

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231854
(P2004-231854A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/62
C09K 11/08
C09K 11/66
H01J 29/20
H01J 31/12

F I

C09K 11/62
C09K 11/08
C09K 11/66
H01J 29/20
H01J 31/12

C P R
F
C P Q
H01J
C

テーマコード(参考)

4 H 001
5 C 036

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-23703 (P2003-23703)

(22) 出願日

平成15年1月31日 (2003. 1. 31)

(71) 出願人

390019976
化成オプトニクス株式会社
神奈川県小田原市成田 1060番地

(74) 代理人

100072844

弁理士 萩原 亮一

(74) 代理人

100122161

弁理士 渡部 崇

(74) 代理人

100123331

弁理士 石川 苞子

(72) 発明者

長谷 堯

神奈川県小田原市成田 1060番地 化成

(72) 発明者

オプトニクス株式会社内

泉 雅絵

神奈川県小田原市成田 1060番地 化成

オプトニクス株式会社内

最終頁に続く

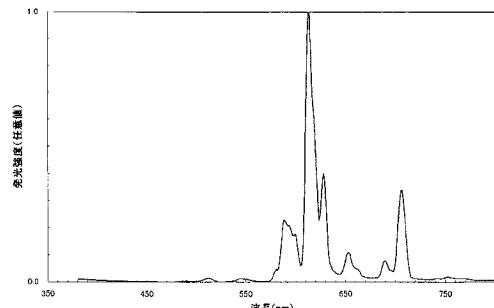
(54) 【発明の名称】赤色発光蛍光体および発光組成物

(57) 【要約】

【課題】カドミウムなどの有害物質を使用せず、特に10KV以下の低加速電圧電子線励起下で高輝度かつ輝度の経時劣化の少ない、蛍光表示管(VFD)、電界発光ディスプレイ(FED)等への適用に好適な赤色発光蛍光体および発光組成物を提供すること。

【解決手段】一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ で表される組成の赤色発光蛍光体(但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す)またはこの蛍光体と導電性物質との混合物からなる発光組成物とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ で表されることを特徴とする赤色発光蛍光体(但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2 0.1 x 0.2 および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す)。

【請求項 2】

一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ で表される赤色発光蛍光体(但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2 および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す)と導電性物質との混合物からなることを特徴とする発光組成物

10

【請求項 3】

前記蛍光体と前記導電性物質との混合比が該蛍光体に対して30重量%以下であることを特徴とする請求項2記載の発光組成物。

【請求項 4】

前記導電性物質が In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 および TiO_2 の中の少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または3記載の発光組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、特に10KV以下の低加速電圧の電子線を照射して、赤色発光を示すCd等の有害元素を含まない新規な赤色発光酸化物蛍光体、発光組成物及び蛍光表示管(VFD)、電界発光ディスプレイ(FED)等、加速電圧が10KV以下の低加速電圧の電子線に励起されて発光する表示装置に適用される低速電子線用蛍光膜に関する。

20

【0002】**【従来の技術】**

従来、10KV以下の低加速電圧の電子線(以下、低速電子線という)を照射して高輝度に赤色発光する実用的な蛍光体としては、その蛍光体母体構成元素が有害なカドミウム(Cd)を主成分としており、例えば(Zn, Cd)S:Ag蛍光体又は該蛍光体に In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 等の導電性物質を混合もしくは付着させた発光組成物が良く知られ、実用に供されている。しかし、近年重要視されている環境への汚染問題により、Cdのような有害物質を蛍光体の構成元素として使用することは、困難な状況となって来ている。

30

そのため、Cd等の有害物質を含まない低速電子線励起用赤色発光蛍光体の開発が望まれている。

【0003】

この様な要望に対し、Cdを含まない赤色発光蛍光体として、ユーロピウムを付活剤とした酸化物系蛍光体 $Y_2O_3:Eu$ 、ユーロピウムを付活剤とした酸硫化物系蛍光体 $Y_2O_2S:Eu$ (特許文献1参照)、 $SrTiO_3:Pr, Al$ (特許文献2参照)及び蛍光体の結晶母体自身が導電性である $SnO_2:Eu$ (特許文献3参照)等提案され、検討されている。

40

しかしながら、上記の蛍光体は、発光輝度が極端に低く、または長時間の電子線照射下で、初期の発光輝度を維持することができず、所謂経時劣化を生じるため実用が難しい。このような状況のため、Cd等の有害物質を含まない低速電子線励起用赤色発光蛍光体として、発光輝度が高くかつ発光輝度の経時劣化の少ない蛍光体の開発が望まれている。

