

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年9月21日 (21.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/098305 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/78 (2006.01) C09K 11/79 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304973
- (22) 国際出願日: 2006年3月14日 (14.03.2006)
- (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2005-072850 2005年3月15日 (15.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今成 裕一郎

(IMANARI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保2-13-10-401 Ibaraki (JP). 宮崎 進 (MIYAZAKI, Susumu) [JP/JP]; 〒3001525 茨城県取手市桜が丘1622-61 Ibaraki (JP). 山根 久典 (YAMANE, Hisanori) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

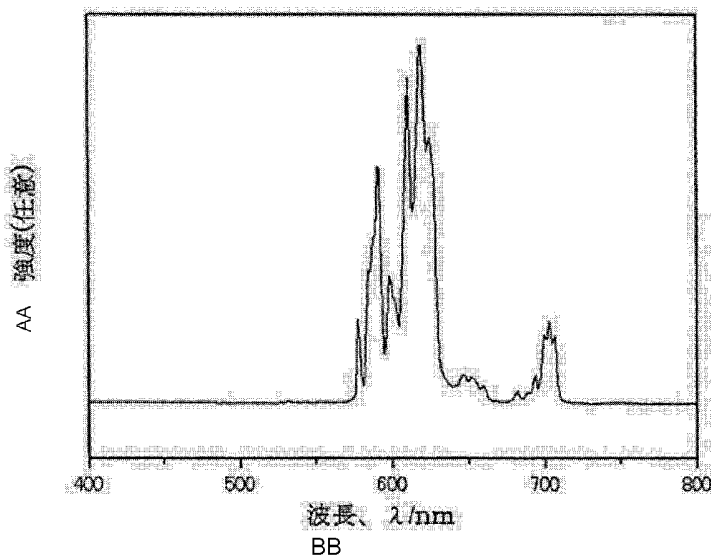
(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体



AA... INTENSITY (ARBITRARY UNIT)
BB... WAVELENGTH λ /nm

(57) Abstract: Disclosed is a phosphor characterized by containing a compound represented by the following formula: $M^1 M^2_m M^3_n O_{(3m+4n+2)/2}$ (wherein M^1 represents one or more substances selected from the group consisting of Ca, Sr and Ba, M^2 represents one or more substances selected from the group consisting of Y, La, Gd and Lu, M^3 represents Si and/or Ge, m is a number not less than 1.5 but not more than 2.5, and n is a number not less than 2.5 but not more than 4.5) to which one or more metal elements selected from the group consisting of Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Bi and Mn) are added as an activator.

[続葉有]



WO 2006/098305 A1



(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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 式 $M^1M^2_mM^3_nO_{(3m+4n+2)/2}$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^2 はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよび/またはGeであり、 m は1.5以上2.5以下の範囲の値であり、 n は2.5以上4.5以下の範囲の値である。)で表される化合物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、BiおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素が含有されてなることを特徴とする蛍光体。

明 細 書

蛍光体

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、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等の発光素子に使用されている。真空紫外線等によって励起されて発光する蛍光体はすでに知られており、例えば、特許文献1には、式 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ で表される蛍光体が具体的に開示されている。

[0003] 特許文献1:特開2004-83828号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記の式 $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9:\text{Eu}$ で表される蛍光体を、発光素子に使用すると、蛍光体の輝度低下が大きい傾向にあることがわかった。本発明の目的は、発光素子に使用したときの輝度低下を抑制できる蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち本発明は、下記の蛍光体および発光素子を提供するものである。

<1>式 $\text{M}^1\text{M}_m^2\text{M}_n^3\text{O}_{(3m+4n+2)/2}$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^2 はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよび/またはGeであり、mは1.5以上2.5以下の範囲の値であり、nは2.5以上4.5以下の範囲の値である。)で表される化合物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、BiおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素が含有されている蛍光体。

<2>mが1.8以上2.2以下の範囲の値であり、かつnが2.7以上3.3以下の範囲の値である前記<1>記載の蛍光体。

<3>式 $(M_{1-a}^1 Ln_a^1)(M_{1-b}^2 Ln_b^2) Ge O_{2+3+10}$ (式中の M^1 および M^2 は前記と同じ意味を表し、 Ln^1 はSm、Eu、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、 Ln^2 はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、aは0以上0.5以下の範囲の値であり、bは0以上1以下の範囲の値であり、a+bが0であることはない。)で表される化合物から実質的になる前記<1>または<2>記載の蛍光体。

