

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4923242号
(P4923242)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int. Cl. F I
CO1B 33/20 (2006.01) CO1B 33/20
CO9K 11/59 (2006.01) CO9K 11/59 C P R
CO9K 11/08 (2006.01) CO9K 11/08 B

請求項の数 7 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-54930 (P2006-54930) (22) 出願日 平成18年3月1日(2006.3.1) (65) 公開番号 特開2007-230826 (P2007-230826A) (43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13) 審査請求日 平成20年10月22日(2008.10.22)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2005年9月27日 社団法人日本セラミックス協会発行の「第18回秋季シンポジウム第1回アジア-オセアニアセラミック連盟国際会議講演予稿集」に発表</p>	<p>(73) 特許権者 304020177 国立大学法人山口大学 山口県山口市吉田1677-1 (74) 代理人 100082164 弁理士 小堀 益 (74) 代理人 100105577 弁理士 堤 隆人 (72) 発明者 池田 攻 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 審査官 大工原 大二</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウィレマイト結晶の製造方法及びウィレマイト結晶を母結晶とした蛍光物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

SiO₂源溶液、pH調節剤溶液及びZnO源溶液をZnO/SiO₂のモル比が1.5以上となるように混合し、生成した沈殿物を乾燥して得られた前駆体ゲルを加熱して結晶化することを特徴とするウィレマイト結晶の製造方法。

【請求項2】

SiO₂として水ガラスをZnO源として亜鉛の可溶性塩をそれぞれ用い、pH調節剤として塩基を用い、ゲル化反応終了時のpHが7以下となるように調節してゲルを生成せしめ、得られたゲルを乾燥後、800 ~ 1400 に加熱して結晶化させることを特徴とする請求項1記載のウィレマイト結晶の製造方法。

【請求項3】

水ガラス水溶液中にpH調節剤を加え、攪拌下に亜鉛の可溶性塩水溶液を添加し、ゲルを生成させることを特徴とする請求項2記載のウィレマイト結晶の製造方法。

【請求項4】

SiO₂源溶液として水ガラス、pH調節剤として苛性ソーダ、ZnO源溶液として硝酸亜鉛を使用し、前駆体ゲルを800 ~ 1400 に加熱して結晶化することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載のウィレマイト結晶の製造方法。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかの項に記載のウィレマイト結晶の製造方法で製造されたウィレマイト結晶に発光金属をドーピングすることを特徴とするウィレマイト結晶を母結晶とした

蛍光物質の製造方法。

【請求項 6】

発光金属が Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 又は Tb^{3+} のいずれかであることを特徴とする請求項 5 記載のウィレマイト結晶を母結晶とした蛍光物質の製造方法。

【請求項 7】

亜鉛の可溶性塩水溶液に Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 又は Tb^{3+} のいずれかの発光金属イオンを混合して水ガラス水溶液に添加することを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の蛍光物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ウィレマイト結晶の製造方法及びウィレマイト結晶を母結晶とした蛍光物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ウィレマイト (Willemite, Zn_2SiO_4) は蛍光物質の母結晶として古くから用いられている。ブラウン管などの陰極線発光 (CL)、コピー機や現金支払機などの電子照明 (EL)、薄型テレビなどのプラズマ発光 (PL) 等に蛍光物質として用いるには、ウィレマイトに Mn^{2+} (緑)、 Eu^{3+} (赤)、 Tb^{3+} (緑) 等を微量ドーブする。従来は、ジンカイト (ZnO) と石英 (SiO_2) 粉末を機械的に混合し、1500 以上

20

の高温で焼成して合成されていたが、微粉碎混合が必要である上に、長時間の焼成が必要であり、そのため ZnO の蒸発等が原因で純相を得ることが困難であった。

【0003】

その後、噴霧熱変性法 (スプレーパイロリシス法) が発達し、ピーカー内であらかじめ準備した溶液を炭酸処理すること等によりエマルジョン化し、それを熱間で噴霧乾燥することによりゲル状の顆粒を得、更にそれを高温で熱処理し、結晶質のウィレマイトを得る方法が開発された。

