へのステムの封止、バルブ内の排気、水銀および希ガスの封入、排気管の封切、口金の装着など通常の工程を経て、三波長形蛍光ランプを製造することができる。

【0022】

前記赤色発光蛍光体としては、3価のユウロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 (Y₂O₃:Eu)、3価のユウロピウム付活酸化硫化イットリウム蛍光体 (Y₂O₂S:Eu)などが挙げられ、前記緑色発光蛍光体としては、セリウム、テルビウム付活リン酸ランタン (LaPO₄:Ce, Tb) やテルビウム付活セリウム・テルビウム・マグネシウム・アルミニウム蛍光体 ((CeTb)MgAl₁₁O₁₉:Tb)などが挙げられる。また、前記青色発光蛍光体として、本発明の蛍光体を単独で使用するか、本発明の蛍光体と他の青色発光蛍光体とを混合して使用してもよい。この場合、他の青色発光蛍光体としては、ユウロピウム付活ストロンチウムリン酸塩蛍光体 (Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu)、ユウロピウム付活ストロンチウム・バリウム・カルシウムリン酸塩蛍光体 ((Sr, Ca, Ba)₅(PO₄)₃Cl:Eu) およびユウロピウム付活バリウム・マグネシウム・アルミニウム蛍光体 (BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu等)などが挙げられる。

【実施例】

【0023】

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。

【0024】

なお、本実施例における色度 x および色度 y とは、CIE (国際照明委員会: Comm

10

20

30

40

50

ission Internationale de l'Éclairage) の定め
た CIE 表色系の XYZ 表色系における色度 x および色度 y を意味する。

【0025】

比較例 1

炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウム CS・3N-A)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は 42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名は AEROSIL 200) の各原料を $\text{Ca}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$ のモル比が 0.992:0.008:1:2 となるように秤量した原料を、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中
1200 の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 3 回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体 1 を得た。得られた蛍光体 1 の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、0.4 μm であった。

10

【0026】

この蛍光体 1 を、室温 25 で、波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、そのときの輝度を 100 とし、以下の実施例における蛍光体の輝度は相対輝度により示した。またそのときの色度は x が 0.155 であり、色度 y が 0.045 であった。

【0027】

またこの蛍光体 1 を、100 において、波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、そのときの輝度を 100 (100) (以下 100 における輝度および色度の数値は、後に (100) をつけて表す。) とし、以下の実施例における蛍光体の輝度は相対輝度により示した。またそのときの色度は、色度 x が 0.165 (100) であり、色度 y が 0.058 (100) であった。表 1 に示した。

20

【0028】

参照例 1

炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウム CS・3N-A)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウム SW-K)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は 42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名は AEROSIL 200) の各原料を $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$ のモル比が 0.932:0.06:0.008:1:2 となるように秤量した原料を、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1180 の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 3 回行った。このようにして、組成式が $\text{Ca}_{0.932}\text{Sr}_{0.06}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体 2 を得た。

30

【0029】

この蛍光体 2 を、室温 25 で、波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は 136 であり、蛍光体 1 より高い輝度を示した。

40

【0030】

参照例 2

炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウム CS・3N-A)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウム SW-K)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は 42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名は AEROSIL 200) の各原料を $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$ のモル比が 0.892:0.1:0.008:1:2 となるように秤量した原料を、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1200 の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成

50

は3回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体3を得た。得られた蛍光体3の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、 $0.8\ \mu\text{m}$ であった。

【0031】

この蛍光体3を、室温25℃で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は163であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度はxが0.155であり、色度yが0.040であった。

【0032】

またこの蛍光体3を、100℃において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は193(100)であり、蛍光体1より高かった。またそのときの色度は、色度xが0.158(100)であり、色度yが0.048(100)であった。表1に示した。

【0033】

参照例3

炭酸カルシウム(CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.792: 0.2: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で1180℃の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.792}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体4を得た。

【0034】

この蛍光体4を、室温25℃で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は213であり、蛍光体1より高い輝度を示した。

【0035】

参照例4

炭酸カルシウム(CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.692: 0.3: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で1180℃の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体5を得た。

【0036】

この蛍光体5を、室温25℃で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は226であり、蛍光体1より高い輝度を示した。

【0037】

参照例5

炭酸カルシウム(CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siの

10

20

30

40

50

モル比が0.692 : 0.296 : 0.012 : 1 : 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1180 の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして組成式がCa_{0.692}Sr_{0.296}Eu_{0.012}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体6を得た。

【0038】

この蛍光体6を、室温25 で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は231であり、蛍光体1より高い輝度を示した。

【0039】

参照例6

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu₂O₃、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa : Sr : Eu : Mg : Siのモル比が0.662 : 0.33 : 0.008 : 1 : 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1180 の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式がCa_{0.662}Sr_{0.33}Eu_{0.008}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体7を得た。

【0040】

この蛍光体7を、室温25 で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は222であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.155であり、色度yが0.038であった。

【0041】

また、この蛍光体7を、100 において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は345(100)であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.157(100)であり、色度yが0.042(100)であった。表1に示した。

【0042】

実施例7

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu₂O₃、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa : Sr : Eu : Mg : Siのモル比が0.49 : 0.49 : 0.02 : 1 : 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1150 の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式がCa_{0.49}Sr_{0.49}Eu_{0.02}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体8を得た。

【0043】

この蛍光体8を、室温25 で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は241であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156であり、色度yが0.035であった。

【0044】

また、この蛍光体8を、100 において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は438(100)であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156(100)であり、色度yが0.037(100)であった。表1に示した。

【0045】

10

20

30

40

50

実施例 8

炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.392: 0.6: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で1150の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.392}\text{Sr}_{0.6}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体9を得た。