【0004】**【特許文献1】**

特公昭52-23915号公報

【特許文献2】

特開平09-87618号公報

【特許文献3】

50

特公昭54-238号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特に10KV以下の低速電子線励起により、発光輝度が高くかつ発光輝度の経時劣化の少ない蛍光表示管(VFD)、電界発光ディスプレイ(FED)等の蛍光膜として用いられる新規な赤色発光蛍光体および発光組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的達成のため、種々の蛍光体を鋭意探索した結果、Euを付活剤とし導電性酸化物であるインジウムの珪酸塩ないし珪ゲルマニウム酸塩からなる複合酸化物を蛍光体母体の構成要素とする蛍光体が、低速電子線励起用赤色発光蛍光体として適しており、更にこの蛍光体に導電性物質を添加するとより発光輝度の高い赤色発光組成物となることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

本発明の構成を記載すると以下の通りである。

(1) 一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ で表されることを特徴とする赤色発光蛍光体(但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す)。

(2) 一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ で表される赤色発光蛍光体(但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す)と導電性物質との混合物からなることを特徴とする発光組成物。

(3) 前記蛍光体と前記導電性物質との混合比が該蛍光体に対して30重量%以下であることを特徴とする前記(2)記載の発光組成物。

(4) 前記導電性物質が In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 および TiO_2 の中の少なくとも1種であることを特徴とする前記(2)または(3)記載の発光組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の蛍光体は次のようにして製造される。

(1) 母体の一構成成分である、インジウム(In)の酸化物、硝酸塩、塩化物等のInの化合物、(2)母体の一構成成分である、珪素(Si)及びゲルマニウム(Ge)の酸化物もしくはそれ以外のSi及びGeの化合物、および(3)付活剤成分である、ユーロピウム(Eu)の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物等のEuの化合物の3種類の成分からなる蛍光体原料を、化学量論的に $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ (但し、n、x及びyはそれぞれ0.9 n 2.7、0.0001 x 0.2および0 y 0.5なる条件を満たす数を表す。以下同様である。)となる割合で秤取し、これに必要に応じて更に結晶成長促進剤として、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属のバロゲン化物やバロゲン化アンモニウム等を配合し、湿式もしくは乾式で充分に混合して、本発明の蛍光体の原料混合物を調製し、次いで上記の原料混合物をルツボ等の耐熱容器に充填し、中性雰囲気中もしくは空气中または酸化性の雰囲気中で1000~1600で1~12時間1回以上焼成する。焼成を終えた焼成物は粉碎し、薄い濃度の鉛酸水溶液で洗浄した後、水洗を行い、更にボールミル等による分散処理を施した後、水篩等の湿式分級法で不要な大粒子を除き、脱水処理を加えた後、乾燥、篩いを行うことにより、特に加速電圧が10KV以下の低加速電圧の電子線励起下において高輝度の赤色発光をしめす、一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ である本発明の蛍光体を得ることが出来る。

なお、本発明において、一般式が $(In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ である蛍光体とは、原料混合物を焼成した後の蛍光体中に含まれるIn、Si、Ge及びEuの各金属元素の構成比が上記一般式を満足する蛍光体をいう。

【0008】

10

20

30

40

50

図1は上述のようにして得られた($In_{0.95}Eu_{0.05}$)₂O₃·nSiO₂で表される蛍光体を加速電圧50Vの電子線励起下で発光させた時の、n値と発光輝度との関係を示したグラフである。図1からわかるようにn値がほぼ1.5~2の時発光輝度が最も高く、n値がこれより増減するにつれて得られる蛍光体の発光輝度は低下することがわかる。この相関関係は付活剤であるEu濃度(x値)並びに母体組成中にGeが含まれていて(y値=0の時)も同様であり、実用的にも満足すべき発光輝度が得られる点では、n値を0.9~2.7とするのが好ましく、特に1.5~2.0とするのがより好ましい。

組成式が($In_{1-x}Eu_x$)₂O₃·n(Si_{1-y}Ge_y)O₂で表される本発明の蛍光体においては、n=2付近で固有の基本結晶構造を有することが確認されているが、n値が2より小さい場合は組成中のIn₂O₃成分が過剰になり、In₂O₃自身は非発光性であるが、反面導電体であるため、ある程度の過剰領域では導電性が増すので発光には有利に働くものの、あまり過剰になると非発光物質の混在割合が増すため発光効率は低下する。一般的に結晶中において導電性役割をする成分の割合が30%を超える場合には、非発光物質の影響力の方が強くなり、発光輝度が不十分になる。本発明の蛍光体においては、n値がほぼ0.9より小さい値を示すところにおいて前記のような発光効率の低下傾向を示し発光輝度は不十分となる。また、n値がほぼ2.7より大きい場合は自身は非発光性で導電体でないSiO₂成分が過剰になって、発光性能も導電性も低下し発光輝度が著しく低下する。