<4>mが1.8以上2.2以下の範囲の値であり、かつnが3.6以上4.4以下の範囲の値である前記<1>記載の蛍光体。

<5>式 $(M_{1-c}^1 Ln_c^1)(M_{1-d}^2 Ln_d^2) Ge O_{4+12}$ (式中の M^1 、 M^2 、 Ln^1 および Ln^2 は前記と同じ意味を表し、cは0以上0.5以下の範囲の値であり、dは0以上1以下の範囲の値であり、c+dが0であることはない。)で表される化合物から実質的になる前記<1>または<4>記載の蛍光体。

<6>前記いずれかに記載の蛍光体を用いてなる発光素子。

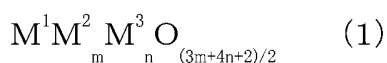
発明の効果

[0007] 本発明の蛍光体は、発光素子に使用したときの輝度低下を抑制できるため発光素子用に好適に使用でき、特にPDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用の蛍光体として好適に使用できる。さらに、液晶ディスプレイ用バックライト等の紫外線励起発光素子、電界放射型ディスプレイ等の電子線励起発光素子、白色LED等の発光素子にも適用できるため、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

[0008] 以下に本発明について詳しく説明する。

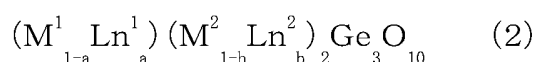
本発明の蛍光体は、以下の式(1)



で表される化合物に付活剤としてCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、BiおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素が含有されてなる。式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^2 はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよび／またはGeであり、mの値は1.5以上2.5以下であり、nの値は2.5以上4.5以下である。好ましくはmの

値は1.5より大きく、2.5より小さく、nの値は2.5より大きく、4.5より小さい。なお、上記の式(1)で表される化合物は母結晶と称し、母結晶は、付活剤を含有することにより蛍光体となり、真空紫外線等による励起により発光する機能を持つようになる。

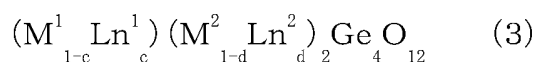
- [0009] また、本発明の蛍光体は、輝度を高くする意味で、上記式(1)において、mが1.8以上2.2以下の範囲の値であり、かつnが2.7以上3.3以下の範囲の値であることが好ましい。また、発光素子に使用したときの輝度低下をさらに抑制する意味で、以下の式(2)で表される化合物から実質的になることがさらに好ましい。



(式中のM¹およびM²は前記と同じ意味を表し、Ln¹はSm、Eu、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、Ln²はCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、aは0以上0.5以下の範囲の値であり、bは0以上1以下の範囲の値であり、a+bが0であることはない。)

- [0010] 本発明の上記の式(2)で示される化合物から実質的になる蛍光体の結晶中には、Geを中心として4つのOが配位したGeO₄四面体が存在し、このGeO₄四面体3個が頂点のOを1個ずつ共有し、GeO₄四面体3個が鎖状につながること、Ge₃O₁₀で示される鎖状構造となる場合がある。発光素子に使用したときの輝度低下を特に抑制する意味で、本発明の蛍光体は、前記Ge₃O₁₀で示される鎖状構造を含む蛍光体であることが特に好ましい。

- [0011] また、本発明の蛍光体は、輝度を高くする意味で、上記式(1)において、mが1.8以上2.2以下の範囲の値であり、かつnが3.6以上4.4以下の範囲の値であることが好ましい。また、発光素子に使用したときの輝度低下をさらに抑制する意味で、以下の式(3)で表される化合物から実質的になることがさらに好ましい。



(式中のM¹、M²、Ln¹およびLn²は前記と同じ意味を表し、cは0以上0.5以下の範囲の値であり、dは0以上1以下の範囲の値であり、c+dが0であることはない。)

- [0012] 本発明の式(3)で示される化合物から実質的になる蛍光体の結晶中には、Geを中心として4つのOが配位したGeO₄四面体が存在し、このGeO₄四面体4個が頂点のO

を1個ずつ共有し、 GeO_4 四面体4個が環状につながることで、 Ge_4O_{12} で示される環状構造となる場合がある。発光素子に使用したときの輝度低下を特に抑制する意味で、本発明の蛍光体は、前記 Ge_4O_{12} で示される環状構造を含む蛍光体であることが特に好ましい。