【0004】

また、TEOS (Si のアルコキシドでテトラエチルオルソシリケートまたはテトラエトキシシラン、 $(C_2H_5O)_4Si$ の略号) を SiO_2 源に用いる方法もあり、それによればピーカー内の溶液を熱間に噴霧し、同様にゲル状の顆粒を得、それを更に焼成することにより 1000 で型ウィレマイト、1200 で型ウィレマイトが得られている (非特許文献 1 参照)。因みに、蛍光物質母結晶としては通常型ウィレマイトが使われる。

30

【非特許文献 1】 Y. C. Kang and S. B. Park, Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator, Materials Research Bulletin, 35, 1143-1151, 2000.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

しかし、前記非特許文献 1 の方法は、 SiO_2 源として高価な TEOS を用いるためコストが高い難点がある。

【0006】

そこで、本発明は、簡便で安価なウィレマイト結晶の製造方法及びウィレマイト結晶を母結晶とした蛍光物質の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のウィレマイト結晶の製造方法は、 SiO_2 源溶液、pH 調節剤溶液及び ZnO 源溶液を ZnO/SiO_2 のモル比が 1.5 以上、好ましくは 1.7 以上、特に 1.7 ~ 2.2 となるように混合し、生成した沈殿物を乾燥して得られた前駆体ゲルを加熱して結

50

晶化することを特徴とする。

【0008】

前記構成において、 SiO_2 源溶液として水ガラス、 pH 調節溶液としてアルカリ或いはアンモニア等の塩基、好ましくは苛性ソーダ、 ZnO 源溶液として塩化亜鉛、硫酸亜鉛等の亜鉛の可溶性塩、好ましくは硝酸亜鉛を使用し、前駆体ゲルを800 ~ 1400に加熱して結晶化する。

【0009】

また、本発明の蛍光物質の製造方法は、前記方法で製造したウレマイト結晶に Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 又は Tb^{3+} の発光金属をドーピングすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、水ガラス、硝酸亜鉛、苛性ソーダなどの容易に入手することができる物質を簡便な工程で処理することによって安価にウレマイト結晶を製造することができる。

【0011】

また、ナノサイズの結晶を容易に製造することができる。 SiO_2 源溶液、 pH 調節剤溶液及び ZnO 源溶液に発光金属源溶液を混合して、ゲルを生成させることにより、容易に蛍光物質を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、 SiO_2 源として珪酸アルカリなどの水溶性珪酸塩を用いることを特徴の一つとする。珪酸アルカリ、特に珪酸ナトリウムは、所謂カレットを苛性ソーダで溶解して得られるもので、一般に水ガラスと言われ、シリカゲル、接着剤、土壌硬化剤などとして大量に消費される安価な原料である。

【0013】

水ガラスは、酸又は金属塩を加えることにより脱水縮合してゲル化することが知られている。これを乾燥すると非晶質の酸化珪素となるが、添加する金属塩の金属イオンを任意の割合で酸化珪酸結合の間に取り込んだ非晶質の珪酸塩を得ることもできる。

【0014】

本発明は、水ガラス等の SiO_2 源溶液（一般に水溶液）に亜鉛の可溶性塩を ZnO/SiO_2 のモル比が1.5以上となるように添加し、しかも両者を混合し終わった時の上澄液の pH が7以下、好ましくは5.5 ~ 6.5となるよう pH 調節剤として、塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニウム等を加えて調節し、前駆体ゲルを得る。

【0015】

混合方法は特に限定されないが、一般に SiO_2 源溶液に攪拌しつつ ZnO 源となる亜鉛の可溶性塩溶液（一般に水溶液）を徐々に添加するのが好ましい。亜鉛の可溶性塩としては、一般に水に可溶性な塩、例えば塩化亜鉛、硫酸亜鉛、稼酸亜鉛、酢酸亜鉛など可溶性塩であればよいが、特に硝酸亜鉛が好適である。

【0016】

pH 調節剤は、塩基が用いられる。例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水などが用いられるが、 SiO_2 源に水ガラスを用いる場合、通常水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）が好ましい。これらの pH 調節剤は、亜鉛の可溶性塩の添加と同時に、徐々に加えてもよいが、あらかじめ所定量の pH 調節剤を水ガラス等の SiO_2 源溶液中に混合しておいてもよい。要は、 SiO_2 源と ZnO 源とを混合し終わった時の上澄液中の pH が7以下、好ましくは5.5 ~ 6.5となればよいのである。

