

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4258818号
(P4258818)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	ZNME	
C09K 11/55	(2006.01)	C09K 11/55		
H01J 61/44	(2006.01)	H01J 61/44	N	
H01J 11/02	(2006.01)	H01J 11/02	B	

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-518122 (P2005-518122)	(73) 特許権者	000006208 三菱重工業株式会社 東京都港区港南二丁目16番5号
(86) (22) 出願日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/011023	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(87) 国際公開番号	W02005/123875	(72) 発明者	戸田 幹雄 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成17年12月29日(2005.12.29)	(72) 発明者	西 敏郎 長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
審査請求日	平成17年6月29日(2005.6.29)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-178901 (P2004-178901)		
(32) 優先日	平成16年6月16日(2004.6.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料、発光体、および発光方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子が添加されてなる発光材料。

【請求項2】

前記金属ナノ粒子が前記発光材料母材に均一に分散されていることを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

【請求項3】

前記金属ナノ粒子の添加・分散により低励起・高輝度発光特性を発揮することを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

【請求項4】

前記金属ナノ粒子の粒径が直径で1,000ナノメートル以下であることを特徴とする請求項1に記載の発光材料。

【請求項5】

ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子が添加されてなる発光材料を有することを特徴とする発光体。

【請求項6】

前記金属ナノ粒子が前記発光材料母材に均一に分散されていることを特徴とする請求項

10

20

5 に記載の発光体。

【請求項 7】

前記金属ナノ粒子の添加・分散により低励起・高輝度発光特性を発揮することを特徴とする請求項 5 に記載の発光体。

【請求項 8】

前記金属ナノ粒子の粒径が直径で 1,000 ナノメートル以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の発光体。

【請求項 9】

発光材料に所定の励起エネルギーを印加することにより発光させる発光方法において、前記発光材料として、ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子を添加してなる発光材料を用いることを特徴とする発光方法。

10

【請求項 10】

前記金属ナノ粒子を前記発光材料母材に均一に分散させ発光材料とすることにより発光の高輝度化を図ることを特徴とする請求項 9 に記載の発光方法。

【請求項 11】

前記金属ナノ粒子を前記発光材料母材に均一に分散させ発光材料とすることにより発光に要する励起エネルギーの低減化を図ることを特徴とする請求項 9 に記載の発光方法。

【請求項 12】

前記ナノ粒子の粒径を直径で 1,000 ナノメートル以下とすることを特徴とする請求項 9 に記載の発光方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、照明などに用いられる発光体に用いて好適な発光材料および該発光材料を用いた発光体および発光方法に関するものである。さらに詳しくは、発光に要する励起エネルギーが少なく済み、また励起エネルギーに対する発光輝度が非常に高い発光材料および該発光材料を用いた低励起・高輝度発光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

照明は、人類にとって格段に重要な技術であり、樹木や獣脂を用いた灯火（発光体）の利用から始まって今日まで多くの発光体技術が開発されてきた。今日の発光体技術は多岐に亘っており、主に一般照明に利用される白熱灯、蛍光灯、水銀灯、ナトリウム灯や、各種ディスプレイに多用されるネオン管、プラズマディスプレイ、各種レーザ発光体、発光ダイオードなどが実用化されるに至っている。

30

【0003】

前記発光体技術の新旧を問わず、発光体に常に要求されることは、（1）発光に要するエネルギーをできるだけ少なくすること、換言すれば、低励起性であることと、（2）一定の励起エネルギーに対する輝度ができるだけ高いこととの 2 点が主な点である。前記発光体技術の進歩によって、励起エネルギーがより少なくなり、より高輝度化してきているが、さらに低励起性、高輝度化が求められているのが実情である。このことは、近年の化石エネルギー使用による環境への悪影響、化石燃料の近い将来における枯渇問題などを考慮した場合、より切実な要求でもある。

40

【0004】

前記低励起性の向上、高輝度化の要求に対して、従来、様々な取り組みがなされている。例えば、低励起性を向上する取り組みの一例として、蛍光体の発光効率を向上させるためにナノクリスタル蛍光体を用いる技術が提案されている（特許文献 1）。このナノクリスタル蛍光体は、例えば、溶媒中で酢酸マンガンを酢酸亜鉛とを硫化ナトリウムとともに反応させることにより得られる。この場合、マンガンドープされた硫化亜鉛ナノクリスタル蛍光体を得られる。

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開2000-104058号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記特許文献1に開示の技術では、蛍光体超微結晶を化学反応により調製しなければならず、製造工程が複雑になるという問題点がある。さらに蛍光体として蛍光体というごく限られた範囲においてのみ発光効率の改善がなされるのであって、広い範囲の蛍光体における低励起性の向上、高輝度化は達成されていない。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、広範囲な蛍光体に対してその励起エネルギーを低減可能とするとともに輝度の大幅な向上を簡易な構成により達成することのできる発光材料および該発光材料を有する発光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上述した課題を解決するために、本発明者等は、鋭意実験、検討を重ねたところ、下記のような知見を得るに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、蛍光体の発光原理としては、白熱電灯、ハロゲン灯におけるように物質が高温状態にて発光することを利用したもの、水銀灯、キセノン灯、ナトリウム灯、蛍光灯などの放電等によって励起することによって発光体物質の電子の放射遷移を生じて発光することを利用したもの、発光ダイオードなどの電気エネルギーが直接的に光に変換されるエレクトロルミネッセンス現象を利用したものが、主なものである。これらのうち加熱により発光させる発光体技術によるものは、エネルギー効率が低く、これからの主流の照明にはなり得ない。残りの放電などの励起手段により発光体物質の電子の放射遷移を生じさせて発光させるものと、エレクトロルミネッセンス現象を利用して発光させるものが、今後の発光体として有望であると予想される。これらのうち、製造方法がより簡易であり、製造コストがより低いのは、前者の電子の放射遷移を利用した発光体である。本発明者等は、この電子の放射遷移を利用した発光体を主な対象として、低励起性の向上と高輝度化の技術を確立することを目指した。放電により発光体物質の電子の放射遷移を利用した照明灯として最も簡易な構造を有するものは、ナトリウム灯である。まず、このナトリウム灯の低励起性の向上、高輝度化を実現すべく、実験、検討を繰り返した。その実験において種々試行錯誤した結果、次に示すような種々の現象を確認することができた。