[0013] 次に、本発明の蛍光体を製造する方法について説明する。

本発明の蛍光体は、例えば次のようにして製造することができる。本発明の蛍光体は、焼成により、上記の本発明の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、好ましい組成のうちの一つである式 $\text{Ca}(\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_{10}\text{Ge}_3\text{O}_{30}$ で表される化合物からなる蛍光体は、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 および GeO_2 をモル比Ca:Y:Eu:Geが1.0:1.96:0.04:3.0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。

[0014] 前記の金属元素を含有する化合物すなわち、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム、ルテチウム、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、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、ビスマス、マンガンの化合物としては、例えば、これら金属元素の酸化物を用いるか、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および／または酸化されて酸化物になりうるものを用いることができる。

[0015] 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。また、湿式混合、乾式混合のいずれによってもよい。

[0016] 前記金属化合物混合物を、例えば900℃～1600℃の温度範囲にて1～100時間保持して焼成することにより本発明の蛍光体を得られる。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／または酸化されて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900℃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。

[0017] 焼成時の雰囲気としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気、水素を0.1から10体積%含有する水素含有窒素、水素を0.1から10体積%含有する水素含有アルゴン等の還元性雰囲気等が挙げられる。また強い還元性の雰囲気で焼成する場合には適量の炭素を上記の金属化合物混合物に添加して焼成してもよい。また、焼成中における蛍光体の生成を促進させるため、上記の金属化合物混合物にフラックスを添加して焼成することもできる。

[0018] 以上の方法により得られた蛍光体を、例えばボールミルや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、焼成を2回以上行うこともできる。

[0019] ここで、本発明の蛍光体を用いてなる発光素子の例としてPDPを挙げてそ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(US6,099,753)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からなるバインダーおよび有機溶媒と混合して蛍光体ペーストを調製する。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状の基板表面と隔壁面に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、300～600℃の温度範囲で焼成し、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。

[0020] なお、PDPの製造工程には、蛍光体にバインダーや有機溶剤を加えてペーストとしてPDPの基板に塗布した後、300～600℃で焼成する工程があるが、本発明の蛍光体はこの工程においても輝度の低下を起さず、むしろ輝度が上昇することもあるので、本発明の蛍光体はPDP等の真空紫外線励起発光素子用として特に好適である。

。また、本発明の蛍光体は、液晶ディスプレイ用バックライト等の紫外線励起発光素子、電界放射型ディスプレイ等の電子線励起発光素子、白色LED等の発光素子用として使用することも可能である。

実施例

[0021] 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] なお、蛍光体の評価は次のようにして行った。

1. 発光輝度の測定

蛍光体を6.7Pa (5×10^{-2} torr) 以下の真空槽内に設置し、146nmランプ(ウシオ電機社製、H0012型)を用いて真空紫外線を照射し、発光輝度を測定した。発光輝度の測定には、分光放射計(株式会社トプコン製SR-3)を用いた。

2. 加熱後発光輝度の測定

前記の蛍光体を空气中500℃で30分加熱した後、得られた加熱後蛍光体につき、前記と同様にして真空紫外線を照射し、加熱後発光輝度を測定した。

3. プラズマ処理後発光輝度の測定

前記の加熱後蛍光体を、13.2Paで5体積% Xe-95体積% Neの雰囲気中に設置し、50Wのプラズマに15分間曝露させてプラズマ曝露処理を行った後に得られたプラズマ処理後蛍光体につき、前記と同様にして真空紫外線を照射し、プラズマ処理後発光輝度を測定した。

4. 発光スペクトル測定

蛍光体の紫外線励起による発光スペクトル測定を、分光蛍光光度計(日本分光株式会社製FP-6600)を用いて行った。

[0023] 比較例1

$\text{Ca}_{2.0}(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製、純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.9%)、酸化ユウロピウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、二酸化珪素(日本アエロジル株式会社製、純度99.99%)の各原料をCa:Y:Eu:Siのモル比が2.0:1.9:0.1:2.0となるように秤量し、さらにイソプロピルアルコールを用いた湿式

ボールミルで4時間混合後、乾燥して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物をアルミナボートを用いて大気雰囲気中において1600℃で2時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷して蛍光体1を得た。

得られた蛍光体1の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は100であり、プラズマ処理後発光輝度は80であった。また蛍光体1の発光色は赤色であった。