【0017】

SiO_2 源溶液に ZnO 源を添加するとまもなくゲルの生成が始まり、ゆっくりとゲル化が進行するため、 ZnO 源を添加し終わっても数時間は攪拌下に熟成させるのが好ましい。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明のポイントの一つは、ZnO源をSiO₂源の1.5モル倍乃至それ以上加えることにある。本発明の目的物であるオルト珪酸塩を得るためには、理論量としてZnO源/SiO₂源のモル比は2であるが、本発明においては、1.5モル倍以上、好ましくは1.7モル倍以上、更には1.7~2.2モル倍でウレマイト結晶を得ることができる。ここで1.5モル倍より少ないと、非晶質シリカの生成が多くなり、また2.2モル倍以上ではジンカイトが多くなる傾向を示す。

【0019】

更にウレマイトを母結晶とする蛍光物質を得る場合、該ウレマイト結晶に、他の金属イオンをドーピングする必要がある。一般に前記珪酸塩のゲル化反応時に所定の金属イオンを共存させておけばよい。すなわちZnO源溶液中に該金属の可溶性塩、例えばマンガン塩（この場合緑色の蛍光）、ユーロピウム塩（この場合赤色の蛍光）又はテルビウム塩（この場合青色の蛍光）などの金属塩をZn₂SiO₄1モルに対して、金属として0.1~5質量%、好ましくは0.2~2質量%加えておけばよい。

10

【0020】

蛍光物質とするための金属イオンを加えた場合であっても、加えない場合であっても、SiO₂源とZnO源との反応生成物であるゲル状の沈殿は、ろ過又はデカンテーション等により回収し、水洗することにより、ナトリウム分や、未反応のZnO源等の不純物を除去し、乾燥する。かかる水洗乾燥工程によりナトリウム分は、実質的に完全に除去することができる。

【0021】

次いで、ゲルを800~1400、好ましくは1000~1300に加熱処理することによりウレマイトの結晶、特に粒径数拾ナノメートルの微細結晶が得られる。

20

【0022】

なお、加熱温度が800~900程度の比較的低い場合、型のウレマイトが多くなる傾向にあり、1000~1300では、型のウレマイトが主として得られる。この際、少量のジンカイトが副生する場合がある。更に、1400を超えるとクリスタライトが副生する場合があり、一般に好ましくない。

【0023】

以下に実施例を示す。

【実施例1】

【0024】

SiO₂源には水ガラスを使用し、本例ではNa₂SiO₃・9H₂Oを用い、イオン交換水に溶解し0.74MのSiO₂源溶液とした。ZnO源として硝酸亜鉛Zn(NO₃)₂・6H₂Oを同様にイオン交換水に溶解し1.48MのZnO源溶液とした。pH調節剤として1Mの苛性ソーダ溶液をpH調節溶液とした。

30

【0025】

先ず、SiO₂源溶液とpH調節溶液をビーカー内で混合し、磁気攪拌子で攪拌しながらビュレットを用いてZnO源溶液を2時間かけて滴下した。混合割合はSiO₂源溶液50mLに対してZnO源溶液は50mLで1:1と一定とし、pH調節溶液は0-100mLの範囲で変化させてpH調節する。こうして得られた上澄み液のpHを測定し、沈殿物はろ過洗浄し、3日間常温空气中で乾燥することによって前駆体のゲルを準備した。

40

【0026】

次に、得られたゲルを白金ルツボに取り、電気炉で1時間、所定の温度で加熱してゲルを焼成した。

【0027】

焼成物は粉末X線回折(XRD)で同定し、シラー式により粒子径を測定し、また走査型電子顕微鏡(SEM)で形態を観察した。ゲルの化学組成はあらかじめ1000で1時間熱処理し、絶乾状態にしたものをICP分析により決定した。

