

(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2005-239821

(P2005-239821A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷		F I		テーマコード (参考)	
CO9K	11/67	CO9K	11/67	CPQ	4H001
CO9K	11/08	CO9K	11/08	B	5C036
HO1J	29/20	HO1J	29/20		
HO1J	31/15	HO1J	31/15	E	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 17 頁)					
(21) 出願番号	特願2004-49702 (P2004-49702)		(71) 出願人	000201814	
(22) 出願日	平成16年2月25日 (2004.2.25)			双葉電子工業株式会社	
				千葉県茂原市大芝629	
			(71) 出願人	596148054	
				斎藤 秀俊	
				新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡	
				技術科学大学内	
			(71) 出願人	596148629	
				中部キレスト株式会社	
				大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-110	
				2号	
			(71) 出願人	592211194	
				キレスト株式会社	
				大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-110	
				2号	
				最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法及び蛍光体並びに該蛍光体を使用した蛍光表示管

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】輝度、寿命等を向上させた低速電子線励起赤色発光蛍光体、この蛍光体の製造方法並びにこの蛍光体を使用した蛍光表示管を提供する。

【解決手段】 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, Al 又は Ga 蛍光体で、該蛍光体は、 Sr 、 Ti 、 Pr , Al 又は Ga の有機金属キレート錯体を含む粉末を仮焼成して得られる金属酸化物を本焼成して製造される。該蛍光体の、 Al 又は Ga の添加量は、 Sr と Ti の総mol量に対して0.001~0.3mol倍量とし、及び/又は Pr の添加量を、 Sr と Ti と Al の総mol量に対して、0.00007~0.005mol倍量とすることにより、原子レベルで均一に固溶した、粒子間の金属組成比および発光特性のばらつきが非常に小さく、且つ、球状で粒子形の揃った蛍光体となる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al 又は Ga を添加した蛍光体であって、

Pr の添加量が、Sr と Ti と Al 又は Ga の総 mol 量に対して、 $0.00007 \sim 0.005$ mol 倍量であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al 又は Ga を添加した蛍光体であって、

Al 又は Ga の添加量が、Sr と Ti の総 mol 量に対して、 $0.001 \sim 0.3$ mol 倍量であることを特徴とする蛍光体。 10

【請求項 3】

SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al 又は Ga を添加した蛍光体であって、

Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga が原子レベルで均一に混合されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

金属氧化物蛍光体 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}$, Al 又は $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}$, Ga を作製するにあたり、

Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga の有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する工程 1 と、 20

前記工程 1 で得た粉末を仮焼成して有機成分を除去し金属氧化物粉末を得る工程 2 と、

前記工程 2 で得た金属氧化物粉末を本焼成する工程 3 と、

を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

前記工程 1 において、(A) 金属もしくはその化合物と、有機キレート形成剤および／または (B) それらの金属キレート錯体を所定の金属組成となるように混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製し、

該水溶液を噴霧乾燥して有機金属キレート錯体粉末を得ることを特徴とする請求項 4 記載の蛍光体の製造方法。 30

【請求項 6】

前記有機キレート形成剤が、アミノカルボン酸系キレート剤およびその塩であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 7】

前記金属キレート錯体がアミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンから成る錯体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 8】

前記有機キレート形成剤が、エチレンジアミン四酢酸又はその塩および／またはジエチレントリアミン五酢酸又はその塩であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体の製造方法。 40

【請求項 9】

前記金属キレート錯体がエチレンジアミン四酢酸と金属イオンから成る錯体および／またはジエチレントリアミン五酢酸と金属イオンから成る錯体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 2 において、焼成雰囲気酸素を含む雰囲気下であり、且つ、前記仮焼成温度が $400 \sim 1000$ であることを特徴とする請求項 4 ～ 9 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 11】

前記工程 3 において、前記本焼成温度が請求項 10 記載の仮焼成温度以上で本焼成を行う 50

ことを特徴とする請求項 4 ~ 10 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 12】

前記工程 3 において、前記本焼成を行う雰囲気、酸素を含む雰囲気下であることを特徴とする請求項 4 ~ 11 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 13】

(A) Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga の金属もしくはその化合物と、有機キレート形成剤および / または (B) Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga の金属キレート錯体を所定の金属組成となるように混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製し、該水溶液を噴霧乾燥して有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する工程 1 と、

前記工程 1 で得た該粉末を、焼成雰囲気が酸素を含む雰囲気下であり、且つ、仮焼成温度が 400 ~ 1000 で、仮焼成して有機成分を除去する工程 2 と、

前記工程 2 で得た金属酸化物粉末を、酸素を含む雰囲気下において、前記仮焼成温度以上で本焼成する工程 3 と、

を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 14】

真空気密容器を形成する陽極基板上に請求項 1 又は 2 記載の蛍光体を形成し、該蛍光体に電子線を射突させて発光させることを特徴とする蛍光表示管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電子線及び紫外線の射突並びに電界により発光する SrTiO₃:Pr, Al 蛍光体の製造方法及び蛍光体並びに該蛍光体を使用した蛍光表示管に関する。

【背景技術】

【0002】

SrTiO₃ を母体構造とする電子線励起形蛍光体は、従来の含カドミウム蛍光体 (ZnCd)S:Ag に代わる低電圧電子励起形赤色蛍光体として現在検討されている。Ti 化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類元素化合物、三属元素の所定量を 1100 ~ 1400 で加熱し、アルカリ土類金属元素と Ti の酸化物で表される母体に希土類元素を固溶させるとともに、三属元素の中から 1 種の元素を固溶させる固層法により製造された蛍光体として、アルカリ土類金属に Sr、希土類元素に Pr、三属元素に Al 又は Ga を選択した赤色に発光する SrTiO₃:Pr, Al, Ga に関する技術が下記特許文献 1 30
に開示されている。この蛍光体は、発光中心となる Pr の添加量を 0.05 ~ 5 mol % とすること、または、Al 又は Ga の添加量を 0.02 ~ 70 mol % とすることにより実現されている。

