

(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2007-131655

(P2007-131655A)

(43) 公開日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/54 (2006.01)		C09K 11/54	C P C	3 K O O 7
C09K 11/55 (2006.01)		C09K 11/55		4 H O O 1
C09K 11/08 (2006.01)		C09K 11/08	B	5 C O 4 3
H05B 33/14 (2006.01)		H05B 33/14	Z	
H01J 61/44 (2006.01)		H01J 61/44	N	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願2005-323137 (P2005-323137)

(22) 出願日 平成17年11月8日 (2005.11.8)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(74) 代理人 100116713

弁理士 酒井 正己

(74) 代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄

(74) 代理人 100117145

弁理士 小松 純

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳

(72) 発明者 河合 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、蛍光ランプ、E L用蛍光体及び蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面酸化物が少ないため表面の比抵抗が大きく、E Lデバイス用蛍光体として用いた場合、印加した電界が蛍光体表面を伝ってリークするのを抑制することを目的とする。

【解決手段】 蛍光体母体の一般式が、 $Zn_{(1-x)}A_xS$ (式中のAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種の2A族元素、 $0 < x < 1$) で表され、付活剤と共付活剤を含有した蛍光体であって、酸素量が全体の2wt%以下であることを特徴とする蛍光体である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光体母体の一般式が、 $Zn_{(1-x)}A_xS$ （式中の A は、Be、Mg、Ca、Sr 及び Ba の群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 A 族元素、 $0 < x < 1$ ）で表され、付活剤と共付活剤を含有した蛍光体であって、酸素量が全体の 2 wt % 以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

前記酸素量が、1 wt % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】

前記酸素量が、0.5 wt % 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の蛍光体。

10

【請求項 4】

前記付活剤が、Ag、Cu、Au の少なくとも一種であり、前記共付活剤が 3 B 族または 7 B 族元素から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一に記載の蛍光体。

【請求項 5】

前記 x が、 $0 < x \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記蛍光体が、Blue-Cu 型発光機能を有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一に記載の蛍光体。

20

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一に記載の蛍光体からなることを特徴とする蛍光ランプ用蛍光体。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一に記載の蛍光体からなることを特徴とする EL 用蛍光体。

【請求項 9】

ZnS と、Mg、Be、Ca、Sr、Ba 又はこれらの窒化物の少なくとも一種と、付活剤と、および共付活剤とを混合して混合粉末を作製する第一の工程と、該混合粉末を H_2S を含むガス中で焼成する第二の工程とを有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一に記載の蛍光体の製造方法。

30

【請求項 10】

ZnS と、Mg、Be、Ca、Sr、Ba 又はこれらの窒化物の少なくとも一種と、硫黄と、付活剤と、および共付活剤とを混合して混合粉末を作製する第一の工程と、該混合粉末を不活性ガス中または H_2S を含むガス中で焼成する第二の工程とを有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 11】

前記 ZnS が、多量の双晶を含む EL 用 ZnS であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は発光材料であって、特に紫外線領域の光を放射する蛍光体、蛍光ランプ、EL 用蛍光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年の環境問題から、有害物質や細菌・ウイルスなどを分離、分解、または殺菌する手段が強く要求されている。このような分解・殺菌を行う手段として光触媒材料が注目されている。代表的な光触媒はアナターゼ型 TiO_2 であり、これは一般には波長が 400 nm 以下の紫外線により光触媒機能を発揮する。最近では、アナターゼ型 TiO_2 よりも機能は低いものの、420 nm くらいの波長まで機能するルチル型 TiO_2 も開発されてい

50

る。

【0003】

このような波長の光を放射させるデバイスとしては、水銀ランプや発光ダイオードもあるが、点または線光源であるため、大面積の光触媒を均一に励起するには適さない。大面積を均一に発光させるデバイスとして無機エレクトロルミネッセンス（EL）デバイスがある。これは、光を放射する機能を持つ蛍光体粉末を誘電体樹脂に分散させて、主として交流電界を印加して発光させるものである。

