

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961585号
(P3961585)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl.

F I

C03C 4/12 (2006.01)
C03C 3/247 (2006.01)
C09K 11/72 (2006.01)
C09K 11/73 (2006.01)
G02F 1/13357 (2006.01)

C03C 4/12
C03C 3/247
C09K 11/72 C P X
C09K 11/73
G02F 1/13357

請求項の数 3 (全 19 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平8-85096 | (73) 特許権者 | 391009936 |
| (22) 出願日 | 平成8年4月8日(1996.4.8) | | 株式会社住田光学ガラス |
| (65) 公開番号 | 特開平9-202642 | | 埼玉県さいたま市浦和区針ヶ谷4丁目7番25号 |
| (43) 公開日 | 平成9年8月5日(1997.8.5) | (74) 代理人 | 100095485 |
| 審査請求日 | 平成15年2月3日(2003.2.3) | | 弁理士 久保田 千賀志 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-302892 | (74) 代理人 | 100094488 |
| (32) 優先日 | 平成7年11月21日(1995.11.21) | | 弁理士 平石 利子 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (74) 代理人 | 100072844 |
| | | | 弁理士 萩原 亮一 |
| | | (74) 代理人 | 100092004 |
| | | | 弁理士 安西 篤夫 |
| | | (72) 発明者 | 山崎 正明 |
| | | | 埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 可視蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、リン(P)、酸素(O)及びフッ素(F)を含み、前記ガラス材料の構成成分の中の蛍光材として、

(i) 2価のユウロピウム、又は

(ii) 2価のユウロピウムと、テルビウムと、サマリウム又はマンガン、

を含むことを特徴とする可視蛍光フッ燐酸塩蛍光ガラス。

【請求項2】

前記蛍光材として2価のユウロピウムを含み、前記ガラス材料の構成成分が、モル%表示で、P 1~15%、Al 1~18%、Mg 0~12%、Ca 0~18%、Sr 0.5~21%、Ba 0~28%、Zn 0~3.5%、Eu 0.001~0.8%、Ln 0~6.5%、(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0~0.2%、R 0~10%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4~55%、F 15~70%、Cl 0~12%であり、青色蛍光を呈することを特徴とする請求項1に記載の可視蛍光フッ燐酸塩蛍光ガラス。

【請求項3】

前記蛍光材として2価のユウロピウムと、テルビウムと、サマリウム又はマンガンを含み、前記ガラス材料の構成成分が、モル%表示で、P 1~15%、Al 1~18%、

10

20

Mg 0 ~ 12%、Ca 0 ~ 18%、Sr 1 ~ 21%、Ba 0 ~ 28%、Zn 0 ~ 3.5%、Eu 0.01 ~ 0.8%、Tb 0.2 ~ 4%、Sm 0より大で ~ 3%以下、Mn 0より大で1%以下(但しSm、Mnはいずれか一種を含む)、Ln 0 ~ 4%、(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0 ~ 0.2%、R 0 ~ 3%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4 ~ 55%、F 15 ~ 70%、Cl 0 ~ 10%であり、白色蛍光を呈することを特徴とする請求項1に記載の可視蛍光フッ燐酸塩蛍光ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は目に見えない紫外線を高効率で視覚的に観察可能な可視光に変換する材料であり、エキシマレーザ等のレーザ光軸調整等に使用可能で、また、緑や赤色の蛍光ガラスと組み合わせてフルカラーの蛍光表示等への応用が可能な、強い青色蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラス又はLCDのバックライトや表示装置に利用できる白色の蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラス等の可視蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類元素を使用した蛍光体は従来から幅広く実用化されている。主なものとしては、ランプ用蛍光体、ブラウン管用蛍光体等がある。また近年、赤外光を反ストークス的に可視光に波長変換する材料が盛んに研究されており、レーザ材料などへの応用が検討されている。

3価のEuイオンは、赤色領域にスペクトル幅の狭い蛍光を示すことから、カラーブラウン管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。また、Euイオンを還元して2価のEuイオンとしたものは、材料により様々な蛍光を示すことから、X線増感紙用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。

また、Tbイオンは緑色の蛍光、Mnイオンは赤色蛍光を示すことからブラウン管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。このように、Tb、Eu、Mnを使用した蛍光体はすでに実用化されているが、これらは一般に適当な担体上に粉末状の蛍光体を塗布したものであり、表面的な発光しか得られない不透明体である。

