

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

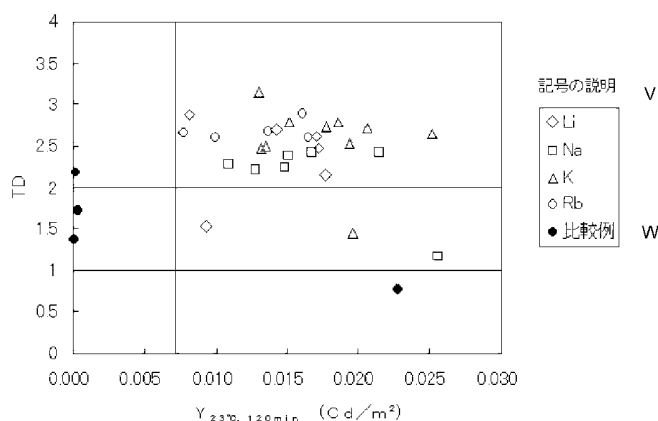
(10) 国際公開番号
WO 2006/016567 A1

- (51) 国際特許分類: *C09K 11/64* (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014548 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2005年8月9日 (09.08.2005) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井靖郎 (FUKUI, Yasuro) [JP/JP]; 〒5250025 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社 中央研究所内 Shiga (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2004-233649 2004年8月10日 (10.08.2004) JP
特願2004-310378 2004年10月26日 (26.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: LIGHT STORING MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 蓄光材料及びその製造方法

V DESCRIPTION OF MARK
W COMP.EX.

(57) Abstract: A europium-activated alkaline earth metal aluminate base light storing material characterized in that the afterglow brightness thereof exhibited 120 min after photo-irradiation discontinuation in 23°C atmosphere ($Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$) is at least 0.007 Cd/m^2 , and that the temperature dependence of afterglow brightness (TD) expressed by the ratio of afterglow brightness thereof exhibited 10 min after photo-irradiation discontinuation in 80°C atmosphere ($Y_{80^{\circ}\text{C}}$) to afterglow brightness thereof exhibited 10 min after photo-irradiation discontinuation in 23°C atmosphere ($Y_{23^{\circ}\text{C}}$), $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$, is at least 1. This light storing material even when an expensive rare earth element, such as dysprosium, is not used as a co-activator realizes prolonged afterglow and further exhibits thermoluminescence over a wide temperature range to thereby permit use over a wide temperature region with the result that any restriction by the environment of use can be minimized.

(57) 要約: 本発明は、23°Cの温度下で光照射停止120分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ が少なくとも 0.007 Cd/m^2 であって、80°Cの温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{80^{\circ}\text{C}}$ と23°Cの温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}}$ との比 $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$

[続葉有]



WO 2006/016567 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

で表される残光輝度の温度特性 (TD) が少なくとも1であることを特徴とするユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料に関する。この蓄光材料は、ジスプロシウム等の高価な希土類元素を共賦活剤として用いなくとも、長残光性を有し、しかも幅広い温度範囲で熱ルミネッセンスを示すため、広い温度領域で 사용할ことができるものであり、使用環境の制限を受け難いものである。

明 細 書

蓄光材料及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、高温における残光特性に優れたユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料に関する。

背景技術

- [0002] 蛍光体の中でも、残光時間の長いものは蓄光体として知られており、生活用品、弱照明夜間標識看板、時計などの分野で広く用いられている。ユーロピウムで賦活したアルミン酸ストロンチウム(SrAl_2O_4)は、蛍光特性を有するものの、残光輝度が低く、蓄光体としては有用なものではなかった(例えば、非特許文献1を参照)。また、酸化アルミニウム、炭酸ストロンチウム、炭酸ナトリウム、酸化ユーロピウムを原料に、ホストカチオンに対してユーロピウムを1モル%、ナトリウムを2モル%、そしてフラックスとして酸化ホウ素1モル%を混合し、加熱焼成してユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウムを製造したところ、蓄光が消失するか、若しくはナトリウム無添加の場合と較べ殆ど蓄光特性に変化が見られなかったことが報告されている(非特許文献2参照)。そのため、このものにジスプロシウム等の希土類元素を共賦活剤として更に添加することにより長残光性を付与して蓄光体として使用されている(例えば、特許文献1を参照)。

- [0003] 非特許文献1:「フォスファール・ハンドブック(Phosphor Handbook)」, (米国), シーアールシー・プレス(CRC Press), 1998年, p. 655 - 656

非特許文献2:「ジャーナル オブ ソリッド ステート ケミストリー(JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY)」 171(2003)p. 114-122

特許文献1:特開平7-11250号公報、第2頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、上記特許文献1に記載の希土類元素を共賦活剤として含むユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウムは、熱ルミネッセンスのピークを60～75℃温度範