【 0 0 1 0 】

ナトリウム灯をモデル構造として極く簡略化して考察するために、発光材料であるナトリウムを、不活性ガス雰囲気下で、ルツボに投入し、ルツボを350程度に維持してナトリウムを液体化した。この状態では、ナトリウムには充分量の励起エネルギーが印加されていないので、その電子の放射遷移による発光(D線発光)は、例えば、環境を暗闇にしても、肉眼はもとより光検出器によっても確認することはできない。この極く低レベルのD線発光は、例えば、ナトリウムに波長可変レーザーなどの高エネルギーを印加することにより励起して初めて可視化可能なレベルに高輝度化することができる。しかしながら、理論的には、この状態でも極く低レベルでのD線発光は生じているということ是可以する。そこで、この液体ナトリウムにナノ粒子であるニッケル超微粒子(本実験では、粒径が10~40ナノメートルの超微粒子を使用)を所定量(10~100ppm)均一分散させた。このナノ粒子を均一分散させた状態で、環境を暗闇にし、肉眼にて観察したところ、ルツボ中のナトリウム表面上に炎状の発光が確認された。この現象は、発光材料であるナトリウム中に少量のナノ粒子を分散させるだけで、そのD線発光を可視化可能なレベルにまで大幅に高輝度化することができることを、意味している。D線発光(589.6ナノメートル波長光)は、すなわち、ナトリウム灯の照明光である。この現象について、条件を種々調整して追試したところ、十分な再現性、信頼性を確認することができた。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

前記低励起状態でのナトリウムD線発光のナノ粒子添加による高輝度化現象のメカニズムは、現在のところ十分に解明するに至っていないが、その再現性、信頼性は、確認できている。この場合、ナノ粒子の物質の種類は大きな要因ではなく、そのサイズが重要な要因であると思われる。

【 0 0 1 2 】

前記ナノ粒子の構成物質としては、金属および非金属から選ばれる少なくとも一種が用いられる。前記金属としては、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、コバルト(Co)等の単元素金属およびそれらの酸化物、窒化物、ケイ化物等の金属化合物、ステンレス鋼やクロムモリブデン鋼等の合金などが挙げられる。また、前記非金属としては、ケイ素や、炭素などが挙げられる。これら金属または非金属物質を粒径1,000ナノメートル以下、好ましくは0.1~500ナノメートル、より好ましくは1~100ナノメートルに粉碎することでナノ粒子を得ることができる。また、ナノ粒子として現在市販されているものがあり、例えば、住友電工株式会社製の「ニッケル微粉末」、「銅微粉末」、「コバルト微粉末」；日本ナノテク株式会社製の「ニッケルメタルナノパウダー」、「銅メタルナノパウダー」、「コバルトメタルナノパウダー」等が入手可能である。

【 0 0 1 3 】

前記発光高輝度化効果の信頼性を高めるためには、ナノ粒子が発光体母材中に均一に分散している必要があることも判明した。そして、この均一分散を可能にするためには、ナノ粒子の表面に酸化膜が形成されていないことが重要な因子であることが分かった。ナノ粒子の表面に酸化膜があると、母材である液体ナトリウムとの親和性(親液性)が良くない。そのため、液体ナトリウムの攪拌を充分に行いながらナノ粒子を混合させても、ナノ粒子は液体ナトリウム中で部分的に凝集してしまい、均一に分散しない。これに対して、ナノ粒子の表面の酸化膜を除去もしくは還元して酸化膜が存在しない状態にすると、母材である液体ナトリウムとの親和性が良好となる。その結果、液体ナトリウムを攪拌しながらナノ粒子を混合すると、容易に分散し、かつ均一化する。

【 0 0 1 4 】

前記ナノ粒子表面に酸化膜がない状態を実現するためには、まず、大きく分けて、(a)ナノ粒子を液体ナトリウムに混合する前に酸化膜を除去する方法と、(b)混合しながら酸化膜を除去する方法と、(c)ナノ粒子を製造する際にナトリウム原子で粒子の表面を覆ってしまう方法、換言すればナノ粒子の表面に酸化膜が形成される前に表面をナトリウム原子で覆ってしまう方法とが実現可能である。