従来、このような2価のEuの蛍光を利用したガラスとしては、特公昭49-99609号公報に開示されたものがあり、3価のEuの蛍光を利用したガラスについては本発明者が既に提案している(特願平6-266759号明細書)。

しかし、これらに記載されているガラスでは、発光が弱く、蛍光体が青色ではなく紫色に見えるか、赤色蛍光である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

Euは、通常3価の状態であり、このままでは紫外線照射により赤色の蛍光を示す。そこで、Euを還元し2価にする必要がある。また、2価のEuは紫外線照射により母体により様々な色の蛍光を示すので、本発明は、強い青色蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラスを提供することを目的とする。

また、従来、2価のEuの青色、Tbの緑色、MnやSmの赤色の蛍光剤をガラス中で混ぜて、白色に発光させるガラスはなく、通常、蛍光体を複数含むと蛍光強度が低下してしまう。

そこで、本発明は、ガラス中に2価のEu青色とTbの緑色、Mn又はSmの赤色を含み、これらの三原色の組み合わせで強い白色蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラスを提供することを他の目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

以下に本発明を特定するための事項を要約して示す。

(1) 紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構

10

20

30

40

50

成分として、少なくとも、リン(P)、酸素(O)及びフッ素(F)を含み、前記ガラス材料の構成成分の中の蛍光材として、

(i) 2価のユウロピウム、又は

(ii) 2価のユウロピウムと、テルビウムと、サマリウム又はマンガン、

を含むことを特徴とする可視蛍光フツ燐酸塩蛍光ガラス。

【0005】

(2) 前記蛍光材として2価のユウロピウムを含み、前記ガラス材料の構成成分が、モル%表示で、P 1~15%、Al 1~18%、Mg 0~12%、Ca 0~18%、Sr 0.5~21%、Ba 0~28%、Zn 0~3.5%、Eu 0.001~0.8%、Ln 0~6.5%、(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ば

10

れる一種以上の原子)、Ce 0~0.2%、R 0~10%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4~55%、F 15~70%、Cl 0~12%であり、青色蛍光を呈することを特徴とする上記(1)に記載の可視蛍光フツ燐酸塩蛍光ガラス。

【0006】

(3) 前記蛍光材として2価のユウロピウムと、テルビウムと、サマリウム又はマンガンとを含み、前記ガラス材料の構成成分が、モル%表示で、P 1~15%、Al 1~18%、Mg 0~12%、Ca 0~18%、Sr 1~21%、Ba 0~28%、Zn 0~3.5%、Eu 0.01~0.8%、Tb 0.2~4%、Sm 0より大で3%以下、Mn 0より大で1%以下(但しSm、Mnはいずれか一種を含む)、Ln 0~4%、

20

(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0~0.2%、R 0~3%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4~55%、F 15~70%、Cl 0~10%であり、白色蛍光を呈することを特徴とする上記(1)に記載の可視蛍光フツ燐酸塩蛍光ガラス。

【0007】

本発明により、上記したような可視蛍光フツ燐酸塩ガラス、特に2価のEuを含むフツ燐酸塩蛍光ガラスによって紫外線照射により強い青色の蛍光を呈する蛍光材料を得、2価のEuとTbとMn又はSmとを含むフツ燐酸塩ガラスによって紫外線照射により強い白色の蛍光を呈する蛍光材料が得られた。

【0008】

30

【発明の実施の形態】

このフツ燐酸塩蛍光ガラスの各成分範囲を上記の様に限定した理由は次の通りである。Pはガラス形成成分であり、上記範囲より少ないとガラス形成が困難となる。また、上記範囲を超えると耐久性が低下する。一般的には1~15%とするが、上記(2)の発明では、1~13%が好ましく、上記(3)では1~12%が好ましい。

Alはガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記範囲を超えると溶解性が悪くなり、ガラスが不安定となる。一般的には1~18%とするが上記(2)の発明では、2~12%が好ましく、上記(3)では3~10%が好ましい。

【0009】

Mg、Ca、Sr、Ba、Znはガラスの溶解性を向上させる成分であり、一般的にはMg 0~12%、Ca 0~18%、Sr 0.5~21%、Ba 0~28%、Zn 0~3.5%とするがこれらの範囲を超えるとガラスが不安定となり結晶化し易くなる。上記(2)の発明では、Mg 0~6%、Ca 0~11%、Sr 1.5~12%、Ba 0~17%、Zn 0~2%が好ましく、上記(3)の発明では、Mg 0~6%、Ca 0~11%、Sr 1.5~12%、Ba 0~17%、Zn 0~2%とするのが好ましい。