[0024] 実施例1

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (式(2)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がEuであり、 $a=0$ 、 $b=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製、純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、酸化ユウロピウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬工業株式会社製、純度99.99%)の各原料をCa:Y:Eu:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:3.0となるように秤量し、さらにイソプロピルアルコールを用いた湿式ボールミルで4時間混合後、乾燥して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物をアルミナボートを用いて大気雰囲気中において1300℃で5時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷して蛍光体2を得た。

得られた蛍光体2の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は103であり、プラズマ処理後発光輝度は100であった。また蛍光体2の発光色は赤色であった。

また、蛍光体2を262nmの波長の光で励起させ発光させたときの発光スペクトルを図1に示した。

[0025] 実施例2

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Tb}_{0.12})_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (式(2)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がTbであり、 $a=0$ 、 $b=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製、純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、酸化テルビウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬工業株式会社製、純度99.99%)の各原料をCa:Y:Tb:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:3.0となるように秤量し、さらにイソプロピルアルコールを用いた湿式ボールミルで4時間混合後、乾燥して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物をアルミナボートを用いて窒素と水素の混合ガス(水素を

2体積%含有)の還元雰囲気中において1300℃で5時間保持して焼成し、その後室温まで徐冷して蛍光体3を得た。

得られた蛍光体3の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は102であり、プラズマ処理後発光輝度は101であった。また蛍光体3の発光色は緑色であった。

また、蛍光体3を236nmの波長の光で励起させ発光させたときの発光スペクトルを図2に示した。

[0026] 実施例3

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Ce}_{0.12})_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (式(2)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がCeであり、 $a=0$ 、 $b=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製:純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製:純度99.99%)、酸化セリウム(信越化学工業株式会社製:純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬工業株式会社製:純度99.99%)の各原料をCa:Y:Ce:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:3.0となるように秤量した後は、実施例2と同様の操作を行うことにより、蛍光体4を得た。

得られた蛍光体4の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は99であり、プラズマ処理後発光輝度は95であった。また蛍光体4の発光色は青紫色であった。

[0027] 実施例4

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (式(3)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がEuであり、 $c=0$ 、 $d=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製:純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製:純度99.99%)、酸化ユウロピウム(信越化学工業株式会社製:純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬工業株式会社製:純度99.99%)の各原料をCa:Y:Eu:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:4.0となるように秤量した後は、実施例1と同様の操作を行うことにより、蛍光体5を得た。

得られた蛍光体5の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は105であり、プラズマ処理後発光輝度は100であった。また蛍光体5の発光色は赤色であった。

[0028] 実施例5

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Tb}_{0.12})_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (式(3)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がTb

であり、 $c=0$ 、 $d=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製、純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、酸化テルビウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬和光純薬工業株式会社製、純度99.99%)の各原料をCa:Y:Tb:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:4.0となるように秤量した後は、実施例2と同様の操作を行うことにより、蛍光体6を得た。

得られた蛍光体6の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は103であり、プラズマ処理後発光輝度は99であった。また蛍光体6の発光色は緑色であった。

また、蛍光体6を247nmの波長の光で励起させ発光させたときの発光スペクトルを図3に示した。

[0029] 実施例6

$\text{Ca}(\text{Y}_{0.88}\text{Ce}_{0.12})_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (式(3)において、 M^1 がCaであり、 M^2 がYであり、 Ln^2 がCeであり、 $c=0$ 、 $d=0.12$ である。)を製造するにあたり、炭酸カルシウム(宇部マテリアルズ株式会社製、純度99.9%)、酸化イットリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、酸化セリウム(信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、二酸化ゲルマニウム(和光純薬和光純薬工業株式会社製、純度99.99%)の各原料をCa:Y:Ce:Geのモル比が1.0:1.76:0.24:4.0となるように秤量した後は、実施例2と同様の操作を行うことにより、蛍光体7を得た。

得られた蛍光体7の発光輝度を100とすると、加熱後発光輝度は101であり、プラズマ処理後発光輝度は98であった。また蛍光体7の発光色は青紫色であった。

産業上の利用可能性

[0030] 本発明の蛍光体は、発光素子に使用したときの輝度低下を抑制できるため発光素子用に好適に使用でき、特にPDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用の蛍光体として好適に使用できる。さらに、液晶ディスプレイ用バックライト等の紫外線励起発光素子、電界放射型ディスプレイ等の電子線励起発光素子、白色LED等の発光素子にも適用できるため、工業的に極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例1によって製造された蛍光体2を262nmの波長で励起させ発光させたと