【0009】

本発明の蛍光体は母体組成中にGeが含まれていない場合(前記組成式中、y値=0の場合)低速電子線励起下において高輝度の発光を示し、母体組成中にGeを固溶させてInの珪ゲルマニウム酸としてもその発光輝度並びに発光色は変化しないが、母体組成中へのGeの固溶量を増加すると発光輝度が次第に低下するので好ましくなく、母体組成中へ固溶させるGe場合、その固溶量は発光輝度の点でほぼ50モル%以下(即ち、y=0.5)とすることが必要である。

また本発明の蛍光体において、高輝度でかつ経時変化の少ない赤色の発光を得るためにIn₂O₃とSiO₂とGeO₂からなる上記組成の母体に付活剤として添加されるEuの濃度(x値)は、実用上の色及び輝度の点で0.0001~0.2の範囲の量とするのが好ましく、0.005~0.1の範囲の量とするのがより好まい。

【0010】

図2は本発明の蛍光体の代表的な組成の1つである、一般式は($In_{0.95}Eu_{0.05}$)₂Si₂O₇で表される本発明の蛍光体(前記一般式中、n=2、x=0.05、y=0の場合)を加速電圧50Vの電子線励起下で発光させた時の発光スペクトルを例示したものであり、613nmに発光スペクトルのピーク波長を有し、発光色度点(x/y)が0.641/0.349である高輝度で好ましい赤色発光を呈する。この発光特性は、従来よりカドミウム等の有害物質を含まない低速電子線励起用赤色発光蛍光体として提案されている、Y₂O₃·Eu蛍光体とIn₂O₃との同量を混合してなる発光組成物(発光スペクトルの波長ピークが626nm、発光色の色度座標x/yが0.649/0.343)とほぼ同色を示して発光色の点では問題はなく、加速電圧50Vにおける発光輝度は本発明の蛍光体の方が1.5倍高くて、実用面ではより優れた特性を有することが確認された。

【0011】

一方、本発明の発光組成物は上述のようにして製造された蛍光体と一定割合の導電性物質とを添加、混合することによって得ることが出来る。本発明の発光組成物を製造する際、本発明の蛍光体に添加、混合される導電性物質としては、比抵抗が小さくて固体導電性の良好な物質であれば特に制限はないが、In、Zn、Sn、W及びTiの各酸化物の中の少なくとも1種を添加し、ボールミルによる等の混合手段により乾式混合するか、水、有機溶媒中で攪拌、混合した後、乾燥する湿式混合法によりで充分混合することにより得ることが出来る。また、顔料粒子を蛍光体粒子の表面に付着させた顔料付蛍光体を製造する

10

20

30

40

50

場合と同様に、本発明の蛍光体を分散させた蛍光体スラリー中に導電性物質を結合剤と共に投入し、攪拌してから固液分離して乾燥させることによって、本発明の蛍光体表面に導電性物質を付着させておいてもよい。上述の本発明の蛍光体は低速電子線による励起下で赤色の発光を呈するが、特に100V以下の低速電子線で励起した場合では、これに導電性物質を添加して本発明の発光組成物とすると本発明の蛍光体単独の場合よりもその発光輝度が更に増強される。

【0012】

本発明の発光組成物において、蛍光体と混合する導電性物質の量は得られる発光組成物の発光輝度の点で、蛍光体に対して30重量%以下、より好ましくは0.5~10重量%とするが、本発明の($In_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot n(Si_{1-y}Ge_y)O_2$ 蛍光体ではその母体構成成分として組成中に導電性の In_2O_3 を含み、n値が基本結晶組成である2より小さい組成の蛍光体を用いた場合では、蛍光体の側に過剰な In_2O_3 が混晶として残留しているので、これと混合される導電性物質の量はn値が2である蛍光体を用いた場合よりも少なくてよく、用いられる本発明の蛍光体の組成によって(蛍光体側に過剰な In_2O_3 が混晶として残留している程度に応じて)添加される導電性物質の量は調整する必要がある。