40

R(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)は、ガラス融液の熔融温度を低下させる働きをするが、上記範囲を超えると耐水性が低下し、失透傾向が大きくなりガラスが不安定となる。一般的な範囲は0~10%であるが、好ましくは、0~3%である。

50

【0010】

Euは紫外線励起によって可視光に蛍光を呈する重要な成分であるが、特に還元することによって青色の蛍光を呈する重要な成分である。一般的範囲は、0.001～0.8%であるが、この範囲より少ないと十分な蛍光が得られず、またこの範囲を超えると濃度消失により蛍光強度が低下する。上記(2)の発明ではEuの好ましい範囲は0.001～0.2%であり、上記(3)では0.01～0.4%である。Tbは紫外線励起により緑色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは0.2～3.5%である。Smは、紫外線励起により赤色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスに着色が強くなる。好ましくは0より大で2.7%以下である。Mnは、紫外線励起により赤色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなると蛍光が弱くなる。好ましくは0より大で0.6%以下である。

10

【0011】

上記(2)の発明において、Ln(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子)は、ガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記の範囲を超えるとその効果が弱くなる。好ましくは、0～4%である。上記(3)の発明において、Ln(但しLnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子)は、ガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記の範囲を超えるとその効果が弱くなる。好ましくは、0～3%である。Ceは、蛍光剤の増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えるとその効果が弱くなる。FとOは、ガラス形成成分であり、上記の範囲より少ない、あるいは上記の範囲を超えるとガラスが得られにくくなる。Fの好ましい範囲は、上記(2)で15～70%、上記(3)で25～65%である。Oの好ましい範囲は、上記(2)で4～55%、上記(3)で6～40%である。Clは、2価のEuの発光を強くする成分で、多いほど発光が強くなるがガラスが不安定となる。上記(2)の発明で、好ましい範囲は、0～12%、上記(3)の発明では、好ましい範囲は0～6%である。

20

【0012】

本発明の青色又は白色蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラスを製造するに当たっては、リン酸アルミニウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化ユウロピウム等の相当する原料化合物を目的組成物の割合に応じて調合し、水素や一酸化炭素などの還元雰囲気中、又は還元剤としてガラス組成に影響のないアルミニウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウムなどの金属粉末を添加して窒素雰囲気中、900～1300の温度で1～2時間溶融し、次いで黒鉛型に流し出して成形することにより該蛍光ガラスを調製する。

30

【0013】

以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。

(1)ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表1の範囲内にある組成を有し青色蛍光を呈する前記(1)に記載の可視蛍光フッ燐酸塩蛍光ガラス：

【0014】

【表1】

表 1

| | |
|----|-------------|
| P | 1 ~ 13 |
| Al | 2 ~ 12 |
| Mg | 0 ~ 6 |
| Ca | 0 ~ 11 |
| Sr | 1.5 ~ 12 |
| Ba | 0 ~ 17 |
| Zn | 0 ~ 2 |
| R | 0 ~ 3.2 |
| Eu | 0.001 ~ 0.2 |
| Ln | 0 ~ 4 |
| Ce | 0 ~ 0.2 |
| O | 4 ~ 55 |
| F | 15 ~ 70 |
| Cl | 0 ~ 12 |

10

20

(但し、RはLi、Na、及びKより選ばれる一種以上の原子、Lnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tb、Tmより選ばれる一種以上の原子を夫々表す。)

【0015】

30

(2) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表2の範囲内にある組成を有し、青色蛍光を呈する前記(1)に記載の可視蛍光フッリン酸塩蛍光ガラス:

【0016】

【表2】

表 - 2

| | |
|----|--------------|
| P | 1.4 ~ 4.9 |
| Al | 8.4 ~ 11.6 |
| Mg | 0 ~ 3.6 |
| Ca | 0 ~ 11 |
| Sr | 4.3 ~ 6.35 |
| Ba | 0 ~ 7.2 |
| Eu | 0.001 ~ 0.2① |
| Y | 0 ~ 3.3① |
| La | 0 ~ 3.3① |
| Gd | 0 ~ 3.3① |
| Yb | 0 ~ 3.3① |
| Lu | 0 ~ 3.3① |
| Dy | 0 ~ 3.3① |
| Tb | 0 ~ 3.3① |
| Tm | 0 ~ 3.3① |
| Ce | 0 ~ 0.2 |
| O | 4.3 ~ 17.5 |
| F | 4.7 ~ 6.6 |
| Cl | 0 ~ 1.2 |