【0028】

ゲルの化学組成、ノルム鉱物の組成は表1のとおりであった。なお、表1中の容量比は

50

、 SiO_2 源溶液、 ZnO 源溶液、 pH 調節剤溶液の混合容量比、例えば 1 : 1 : 1 を 1 - 1 - 1 と表したものである。

【表 1】

試料 No.	容量比 Si Zn pH	pH	化学組成, 質量%			ZnO/SiO ₂ (モル比)	収率 (質量%)
			ZnO	SiO ₂	Na ₂ O		
1.	1-1-0	5.3	55.29	44.08	0.62	0.9	60.0
2.	1-1-0.5	5.5	64.56	34.80	0.63	1.3	76.0
3.	1-1-1	5.7	69.40	29.84	0.75	1.7	88.6
*		(6.3)	(73.32)	(26.67)	-	(2.0)	(100)
4.	1-1-1.5	6.5	74.00	25.39	0.59	2.1	98.4
5.	1-1-2	10.3	75.18	23.75	1.05	2.3	96.4

No.	ノルム鉱物 (質量 %)		
	遊離 SiO ₂	Zn ₂ SiO ₄	ZnO
1	9.43	90.56	-
2	3.97	96.02	-
3	1.45	98.54	-
*	-	(100)	-
4	-	98.19	1.80
5	-	96.06	3.93

*量論組成

【0029】

以上の試験から、ゲルの化学組成と pH 依存性について検討した。

【0030】

図 1 はゲルのモル比 (Molar ratio) 及び収率 (Yield) と pH の関係を示すグラフである。

【0031】

図 1 から、低 pH 領域では ZnO / SiO₂ モル比が 2 よりも低く、加えた硝酸亜鉛は有効に沈殿することなく、洗浄によりかなりの部分が系外に出ていることが判明した。しかし、pH が上がるにつれて ZnO / SiO₂ モル比が急激に 2 に近づき、pH 6.3 で初期の目的であるモル比 2 が得られ、更に pH が上がるとモル比の伸びは鈍化し、pH 10.3 でもモル比は 2.3 に留まった。なお、ナトリウムの混入は少なく、特に酸性領域では 1% 以下である。

【0032】

以上から、ZnO / SiO₂ のモル比が 2 以上のゲルを得るには、試料 4 及び試料 5 に示されるように、pH 6.3 以上となるように pH 調節溶液で調製する必要がある。

【0033】

次に、ゲルを型ウイレマイトにするための温度について検討した。

【0034】

表 2 は各試料の加熱温度と生成する結晶相の結果を示す表である。図 2 ~ 図 4 はゲルの加熱変化を示す XRD チャートである。

【表 2】

試料 No.	加熱温度(°C) と 結晶相									
	300	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
1.	(Z)	(Z)	(Z)	β , (Z)	β , α , (Z)	α	α	α	α	α , (C)
2.	(Z)	Z	Z	β , (Z)	α , (Z)	α	α	α	α	α , (C)
3.	Z	Z	β , (Z)	β , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α	α	α	α
4.	Z	Z	β , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α , (Z)	α , (Z)
5.	Z	Z	β , (Z)	α , Z	α , Z	α , Z	α , Z	α , Z	α , Z	α , Z

β : β -ウイレマイト, α : α -ウイレマイト, Z: ジンカイト, 括弧: 微量

10

【0035】

図2に示すように、pH 5.5 (1-1-0.5) に調製した試料2のゲルを加熱すると、まず最初にジンカイト (ZnO) (図中Zで表す) が微量生成し、その後、微量のジンカイトと共に型ウイレマイト (図中 で表す) が生成する。最終的に1000以上の加熱でジンカイトを伴わない純相の型ウイレマイト (図中ラベルしないピーク) が生成する。しかし、量論組成よりややシリカが多いので、1400の加熱で微量のクリストバライト (図中Cで表す) が析出した。

20

【0036】

図3に示すように、pH 5.7 (1-1-1) に調製した試料3のゲルを加熱すると、まず最初にジンカイト (ZnO) が微量生成し、その後、微量のジンカイトと共に型ウイレマイトが生成する。しかし、高温加熱では微量のジンカイトが残留し、最終的に1100以上の加熱でジンカイトを伴わない純相の型ウイレマイトが生成する。

【0037】

図4に示すように ZnO / SiO₂ モル比が2以上の pH 6.5 (1-1-1.5) に調製した試料4のゲルを加熱すると、最初にジンカイト (ZnO) が微量生成し、その後、800 ~ 1400 で型ウイレマイトが生成する。量論組成より亜鉛がやや多いので高温加熱でも微量のジンカイトが常に残留し、純相の型ウイレマイトが得られないが、ジンカイトの共生は極微量である。