【0003】

しかし、この蛍光体は発光輝度と寿命特性に関しては要求性能を十分満足するには至っておらず、この欠点を解消するために、下記特許文献 2 の開示されているような Ti の一部を Sn, Si および Ge 等の 4b 族元素で置換した蛍光体がある。

【0004】

上記蛍光体の他には、例えば下記特許文献 3 に開示されているようなものがあり、Sr / Ti の mol 比を 0.88 ~ 0.99 に制御し、Pr の含有量が 1 mol の Sr に対して 0.0001 ~ 0.1 mol % であり、Al の含有量が 1 mol の Ti に対して 0.001 ~ 1.0 mol % である蛍光体である。 40

また、特許文献 4 に開示されているような Sr を Ca および Mg で置換し、付活剤である Al の一部を Ga 及び / 又は In と置換し、Pr の含有量が 1 mol の Sr に対して 0.0001 ~ 0.1 mol % であり、Al の含有量が 1 mol の Ti に対して 0.001 ~ 1.0 mol % である蛍光体などが知られている。

【0005】

また、金属酸化物蛍光体を製造するにあたり、出発原料として分子レベルで均一な混合組成を有し、粒子形状が略球状で且つ粒径の揃った原料粉末を使用することにより、単層 50

の略球状で粒径の揃った輝度特性の良好な金属酸化物蛍光体を得ることができる。

【0006】

上記のような金属酸化物蛍光体を製造する方法としては、下記特許文献5に開示されているように、金属酸化物を構成する金属若しくはその化合物と金属キレート形成剤もしくは金属キレート錯体を、金属酸化物換算で所定の金属組成となるように混合して透明な有機金属キレート錯体水溶液を調整する。この水溶液を噴霧乾燥する方法によって得られたアモルファス粉末を、例えば500～800程度で、従来の1100～1400よりも比較的低い温度で加熱して、出発原料として分子レベルで均一な混合組成を有し、粒子形状が略球状で且つ粒径の揃った蛍光体を得ることができる。

【0007】

10

【特許文献1】特開平8-85788号公報

【特許文献2】特開平10-273658号公報

【特許文献3】特開2000-226849公報

【特許文献4】特開2000-226850公報

【特許文献5】国際公開番号 WO 02/44303 A1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述した特許文献1乃至4に開示されている従来技術では、蛍光体は固相原料を所望の金属組成比となる様に混合し、焼成することによって金属酸化物を得る方法、すなわち固相法という古典的な方法により行われている。固相法は固相同士を混合することから、原子的観点から見ると、得られた混合物は明らかに不均一相の集合体である。また、原料固体の金属組成比および金属元素のドーブ量をいかに精密に制御し、原料粒子一粒ずつの金属の組成比を目的値に近づけても、各焼成混合粒子内での金属組成や微少なドーブ元素の分布が均一である蛍光体粒子を作製することは原理的に困難であった。

20

【0009】

ところで、均一な出発物質を得るには、原料からまず均一系の状態を経て合成することが必要である。このような方法として、ゾルーゲル法や共沈法に代表される化学的プロセスを重視した液相法が知られている。しかしながら、これら従来の液相法は、出発溶液が均一であったとしても、金属元素の種類により加水分解速度や溶解度積等が異なるため、その後の加水分解・中和あるいは沈殿生成などの過程で得られる粉体は微粒子であっても系が不均一化するという本質的な傾向を避けて通ることは困難である。また製造コストが上昇し、作業が煩雑になるという問題点がある。

30

【0010】

また、その他にも様々な出発原料の合成法が提案されているが、いずれも操作が煩雑で製造コストが上がるため汎用性を欠く。特許文献5に開示されている金属酸化物粉体の製造方法では、得られる粉体の形状や粒径等を所望に応じて制御をすることは殆ど不可能であり、実用には粉碎や分級等の操作を行うことが必要であるのが現状である。

【0011】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、分子レベルで均一に固溶しているため、粒子間の金属組成比および発光特性のばらつきが非常に小さく、且つ、球状で粒子形の揃った蛍光体の製造方法及び蛍光体並びに該蛍光体を使用した蛍光表示管を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記した目的を達成するために、請求項1記載の蛍光体は、 $SrTiO_3$ で表されるチタン酸塩の母体にPr及びAl又はGaを添加した蛍光体であって、

Prの添加量が、SrとTiとAl又はGaの総mol量に対して、0.00007～0.005mol倍量であることを特徴とする。

【0013】

50

請求項2記載の蛍光体は、 SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体にPr及びAl又はGaを添加した蛍光体であって、

Al又はGaの添加量が、SrとTiの総mol量に対して、 $0.001 \sim 0.3 \text{ mol}$ 倍量であることを特徴とする。

【0014】

請求項3記載の蛍光体は、請求項1又は請求項2に記載の蛍光体において、 SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体にPr及びAl又はGaを添加した蛍光体であって、

Sr, Ti, Pr及びAl又はGaが原子レベルで均一に混合されていることを特徴とする。

【0015】

請求項4記載の蛍光体の製造方法は、金属酸化物蛍光体 SrTiO_3 : Pr, Al又は SrTiO_3 : Pr, Gaを作製するにあたり、

Sr, Ti, Pr及びAl又はGaの有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する工程1と、

前記工程1で得た粉末を仮焼成して有機成分を除去し金属酸化物粉末を得る工程2と、

前記工程2で得た金属酸化物粉末を本焼成する工程3と、

を含むことを特徴とする。

【0016】

請求項5記載の蛍光体の製造方法は、請求項4記載の蛍光体の製造方法において、前記工程1において、(A)金属もしくはその化合物と、有機キレート形成剤および/または (B)それらの金属キレート錯体を所定の金属組成となるように混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製し、

該水溶液を噴霧乾燥して有機金属キレート錯体粉末を得ることを特徴とする。

【0017】

請求項6記載の蛍光体の製造方法は、請求項5記載の蛍光体の製造方法において、前記有機キレート形成剤が、アミノカルボン酸系キレート剤およびその塩であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体の製造方法。

【0018】

請求項7記載の蛍光体の製造方法は、請求項5記載の蛍光体の製造方法において、前記金属キレート錯体がアミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンから成る錯体であることを特徴とする。