きの発光スペクトルを示す図。

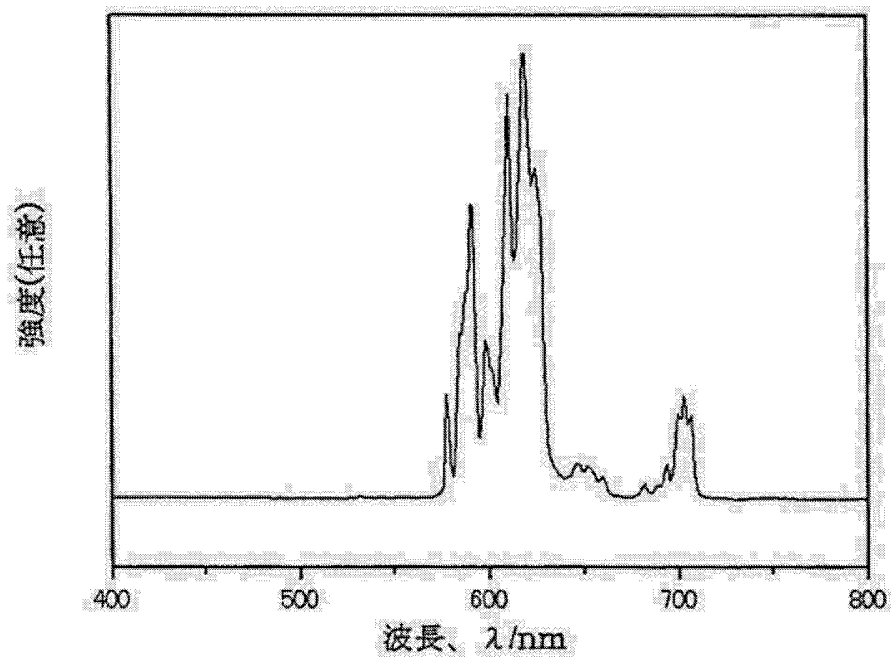
[図2]実施例2によって製造された蛍光体3を236nmの波長で励起させ発光させたときの発光スペクトルを示す図。