30

【0038】

したがって、ZnO / SiO₂ のモル比が2以上となるように調整したゲルを800 ~ 1400 で結晶化する必要がある。

【0039】

各試料についてシラー式から求めた結晶子径を表3に示す。[113]面方向のサイズは高温焼成を除き、大略50nm程度であった。

【表 3】

試料 No.	容量	pH	加熱温度(°C)と結晶子径(nm)						
			800	900	1000	1100	1200	1300	1400
1.	1-1-0	5.3	-	48	56	56	66	78	78
2.	1-1-0.5	5.5	-	49	56	43	49	56	66
3.	1-1-1	5.7	-	56	56	56	76	99	66
4.	1-1-1.5	6.5	49	49	56	66	66	78	99
5.	1-1-2	10.3	56	56	66	66	78	78	78

40

50

【0040】

図5は走査型電子顕微鏡写真である。走査型電子顕微鏡観察ではランダムな粒子として観察される。900の焼成では一般に100nm以下のナノサイズのものが得られた。ただし、焼成温度の上昇と共に粒子径は大きくなり、1300焼成では1μm前後まで粒成長が認められた。

【実施例2】

【0041】

ウィレマイトに発光金属 Mn^{2+} をドーブして蛍光物質を製造した。マンガ源として硝酸マンガ、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、0.15M溶液を用いた。それをあらかじめ亜鉛源溶液と共にビーカー内に所定量混合した。溶液の混合比とpHは表4のとおりであった。

【表4】

試料	溶液混合比				pH
	SiO ₂	ZnO	MnO	NaOH	
A	1	1	0.0	1.3	6.3
B	1	1	0.2	1.3	6.0
C	1	1	0.4	1.3	6.1
D	1	1	0.6	1.3	6.2

【0042】

次に混合液をビュレットに分取しシリカ源の入ったビーカー内に亜鉛源と共に2時間かけて滴下した。上澄液のpHを測定後、ろ過洗浄し沈殿物を回収した。室温で3日間乾燥し Mn^{2+} を含むケイ酸塩ゲルを得た。ケイ酸塩ゲルの分析結果は表5のとおりである。

【表5】

試料	Mn 添加量 (ca.質量%)	化学組成(質量%)				化学組成(mole%)		
		ZnO	SiO ₂	MnO	Na ₂ O	(Z+M)	S	(Z+M)/S
A	0	70.82	29.17	-	0.01	64.20	35.80	1.8
B	2	74.00	25.44	0.54	0.00	68.40	31.60	2.16
C	4	69.95	29.12	0.93	0.00	64.25	35.74	1.8
D	6	78.13	20.70	1.17	0.00	73.88	26.11	2.82

Z: ZnO, M: MnO, S: SiO₂

【0043】

ゲルを白金箔で包み、アルミナポートの上に乗せアルゴンを流した横型管状炉の中に挿入し900で加熱した。

【0044】

ケイ酸塩ゲルの化学組成はナトリウム分以外は蛍光X線分析、ナトリウム分は原子吸光分析により行った。試料は1000であらかじめ加熱処理した脱水物を用い、蛍光X線分析はガラスビード法、原子吸光分析はテフロン(登録商標)容器内でフッ酸塩酸混液処理法により行った。

【0045】

図6は Mn^{2+} のドーブにより得られたケイ酸塩ゲルのXRDチャート(-900, 1時間加熱)である。

【0046】

マンガンをドーブした場合、ナトリウムの混入が極めて少なく、未検出である。また、

マンガンをドーブするとジンカイト、 ZnO の副生も少なくなり、皆無に等しい。

【0047】

Mn^{2+} をドーブしたウレマイトは254nmのブラックライト照射により緑色発光が確認できた。

【実施例3】

【0048】

実施例2と同様にして Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 及び Tb^{3+} をドーブした試料をpH6.3で準備した。ドーブする原溶液はそれぞれの硝酸塩をイオン交換水に溶かして準備し、亜鉛溶液に混合し滴下した。粉末X線回折によれば、マンガンをドーブした場合は、ウレマイトだけが同定されたが、ユーロピウムまたはテルビウムをドーブした場合は、若干量のジンカイトが認められた。