【0019】

請求項8記載の蛍光体の製造方法は、請求項5記載の蛍光体の製造方法において、前記有機キレート形成剤が、エチレンジアミン四酢酸又はその塩および/またはジエチレントリアミン五酢酸又はその塩であることを特徴とする。

【0020】

請求項9記載の蛍光体の製造方法は、請求項5記載の蛍光体の製造方法において、前記金属キレート錯体がエチレンジアミン四酢酸と金属イオンから成る錯体および/またはジエチレントリアミン五酢酸と金属イオンから成る錯体であることを特徴とする。

【0021】

請求項10記載の蛍光体の製造方法は、請求項4～9のいずれかに記載の蛍光体の製造方法において、前記工程2において、焼成雰囲気酸素を含む雰囲気下であり、且つ、前記仮焼成温度が $400 \sim 1000$ であることを特徴とする。

【0022】

請求項11記載の蛍光体の製造方法は、請求項4～10のいずれかに記載の蛍光体の製造方法において、前記工程3において、前記本焼成温度が請求項10記載の仮焼成温度以上で本焼成を行うことを特徴とする。

【0023】

請求項12記載の蛍光体の製造方法は、請求項4～11のいずれかに記載の蛍光体の製造方法において、前記本焼成を行う雰囲気が、酸素を含む雰囲気下であることを特徴とす

10

20

30

40

50

る。

【0024】

請求項13記載の蛍光体の製造方法は、(A) Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga の金属もしくはその化合物と、有機キレート形成剤および/または (B) Sr, Ti, Pr 及び Al 又は Ga の金属キレート錯体を所定の金属組成となるように混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製し、該水溶液を噴霧乾燥して有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する工程1と、

前記工程1で得た該粉末を、焼成雰囲気酸素を含む雰囲気下であり、且つ、仮焼成温度が400～1000 で、仮焼成して有機成分を除去する工程2と、

前記工程2で得た金属酸化物粉末を、酸素を含む雰囲気下において、前記仮焼成温度以上で本焼成する工程3と、

を含むことを特徴とする。

【0025】

請求項14記載の蛍光表示管は、真空気密容器を形成する陽極基板上に請求項1又は2記載の蛍光体を形成し、該蛍光体に電子線を射突させて発光させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0026】

以上説明したように、本発明によれば、有機金属キレート錯体粉末は略球形で粒度が揃っているため、これを焼成すると、焼成前の形状を保った状態の金属酸化物蛍光体の粉末を得ることができる。従って、噴霧乾燥時の粉体化条件をコントロールしてアモルファス粉体を調整することにより、得られる金属酸化物粉体の粒径および粒度分布を任意に調整することができる。これにより、製造コストの上昇や作業が煩雑することなく、用途に応じて最適な形状の蛍光体を容易に作製することができる。

【0027】

また、上述した蛍光体は、原子レベルで各粒子間の金属組成比及びドープ元素の状態が均質である。このため、発光特性のばらつきが非常に小さく、且つ、球状で粒子径の揃った蛍光体を作製することで、発光特性が常に最適効率で得られる。そして、この蛍光体を用いることで、より高性能な蛍光表示管を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、分子レベルで均一に混合された SrTiO₃ で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al 又は Ga を添加した蛍光体の製造方法と、この製造方法により製造された蛍光体並びに該蛍光体を使用した表示素子としての蛍光表示管に係る本願発明について説明する。

【0029】

本発明の実施の形態は、組成式 SrTiO₃ : Pr, Al を一例として、金属酸化物蛍光体を製造する際に、原料として、分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体粉末を使用することに特徴を有するものである。ここで、組成式 SrTiO₃ : Pr, Al 蛍光体を構成するために使用される、分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体は、金属原料と有機キレート形成剤を所定の金属組成となるように混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製した後、調整した水溶液を噴霧乾燥することによって得ることができる。

また、上記有機キレート形成剤としては、200 以下の温度で熱分解しないアミノカルボン酸系キレート剤が特に好ましく使用される。

【0030】

本発明に係る有機金属キレート錯体の製造方法においては、始めに所定の金属組成となる様に金属原料を精秤し、これを有機キレート形成剤と反応させて澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製する。この反応は、水性媒体中で、温度20 ～ 沸点、好ましくは50～70 の範囲で行われる。水溶液濃度は、固形分で5～30重量部、好ましくは10～20重量部に調整する。また有機キレート形成剤の使用量は、全金属イオンに対して過

剰であれば任意でよいが、1.0～1.5モル倍が好ましい。金属キレート錯体または有機キレート形成剤が完全に溶解しない場合には、アンモニアやアミン等を加えて完全溶解させる。なお、それぞれの有機金属キレート錯体を予め調製しておき、これらを所定の金属比となるように精秤して混合しても良い。

【0031】

ところで、機能性金属酸化物を製造する場合に一番問題となるのは不純物元素の混入である。殊に、有機金属キレート錯体の中でもナトリウム塩やカリウム塩などは熱分解工程後も蛍光体内に残留し、蛍光体の組成を狂わせる要因になるため、金属酸化物蛍光体の組成に含まれる場合を除いて使用することはできない。また塩素、硫黄またはリン等の含有する無機酸、無機酸塩（塩酸、硫酸、リン酸、またはこれらの塩等）および有機物（チオール化合物等）は、金属酸化物蛍光体の組成に塩素やリン、硫黄、ホウ素、ケイ素等の非金属元素を含む場合を含む場合を除いて使用できない。

10

【0032】

しかし、これらのもの以外であれば（塩素、硫黄またはリン等を含有しない有機物、硝酸、硝酸塩、アンモニア等）、熱分解乃至焼成工程ですべて分解されるので、必要により適量を加えてもよいが、大量に加えると、加えた有機物中の不純物により汚染されることもあるので、必要最小限に止めることが望ましい。