【0004】

高効率で発光する蛍光体としてはZnS蛍光体があり、これはZnSにCuやAg等を付活剤、ClやAl等を共付活剤としてドーピングしたものであるが、発光スペクトルのピーク波長は450nm以上である。これに対して、ZnMgSなどZnSに2A族硫化物を混晶化した蛍光体に付活剤と共付活剤をドーピングした蛍光体は、短波長可視光～紫外発光することができる蛍光体である。この蛍光体は、母体の一般式が、 $Zn_{(1-x)}A_xS$ （式中のAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種の2A族元素、 $0 < x$ ）で表され、2A族硫化物の含有量に依存して発光波長を変化させることができる。ドーピングされた付活剤は、一般的にはZnや2A族元素からなる陽イオンの位置を置換してアクセプターになり、共付活剤は硫黄の位置または陽イオンの位置を置換してドナーになり、これらの準位間での発光が起こるため、ドナー-アクセプター（DA）ペア型発光と呼ばれる。

【0005】

一方、付活剤が陽イオンを置換するのではなく、母体結晶の格子間位置に侵入すると、陽イオンと格子間元素の会合による新しい準位が生成し、Blue-Cu型発光（以下、「B-Cu型発光」とする。）と呼ばれるDAペア型発光よりも高エネルギー（短波長）の発光が起こる。

このような混晶蛍光体の製法は、例えばZnMgS系の場合、ZnSとMgS粉末を出発原料とし、これらに付活剤、共付活剤を添加した混合粉末を焼成することで得られる。

【0006】

しかし、ZnSと2A族元素の硫化物粉末を出発原料とし、これらに付活剤、共付活剤を添加した混合粉末を焼成することで得られる蛍光体は多量の酸素を含むため、発光効率が低いという課題があった。この理由を、2A族元素としてMgを用いた場合を例に説明する。

【0007】

一般にMgSのような岩塩構造を持つ硫化物は極めて酸化されやすく、表面がMgOに転化してしまっていることに加え、硫化物の表面には多量の吸着水やOH基が強固に吸着しているため、これを出発原料として用いて蛍光体を作製した場合、多量の酸素を含むZnMgS系蛍光体となる。混合工程を不活性ガス中で行ったとしても、炉内に設置する時の酸化は避けられない。

【0008】

上記工程で作製した蛍光体は多量の酸素を含み、その大部分は蛍光体の表面に存在する。ZnMgS系蛍光体の場合、蛍光体表面はZnMgO、ZnO、またはMgOに転化していると考えられる。ZnOやZnMgOは比抵抗が小さいため、このような酸化物が蛍光体表面に存在すると、以下の問題が生じる。

【0009】

（１）蛍光ランプ用蛍光体として：

蛍光体を電子線で励起した場合、電子線の大部分は表面の酸化物に吸収されてしまうため、発光輝度が低くなる。

【0010】

（２）EL用蛍光体として：

蛍光体を樹脂中に分散させた分散型ELデバイスとし、交流電界を印加した時、電界が表面を通過してリークしてしまい、実際に蛍光体に印加される電界が低くなり発光強度が低

10

20

30

40

50

下する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで本発明は、ZnSと2A族硫化物との混晶蛍光体であって、蛍光体表面の酸化物量が少ないため、電子線を照射した場合、酸化物による電子線吸収を抑制することができ、電子線で励起する蛍光ランプ用蛍光体として優れた蛍光体を提供することを目的とする。また、表面酸化物が少ないため表面の比抵抗が大きく、ELデバイス用蛍光体として用いた場合、印加した電界が蛍光体表面を伝ってリークするのを抑制することができ、EL用蛍光体として優れた蛍光体を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明者らは、酸素含有量の少ない以下の蛍光体により、上記課題が解決されることを見いだした。すなわち、本発明は以下の構成を有する。

【0013】

(1) 蛍光体母体の一般式が $Zn_{(1-x)}A_xS$ （式中のAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種の2A族元素、 $0 < x < 1$ ）で表され、付活剤と共付活剤を含有した蛍光体であって、酸素量が全体の2wt%以下である蛍光体である。

(2) 前記酸素量が1wt%以下である前記(1)に記載の蛍光体である。

(3) 前記酸素量が0.5wt%以下である前記(2)に記載の蛍光体である。

20

【0014】

(4) 前記付活剤が、Ag、Cu、Auの少なくとも一種であり、前記共付活剤が3B族または7B族元素から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の蛍光体である。

(5) 前記xが、 $0 < x \leq 0.5$ である前記(1)～(4)のいずれかに記載の蛍光体である。

(6) B-Cu型発光機能を持つ前記(1)～(5)のいずれかに記載の蛍光体である。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の蛍光体からなる蛍光ランプ用蛍光体である。