【 0 0 1 5 】

前記(a)の方法は具体的には酸化膜が形成されているナノ粒子を水素ガス雰囲気下に置くことで実現される。次に(b)の方法は液体ナトリウムにナノ粒子を混合する前または後に酸素除去剤を混入して攪拌することにより実現される。酸化膜は攪拌処理中に還元される。最後の(c)の方法は新規な装置により実現される。すなわち、不活性ガス雰囲気下で、ナトリウムと、前記ナノ粒子とする物質とを気化混合する蒸発チャンパーと、前記蒸発チャンパーに細孔を介して連結され、該細孔から噴出された前記蒸発チャンパー内の気化混合物を真空雰囲気下で受けて、該気化混合物中の、ナノ粒子の表面にナトリウム原子が吸着した形態のナノ粒子・ナトリウム複合体と、その他の原子状のナトリウムおよびナノ粒子とを質量差により分離する分子線チャンパーと、前記分子線チャンパーに連結され、前記分離されたナノ粒子・ナトリウム複合体を真空雰囲気下で捕集する捕集チャンパーとを少なくともも有する製造装置によって、ナトリウム原子で表面を覆われて表面酸化膜のないナノ粒子を得ることができる。

【 0 0 1 6 】

ナトリウム灯は、不活性ガスとしてアルゴンガスが封入されたガラス管(発光管)内にさらにナトリウムが封入され、発光管の両端に取り付けられた電極間に電圧をかけて発光管内に放電を生じさせる構造を有している。なお、前記発光管はさらに保護外管で覆われ、保護外管内には窒素ガスが充填され、電極灯の金属部品の酸化による劣化を防ぐ構造と

10

20

30

40

50

なっている。このナトリウム灯では、前記放電エネルギーによってナトリウムを励起させ、その電子の放射遷移を生じさせて、発光させる。

【0017】

前記ナトリウム灯におけるナトリウムの発光メカニズムは、その電子の放射遷移を生じさせる点にある。電子の放射遷移を生じさせる励起手段としては、理論的には放電に限定されるものではなく、前述の波長可変レーザー光などの高強度な光照射や、電界印加、プラズマ生成、熱エネルギーの印加によるイオン化等の手段も可能である。また、発光材料としては、ナトリウムに限らず、その電子の放射遷移によって発光する特性を有する物質であれば、全てが適用可能である。例えば、周知の水銀、各種蛍光物質、ネオン等の希ガスなどが、本発明の発光材料の母材として、使用可能である。

10

【0018】

また、従来のナトリウム灯では、電極とナトリウムの両方を封入した構造となっており、製造コストの低減化のネックとなっている。これに対して、ガラス管内にはナノ粒子を含有させたナトリウムのみを封入し、高周波放電を利用することでガラス管内に放電現象を生じさせることによって、電極をガラス管内に封入せずに、製造コストの低減化を図った高輝度なナトリウム灯を構成することができる。

【0019】

本発明は前述の知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明の[請求項1]にかかる発光材料は、ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子が添加されてなることを特徴とする。

20

【0021】

本発明の[請求項2]にかかる発光材料は、前記[請求項1]に記載の発光材料において、前記ナノ粒子が前記発光材料母材に均一に分散されていることを特徴とする。

【0022】

本発明の[請求項3]にかかる発光材料は、前記[請求項1]に記載の発光材料において、前記ナノ粒子の添加・分散により低励起・高輝度発光特性を発揮することを特徴とする。

【0028】

本発明の[請求項4]にかかる発光材料は、前記[請求項1]に記載の発光材料において、前記金属ナノ粒子の粒径が直径で1,000ナノメートル以下であることを特徴とする。

30

【0029】

本発明の[請求項5]は発光体に関し、この発光体は、ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子が添加されてなる発光材料を有することを特徴とする。

【0030】

本発明の[請求項6]の発光体は、前記[請求項5]に記載の発光体において、前記金属ナノ粒子が前記発光材料母材に均一に分散されていることを特徴とする。

40

【0031】

本発明の[請求項7]の発光体は、前記[請求項5]に記載の発光体において、前記金属ナノ粒子の添加・分散により低励起・高輝度発光特性を発揮することを特徴とする。

【0037】

本発明の[請求項8]の発光体は、前記[請求項5]に記載の発光体において、前記ナノ粒子の粒径が直径で1,000ナノメートル以下であることを特徴とする。

【0038】

本発明の[請求項9]は発光方法に関し、この発光方法は、発光材料に所定の励起エネルギーを印加することにより発光させる発光方法において、前記発光材料として、ナトリウムからなる発光材料母材にニッケル超微粒子、チタン超微粒子、銀超微粒子、ステンレ

50

ス超微粒子からなる群から選ばれる一種である金属ナノ粒子を添加してなる発光材料を用いることを特徴とする。

【0039】

本発明の[請求項10]の発光方法は、前記[請求項9]に記載の発光方法において、前記金属ナノ粒子を前記発光材料母材に均一に分散させ発光材料とすることにより発光の高輝度化を図ることを特徴とする。

【0040】

本発明の[請求項11]の発光方法は、前記[請求項9]に記載の発光方法において、前記金属ナノ粒子を前記発光材料母材に均一に分散させ発光材料とすることにより発光に要する励起エネルギーの低減化を図ることを特徴とする。

10

【0045】

本発明の[請求項12]の発光方法は、前記[請求項9]に記載の発光方法において、前記金属ナノ粒子の粒径を直径で1,000ナノメートル以下とすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0046】

本発明にかかる発光材料および該発光材料を有する発光体は、従来の発光材料に金属ナノ粒子を少量添加し、分散させるだけで、低励起性の向上と、高輝度化を実現できるので、各種照明、ディスプレイに用いられる発光体の消費エネルギーを大幅に削減することができ、さらに発光体の高輝度化、長寿命化、小型化、および発光応答速度の高速化等の効果を奏することができ、その産業上の利用効果は絶大である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の形態は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0048】