10

【0046】

この蛍光体9を、室温25で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は256であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156であり、色度yが0.034であった。

【0047】

また、この蛍光体9を、100において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は490(100)であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156(100)であり、色度yが0.035(100)であった。表1に示した。

20

【0048】

実施例 9

炭酸カルシウム (CaCO_3 、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.342: 0.65: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で1150の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.342}\text{Sr}_{0.65}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体10を得た。

30

【0049】

この蛍光体10を、室温25で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は249であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156であり、色度yが0.034であった。

【0050】

また、この蛍光体10を、100において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は476(100)であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.156(100)であり、色度yが0.035(100)であった。表1に示した。

40

【0051】

参照例 10

炭酸ストロンチウム (SrCO_3 、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム (MgO 含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素 (SiO_2 、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をSr: Eu: Mg: Siのモル比が0.98: 0.02: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で1150の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式が $\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$

50

$_{98}E u_{0.02}M g S i_2O_6$ で表される化合物からなる蛍光体11を得た。

【0052】

この蛍光体11を、室温25で、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は191であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.158であり、色度yが0.035であった。

【0053】

また、この蛍光体11を、100において、波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、相対輝度は341(100)であり、蛍光体1より高い輝度を示した。またそのときの色度は、色度xが0.158(100)であり、色度yが0.035(100)であった。表1に示した。

【0054】

参照例11

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、フッ化ユウロピウム(EuF₃、和光純薬工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa:Sr:Eu:Mg:Siのモル比が0.92:0.05:0.03:1:2となるように秤量した原料を、混合した後、2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1200の温度で2時間保持して焼成した。焼成は2回行った。このようにして組成式がCa_{0.92}Sr_{0.05}Eu_{0.03}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体12を得た。得られた蛍光体12の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、3μmであった。

【0055】

この蛍光体12を波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は210であり、蛍光体1より高い輝度を示した。

【0056】

参照例12

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu₂O₃、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa:Sr:Eu:Mg:Siのモル比が0.892:0.1:0.008:1:2となるように秤量した原料を、混合した後、さらに塩化アンモニウム(和光純薬工業株式会社製、NH₄Cl)を前記金属化合物の混合物との合計量に対して5重量%になるように秤取し、混合した。得られた混合物を大気中で1100で2時間保持して焼成した後、さらに2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1180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Ca_{0.892}Sr_{0.1}Eu_{0.008}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体13を得た。得られた蛍光体13の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、1.0μmであった。

【0057】

この蛍光体13を波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、その相対輝度は214であり、蛍光体1より高い輝度を示した。

【0058】

参照例13

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu₂O₃、信越化学

10

20

30

40

50

工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.892: 0.1: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、さらに塩化アンモニウム(和光純薬工業株式会社製、NH₄Cl)を前記金属化合物の混合物との合計量に対して5重量%になるように秤取し、混合した。得られた混合物を大気中で1180で2時間保持して焼成した後、さらに2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1180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Ca_{0.892}Sr_{0.1}Eu_{0.008}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体14を得た。得られた蛍光体13の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、1.6μmであった。

10

【0059】

この蛍光体14を波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、その相対輝度は225であった。

【0060】

参照例14

炭酸カルシウム(CaCO₃、宇部マテリアルズ株式会社製、商品名は超高純度炭酸カルシウムCS・3N-A)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃、堺化学工業株式会社製、商品名は高純度炭酸ストロンチウムSW-K)、酸化ユウロピウム(Eu₂O₃、信越化学工業株式会社製)、炭酸マグネシウム(MgO含有量は42.0%、協和化学工業株式会社製、製品名は高純度炭酸マグネシウム)、二酸化ケイ素(SiO₂、日本アエロジル株式会社製、商品名はAEROSIL200)の各原料をCa: Sr: Eu: Mg: Siのモル比が0.892: 0.1: 0.008: 1: 2となるように秤量した原料を、混合した後、さらに塩化アンモニウム(和光純薬工業株式会社製、NH₄Cl)を前記金属化合物の混合物との合計量に対して5重量%になるように秤取し、混合した。得られた混合物を大気中で600で6時間保持して焼成した後、さらに2体積% H₂含有N₂雰囲気中で1180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Ca_{0.892}Sr_{0.1}Eu_{0.008}MgSi₂O₆で表される化合物からなる蛍光体15を得た。得られた蛍光体15の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、2.0μmであった。

20

30

【0061】

この蛍光体15を波長254nmの水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示し、その相対輝度は233であった。

【0062】

【表1】

		組成	100℃ における 相対 輝度	CIE色 度x	CIE色 度y
比較例1	蛍光体1	Ca _{0.892} Eu _{0.008} MgSi ₂ O ₆	100	0.165	0.058
参照例2	蛍光体2	Ca _{0.892} Sr _{0.1} Eu _{0.008} MgSi ₂ O ₆	193	0.158	0.048
参照例6	蛍光体7	Ca _{0.662} Sr _{0.33} Eu _{0.008} MgSi ₂ O ₆	345	0.157	0.042
実施例7	蛍光体8	Ca _{0.49} Sr _{0.49} Eu _{0.02} MgSi ₂ O ₆	438	0.156	0.037
実施例8	蛍光体9	Ca _{0.392} Sr _{0.6} Eu _{0.008} MgSi ₂ O ₆	490	0.156	0.035
実施例9	蛍光体10	Ca _{0.342} Sr _{0.65} Eu _{0.008} MgSi ₂ O ₆	476	0.156	0.035
参照例10	蛍光体11	Sr _{0.98} Eu _{0.02} MgSi ₂ O ₆	341	0.158	0.035

40

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 進
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2005-023306(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00-89

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)