【0033】

上記の様にして調製された有機金属キレート錯体水溶液は、次いで噴霧乾燥によって粉体化される。噴霧乾燥における運転条件は、溶液の濃度や溶液処理速度、噴霧空気量、熱風空気量等によって適宜に設定すればよいが、乾燥温度は通常、有機物が分解しない範囲を上限とし、また十分に乾燥される範囲を下限とする。こうした観点から、乾燥温度100～200程度とすることが好ましく、さらに好ましくは140～180の範囲で行うのが良い。またこうした乾燥温度を考慮すれば、本発明で用いる上記アミノカルボン酸系キレート剤は、少なくとも200以下の温度で熱分解しないことが好ましい。

20

【0034】

噴霧乾燥により得られたアモルファス粉末は、そのまま焼成することにより単相の $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}, \text{Al}$ 金属酸化物粉末となる。この粉末は高反応性であるため、焼成温度は金属酸化物蛍光体の種類にもよるが、例えば500～800程度の比較的低い温度で焼成することにより単相が得られる。

30

【0035】

さらに1000～1400、より好ましくは1200～1300で本焼成することにより高結晶性の結晶中に Pr, Al が添加された $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}, \text{Al}$ 蛍光体を得られる。また本焼成の後に必要に応じて再度熱処理等を施してもよい。

なお、焼成および熱処理の雰囲気は必ずしも空気中である必要はなく、必要に応じて酸素雰囲気や中性雰囲気、還元雰囲気中に行っても良い。

【0036】

このようにして得られた単相の金属酸化物蛍光体は、粒径が揃った略球形で方向性を有していない。また、球状粒子同士の分散状態も良好であり、且つ、それぞれがひび割れた殻状の独特な形状により粒子の表面積が大きい。従って、例えばボールミル等のような機械的粉碎法（ブレイクダウン法）により粉碎し粉体特性を調整する必要がない。よって蛍光体原料としてもっとも好ましい粒径がそろった球状粒子として得ることが可能である。

40

ただし、形成方法によっては、機械的粉碎と特定雰囲気での熱処理を加え、さらに微細な結晶粒子として用いることも可能である。

【0037】

上記の様に本発明は、金属酸化物蛍光体合成用の出発物質として分子レベルで均一に混合された有機キレート金属錯体を含む粉末を焼成することにより、球状で粒径制御された金属酸化物蛍光体を比較的低い焼結温度で容易に得ることができる。しかも、これらの酸化物は分子レベルで均一に混合された上記有機キレート金属錯体の使用に由来して極めて高度な組成制御が可能となる。また、これによって得られる金属酸化物蛍光体は輝度特性

50

の優れたものである。

【0038】

なお、本発明で用いる有機キレート形成剤としては、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニプロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンジ(オーヒドロキシフェニル)酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、エチレンジアミン二琥珀酸、1,3-ジアミノプロパン二琥珀酸、グルタミン酸-N,N-二酢酸、アスパラギン酸-N,N-二酢酸、等の如き水溶性のアミノカルボン酸系キレート剤を挙げることができ、これらのモノマー、オリゴマー或はポリマーのいずれでも用いることができる。

10

【0039】

ただし、遊離酸タイプやアンモニウム塩またはアミン塩を使用し、各金属とのキレート生成定数や、キレート錯体の安定性、さらにはキレート錯体の水またはアルカリ水溶液中への溶解性等を考慮して、使用する原料金属毎に適切なものを選択することが望ましい。

【0040】

一方、本発明で使用する金属原料としては、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物等、様々な形態のものを使用できるが、特に好ましいのは、反応性や反応後に余分なイオン等が残らない炭酸塩である。

20

【0041】

また、金属酸化物蛍光体の組成に塩素やリン、硫黄、ホウ素、ケイ素等の非金属元素を含む場合、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩等の併用も可能である。なお、チタン等のような金属酸化物が非常に安定であり、且つ、上述のような金属原料がない場合は、塩化物または硫酸塩等の水溶性塩を用いてまず有機キレート錯体溶液を合成し、晶析によって高純度の有機金属キレート錯体結晶を予め作製しておき、これを供することが望ましい。

【0042】

また、チタン(III)のように水溶液中で金属キレート錯体を形成していても、金属イオンの空気との接触またはその他の酸化還元作用により酸化を受けて水溶液中で不安定な相になることがある。このような現象を未然に防止するため、処理系に還元剤や酸化防止剤を加えて金属の酸化防止を図るとともに金属イオンを安定化した後、他の金属イオンが錯塩を形成するように各原料金属とキレート形成材との量を当量に合わせてから完全に澄明な水溶液とし、有機金属キレート錯体水溶液を作製することが望ましい。

30

こうした手段を採用するとき用いる還元剤(または酸化防止剤)としては、例えばアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、シュウ酸、ヒドラジン等を挙げることができる。

【0043】

上記キレート錯体において、特に多元素系キレート錯体水溶液を調製する場合は、全ての原料金属が完全に錯塩を形成するように各金属に対し当量以上のキレート剤を混合することにより澄明な水溶液とする。このとき、水溶液中で不安定である金属キレート錯体の金属イオンが空気酸化などを受けて金属酸化物に変化する。また、高価数の金属イオンに変化しやすい金属を使用する場合は、金属キレート錯体の水溶液中での安定性をさらに向上させるため、上記有機金属キレート錯体水溶液に還元剤と酸化防止剤のうちの少なくとも一方を添加して金属イオンの酸化を防止することが望ましい。本願発明の場合のように、原料金属としてチタンを含む場合には、還元剤を加えることによってチタン(III)の安定化を図ることが有効である。

40

【0044】

この有機金属キレート錯体の形状は、アモルファス状であって分子レベルで均一な組成

50

を有しており、外観は粒子径の揃った略球形である。このようなアモルファスなキレート錯体を含む粉末は、前述した従来の酸化物の製造方法を採用する場合に比べて相対的に低い温度（従来法よりも例えば100～250 程度低い温度）で焼成することで、金属酸化物に変えることができる。しかも、得られる粉体は分子レベルで均一に混合された有機キレート金属錯体の使用に由来して、球状で粒径の揃った極めて高度な精密組成制御が可能となる。