このようにして得られた本発明の赤色発光蛍光体、並びにこの蛍光体を構成成分として含む本発明の発光組成物は、主としてVFD、FED等の、低速電子線で蛍光膜を発光させて画像、文字などを表示する表示装置の高輝度で輝度劣化の少ない赤色成分蛍光膜用として使用することができる。なお、本発明の蛍光体を利用するVFD、FED等の蛍光膜として用いる場合には、本発明の蛍光体及び発光組成物の外に、蛍光膜の発光輝度や発光色を微調整したり、劣化特性を改善するために、これに $Ln_2O_3 : Eu$ 、 $Ln_2O_2S : Eu$ 、 $LnVO_4 : Eu$ (LnはY、La、Gd、Lu中の少なくとも1種)、 $SrTiO_3 : Pr$ 、 Al 、 $SnO_2 : Eu$ 、 $ZnS : Mn$ の少なくとも1種を混合して使用してもよい。

【0013】

【実施例】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に例示した実施の態様に限定されるものではない。

【実施例1】

In_2O_3	26.3 g
Eu_2O_3	1.8 g
SiO_2	12.0 g
LiF	0.1 g

上記の蛍光体原料を充分に混合し、アルミナルツボに詰めて空気中において1400で2時間焼成した。得られた焼成物に粉碎処理、水洗処理を施し、乾燥して実施例1の蛍光体を製造した。

このようにして製造された蛍光体はX線回折分析並びに化学分析によりその組成を調べたところ、組成が($In_{0.95}Eu_{0.05})_2Si_2O_7$ である珪酸塩蛍光体であった。

実施例1の蛍光体に酸化インジウムを10wt%加えて十分に混合し、実施例1の発光組成物を得た。この発光組成物を水中に懸濁させて水スラリーを調製し、そのスラリー容器の底に2mm×2mmのガラス板片を沈めておき、攪拌、静置してから上澄み液を除去する、沈降塗布法によって該ガラス板の片面に実施例1の発光組成物からなる蛍光膜を作成し、低加速電圧デマウンタブル電子線刺激装置を用いて加速電圧50Vの低速電子線をガラス板上の蛍光膜に照射したところ、図1に示したような発光スペクトルを示し、発光波長ピークが613nmであり、発光色度座標が(x/y)が0.641/0.349である赤色発光を示した。

比較のために、現在カラーテレビ用として実用されている赤色蛍光体 $Y_2O_2S : Eu$ と10wt%の酸化インジウムとを良く混合して実施例1の発光組成物と同様にして比較例

10

20

30

40

50

1の発光組成物を製造した。そしてこの比較例1の発光組成物からなる蛍光膜の発光輝度を同じ条件で測定したところ、発光スペクトルのピーク波長が626nmであり、発光色の度座標(x/y)が(0.649/0.343)である赤色発光を示したが、その時の実施例1の発光組成物からなる蛍光膜の発光輝度は比較例1の発光組成物からなる蛍光膜の1.5倍であった。

【0014】

〔実施例2〕

In ₂ O ₃	26.3g	
Eu ₂ O ₃	1.8g	
SiO ₂	6.0g	10
LiF	0.1g	

蛍光体原料として上記の各化合物を用いた以外は実施例1の蛍光体と同様にして実施例2の蛍光体を製造した。

X線回折分析並びに化学分析によりこの蛍光体の組成を調べたところ、その組成は、(In_{0.95}Eu_{0.05})₂Si₂O₇とIn₂O₃とが混在した(In_{0.95}Eu_{0.05})₂Si₂O₇組成の珪酸塩蛍光体であった。

実施例2の蛍光体について、実施例1の発光組成物の場合と同様にして低加速電圧デマウンタブル電子線刺激装置を用いてその発光輝度を測定したところ、上記比較例1の発光組成物の調製の際に用いた、現在カラーテレビ用として実用されている赤色蛍光体Y₂O₂S:Euの約2倍の発光輝度を呈し、特に低速電子線励起用蛍光体として優れていることがわかった。
20

また、低速電子線を継続的に照射した時の劣化現象による発光輝度の低下もほとんど認められなかった。なお、実施例2の蛍光体も図1と同様の発光スペクトルを有する赤色発光を示した。

【0015】

〔実施例3〕

In ₂ O ₃	26.3g	
GeO ₂	4.2g	
SiO ₂	9.6g	
Eu ₂ O ₃	1.8g	30
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	0.6g	

蛍光体原料として上記の各化合物を用い、この蛍光体原料の混合物を1100で3時間焼成した以外は実施例1の蛍光体と同様にして実施例3の蛍光体を製造した。

X線回折分析並びに化学分析によりこの蛍光体の組成を調べたところ、その組成は、(In_{0.95}Eu_{0.05})₂(Si_{0.8}O_{0.2})₂O₇組成の珪ゲルマニウム酸塩蛍光体であった。