30

(8) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の蛍光体からなるEL用蛍光体である。

【0015】

(9) ZnSと、Mg、Be、Ca、Sr、Ba又はこれらの窒化物の少なくとも一種と、付活剤と、および共付活剤とを混合して混合粉末を作製する第一の工程と、該混合粉末を H_2S を含むガス中で焼成する第二の工程とを有する上記(1)～(8)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。

(10) ZnSと、Mg、Be、Ca、Sr、Ba又はこれらの窒化物の少なくとも一種と、硫黄と、付活剤と、および共付活剤とを混合して混合粉末を作製する第一の工程と、該混合粉末を不活性ガス中または H_2S を含むガス中で焼成する第二の工程とを有する上記(1)～(8)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。

40

(11) 前記ZnSが、多量の双晶を含むEL用ZnSであることを特徴とする前記(9)又は(10)に記載の蛍光体の製造方法である。

【0016】

本発明の蛍光体は以下のようにして作製できる。すなわち、ZnS、Mgまたは窒化マグネシウム等の少なくとも一種、付活剤、および共付活剤とを混合して混合粉末を作製する第一の工程と、これを H_2S を含むガス中で焼成する第二の工程とを有する製法によって作製できる。MgSの代わりに金属マグネシウムや窒化マグネシウム(Mg_3N_2)を用いると、硫黄の不足が生じ、生成する蛍光体には硫黄欠損が生成して発光強度や波長に影響を及ぼすため、 H_2S ガスを含むガス中で焼成する必要がある。または、ZnS、Mgまたは窒化マグネシウムの少なくとも一種、付活剤、および共付活剤に加えて、硫黄を添

50

加しておく、 H_2S を含むガス中で焼成するの必要がなくなる。

【0017】

Mgや Mg_3N_2 粉末の表面も若干は酸化されているが、MgSに比べると遙かに少ないので、これらを原料に用いることで、酸素含有量の少ない蛍光体となる。なお、できるだけ硫化物の表面に吸着水やOH基が吸着しないように原料粉末の混合を行なうことが好ましい。高い発光強度が得られるのは、酸素含有量が全体の2wt%以下である必要がある。2wt%より多いとMgSを用いるのと差がなくなるためである。より好ましくは1wt%以下、さらに好ましくは0.5wt%以下である。

【0018】

また、EL用蛍光体とするためには、多量の双晶を含むEL用ZnS蛍光体を用いることが好ましい。ZnMgS蛍光体は微量のMgの固溶により結晶系が六方晶になる。一般的なZnS粉末にも双晶は形成されているが、EL用ZnS蛍光体と比べると遙かに少ない。このようなZnSとMgまたは Mg_3N_2 を反応させてZnMgSを生成させても、六方晶ZnMgS内部には双晶が形成されにくいのでEL発光強度は低い。これに対して、多量の双晶を含むEL用ZnS蛍光体を出発原料とした場合は、Mgまたは Mg_3N_2 と反応させても、その双晶を消滅させることなく維持することができるので、発光強度の高いEL用蛍光体となる。

【0019】

蛍光体の付活剤はAg、Cu、Auの少なくとも一種、共付活剤は3B族または7B族元素から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。付活剤の種類により発光波長は変化し、Agを用いると短波長発光が得られる。特に、蛍光体中に固溶するAg量を共付活剤量よりも大きくすると、B-Cu型発光が出現し、最も短波長の紫外発光が起こる。共付活剤としてAgを用いた蛍光体は、蛍光ランプ用蛍光体として高い発光強度を示す。Cuを用いた蛍光体は、蛍光体内部に導電性の高い Cu_2S のような化合物を含むためEL用蛍光体として用いることができる。

【0020】

これらの付活剤を組み合わせても良い。例えば、AgとAuを同時に用いると、主としてイオン半径の小さなAgが固溶して発光中心を形成し、イオン半径の大きなAuが蛍光体内部に掃き出されて導電相として機能するので、短波長EL用蛍光体とすることもできる。

【0021】

xは、 $0 < x \leq 0.5$ で特に効果がある。 $x = 0$ (ZnS)ではMgや Mg_3N_2 を用いなくても酸素含有量の少ない蛍光体は作製できる。xが0.5を超えると、ZnSに固溶できないMgSが岩塩構造MgSとして析出しはじめ、大気中で容易に酸化されるので好ましくない。