[図3]実施例5によって製造された蛍光体6を247nmの波長で励起させ発光させたときの発光スペクトルを示す図。

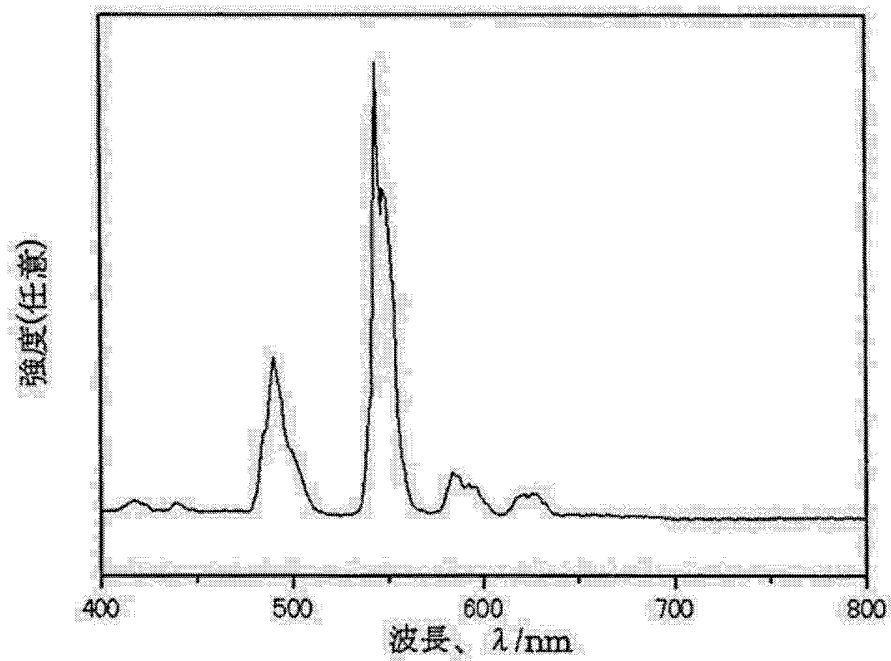
請求の範囲

- [1] 式 $M^1 M^2 M^3 O_{\frac{(3m+4n+2)}{2}}$ (式中の M^1 は Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上であり、 M^2 は Y、La、Gd および Lu からなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 は Si および / または Ge であり、 m は 1.5 以上 2.5 以下の範囲の値であり、 n は 2.5 以上 4.5 以下の範囲の値である。) で表される化合物に、付活剤として Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Bi および Mn からなる群より選ばれる1種以上の金属元素が含有されている蛍光体。
- [2] m が 1.8 以上 2.2 以下の範囲の値であり、かつ n が 2.7 以上 3.3 以下の範囲の値である請求項1記載の蛍光体。
- [3] 式 $(M^1_{1-a} Ln^1_a) (M^2_{1-b} Ln^2_b) Ge O_{\frac{2}{3} \cdot 10}$ (式中の M^1 および M^2 は前記と同じ意味を表し、 Ln^1 は Sm、Eu、Tm、Yb および Mn からなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、 Ln^2 は Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Bi からなる群より選ばれる1種以上の金属元素であり、 a は 0 以上 0.5 以下の範囲の値であり、 b は 0 以上 1 以下の範囲の値であり、 $a+b$ が 0 であることはない。) で表される化合物から実質的になる請求項1または2記載の蛍光体。
- [4] m が 1.8 以上 2.2 以下の範囲の値であり、かつ n が 3.6 以上 4.4 以下の範囲の値である請求項1記載の蛍光体。
- [5] 式 $(M^1_{1-c} Ln^1_c) (M^2_{1-d} Ln^2_d) Ge O_{\frac{2}{4} \cdot 12}$ (式中の M^1 、 M^2 、 Ln^1 および Ln^2 は前記と同じ意味を表し、 c は 0 以上 0.5 以下の範囲の値であり、 d は 0 以上 1 以下の範囲の値であり、 $c+d$ が 0 であることはない。) で表される化合物から実質的になる請求項1または4記載の蛍光体。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の蛍光体を用いてなる発光素子。

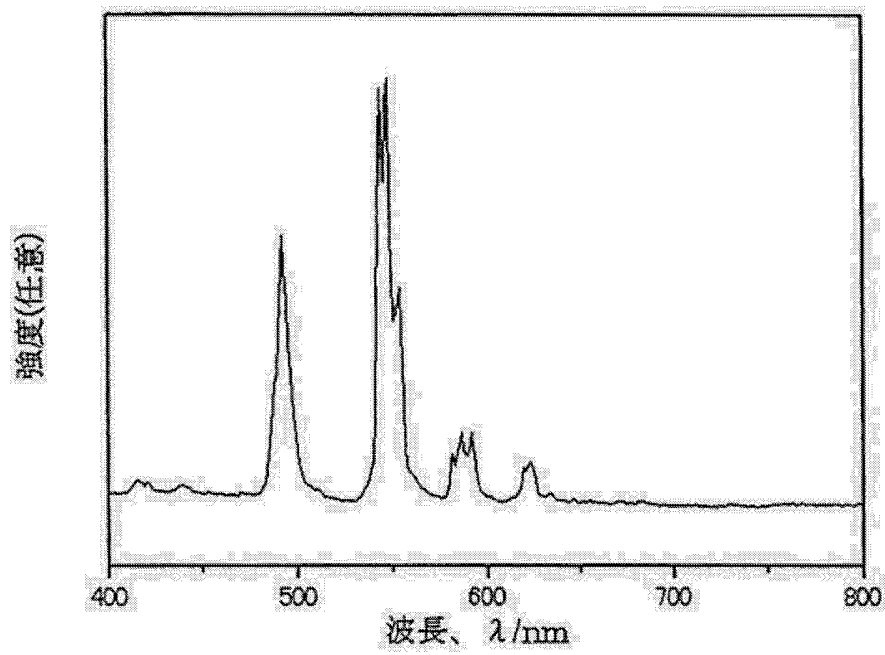
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/78(2006.01) , C09K11/79(2006.01)				
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) C09K11/78(2006.01) , C09K11/79(2006.01)				
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	JP 2004-83828 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-6		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 17 April, 2006 (17.04.06)		Date of mailing of the international search report 02 May, 2006 (02.05.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/78(2006.01), C09K11/79(2006.01)			
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. C09K11/78(2006.01), C09K11/79(2006.01)			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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）			
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 請求の範囲の番号	
X	JP 2004-83828 A（住友化学工業株式会社） 2004.03.18, 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-6	
☐ 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 17.04.2006		国際調査報告の発送日 02.05.2006	
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） 山田 泰之	4H 8720
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	