10

20

30

(但し、 1 の含量 = 0.001 ~ 3.3%)

【0017】

(3) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表3の範囲内にある組成を有し、白色蛍光を呈する前記(1)に記載の可視蛍光フッ燐酸塩蛍光ガラス:

【0018】

【表3】

40

表 - 3

| | |
|----|------------|
| P | 1 ~ 12 |
| Al | 3 ~ 10 |
| Mg | 0 ~ 6 |
| Ca | 0 ~ 11 |
| Sr | 1.5 ~ 12 |
| Ba | 0 ~ 17 |
| Zn | 0 ~ 2 |
| R | 0 ~ 3 |
| Mn | 0 ~ 0.6① |
| Sm | 0 ~ 2.7① |
| Tb | 0.2 ~ 3.5 |
| Eu | 0.01 ~ 0.4 |
| Ln | 0 ~ 3 |
| Ce | 0 ~ 0.2 |
| O | 6 ~ 40 |
| F | 25 ~ 65 |
| Cl | 0 ~ 6 |

10

20

30

(但し、RはLi、Na、及びKより選ばれる一種以上の原子、Lnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子、①のSmとMnはどちらか一方又は両方を含む。)

【0019】

(4) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表4の範囲内にある組成を有する前記(1)に記載の白色蛍光を呈するフッリン酸塩蛍光ガラス:

【0020】

【表4】

表 - 4

| | |
|----|------------|
| P | 1 ~ 11 |
| Al | 3 ~ 10 |
| Mg | 0 ~ 3 |
| Ca | 0 ~ 11 |
| Sr | 1.5 ~ 7 |
| Ba | 0 ~ 9 |
| Zn | 0 ~ 1 |
| R | 0 ~ 1 |
| Mn | 0 ~ 0.6① |
| Sm | 0 ~ 2.7① |
| Tb | 0.2 ~ 3.5 |
| Eu | 0.01 ~ 0.4 |
| Ln | 0 ~ 3 |
| Ce | 0 ~ 0.2 |
| O | 6 ~ 40 |
| F | 25 ~ 65 |
| Cl | 0 ~ 6 |

10

20

30

(但し、RはLi、Na、及びKより選ばれる一種以上の原子、Lnは、Y、La、Gd、Yb、Lu、Dy、Tmより選ばれる一種以上の原子、①のSmとMnはどちらか一方又は両方を含む。)

【0021】

【実施例】

以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

(実施例1)

表5に示した化合物を出発原料とし、No.1の様な重量割合に調合した原料を、900 ~ 1300 で溶融し、黒鉛型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。

このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したときの蛍光スペクトルを図1に示した。

図1中の、410nmの発光は2価のEuイオンによるもので、肉眼では青色として観察された。

【0022】

(実施例2 ~ 22、及び参考例)

表5のNo.2 ~ 22の重量割合に調合した原料(原子のモル%表示を表6に示す)を実施例1と同様の方法で溶融することによって安定にガラスを得た。実施例2 ~ 22及び

50

参考例で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例1と類似のスペクトルが得られ青色の蛍光を呈していた。なお、表5及び表6においてそれぞれNo. 3は参考例である。

【0023】

【表5】

表-5

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al(PO ₃) ₃ | 2.7 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2.6 | 2.6 | 5.0 |
| Ba(PO ₃) ₂ | 2.7 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2.6 | 2.6 | 5.0 |
| AlF ₃ | 24.7 | 26.9 | 26.8 | 26.8 | 23.0 | 23.3 | 31.7 |
| MgF ₂ | 3.7 | 7.7 | 7.7 | 7.7 | 3.4 | 3.5 | 5.5 |
| CaF ₂ | 17.7 | 19.2 | 19.1 | 19.1 | 11.8 | 13.3 | 17.5 |
| SrF ₂ | 25.5 | 27.6 | 27.6 | 27.6 | 20.5 | 21.9 | 21.6 |
| BaF ₂ | | | | | 14.9 | 7.6 | 11.9 |
| BaCl ₂ | 22.8 | 12.3 | 12.3 | 12.3 | 21.2 | 25.1 | |
| Al | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | |
| Zn | | | | | | | 0.08 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Gd ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | 0.4 | | | |
| Dy ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Tm ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Tb ₂ O ₃ | | | 0.2 | | | | |
| CeO ₂ | | 0.1 | 0.1 | | | | |
| LiF | | | | | | | |
| NaF | | | | | | | 1.0 |
| KF | | | | | | | |