【0045】

本発明で原料として使用する有機金属キレート錯体を、均一相である液相から噴霧乾燥法によって瞬時に乾燥することにより、均一相を保ったままで固相となる。これにより、多元素系有機金属キレート錯体であっても各錯体が分子レベルで均一に混合したものとなり、結晶の形態をとらないまま各分子が凝集した非晶質のものとなる。これは、ミクロ的に構造内に残存している規則性に差異がみられるのが一般的であるが、前述した様な従来技術に比較するとその規則性は極めて小さく、結晶質の錯体とは明確に差別化することができる。

10

【0046】

また、アモルファス粉体から作製した金属酸化物蛍光体 $SrTiO_3:Pr, Al$ は、上記の様に略球形で方向性を有していないので、例えばブラウン管（CRT）やプラズマディスプレイ（PDP）、電界放射型ディスプレイ（FED）、蛍光表示管、電場発光素子（EL）、蛍光灯等に用いられる金属酸化物蛍光体の製造に極めて有効である。

20

【実施例1】

【0047】

以下、本発明に係るアモルファスな有機金属キレート錯体を実施例によってさらに具体的に説明する。下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0048】

（工程1）

1Lビーカーにエチレンジアミン四酢酸217gと水を加えて総量500gとした後、アンモニア水100gを加えて溶解させた。これを攪拌しながら炭酸ストロンチウム110gをゆっくりと投入した。その後100 で2時間攪拌を続けると完全溶解し、水を加えて濃度調整することにより無色澄明な $Sr-EDTA$ 錯体水溶液を得た。

30

また1Lビーカーにエチレンジアミン四酢酸6.9gと水を加えて総量500gとした後、アンモニア水7gを加えて溶解させた。これを攪拌しながら硝酸プラセオジム六水和物10gを加えて60 で30分加熱すると完全溶解し、緑色澄明な $Pr-EDTA$ 錯体水溶液を得た。

【0049】

1Lビーカーに $Sr-EDTA$ 錯体水溶液143g、 $Pr-EDTA$ 錯体水溶液5.85g、エチレンジアミン四酢酸アルミニウムアンモニウム5.42g、アスコルビン酸17.61g およびエチレンジアミン四酢酸チタン（III）アンモニウム36.8gの順に加えた後、水を加えて総量1000gとした。その後、30分攪拌することにより完全溶解し、紫色澄明な金属組成が $Sr/Ti=0.98$ 、 $Al/(Sr+Ti)=0.075$ 、 $Pr/(Sr+Ti+Al)=0.0006$ である $Sr, Ti, Pr, Al-EDTA$ 錯体水溶液を得た。この溶液を噴霧乾燥法により乾燥温度160 で粉末化すると、有機金属キレート錯体粉末76gが得られた。

40

【0050】

この有機金属キレート錯体粉末のX線回折チャートを確認したところ、入射X線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造的にもアモルファス（非晶質）のものであった。また、図3（a）に示すように、粉末のSEM写真を確認したところ粒径の揃った略球形を呈していた。

この錯体粉末を大気開放型電気炉により800 で3時間仮焼成して有機成分を除去した後（工程2）、1250 で3時間本焼成する（工程3）ことにより図3（b）に示す

50

ような $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の蛍光体粉末を得た。

【0051】

図1は、上述した実施例を基にして、錯体粉末を大気開放型電気炉により800℃で3h仮焼成後、1250℃で3時間本焼成することにより $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の粉末に365nmブラックライトを照射したフォトルミネッセンスの写真である。そして、図2は、本願発明との比較の為に従来の固相法で製造した $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の粉末に365nmブラックライトを照射したフォトルミネッセンスの写真である。

【0052】

図1に示す本願発明の蛍光体は、図2に示す従来の蛍光体に見られるような斑点模様が無く、均一に発光していることを示している。

10

【0053】

次に、得られた $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ 蛍光体を蛍光表示管に使用した場合を以下に示す。

【0054】

まず、蛍光体にバインダーおよび溶剤を混合して蛍光体ペーストを作製する。この蛍光体ペーストを電極形成されたアノードガラス基板に、スクリーン印刷法により塗布して所定の蛍光体パターンを形成する。塗布した蛍光体中のバインダーを焼成した後、アノードガラス基板を一部とする真空容器中に電子放出源を有する蛍光表示管を作製した。

【0055】

表1に、 $\text{Al}/(\text{Sr} + \text{Ti})$ 、 $\text{Pr}/(\text{Sr} + \text{Ti} + \text{Al})$ の最適値を求める為の原材料 $\text{Sr}-\text{EDTA}$ 錯体水溶液、エチレンジアミン四酢酸アルミニウムアンモニウム、エチレンジアミン四酢酸チタン(III)アンモニウム、 $\text{Pr}-\text{EDTA}$ 錯体水溶液を水を加えて総量1000gとした後30分攪拌することにより完全溶解した $\text{Sr}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Al}-\text{EDTA}$ 錯体水溶液を噴霧乾燥法後、焼成して得られた蛍光体を蛍光表示管に使用したときの相対輝度を示す。

20

【0056】

【表1】

	Sr/Ti (mol)	Sr-EDTA 錯体水溶液 (g)	Al/(Sr+Ti) (mol)	エチレンジアミン四酢酸 アンモニウム (g)	エチレンジアミン 四酢酸アルミニウム アンモニウム (g)	Pr/(Sr+Ti+Al) (mol)	Pr-EDTA 錯体水溶液 (g)	相対 輝度
1	0.98	143	0.0005	36.8	0.036	0.0006	5.44	30
2	0.98	143	0.001	36.8	0.072	0.0006	5.45	50
3	0.98	143	0.03	36.8	2.17	0.0006	5.60	107
4	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.0006	5.85	120
5	0.98	143	0.2	36.8	14.4	0.0006	6.53	90
6	0.98	143	0.3	36.8	21.7	0.0006	7.07	50
7	0.98	143	0.4	36.8	28.9	0.0006	7.62	30
8	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.00005	0.487	30
9	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.00007	0.682	50
10	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.0002	1.95	110
11	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.0006	5.85	120
12	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.002	19.5	98
13	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.005	48.7	50
14	0.98	143	0.075	36.8	5.42	0.01	97.5	30
15	0.96	140	0.075	36.8	5.36	0.0006	5.77	112
16	1	146	0.075	36.8	5.47	0.0006	5.93	96
17	1.02	149	0.075	36.8	5.53	0.0006	6.01	65