本発明では、Mgの代わりにCa、Sr、Ba、Beまたはこれらの窒化物を用いても同様の効果がある。

【発明の効果】

【0022】

本発明の蛍光体は、電子線照射や電界印加により短波長発光する硫化物蛍光体であり、硫化物表面の酸化物量が少ないため、電子線照射時に酸化物での吸収が抑制されるため、効率よく硫化物蛍光体自体を励起できるので高輝度でカソードルミネッセンス発光するので蛍光ランプ用蛍光体として優れる。

また、EL用蛍光体として用いた場合、硫化物蛍光体表面に存在する比抵抗の小さい酸化物による電界のリークが防止できるため、硫化物自体へ効率よく電界を印加できるので、高輝度EL発光する優れたEL用蛍光体となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

【実施例1】

(蛍光ランプ用蛍光体の作製方法)

10

20

30

40

50

(1) 原料 (蛍光体母体)

ZnS (第一出発原料) : 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$

2A族元素源 (第二出発原料) : 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Mg、Ca、Sr、Ba、またはこれらの窒化物、比較として MgS、CaS、SrS、BaS

硫黄 : 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 、純度 99.999%

付活剤 : 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Ag_2S 粉末

共付活剤 : 平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の NaCl、KBr、KF 粉末

【0024】

(2) 混合

原料粉末を所定のドーピング組成になるように、窒素中、乾式混合した。

10

(3) 焼成

回収した原料混合物は、 $20 \times 200 \times 20\text{mm}$ (高さ) の蓋付きの石英るつばに投入し、パッチ式窒素炉を用い、1気圧の各種ガス中、各温度で8時間焼成を行った後、炉内で室温まで自然放冷した。

(4) 酸素量分析

試料をカーボンるつばに装填し、真空中、 2200°C で溶解させてCO化した。この時の赤外吸収スペクトルを測定し、ピーク強度から酸素量を決定した。

【0025】

(発光波長の評価方法)

蛍光体粉末を市販の水ガラスに分散した後、 $50 \times 50 \times 1\text{mm}$ のITO膜を $0.2\ \mu\text{m}$ コーティングした石英ガラス基板を浸漬し、自然放置してITO膜上に蛍光体粉末を約 $20\ \mu\text{m}$ の厚さで付着させて陽極とした。

これとは別に、 $8 \times 38 \times 1\text{mm}$ (厚さ) サイズのソーダライムガラス基板上に形成されたアルミ電極 (厚さ $0.1\ \mu\text{m}$) 上にカーボンナノチューブと有機バインダーからなるスラリーをスクリーン印刷機により塗布し、アルゴンガス中、 400°C で1時間焼成して冷陰極を作製した。

【0026】

冷陰極と陽極を 10mm の距離で平行に設置し、さらに冷陰極と陽極の間に、冷陰極上 $200\ \mu\text{m}$ の距離で、冷陰極と同じ面積のメッシュ状のグリッド電極、および、予めゲッターとしての酸化バリウムを $0.1\ \mu\text{m}$ 蒸着しておいた各種の制御電極を設置して配線した。これらを真空槽に入れ、内部を $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ まで脱気した。

30

陰極と陽極に通電し、陰極から電子線を発生させ、陽極の蛍光体表面に衝突させた。

発光スペクトルはフォトニクアナライザを用い、同じ感度で測定した。一部の試料に関して発光強度の比較を行った。得られた発光スペクトルのピーク波長の強度を相対比較した。