実施例3の蛍光体について、実施例1の発光組成物の場合と同様にして低加速電圧デマウンタブル電子線刺激装置を用いてその発光輝度を測定したところ、上記比較例1の発光組成物の調製の際に用いた、現在カラーテレビ用として実用されている赤色蛍光体Y₂O₂S:Euの約1.2倍の発光輝度を呈し、特に低速電子線励起用蛍光体として優れていることがわかった。
40

【0016】

【発明の効果】

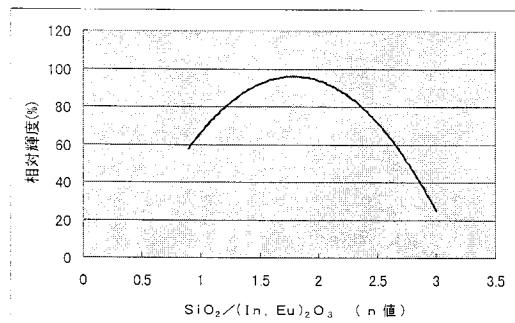
本発明の赤色蛍光体並びに発光組成物は、上述のような構成とすることにより、構成要素としてCdなどの有害物質を使用せず、特に加速電圧が10KV以下の低速電子線による励起下において、経時的な輝度劣化が少なく、高輝度の赤色発光を呈し、VFD、FED等の低速電子線用の蛍光膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

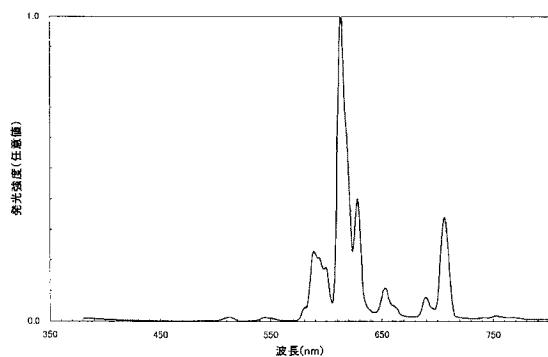
【図1】本発明の蛍光体における母体組成(n値)と発光輝度との相関を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例1の蛍光体($\text{In}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$)₂ Si_2O_7 を低加速電圧50Vの電子線で励起した時の発光スペクトルを示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 01J 31/15 H 01J 31/15 E

(72)発明者 秋和 武志
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

(72)発明者 津雪 義一
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内
F ターム(参考) 4H001 CB03 CB04 CB05 CB06 XA08 XA14 XA32 XA49 YA63
5C036 EE02 EE04 EF01 EF06 EF09 EG36 EH12 EH16

专利名称(译)	发红光磷光体和发光组合物		
公开(公告)号	JP2004231854A	公开(公告)日	2004-08-19
申请号	JP2003023703	申请日	2003-01-31
申请(专利权)人(译)	化成Optonix有限公司		
[标]发明人	長谷 勇 泉 雅絵 秋和 武志 津雪 義一		
发明人	長谷 勇 泉 雅絵 秋和 武志 津雪 義一		
IPC分类号	C09K11/62 C09K11/08 C09K11/66 H01J29/20 H01J31/12 H01J31/15		
FI分类号	C09K11/62.CPR C09K11/08.F C09K11/66.CPQ H01J29/20 H01J31/12.C H01J31/15.E		
F-TERM分类号	4H001/CB03 4H001/CB04 4H001/CB05 4H001/CB06 4H001/XA08 4H001/XA14 4H001/XA32 4H001/XA49 4H001/YA63 5C036/EE02 5C036/EE04 5C036/EF01 5C036/EF06 5C036/EF09 5C036/EG36 5C036/EH12 5C036/EH16		
代理人(译)	渡边 隆 石川 优子		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：荧光显像管（VFD），电致发光显示器（FED）等不使用镉等有害物质，并且在10 KV或更低的低加速电压的电子束激发下具有很高的亮度和随时间的变差很小。提供一种发红光的磷光体和适用于其的发光组合物。解决方案：一种红色荧光粉，其组成由通式（In_{1-x}Eu_x）_nO_{3-y}O₂表示（然而，n，x和y分别代表满足0.9≤n≤2.7、0.0001≤x≤0.2和0≤y≤0.5的条件的数字）或由该荧光粉和导电物质的混合物组成的发光组合物。这是一回事。[选择图]图2