(第1の実施の形態)

この実施の形態では、本発明の原理的な構成および効果を確認するために行った実験例を図1を参照して説明する。

図中符号1はマントルヒータ2内に設置されたセラミック製ルツボであり、内部には液体ナトリウム3が満たされており、250 ~ 350 に維持され、不活性ガス下に置かれている。このルツボ1のほぼ中央には攪拌装置4の攪拌プロペラ4aが挿入され、側壁近くには温度測定用の熱電対5が挿入されている。さらにルツボ1内には内壁に沿って螺旋をなすように成形されたアルミニウム線6が酸素除去剤として設置されている。

30

【0049】

ナノ粒子として、例えば、ニッケル超微粒子を用いる。このニッケル超微粒子は通常製造直後に既に酸化膜が形成されるので、表面酸化膜が存在することは前提で使用される。このナノ粒子をルツボ1内の液体ナトリウム3にナトリウム全量の20から30質量%になるまで徐々に添加していく。この間、攪拌プロペラ4aを常時回転させて液体ナトリウム3を十分に攪拌する。アルミニウム線6を構成するアルミニウムは、その酸化物を生成する場合の標準生成自由エネルギーがナトリウムやニッケルより低いので、ニッケルに結合している酸素はニッケルから遊離してアルミニウムに結合することになる。その結果、ニッケル超微粒子の表面酸化膜が還元され、ニッケル超微粒子の表面には酸化膜が存在しない状態になる。表面に酸化膜を持たないニッケル超微粒子は液体ナトリウム3と親和性が良好であるので、容易に分散し、液体ナトリウム3中に均一に分布するようになる。正確には不図示のステンレス製のサンプリング管などを用いてサンプリングし、そのサンプル中のニッケル微粒子の濃度を原子吸光分析により測定することにより確認できる。

40

【0050】

このように液状発光材料中に予め酸素除去剤を投入しておき、液状発光材料を攪拌しながらナノ粒子を混合することで、ナノ粒子の表面酸化膜を除去しつつナノ粒子の均一分散

50

を図るので、効率的にナノ粒子分散ナトリウム発光材料を製造できる。

【0051】

図2に示すように、前述のようにして得たナノ粒子分散ナトリウム発光材料（ルツボ1中の液体ナトリウム）を、暗闇の環境下に置くと、ルツボ1中の液体ナトリウムが肉眼にて確認できる程の輝度で発光していることを確認した。ナノ粒子を混合しない液体ナトリウムは、肉眼にて確認できる程の輝度を持たないため、例えば、波長可変レーザー装置を用いてレーザー光によりナトリウムD線発光を励起しなければ光検出器にても検出できない。それが、ナノ粒子を均一に分散させるだけで肉眼にて確認できる程に高輝度化される。

【0052】

次に、前記ルツボ1を暗闇環境に置き、ルツボ1内のナノ粒子分散ナトリウム発光材料からの炎形状の発光領域10およびその近傍をCCD撮像素子によって映像化した。その映像画像のピクセルの輝度を分析し、デジタル化することによって、炎形状の発光領域中心からの距離を横軸にとるとともに縦軸に発光輝度をとって、グラフ化した。そのグラフを図3に示した。このグラフは発光輝度の尺度としてピクセル数で表したものである。従来のナノ粒子を添加しない液体ナトリウムの場合を同様に映像化しても輝度ピクセルが生じないので、グラフ化することはできない。この図3に無理に表示するならば、グラフの基底線に重なることになる。図3のグラフによってナノ粒子分散ナトリウム発光材料では発光領域の相対的輝度の上昇割合が極端に高いことが確認できる。

【0053】

（第2の実施の形態）

前記第1の実施の形態では、添加するナノ粒子としてニッケル超微粒子を用いた。本第2の実施の形態では、添加するナノ粒子としてチタン超微粒子を用いた。チタン超微粒子を用いた以外は、前記第1の実施の形態と同様にしてナノ粒子分散ナトリウム発光材料を作成した。

このナノ粒子分散ナトリウム発光材料を前記第1の実施の形態と同様にして暗闇環境下でCCD撮像素子による測定を行った。その結果、前記第1の実施の形態と同様、同程度の発光を確認した。

【0054】

（第3の実施の形態）

この第3の実施の形態では、添加するナノ粒子として銀超微粒子を用いた。銀超微粒子を用いた以外は、前記第1の実施の形態と同様にしてナノ粒子分散ナトリウム発光材料を作成した。

このナノ粒子分散ナトリウム発光材料を前記第1の実施の形態と同様にして暗闇環境下でCCD撮像素子による測定を行った。その結果、前記第1の実施の形態と同様、同程度の発光を確認した。

【0055】

（第4の実施の形態）

この第4の実施の形態では、添加するナノ粒子としてステンレス超微粒子を用いた。ステンレス超微粒子を用いた以外は、前記第1の実施の形態と同様にしてナノ粒子分散ナトリウム発光材料を作成した。

このナノ粒子分散ナトリウム発光材料を前記第1の実施の形態と同様にして暗闇環境下でCCD撮像素子による測定を行った。その結果、前記第1の実施の形態と同様、同程度の発光を確認した。