30

40

【0057】

図4のグラフが示すように、本願発明の SrTiO_3 で表されるチタン酸塩の母体に P

50

r 及び Al を添加した蛍光体であって、Pr の添加量を Sr と Ti と Al の総 mol 量に対して、0.00007 ~ 0.0025 mol の範囲では従来の製造方法による蛍光体の輝度以上の輝度が得られた。特に 0.0005 mol のときには従来に対して 125 % の相対輝度が得られ、0.0025 ~ 0.005 mol では Pr の添加量が従来の製造方法の蛍光体よりも相対輝度は低いが実用上問題の無い蛍光体を得られたことが解かる。

【0058】

また、図 5 のグラフが示すように、本願発明の SrTiO₃ で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al を添加した蛍光体であって、Al の添加量が Sr と Ti の総量に対して、0.001 ~ 0.15 mol の範囲では従来の製造方法による蛍光体の輝度以上の輝度が得られた。特に 0.07 mol のときには従来に対して 120 % の相対輝度が得られ、0.15 ~ 0.3 mol では Pr の添加量が従来の製造方法の蛍光体よりも相対輝度は低いが実用上問題の無い蛍光体を得られたことがわかる。

10

【0059】

そして、図 6 のグラフからは、本願発明の SrTiO₃ で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al を添加した蛍光体を使用した蛍光表示管の発光開始電圧が約 5 [V] で、従来の蛍光体を使用した蛍光表示管の発光開始電圧約 11 [V] よりも約 6 [V] 低減でき、且つ、約 40 % 以上高輝度が得られることが解かる。

【実施例 2】

【0060】

実施例 1 で作製した蛍光体は、Pr 及び Al を添加しているが、実施例 2 では Al を Ga に代えて同様の方法で蛍光体を作製した。そして、作製した蛍光体を蛍光表示管に使用したときの相対輝度を表 2 に示す。

20

【0061】

【表 2】

	Sr/Ti (mol)	Sr-EDTA 錯体水溶液 (g)	Ga/(Sr+Ti) (mol)	エチレンジアミン四酢酸 アンモニウム (g)	エチレンジアミン 四酢酸ガリウム アンモニウム (g)	Pr/(Sr+Ti+Ga) (mol)	Pr-EDTA 錯体水溶液 (g)	相対 輝度
1	0.98	143	0.0005	36.8	0.277	0.0006	5.44	29
2	0.98	143	0.001	36.8	0.554	0.0006	5.45	48
3	0.98	143	0.03	36.8	16.6	0.0006	5.60	102
4	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.0006	5.85	114
5	0.98	143	0.2	36.8	111	0.0006	6.53	86
6	0.98	143	0.3	36.8	166	0.0006	7.07	48
7	0.98	143	0.4	36.8	222	0.0006	7.62	29
8	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.00005	0.487	29
9	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.00007	0.682	48
10	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.0002	1.95	105
11	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.0006	5.85	114
12	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.002	19.5	93
13	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.005	48.7	48
14	0.98	143	0.075	36.8	41.6	0.01	97.5	29
15	0.96	140	0.075	36.8	41.2	0.0006	5.77	106
16	1	146	0.075	36.8	42.0	0.0006	5.93	91
17	1.02	149	0.075	36.8	42.4	0.0006	6.01	62

30

40

【0062】

表 2 から、本願発明の SrTiO₃ で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Al を添加した蛍光体に替えて、本願発明の SrTiO₃ で表されるチタン酸塩の母体に Pr 及び Ga を添加した蛍光体においても、同様な結果が得られる事がわかる。

さらに、化合物合成の際に使用する有機キレート金属錯体として、Ga, Al その他の

50

金属錯体を適宜使用することで添加材を均一に分散した酸化物蛍光体を得られる。

【産業上の利用可能性】

【0063】

粒子間の金属組成比およびドープ元素の状態が均質であるため、発光特性のばらつきが非常に小さく、且つ、球状で粒子形の揃った金属酸化物蛍光体 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の製法およびこれにより得られた蛍光体を用いたデバイスに関し、詳しくは原子レベルで各結晶粒子内に均一で、最適効率が得られる状態で発光センターが形成されているために、発光特性が良好である紫外線または電子線励起発光または電場 (EL) 発光させる金属酸化物蛍光体である $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}, \text{Ga}$ 蛍光体、 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ 蛍光体、及び $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Ga}$ 蛍光体の製造方法およびそれで製造された蛍光体を提供する事が出来た。 10

【0064】

上述の通り、本願発明により特性の向上した赤色発光 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}, \text{Ga}$ 系蛍光体の提供により、蛍光表示管の特性を向上させ、市場を拡大できるという産業上の利用可能性が大きい事が言える。また、アモルファス粉体から作製した金属酸化物蛍光体 $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ は、上記の様に略球形で方向性を有していないので、例えばブラウン管 (CRT) やプラズマディスプレイ (PDP)、電界放射型ディスプレイ (FED)、蛍光表示管、電場発光素子 (EL)、蛍光ランプ等に用いられる金属酸化物蛍光体の製造に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】 20

【0065】

【図1】本発明の $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ のフォトルミネッセンス写真である。

【図2】従来の $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ のフォトルミネッセンス写真である。

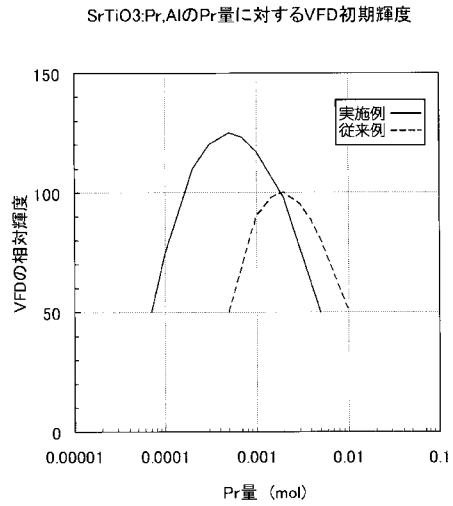
【図3】(a) 本発明の蛍光体を製造するために作製した有機金属キレート錯体粉末の SEM 写真である。(b) 本発明の蛍光体を製造するために作製した有機金属キレート錯体粉末の本焼成後の SEM 写真である。