結果を表1に示す。

【0027】

【表 1】

蛍光体 No.	第一 出 発 原 料	第二出 発 原 料	第二出 発 原 料 量(mol%)	硫黄 添加	付活剤	共付活剤	付活剤 濃度 (mol%)	共付活剤 濃度 (mol%)	共付活剤 /付活剤 (mol%)	焼成温度 (°C)	焼成 雰囲気	酸素量 (wt%)	電子線 照射時の 発光ピーク 波長(nm)	ピーク波長 に対する 相対強度
1	ZnS	Mg ₃ N ₂	10	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	0.2	444	100
2	ZnS	Mg	10	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	0.35	444	85
3	ZnS	MgS	10	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	2.1	446	55
4	ZnS	Mg ₃ N ₂	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	0.2	425	100
5	ZnS	Mg	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	0.45	425	84
6	ZnS	MgS	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1000	H ₂ S	2.3	427	23
7	ZnS	Mg ₃ N ₂	50	あり	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1180	N ₂	0.19	408	100
8	ZnS	Mg	50	あり	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1180	N ₂	0.58	409	55
9	ZnS	MgS	50	あり	Ag	Cl	0.01	0.01	100	1180	N ₂	3.5	412	10
10	ZnS	Mg ₃ N ₂	30	なし	Ag	Br	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	0.2	370	100
11	ZnS	Mg	30	なし	Ag	Br	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	0.9	372	75
12	ZnS	MgS	30	なし	Ag	Br	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	2.3	375	21
13	ZnS	Ca ₃ N ₂	30	なし	Ag	F	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	0.2	376	100
14	ZnS	CaS	30	なし	Ag	F	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	2.3	381	21
15	ZnS	Sr ₃ N ₂	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	0.2	378	100
16	ZnS	SrS	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	2.3	381	21
17	ZnS	Ba ₃ N ₂	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	0.2	386	100
18	ZnS	BaS	30	なし	Ag	Cl	0.01	0.006	60	1000	H ₂ S	2.3	393	21

*

*

*

*

*

*

*

10

20

30

40

50

第二出発原料として金属単体または窒化物を用いると発光強度が増大した（蛍光体No. 1及び2と3との比較、4及び5と6との比較、7及び8と9との比較）。これらの蛍光体は、付活剤であるAg量と共付活剤であるCl量が同量なのでDAペア型発光していると考えられる。

酸素量が少ないほど発光強度が増大した（蛍光体No. 2と5と8との比較）。酸素量が2wt%以下では発光強度が高くなった。特に0.5wt%以下では高い発光強度であった。

【0029】

蛍光体No. 10～12は、付活剤であるAg量が共付活剤であるBr量よりも多く、蛍光体No. 1～9に比べて短波長発光しているので、B-Cu型発光が出現したと考えられる。これらの試料についても酸素量が少ないほど高発光強度であった。 10

Mgの代わりに、Sr、Ca、Baまたはこれらの元素の窒化物を用いても、同様の効果があった（蛍光体No. 13～18を参照）。

【0030】

〔実施例2〕

（EL用蛍光体の作製方法）

（1）原料（蛍光体母体）

EL用ZnS（第一出発原料）：実施例1のZnSに付活剤として0.5mol%（ZnSに対して）のCu₂S、共付活剤として0.2mol%のKClを添加し、温度1000℃で窒素中で8時間焼成した後、室温まで自然放冷させて蛍光体を作製した。 20

2A族元素源（第二出発原料）：平均粒径1μmのMg、Ca、Sr、Baの窒化物
比較としてMgS、CaS、SrS、BaS

付活剤：0.5mol%（ZnSに対して）のCu₂S

共付活剤：0.2mol%のKCl

【0031】

（2）混合

原料粉末を所定のドーピング組成になるように、窒素中、乾式混合した。

（3）焼成

回収した原料混合物は、20×200×20mm（高さ）の蓋付きの石英るつぽに投入し、管状炉を用い、予め1気圧のH₂Sガスを流しながら、885℃に保持した炉内に一気に挿入し、10分焼成を行った後、炉内の温度が100℃のゾーンに一気に移動させた。 30

（4）酸素量分析

試料をカーボンるつぽに装填し、真空中、2200℃で溶解させてCO化した。この時の赤外吸収スペクトルを測定し、ピーク強度から酸素量を決定した。

【0032】

（発光波長の評価方法）

50×50×1mmの石英ガラス基板に、40×40×50μm深さの凹加工を施した後、アルミを0.1μm厚さ蒸着して裏面電極とした。蛍光体をひまし油に、35vol%の体積分率で超音波混合してスラリーにし、これを凹部に流し込んだ。最後に、厚さ0.1μmの透明導電膜（表面電極）がコーティングされた50×50×1mmの石英ガラス基板で蓋をしてELデバイスとした。 40

両電極にリード線を取り付け、電圧500V、周波数3000Hzの交流電圧を印加した。発光スペクトルはフォトニックアナライザを用い、同じ感度で測定した。一部の試料に関して発光強度の比較を行った。得られた発光スペクトルのピーク波長の強度を相対比較した。