10

【0049】

蛍光スペクトルは254nmの紫外光(水銀ランプ)で励起し測定した。発光色は、 $Mn: Zn_2SiO_4$ は緑[図7(a)]、 $Eu: Zn_2SiO_4$ は赤[図7(b)]、 $Tb: Zn_2SiO_4$ は青[図7(c)]であり、それぞれスペクトルは図7のようである。なお、緑色蛍光体の発光強度は極めて強いが、赤色蛍光体は中程度であり、青色蛍光体は弱かった。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】ゲルのモル比及び収率とpHの関係を示すグラフである。

20

【図2】試料2のゲルの加熱変化を示すXRDチャートである(ラベルなしは)。

【図3】試料3のゲルの加熱変化を示すXRDチャートである(ラベルなしは)。

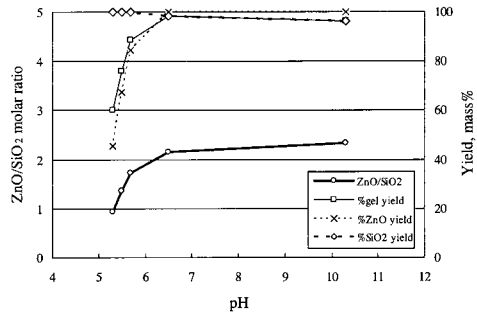
【図4】試料4のゲルの加熱変化を示すXRDチャートである(ラベルなしは)。

【図5】走査型電子顕微鏡写真である。

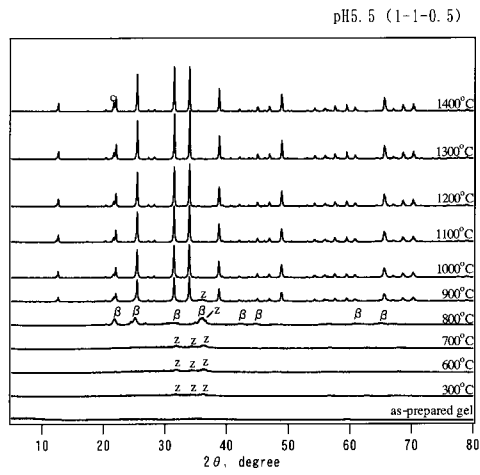
【図6】 Mn^{2+} のドーブにより得られたケイ酸塩ゲルのXRDチャートである(ラベルなしは)。

【図7】 Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 及び Tb^{3+} の発光色のスペクトル図である。