※ No. 3は参考例

【0024】

【表6】

表-5 (続き)

(g)

| No. | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | 12.0 | 11.8 | 25.6 | 11.8 | 11.7 | 12 | 12 |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 1.0 | 1.0 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| AlF_3 | 18.1 | 17.8 | | 17.8 | 17.5 | 18.0 | 18.0 |
| MgF_2 | 3.8 | 3.8 | | 3.7 | 3.6 | 3.7 | 3.7 |
| CaF_2 | 10.0 | 9.9 | | 6.9 | 6.8 | 7.0 | 7.0 |
| SrF_2 | 20.0 | 19.8 | 20.3 | 19.7 | 19.5 | 20.0 | 19.9 |
| BaF_2 | 25.0 | 17.9 | 43.3 | 21.0 | 14.2 | 27.9 | 27.9 |
| BaCl_2 | | 8.1 | | 7.9 | 15.5 | | |
| Al | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Zn | | | | | | | |
| Eu_2O_3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Y_2O_3 | | | | | | | |
| La_2O_3 | | | 10.5 | | | | |
| Gd_2O_3 | 9.5 | 9.4 | | 9.8 | 9.7 | 8.3 | 8.3 |
| Yb_2O_3 | | | | | | | |
| Dy_2O_3 | | | | | | | 1.7 |
| Tm_2O_3 | | | | | | 1.8 | |
| Tb_2O_3 | | | | | | | |
| CeO_2 | | | | | | | |
| LiF | | | | | | | |
| NaF | 0.2 | 0.2 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| KF | | | | | | | |

10

20

30

40

【0025】

【表7】

表-5 (続き)

(g)

| No. | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al(PO ₃) ₃ | 28.9 | 28.6 | 28.4 | 28.3 | 28.0 | 26.3 | 12.4 | 28.2 |
| Ba(PO ₃) ₂ | | | | | | | 1.0 | |
| AlF ₃ | | | | | | | 18.7 | |
| MgF ₂ | | | | 3.7 | | | 3.9 | |
| CaF ₂ | | | | | 4.6 | | 7.3 | |
| SrF ₂ | 22.9 | 22.7 | 22.5 | 22.5 | 22.2 | 20.9 | 20.7 | 22.3 |
| BaF ₂ | 42.7 | 42.3 | 41.9 | 41.8 | 41.4 | 38.8 | 29.0 | 41.6 |
| BaCl ₂ | | | | | | 12.9 | | |
| Al | | | | | | | 0.01 | |
| Zn | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | 0.2 |
| Eu ₂ O ₃ | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 2.1 |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | 6.4 | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| Gd ₂ O ₃ | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| Dy ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| Tm ₂ O ₃ | | | | | | | | 2.3 |
| Tb ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| CeO ₂ | | | | | | | | |
| LiF | 1.6 | | | | | | | |
| NaF | | 2.5 | | | | | 0.2 | |
| KF | | | 3.5 | | | | | 3.3 |

10

20

【 0 0 2 6 】

【 表 8 】

表-6 (モル%)

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| P | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 2.5 |
| Al | 9.6 | 9.6 | 9.6 | 9.6 | 9.6 | 9.6 | 10.9 |
| Mg | 1.8 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 1.8 | 1.8 | 2.4 |
| Ca | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 7.1 | 5.1 | 5.7 | 6.2 |
| Sr | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.3 | 5.5 | 5.8 | 4.7 |
| Ba | 3.7 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 6.6 | 5.7 | 2.4 |
| Zn | | | | | | | 0.01 |
| Li | | | | | | | |
| Na | | | | | | | 0.7 |
| K | | | | | | | |
| Eu | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.03 |
| Y | | | | | | | |
| La | | | | | | | |
| Gd | | | | | | | |
| Yb | | | | 0.06 | | | |
| Dy | | | | | | | |
| Tm | | | | | | | |
| Tb | | | 0.03 | | | | |
| Ce | | 0.01 | 0.01 | | | | |
| O | 4.7 | 4.8 | 4.8 | 4.8 | 4.7 | 4.7 | 7.6 |
| F | 58.3 | 61.7 | 61.6 | 61.6 | 58.3 | 57.1 | 62.5 |
| Cl | 6.9 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 6.9 | 8.0 | |