【0056】

この第4の実施の形態に用いたナノ粒子の金属は、第1の実施の形態に用いたニッケル、第2の実施の形態に用いたチタン、および第3の実施の形態に用いた銀などの単原子金属と異なり、合金、すなわち複数の原子からなる金属である。また、前記各金属の化学的特性は互いに異なっている。このような化学的構造、化学的特性の違いにもかかわらず、ナノ粒子の添加によって、同様の発光の高輝度化が実現されている。したがって、本発明のナノ粒子分散ナトリウム発光材料の発光におけるナノ粒子による寄与は、ナノ粒子を構

10

20

30

40

50

成する物質の特性によるものではなく、ナノサイズおよび分散の度合いによるものと、推測することができる。

【 0 0 5 7 】

(第 5 の 実 施 の 形 態)

この第5の実施の形態では、ナトリウム中へのナノ粒子分散によるナトリウム灯の高性能化を検証するために、ナトリウム灯を模擬したH型放電管を用いた発光管を作成し、発光させた。この発光に用いた装置の概略構成を図4に示した。

【 0 0 5 8 】

図4において、符号20はナトリウム灯を模擬したH型放電管である。このH型放電管20の内部は、その一端に吸引管21を介して連結された真空ポンプ22によって減圧されるようになっている。その真空度は吸引管21に介装した圧力計23によって検出することができる。また、H型放電管20の他端には供給管24が連結され、供給管24の他端はルツボ25内に連結している。ルツボ25内には、必要に応じてナトリウム単体またはナノ粒子分散ナトリウムが投入され、加熱されるようになっている。ルツボ25にはヘリウムボンベ26が接続され、流量計27で調節された一定流量のヘリウムガスが供給されるようになっている。したがって、ルツボ25内で温調器28により加熱されて蒸気状態となったナトリウム単体またはナノ粒子分散ナトリウムは、ヘリウムガスをキャリアとして前記H型放電管20内に送り込まれることになる。H型放電管20にナトリウム単体またはナノ粒子分散ナトリウムが充填された後、スライダック29によって調節されるネオントランス30により放電状態に置かれることにより、発光が生じる。この時の発光強度は、分光器31により計測され、オシロスコープ32によって確認される。

【 0 0 5 9 】

ナノ粒子分散ナトリウムのナノ粒子にはチタン超微粒子を用いた。前記構成の装置において、ナトリウム単体またはナノ粒子分散ナトリウムの蒸気導入温度を250 ~ 275に制御し、放電管の印加電圧を1200Vに設定した。この条件にて発光および発光強度の測定を行った。

【 0 0 6 0 】

その結果、(1)発光現象の発光母体はナトリウムD線であった。(2)ナノ粒子の分散によるナトリウム発光強度は1~2割の増加があった。(3)ナノ粒子による発光強度の測定は、発光開始から1時間以上の長時間に亘り行ったが、測定終了まで発光強度の低下は生じなかった。なお、ナノ粒子であるチタン超微粒子の分散は、発光の計測によりチタンの発光線(336ナノメートル)の波長が検出されたことにより確認された。

【 0 0 6 1 】

かかる計測結果により、ナノ粒子分散ナトリウム(発光体材料)をナトリウム灯に適用することで、長時間持続可能な発光増幅効果が得られることが確認できた。また、発光増幅効果は2割にも及んだが、その増幅効果は、従来のナトリウム灯を用いた照明の83%(1/1.2)の消費電力や、ランプ球の設置数で、従来と同等の照明能力を達成することに相当する。その結果の経済的効果は、大変大きなものとなる。

【 0 0 6 2 】

(第 6 の 実 施 の 形 態)

この第6の実施の形態では、例えば、前述のようにして得たナノ粒子分散ナトリウムを発光材料として用いたナトリウム灯(発光体)の構成を図5に示す。

ガラス製の外管40の内部に透光性アルミナセラミックス製の発光管41と金属部材42とが収納されている。前記発光管41の上下端には、放電を発生させるための電極41a、41bが装着されている。この発光管41の内部には、発光材料として、例えば、前記実施例1により調整されたナノ粒子分散ナトリウムとアルゴンガスが封入されている。この発光管41と外管40との間には窒素ガスが封入され、発光に伴う温度上昇から金属部材42の酸化を防ぐようになっている。

かかる構成のナトリウム灯と従来のナトリウム灯の違いは、発光材料としてナノ粒子分散ナトリウムが使用されているか、ナトリウム単体が使用されているかの点のみである。

【 0 0 6 3 】

この実施の形態のナトリウム灯を従来と同様の印加電圧条件で使用すると、ほぼ2割増という大幅な輝度の増加が期待できる。従来のナトリウム灯と同等の輝度で良ければ、印加電圧を低減させればよい。また、従来のナトリウム灯と同等の輝度で良ければ、より小型化することができる。さらに励起エネルギー（放電電力）が低減しても従来と同等以上の輝度を得ることができるので、照明コストの削減が可能となる。

【 0 0 6 4 】

（第7の実施の形態）

前述の図5に示すランプ構造において、発光管内のナトリウムの代わりに水銀を封入すれば水銀灯になる。水銀灯の場合、発光管は石英ガラスで充分であるため、石英ガラス製である。この水銀灯においても水銀の中に少量のナノ粒子を分散させておけば、低励起で従来と同等以上の輝度が得られる。