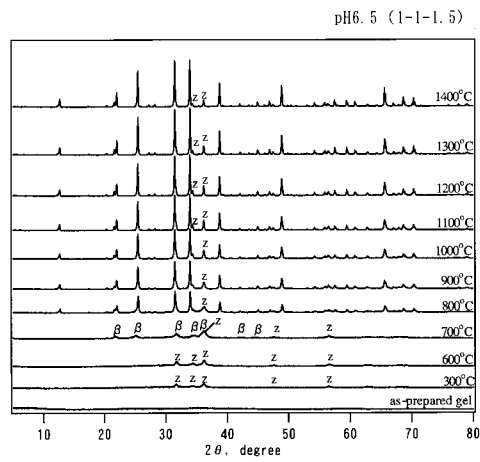
【 図 1 】



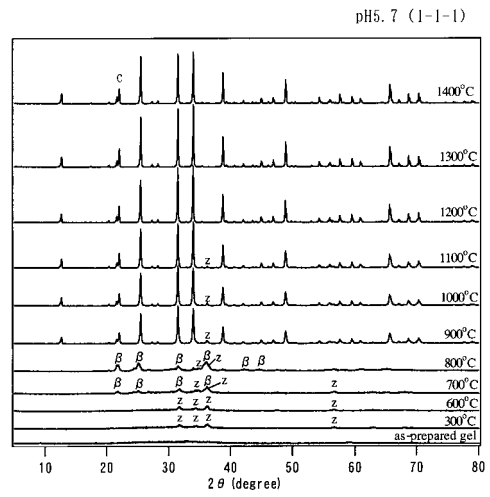
【 図 2 】



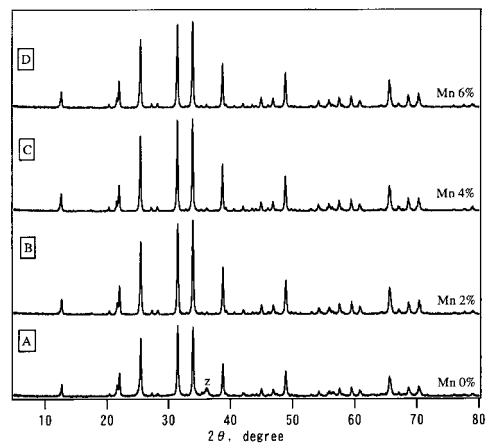
【 図 4 】



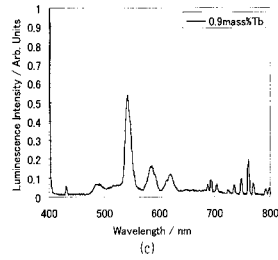
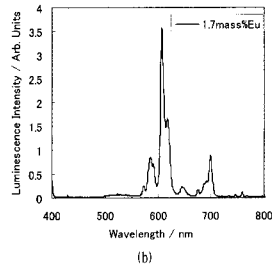
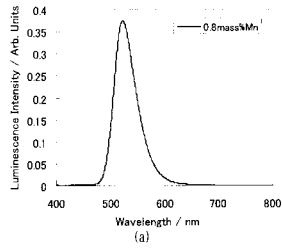
【 図 3 】



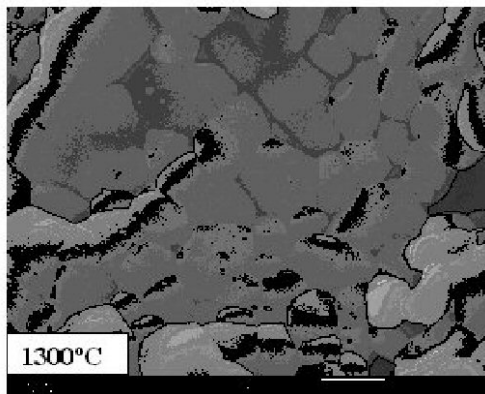
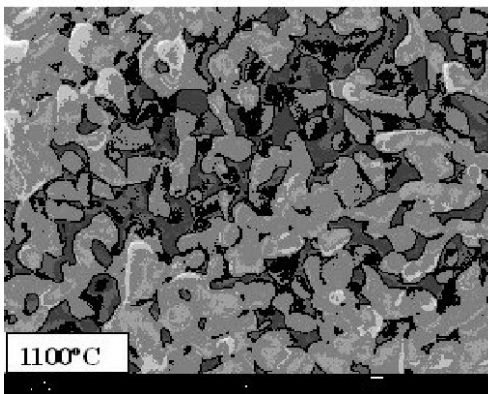
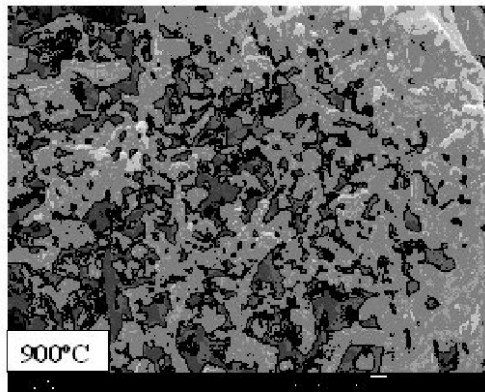
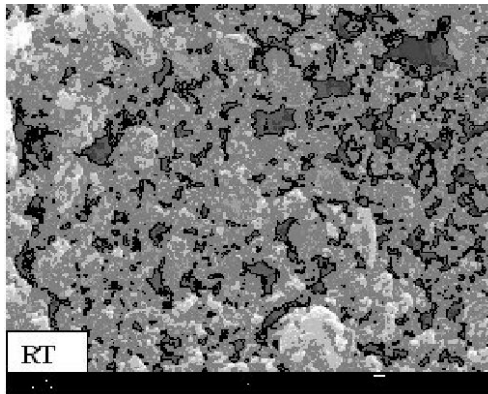
【 図 6 】



【 7 】



【 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-321692(JP,A)
特表2001-525448(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54

C09K 11/00 - 11/89