※ No. 3は参考例

【0027】

【表9】

10

20

30

表-6 (続き)

(モル%)

| No. | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| P | 4.6 | 4.6 | 11.0 | 4.7 | 4.7 | 4.7 | 4.7 |
| Al | 8.4 | 8.6 | 3.7 | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 8.6 |
| Mg | 2.0 | 2.0 | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Ca | 4.1 | 4.1 | | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| Sr | 5.1 | 5.1 | 6.1 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 |
| Ba | 4.7 | 4.7 | 9.3 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 |
| Zn | | | | | | | |
| Li | | | | | | | |
| Na | 0.2 | 0.2 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| K | | | | | | | |
| Eu | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| Y | | | | | | | |
| La | | | 2.4 | | | | |
| Gd | 1.7 | 1.7 | | 1.8 | 1.8 | 1.5 | 1.5 |
| Yb | | | | | | | |
| Dy | | | | | | | 0.3 |
| Tm | | | | | | 0.3 | |
| Tb | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | |
| O | 16.5 | 16.5 | 36.6 | 16.9 | 16.9 | 16.9 | 16.9 |
| F | 52.6 | 50.0 | 30.8 | 49.7 | 47.2 | 52.2 | 52.2 |
| Cl | | 2.5 | | 2.5 | 5.0 | | |

10

20

30

40

【0028】

【表10】

表-6 (続き) (モル%)

| No. | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| P | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.2 | 11.2 | 11.3 | 4.7 | 11.4 |
| Al | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.7 | 3.7 | 3.8 | 8.6 | 3.8 |
| Mg | | | | 2.1 | | | 2.0 | |
| Ca | | | | | 2.1 | | 3.0 | |
| Sr | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.2 | 6.2 | 6.3 | 5.2 | 6.3 |
| Ba | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.3 | 8.3 | 10.7 | 5.4 | 8.5 |
| Zn | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | | 0.1 |
| Li | 2.1 | | | | | | | |
| Na | | 2.1 | | | | | 0.2 | |
| K | | | 2.1 | | | | | 2.1 |
| Eu | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.2 |
| Y | | | | | | | 1.8 | |
| La | | | | | | | | |
| Gd | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | |
| Yb | | | | | | | | |
| Dy | | | | | | | | |
| Tm | | | | | | | | 0.42 |
| Tb | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | |
| O | 35.4 | 35.4 | 35.4 | 34.6 | 34.6 | 34.1 | 16.9 | 35.5 |
| F | 31.8 | 31.8 | 31.8 | 33.2 | 33.2 | 29.2 | 52.2 | 31.7 |
| Cl | | | | | | 4.7 | | |

【0029】

(比較例)

従来公知のガラス組成、すなわち、モル%で、 B_2O_3 75%、 Na_2O 12%、 SrO 4%、 Al_2O_3 4%、 La_2O_3 1%、 Eu_2O_3 0.125%、 CO 0.1%より計算された重量割合に調合した原料を1100で熔融し、黒鉛型に流し出して成形することによりガラスを得た。

次に、ここで調製したガラスの365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを測定したところ、実施例1と類似のスペクトルが得られ淡い紫色の蛍光を示した。

しかし発光強度は、もっとも大きなピークの410nmで、実施例1の1/10倍であった。

【0030】

(実施例23)

表8に示した組成となるように表7に示した化合物を出発原料とし、No.23の様な重量割合に調合した原料を、水素や一酸化炭素などの還元雰囲気中、又は還元剤としてガラス組成に影響のないアルミニウムや亜鉛などの金属粉末を添加して窒素雰囲気中で、900~1300の温度で1~2時間熔融し、黒鉛型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき白色の蛍光を呈し、その蛍光スペクトルを図2に示した。

【0031】

(実施例24~29)

表7に示されるNo.24~29の様な重量割合に調合した原料を実施例23と同様の方法で熔融することによって安定にガラスを得た。実施例24~29で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例23と類似のスペクトルが得られ白