結果を表2に示す。

【0033】

【表 2】

蛍光体 No	第一出発原料	第二出発原料	第二出発原料 量(mol%)	付活剤	共付活剤	付活剤濃 度(mol%)	共付活剤 濃度 (mol%)	共付活剤 /付活剤 (mol%)	酸素量 (wt%)	電子線照 射時の発 光ピーク波 長(nm)	ピーク波長 相対強度
19	EL用ZnS:Cu,Cl	MgS	30	Cu	Cl	1	0.2	20	2.3	451	33
20	EL用ZnS:Cu,Cl	Mg ₃ N ₂	30	Cu	Cl	1	0.2	20	0.2	451	100
21	EL用ZnS:Cu,Cl	CaS	30	Cu	Cl	1	0.2	20	2.4	456	31
22	EL用ZnS:Cu,Cl	Ca ₃ N ₂	30	Cu	Cl	1	0.2	20	0.19	458	100
23	EL用ZnS:Cu,Cl	SrS	30	Cu	Cl	1	0.2	20	2.3	461	35
24	EL用ZnS:Cu,Cl	Sr ₃ N ₂	30	Cu	Cl	1	0.2	20	0.19	463	100
25	EL用ZnS:Cu,Cl	BaS	30	Cu	Cl	1	0.2	20	2.1	467	34
26	EL用ZnS:Cu,Cl	Ba ₃ N ₂	30	Cu	Cl	1	0.2	20	0.21	470	100

* * *

硫黄添加：なし
焼成温度(℃)：885
焼成雰囲気：H₂S
※付活剤、共付活剤は原料粉末に予めドーピング

【0034】

これらの蛍光体は、付活剤量が共付活剤量よりも多いのでB-Cu型発光したと考えられる。ZnS源としてEL用蛍光体を用いた場合でも、2A族窒化物を用いたほうが高輝度発光した（蛍光体No.20、22及び26参照）。これは、蛍光体表面に存在する酸化物が少ないため、硫化物蛍光体粉末自体に相対的に高電界が印加されたためと考えられる。

10

20

30

40

50

【0035】

[実施例3]

(EL用蛍光体の作製方法)

(1) 原料(蛍光体母体)

EL用ZnS(第一出発原料): 実施例1のZnSに、付活剤として平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Ag_2S 、平均粒径 10nm のAu(無添加の場合もあり)、共付活剤として $0.2\text{mol}\%$ のKClを添加し、温度 1000°C で窒素中で8時間焼成した後、室温まで自然放冷させて蛍光体を作製した。

2A族元素源(第二出発原料): 平均粒径 $1\mu\text{m}$ のMg、Ca、Sr、Baの窒化物
比較としてMgS

付活剤: 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Ag_2S 、平均粒径 10nm のAu又は無添加

共付活剤: $0.2\text{mol}\%$ のKCl

【0036】

(2) 混合

原料粉末を所定のドーピング組成になるように、窒素中、乾式混合した。

(3) 焼成

回収した原料混合物は、 $20\times 200\times 20\text{mm}$ (高さ)の蓋付きの石英るつばに投入し、管状炉を用い、予め1気圧の H_2S ガスを流しながら、 885°C に保持した炉内に一気に挿入し、10分焼成を行った後、炉内の温度が 100°C のゾーンに一気に移動させた。

(4) 酸素量分析

試料をカーボンるつばに装填し、真空中、 2200°C で溶解させてCO化した。この時の赤外吸収スペクトルを測定し、ピーク強度から酸素量を決定した。

【0037】

(発光波長の評価方法)

$50\times 50\times 1\text{mm}$ の石英ガラス基板に、 $40\times 40\times 50\mu\text{m}$ 深さの凹加工を施した後、アルミを $0.1\mu\text{m}$ 厚さ蒸着して裏面電極とした。蛍光体をひまし油に、 $35\text{vol}\%$ の体積分率で超音波混合してスラリーにし、これを凹部に流し込んだ。最後に、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の透明導電膜(表面電極)がコーティングされた $50\times 50\times 1\text{mm}$ の石英ガラス基板で蓋をしてELデバイスとした。

両電極にリード線を取り付け、電圧 500V 、周波数 3000Hz の交流電圧を印加した。発光スペクトルはフォトニックアナライザを用い、同じ感度で測定した。一部の試料に関して発光強度の比較を行った。得られた発光スペクトルのピーク波長の強度を相対比較した。