【図4】本発明の蛍光体と従来の蛍光体との $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の Pr 量に対する VFD 初期輝度を比較したグラフである。

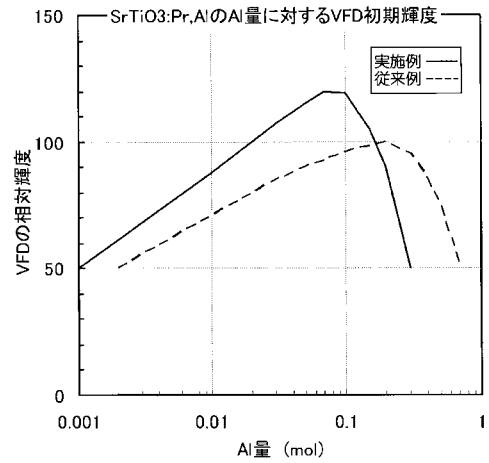
【図5】本発明の蛍光体と従来の蛍光体との $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}, \text{Al}$ の Al 量に対する VFD 初期輝度を比較したグラフである。 30

【図6】本発明の蛍光体を使用した蛍光表示管と従来の蛍光表示管との発光開始電圧を比較したグラフである。

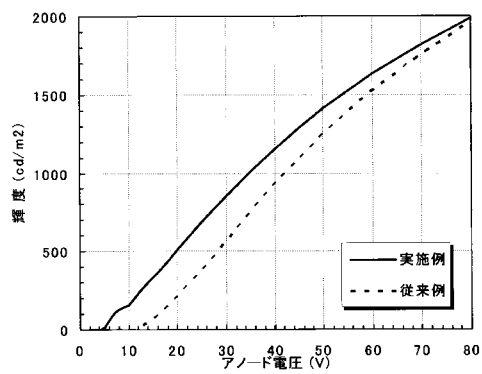
【図 4】



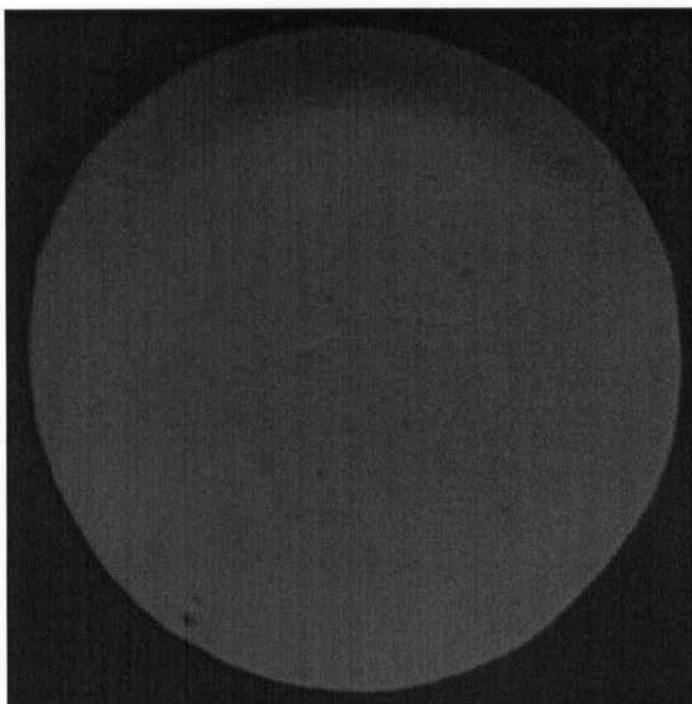
【図 5】



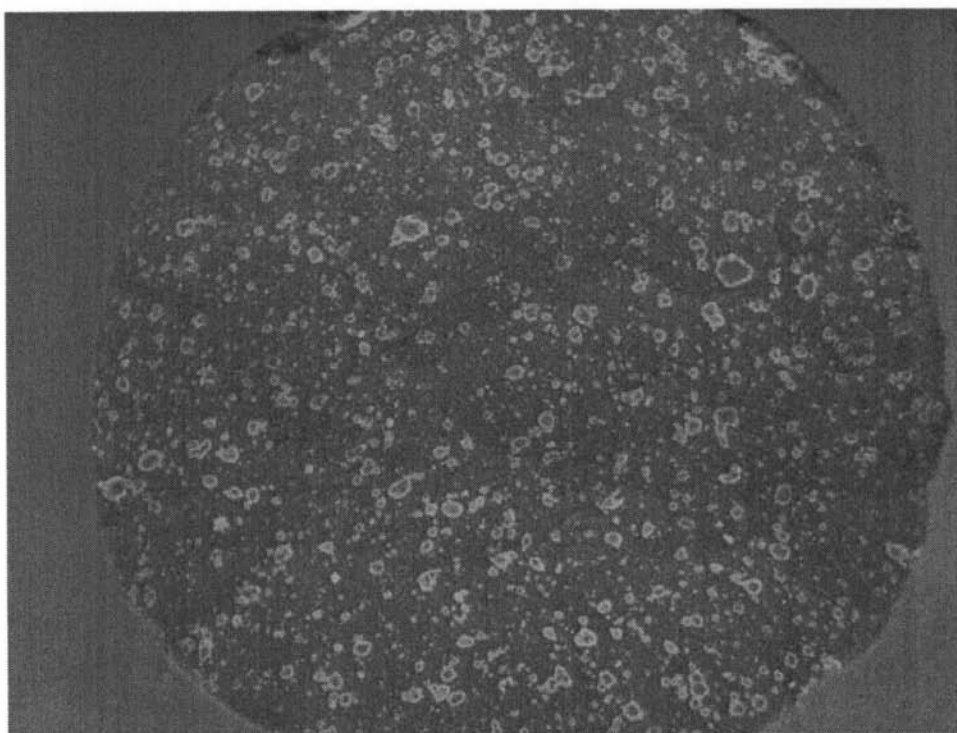
【図 6】



【 図 1 】

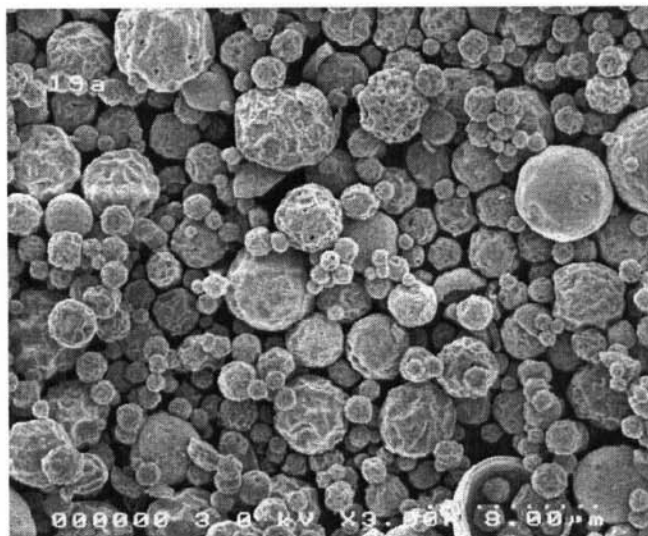


【 図 2 】

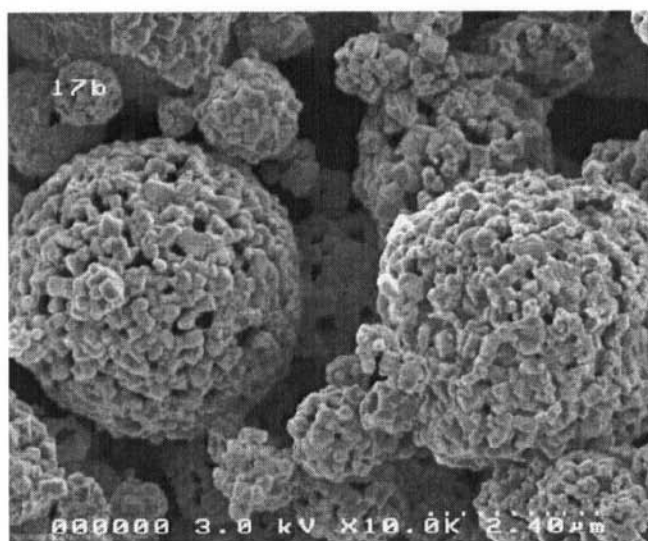


【 図 3 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(74)代理人 100067323

弁理士 西村 教光

(74)代理人 100124268

弁理士 鈴木 典行

(72)発明者 伊藤 茂生

千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 義孝

千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

(72)発明者 斎藤 秀俊

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 長岡技術科学大学内

(72)発明者 南部 信義

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社四日市工場内

(72)発明者 中村 淳

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社四日市工場内

(72)発明者 伊藤 博

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号 キレスト株式会社内

F ターム(参考) 4H001 CA04 CF02 XA08 XA22 XA38 YA13 YA31 YA59

5C036 EE01 EE14 EF02 EF05 EG36 EH12 EH22

专利名称(译)	使用磷光体生产荧光，荧光和荧光显示装置的方法		
公开(公告)号	JP2005239821A	公开(公告)日	2005-09-08
申请号	JP2004049702	申请日	2004-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	双叶电子工业株式会社 斋藤秀俊 中部电力公司KIRESUTO KIRESUTO		