色の蛍光を呈していた。

【0032】

(実施例30)

表8に示した組成となるように表7に示した化合物を出発原料とし、No. 30の様な重量割合に調合した原料を、水素や一酸化炭素などの還元雰囲気中、又は還元剤としてガラス組成に影響のないアルミニウムや亜鉛などの金属粉末を添加して窒素雰囲気中で、900 ~ 1300 の温度で1~2時間溶融し、黒鉛型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき白色の蛍光を呈し、その蛍光スペクトルを図3に示した。

【0033】

(実施例31~37)

表7に示されるNo. 31~37の重量割合に調合した原料を実施例30と同様の方法で溶融することによって安定にガラスを得た。実施例31~37で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例30と類似のスペクトルが得られ白色の蛍光を呈していた。

【0034】

【表11】

表-7 (g)

| No. | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al(PO ₃) ₃ | 7.5 | 24.9 | 25.0 | 25.2 | 8.2 | 6.1 | 13.4 |
| AlF ₃ | 23.3 | | | | 27.8 | 26.1 | 17.9 |
| MgF ₂ | 3.6 | | | | 3.2 | 3.6 | 3.3 |
| CaF ₂ | 19.0 | | | | 31.5 | 22.0 | 7.1 |
| SrF ₂ | 25.0 | 20.0 | 20.1 | 20.2 | 26.0 | 26.8 | 20.1 |
| BaF ₂ | | 40.0 | 40.3 | 39.9 | | 13.6 | 28.0 |
| BaCl ₂ | 15.0 | | | | | | |
| MnO ₂ | | | | | | | |
| Sm ₂ O ₃ | 0.4 | 0.2 | 12.5 | 0.4 | 0.7 | 0.3 | 1.3 |
| Tb ₂ O ₃ | 6.0 | 14.7 | 1.9 | 1.0 | 2.3 | 1.1 | 8.3 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.9 | 0.4 | 0.3 | 0.3 |
| Gd ₂ O ₃ | | | | 10.9 | | | |
| CeO ₂ | | | | 0.5 | | | |
| Zn | | | | | | | |
| Al | | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| NaF | | | | | | | 0.2 |

【0035】

【表12】

表-7(続き) (g)

| No. | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al(PO ₃) ₃ | 7.1 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 25.4 | 26.8 | 7.4 | 8.0 |
| AlF ₃ | 23.3 | 23.9 | 23.9 | 23.9 | | | 24.3 | 27.1 |
| MgF ₂ | 3.6 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | | | 3.8 | 6.3 |
| CaF ₂ | 18.9 | 19.8 | 19.7 | 19.7 | | | 19.7 | 30.0 |
| SrF ₂ | 24.8 | 22.3 | 22.3 | 22.3 | 20.4 | 21.5 | 25.8 | 6.3 |
| BaF ₂ | | | | | 40.2 | 42.5 | 11.0 | 17.7 |
| BaCl ₂ | 14.9 | 14.8 | 14.8 | 14.8 | | | | |
| MnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 1.5 | 0.8 | 0.4 |
| Sm ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| Tb ₂ O ₃ | 6.9 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 13.3 | 7.2 | 6.8 | 3.7 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| Gd ₂ O ₃ | | | | | | | | |
| CeO ₂ | | | | | | | | |
| Zn | 0.1 | 0.1 | 0.2 | | | | | |
| Al | | | | 0.07 | 0.10 | 0.30 | 0.18 | 0.14 |
| NaF | | | | | | | | |

10

20

【0036】

【表13】

表-8 (モル%)

| No. | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| P | 2.6 | 10.9 | 10.9 | 10.9 | 2.5 | 2.0 | 5.0 |
| Al | 9.3 | 3.7 | 3.7 | 3.8 | 9.7 | 9.7 | 8.7 |
| Mg | 1.8 | | | | 1.4 | 1.7 | 1.7 |
| Ca | 7.4 | | | | 10.7 | 8.1 | 3.0 |
| Sr | 6.1 | 6.1 | 6.1 | 6.2 | 5.5 | 6.2 | 5.2 |
| Ba | 2.2 | 8.8 | 8.8 | 8.7 | | 2.2 | 5.2 |
| Zn | | | | | | | |
| Na | | | | | | | 0.1 |
| Mn | | | | | | | |
| Sm | 0.07 | 0.04 | 2.74 | 0.08 | 0.11 | 0.06 | 0.25 |
| Tb | 1.0 | 3.1 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 1.5 |
| Eu | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.41 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| Gd | | | | 2.3 | | | |
| Ce | | | | 0.1 | | | |
| O | 9.4 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 8.2 | 6.5 | 17.7 |
| F | 55.8 | 29.9 | 29.9 | 29.8 | 61.6 | 63.6 | 51.5 |
| Cl | 4.4 | | | | | | |