結果を表3に示す。

【0038】

10

20

30

【表 3】

蛍光体 No	第一出発原料	第二出発原料	第二出発原料 量(mol%)	第1 付活剤	第2 付活剤	共付 活剤	第1付活 剤濃度 (mol%)	第2付活 剤濃度 (mol%)	付活剤 (第1+第2) 濃度 (mol%)	第1付活 剤/(第1 付活剤+ 第2付活 剤) mol%	共付活剤 (第1付 活剤+第 2付活剤) (mol%)	酸素量 (wt%)	電子線照 射時の発 光ピーク波 長(nm)	ピーク波長 相対強度
27	EL用ZnS:Ag,Au,Cl	MgS	20	Ag	Au	Cl	0.4	0.3	0.7	57	31	2.2	382	25
28	EL用ZnS:Ag,Au,Cl	Mg ₃ N ₂	20	Ag	Au	Cl	0.4	0.3	0.7	57	31	0.25	384	100
29	EL用ZnS:Ag,Cl	Mg ₃ N ₂	20	Ag	なし	Cl	0.4	0	0.4	100	55	0.25	384	なし
30	EL用ZnS:Ag,Au,Cl	MgS	30	Ag	Au	Cl	0.4	0.3	0.7	57	31	2.4	375	20
31	EL用ZnS:Ag,Au,Cl	Mg ₃ N ₂	30	Ag	Au	Cl	0.4	0.3	0.7	57	31	0.26	372	100

※付活剤、共付活剤は原料粉末に予めドーピング

硫黄添加:なし

焼成温度(°C):885

焼成雰囲気:H₂S

共付活剤濃度(mol%):0.22

共付活剤濃度(mol%)/第1付活剤濃度(mol%);55

A g と A u を同時に添加すると E L 発光した（蛍光体 No. 27, 28, 30 及び 31 と 29 との比較）。これは、A u が双晶界面に析出したためと考えられる。第一付活剤である A g 量が共付活剤量よりも多いので B-C u 型発光したと考えられる。第二付活剤として A u を添加しない場合は E L 発光しなかった（蛍光体 No. 29）。

このように、Z n S 源として E L 用 Z n M g S : A g, A u, C l 蛍光体を用いた場合でも、2 A 族窒化物を用いたほうが高輝度発光した（蛍光体 No. 28 及び 31）。これは、蛍光体表面に存在する酸化物が少ないため、硫化物蛍光体粉末自体に相対的に高電界が印加されたためと考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 龍一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 坂本 敏宏

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 3K007 AB01 FA01

4H001 CA07 CF02 XA04 XA08 XA12 XA16 XA20 XA30 XA38 XA56

YA08 YA09 YA13 YA17 YA29 YA35 YA47 YA53 YA79 YB31

YB71

5C043 AA20 CC09 DD28 EB01 EC06

专利名称(译)	荧光灯，荧光灯，EL用荧光体，荧光体的制造方法		
公开(公告)号	JP2007131655A	公开(公告)日	2007-05-31
申请号	JP2005323137	申请日	2005-11-08
申请(专利权)人(译)	住友电气工业株式会社		
[标]发明人	河合千尋 井上龍一 坂本敏宏		
发明人	河合 千尋 井上 龍一 坂本 敏宏		
IPC分类号	C09K11/54 C09K11/55 C09K11/08 H05B33/14 H01J61/44		
FI分类号	C09K11/54.CPC C09K11/55 C09K11/08.B H05B33/14.Z H01J61/44.N		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/FA01 4H001/CA07 4H001/CF02 4H001/XA04 4H001/XA08 4H001/XA12 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA56 4H001/YA08 4H001/YA09 4H001/YA13 4H001/YA17 4H001/YA29 4H001/YA35 4H001/YA47 4H001/YA53 4H001/YA79 4H001/YB31 4H001/YB71 5C043/AA20 5C043/CC09 5C043/DD28 5C043/EB01 5C043/EC06 3K107/AA05 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/FF14 3K107/GG28		
代理人(译)	酒井 正己 小松 纯		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：在使用EL器件的材料的情况下，提供具有减少量的表面氧化物的荧光材料以增加表面电阻率并抑制施加电场通过荧光材料表面的泄漏。ŽSOLUTION：荧光材料含有由通式 $Zn_{1-x}SB_xA_x$ 表示的荧光基质（A是选自Be的至少一种2A族元素），Mg，Ca，Sr和Ba；和 $0 \leq x \leq 1$ ）与活化剂和共活化剂的组合。基于总荧光材料，荧光材料的氧含量 ≤ 2 重量%。Ž

[illegible]