10

【 0 0 6 5 】

（第8の実施の形態）

また、図5のランプ構造において、発光材料母材として水銀の他にナトリウム（Na）やスカンジウム（Sc）などの金属ハロゲン化合物を封入すれば、メタルハライド灯になる。このメタルハライド灯においても発光材料母材の中に少量のナノ粒子を分散させておけば、低励起で従来と同等以上の輝度が得られる。

【 0 0 6 6 】

（第9の実施の形態）

この第9の実施の形態では、放電電源を変えることでランプの構造を簡素化し、ランプの製造コストの低減化を図った点に特徴がある。

20

【 0 0 6 7 】

従来のナトリウム灯では、電極とナトリウムの両方を同じガラス管内に封入した構造となっている。電極をガラス管内に設置すると同時にナトリウムを封入するには工程が複雑になるため、製造コストを低減することが難しい。そこで、この実施の形態では、高周波放電を使用することによって、ガラス管内に電極を設置せずに、ガラス管内にプラズマを発生させる機構により、ランプの構造を簡素化した。

【 0 0 6 8 】

図6に示すように、ナノ粒子分散ナトリウムを投入したガラス管50の外側に一对の金属管51, 52を巻き付ける。これら金属管51, 52間に高周波電源53から高周波を印加する構成の放電機構を採用する。前記高周波の印加によって、金属管51と52との間のガラス管50内には放電プラズマ54が発生し、このプラズマ発生によりナトリウム発光が生じる。

30

【 0 0 6 9 】

ガラス管封入時に不純物として残存する酸素は消光剤として作用し、発光強度を減少させるが、ナノ粒子（例えば、チタン超微粒子）の効果で発光強度の減少が抑制され、安定した発光が可能となる。また、ガラス管50内では、ナトリウムとガラスとが反応することで、ガラス管50の内壁が黒色化し、発光強度を低下させるが、金属管51, 52の外側に位置する部分ではナトリウムとガラスとが反応しにくいいため、金属管51, 52の外側のガラス管壁はほとんど黒色化しない。したがって、ガラス管50の長手方向（図中の矢印方向）に光を取り出すように構成すれば、経時的に発光強度が安定したナトリウム灯を得ることができる。

40

【 0 0 7 0 】

ナノ粒子分散ナトリウムを発光体として用いた前記構成のナトリウム灯は、構成が簡素で、製造が容易であり、製造コストを低減化することが可能となる。発光母材であるナトリウム中にナノ粒子が存在することで、放電ガス中の不純物酸素の管理が容易となり、ナトリウム灯の製造コストを低減できる。

【 0 0 7 1 】

この実施の形態では、放電電源として高周波電源を採用しているが、放電管内部に電極

50

を必要としない無電極放電が可能である構成、例えば、マイクロ波電源とマイクロ波放電管の組み合わせでも、同様の効果を得ることができる。

【0072】

(第10の実施の形態)

図7は、本実施の形態の蛍光灯(発光体)の一部切り欠いて示した側面図である。ガラス管(放電管もしくは蛍光管とも称する)60の両端には、2個の接触ピン61a, 61a、62a, 62aを有する口金61、62が設けられており、電極63のフィラメント64には電子放射遷移を盛んにするためのBa、Sr、Caなどの酸化物が被覆されている。また、管内には数mmHgのアルゴンガスが封入されており、管の内壁には1種もしくは数種の蛍光材料65が塗布されている。この蛍光材料65には蛍光材料全体の10~

10

【0073】

この実施の形態の蛍光灯を従来と同様の印加電圧条件で使用すると大幅な輝度の増加が期待できる。従来と同様の輝度で良ければ、印加電圧を低減させればよい。また、従来と同様の輝度で良ければ、より小型化することができる。さらに励起エネルギー(放電電力)が低減しても従来と同等以上の輝度を得ることができるので、照明コストの削減が可能となる。

【0074】

(第11の実施の形態)

この第11の実施の形態では、前述の図5に示すランプ構造において、発光管41内にはナトリウム単体を封入し、電極41a, 41bにナノ粒子を添加しておく。電極に添加しておいたナノ粒子(金属粉末)は、放電によりプラズマ中に放出され、ナトリウム発光の消光剤となる酸素と反応することで、ナトリウムの発光強度が増大する。ナトリウムの酸化物NaOの解離エネルギーは65Kcal/molと低く、容易に解離して再度ナトリウムと反応することが予想されるが、例えば、ナノ粒子としてチタン超微粒子を用いた場合、TiOの解離エネルギーは156Kcal/molと高いので、解離しにくく、酸素が消光剤として機能しにくくなる。そのため、ナトリウムの発光が安定する。

20

【0075】

この実施の形態によれば、電極にナノ粒子を添加することで、予めナトリウムにナノ粒子を分散させる工程が不要となり、製造コストを低減することができる。ナノ粒子が放電プラズマ中に存在することで、消光剤となる酸素があっても安定した放電が可能となるので、従来のランプと比べて、発光管内に残存する酸素や、放電ガス中の不純物酸素の管理が容易となり、ランプの製造コストを低減化できる。

30

【0076】

(第12の実施の形態)

周知のように、プラズマディスプレイの内面には、蛍光体がパターンにしたがって、積層されており、この多数の蛍光体近傍に電圧印加による放電を発生させ、この放電のエネルギーによって各蛍光体から蛍光を生じさせることによって、情報が表示されるようになっている。前記多数の蛍光体は、プラズマディスプレイの基板内面に形成された多数の隔壁によって区画されてなる複数の放電蛍光空間に蛍光体組成物を充填することによって、