30

40

【0037】

【表14】

表-8 (続き) (モル%)

| No. | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| P | 2.5 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 11.0 | 11.2 | 2.5 | 2.5 |
| Al | 9.3 | 9.6 | 9.6 | 9.7 | 3.8 | 4.1 | 9.5 | 9.8 |
| Mg | 1.8 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | | | 1.8 | 2.8 |
| Ca | 7.4 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | | | 7.4 | 10.5 |
| Sr | 6.0 | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 6.2 | 6.3 | 6.0 | 1.4 |
| Ba | 2.2 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 8.7 | 8.9 | 1.8 | 2.8 |
| Zn | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | | | | |
| Na | | | | | | | | |
| Mn | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.20 | 0.62 | 0.27 | 0.11 |
| Sm | | | | | | | | |
| Tb | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 2.8 | 1.4 | 1.1 | 0.6 |
| Eu | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.06 |
| Gd | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | |
| O | 9.3 | 11.3 | 11.4 | 11.4 | 37.5 | 37.0 | 9.7 | 8.6 |
| F | 55.9 | 54.1 | 54.0 | 54.0 | 29.8 | 30.4 | 59.8 | 61.6 |
| Cl | 4.4 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | | | | |

10

20

【0038】

【発明の効果】

以上の様に、本発明の蛍光ガラスは、目に見えない紫外線を高効率で可視的に観察可能な可視光に変換することができ、エキシマレーザ等のレーザ光の光軸調整等に使用可能である。また、緑や赤色の蛍光ガラスと組み合わせてフルカラーの蛍光表示等への応用が可能な、強い青色蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラス及びLCDのバックライトや表示装置に利用できる、白色の蛍光を呈するフッ燐酸塩蛍光ガラスを工業的に有利に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

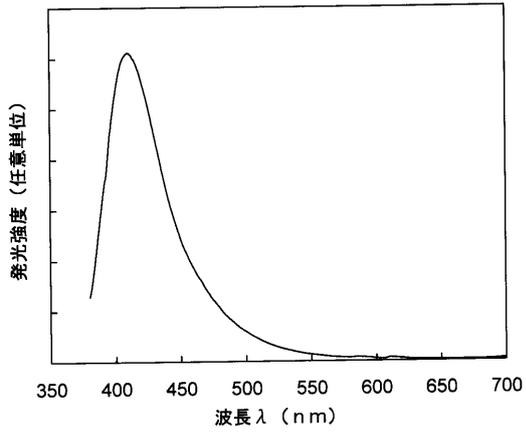
30

【図1】実施例1で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの2価のEuイオンの蛍光スペクトルを示すグラフである。

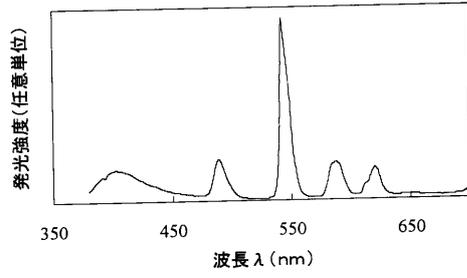
【図2】実施例24で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例31で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。

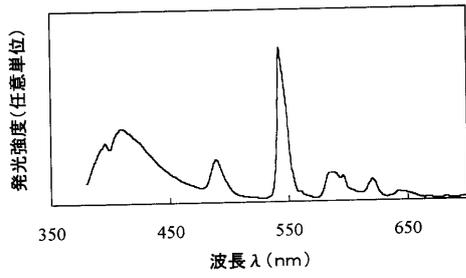
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 大塚 正明
埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内
- (72)発明者 永濱 忍
埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内
- (72)発明者 沢登 成人
埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内

審査官 時田 稔

- (56)参考文献 特開昭49-099609(JP,A)
特開昭49-099610(JP,A)
特開平06-056468(JP,A)
特開平09-188543(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00-14/00