申请(专利权)人(译)	双叶电子工业株式会社 斋藤秀俊 中部キレスト株式会社 キレスト株式会社		
[标]发明人	伊藤茂生 佐藤義孝 斎藤秀俊 南部信義 中村淳 伊藤博		
发明人	伊藤 茂生 佐藤 義孝 斎藤 秀俊 南部 信義 中村 淳 伊藤 博		
IPC分类号	C09K11/67 C09K11/08 H01J29/20 H01J31/15		
FI分类号	C09K11/67.CPQ C09K11/08.B H01J29/20 H01J31/15.E		
F-TERM分类号	4H001/CA04 4H001/CF02 4H001/XA08 4H001/XA22 4H001/XA38 4H001/YA13 4H001/YA31 4H001/YA59 5C036/EE01 5C036/EE14 5C036/EF02 5C036/EF05 5C036/EG36 5C036/EH12 5C036/EH22		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：为了提供具有改善的亮度，寿命等的低速电子束激发的红色发光磷光体，该磷光体的制造方法以及使用该磷光体的荧光显示管。

解决方案：SrTiO₃：Pr，Al或Ga磷光体，它是通过预烘烤包含Sr，Ti，Pr，Al或Ga的有机金属螯合物的粉末而获得的金属氧化物。它是通过烧制制造的。在荧光体中，Al或Ga的添加量为Sr和Ti的总摩尔量的0.001〜0.3摩尔倍和/或Sr，Ti和Al的总摩尔量的Pr的添加量。另一方面，通过将量调节为0.00007至0.005mol倍，以原子水平均匀溶解，颗粒之间的金属组成比和发射特性的变化非常小的荧光体，并且具有球形且均匀的颗粒形状。成为 [选择图]无

		特許庁 (P2005)	
		(43) 公開日 平成17年9月8日 (	
(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (	
C09K 11/67	C09K 11/67	CPQ	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08	B	5C036
H01J 29/20	H01J 29/20		
H01J 31/15	H01J 31/15	E	
		審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (	
(21) 出願番号	特願2004-49702 (P2004-49702)	(71) 出願人	000201814
(22) 出願日	平成16年2月25日 (2004. 2. 25)	(71) 出願人	双葉電子工業株式会社 千葉県茂原市大芝629
		(71) 出願人	596148054 斎藤 秀俊 新潟県長岡市上富岡町1603- 技術科学大学内
		(71) 出願人	596148629 中部キレスト株式会社 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7 2号
		(71) 出願人	592211194 キレスト株式会社 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7 -