40

【0077】

この実施の形態のプラズマディスプレイ(発光体)を従来と同様の放電エネルギーにより駆動すると、その表示画面の輝度を大幅に増加させることができる。従来ディスプレイと同様の輝度で良ければ、印加電圧を低減させればよい。また、従来ディスプレイと同様の輝度で良ければ、より小型化することも可能である。さらに励起エネルギー(放電電力)が低減しても従来と同等以上の輝度を得ることができるので、表示コストの削減が可能となる。

【0078】

50

(第1の実施の形態)から(第12の実施の形態)の中での実験に使用したナノ粒子の粒径は次のとおりである。単位はナノメートルで表わした。(第1の実施の形態)では、粒径が10~40のニッケル超微粒子、(第2の実施の形態)では、粒径が10~50のチタン超微粒子、(第3の実施の形態)では、粒径が20~40の銀超微粒子、(第4の実施の形態)では、粒径が10~30のステンレス超微粒子、(第5の実施の形態)では、粒径が10~50のチタン超微粒子、(第9の実施の形態)では、粒径が10~50のチタン超微粒子、をそれぞれ使用した。

【産業上の利用可能性】

【0079】

以上説明したように、本発明にかかる発光材料および該発光材料を有する発光体は、従来の発光材料にナノ粒子を少量添加し、分散させるだけで、低励起性の向上と、高輝度化を実現できるので、各種照明、ディスプレイに用いられる発光体の消費エネルギーを大幅に削減することができ、さらに発光体の高輝度化、長寿命化、小型化、および発光応答速度の高速化等の効果を奏することができる。したがって、その利用による産業全体に対する技術的、経済的波及効果は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】図1は、本発明の第1の実施の形態を説明するためのもので、ナノ粒子の表面酸化膜の還元と該ナノ粒子の液状流体への均一分散とを同時に行うことによりナノ粒子分散ナトリウム発光材料を製造する装置の概略構成図である。

【図2】図2は、本発明の第1の実施の形態を説明するためのもので、ナトリウム灯をシミュレートした環境下におけるルツボ内のナノ粒子分散ナトリウム発光材料が発光している状態を示す斜視図である。

【図3】図3は、図2に示した発光領域を映像化し、その映像から求めた発光輝度をグラフ化して示した図である。

【図4】図4は、本発明の第5の実施の形態を説明するためのもので、ナトリウム灯を模擬したH型放電管を用いた発光および発光強度測定装置の概略構成図である。

【図5】図5は、本発明の第6の実施の形態を説明するためのもので、ナノ粒子を分散させたナトリウムを発光材料として組み込んだ本発明にかかるナトリウム灯の切り欠いて示した内部構造図である。

【図6】図6は、本発明の第9の実施の形態を説明するためのもので、放電電源を変えることでランプの構造を簡素化したナトリウム灯の概略構成図である。

【図7】図7は、本発明の第10の実施の形態を説明するためのもので、ナノ粒子を分散させた蛍光材料を発光材料として用いた本発明にかかる蛍光灯の一部切り欠いて示した構造図である。

【符号の説明】

【0081】

- 1 ルツボ
- 2 マントルヒータ
- 3 液体ナトリウム
- 4 攪拌装置
- 4 a 攪拌プロペラ
- 5 熱電対
- 6 アルミニウム線(酸素除去剤)
- 10 発光領域
- 20 H型放電管
- 21 吸引管
- 22 真空ポンプ
- 23 圧力計
- 24 供給管

10

20

30

40

50

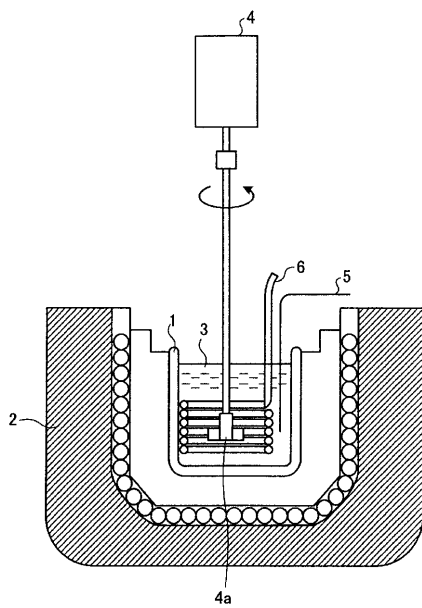
- 2 5 ルツボ
- 2 6 ヘリウムボンベ
- 2 7 流量計
- 2 8 温調器
- 2 9 スライダック
- 3 0 ネオントランス
- 3 1 分光器
- 3 2 オシロスコープ
- 4 0 ガラス製の外管
- 4 1 発光管
- 4 1 a , 4 1 b 電極
- 4 2 金属部材
- 5 0 ガラス管
- 5 1 , 5 2 金属管
- 5 3 高周波電源
- 5 4 放電プラズマ
- 6 0 ガラス管 (放電管もしくは蛍光管)
- 6 1 a , 6 2 a 接触ピン
- 6 1 , 6 2 口金
- 6 3 電極
- 6 4 電極のフィラメント
- 6 5 蛍光材料

10

20

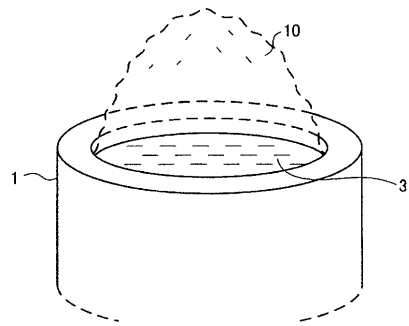
【 図 1 】

[図 1]



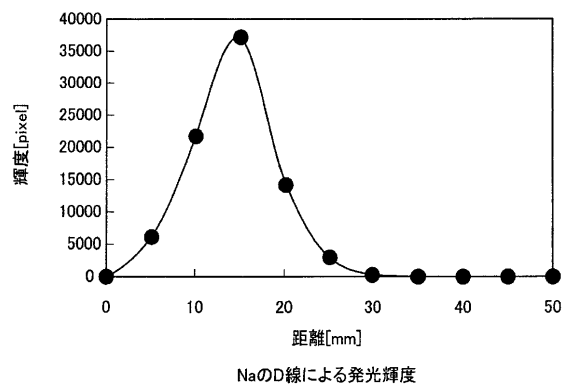
【 図 2 】

[図 2]

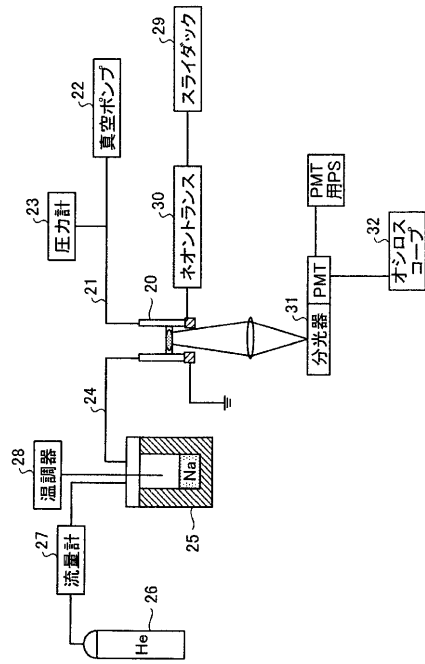


【 図 3 】

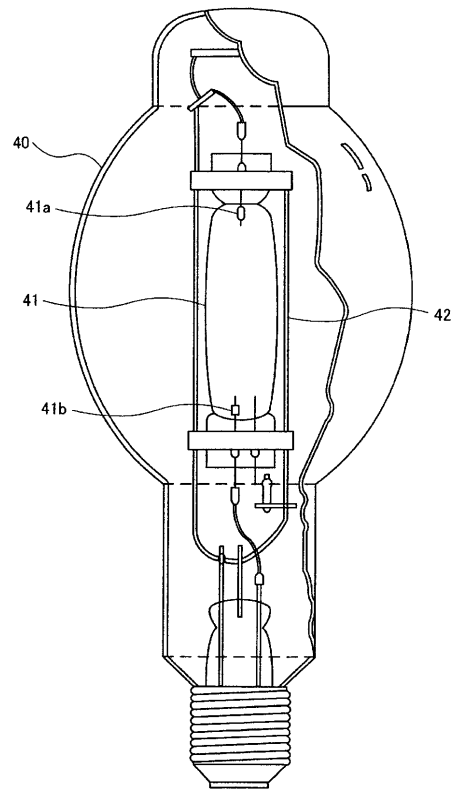
[図 3]



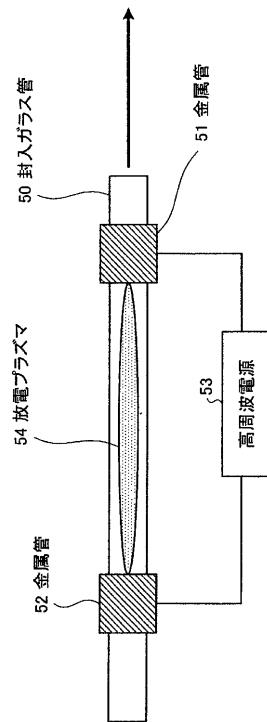
【 図 4 】
[図4]



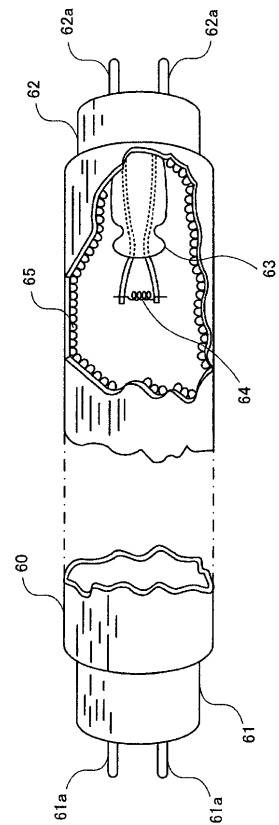
【 図 5 】
[図5]



【 図 6 】
[図6]



【 図 7 】
[図7]



フロントページの続き

- (72)発明者 岡 伸樹
長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
- (72)発明者 蔦谷 博之
長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
- (72)発明者 荒 邦章
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター内
- (72)発明者 大平 博昭
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター内
- (72)発明者 黒目 和也
神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社 神戸造船所内
- (72)発明者 吉岡 直樹
東京都港区港南二丁目16番5号 新型炉技術開発株式会社内

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開2005-239775(JP,A)
特開平09-148071(JP,A)
特開2003-215252(JP,A)
特表2001-520937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89、H01J61/12-61/22、H01J11/02、JSTPlus(JDreamII)、JST7580(JDreamII)