囲に有しているため、夏の自動車の車内(80℃程度の温度)で用いると熱発光のため長時間の残光が得られないといった問題点を有しており、高温において十分な輝度で長残光性を示す材料が求められている。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は、高温における残光特性に優れたユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料を見出すべく種々の研究を重ねたところ、該蓄光材料製造時にアルカリ金属化合物及び特定量のホウ素化合物を原料に混合して焼成することで得られる蓄光材料は、共賦活剤を用いなくとも、常温下での残光特性のみならず残光輝度の温度特性においても特徴的な挙動を示すことを見出し、本発明を完成した。
- [0006] すなわち、本発明は、23℃の温度下で光照射停止120分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{mi}}$ が少なくとも $0.007\text{Cd}/\text{m}^2$ であって、80℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{80^{\circ}\text{C}}$ と23℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}}$ との比 $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$ で表される残光輝度の温度特性(TD)が少なくとも1であることを特徴とするユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料である。
- [0007] また、本発明は、上記ユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料において、アルカリ金属及びホウ素を含有し、ホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%であることを特徴とする。
- [0008] さらに、本発明は、上記ユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料を製造する方法であって、アルカリ金属化合物、アルミニウム化合物、アルカリ土類金属化合物、ユーロピウム化合物及びホウ素化合物を含有し、ホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%である混合物を加熱焼成することを特徴とする。
- ### 発明の効果
- [0009] 本発明のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は、ジスプロシウム等の高価な希土類元素を共賦活剤として用いなくとも、長残光性を有し、しかも幅広い温度範囲で熱ルミネッセンスを示すため、広い温度領域で使用することができるものであり、使用環境の制限を受け難いものである。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明は、23℃の温度下で光照射停止120分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ が少なくとも0.007Cd/m²であって、80℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{80^{\circ}\text{C}}$ と23℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}}$ との比 $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$ で表される残光輝度の温度特性(TD)が少なくとも1であることを特徴とする。
- [0011] 本発明において残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ は、以下の方法にて測定した値を用いる。
($Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ の測定方法)
23℃の温度で約1日間暗所に保持した試料にD65蛍光ランプを用いて、200lxの照度の光を20分間照射した後、照射停止120分後の試料からの残光輝度を輝度計(株式会社 トプコン製:BM-5A)を用いて測定し、 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ とした。なお、測定中は、試料の温度を23℃に保持する。
- [0012] また、本発明において残光輝度の温度特性(TD)は、以下の方法にて測定した値を用いる。
(TDの測定方法)
23℃及び80℃の温度で各々約1日間暗所に保持した試料に、飽和励起した条件にするため、キセノンランプを用いて、15万lxの照度の光を3分間照射した後、照射停止10分後の試料からの残光輝度を輝度計(株式会社 トプコン製:BM-5A)を用いて測定し(各々 $Y_{23^{\circ}\text{C}}$ 、 $Y_{80^{\circ}\text{C}}$ とする)、 $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$ を求め、TDとした。なお、測定中も試料の温度は、各々23℃及び80℃に保持する。
- [0013] 本発明の蓄光材料は、上記方法で測定した残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ が少なくとも0.007Cd/m²である。0.007Cd/m²の輝度は、暗所で視認可能な輝度であり、JISZ9107(安全標識板)においても、60分後でのりん光(残光)輝度が、0.007Cd/m²以上と規定されている。
- [0014] さらに、本発明の蓄光材料は、上記方法で測定した残光輝度の温度特性(TD)が少なくとも1である。現在用いられているジスプロシウム等の希土類元素を共賦活剤として用いたユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩は、常温では十分な残光特性を有するものの、高温(80℃)下では、残光輝度は減少し、TDで表せば1よりも小さな値となる。これに対し、本発明の蓄光材料は、TDが少なくとも1であって、常温

下での蓄光特性よりも、むしろ高温(80℃)下での蓄光特性の方が優れているという特徴を有するものである。好ましくはTDが1～4であり、より好ましくは、TDが2～4である。

[0015] さらに本発明は、上記ユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料において、アルカリ金属及びホウ素を含有し、しかもホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%であることを特徴とする。

[0016] 本発明において賦活剤として含むユーロピウムの量は、アルカリ土類金属に対して0.002～20モル%の範囲が好ましい。上記範囲よりユーロピウムの量が少ないと、長残光性を付与することが困難であり、また、上記範囲より多くても、更なる長残光性の改良を期待することができない。

[0017] また、本発明において含むアルカリ金属の量は、アルカリ土類金属に対して0.002～30モル%の範囲が好ましい。上記範囲より多くても、更なる高温の長残光性の改良を期待することができない。より好ましい範囲は、0.01～5モル%である。本発明の蓄光材料においては、アルカリ金属としてリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウムをそれぞれ単独で含んでも、また複数種を含んでもよい。

[0018] 本発明のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及び／又はバリウムとすることができるが、高温の長残光性を発現させる上ではストロンチウムとすることが好ましい。

[0019] さらに、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、テルビウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の共賦活剤をさらに含む本発明のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は、高温における残光特性を維持しながら室温での残光輝度を一層高くすることができ、好ましい。

[0020] 上記共賦活剤の含有量は、アルカリ土類金属に対して0.002～20モル%とすることが好ましい。上記範囲より共賦活剤の量が少ないと、室温でのより一層の残光輝度向上が困難であり、また、上記範囲より多くても、更なる室温での輝度向上を期待することができないばかりか、かえって高温での蓄光特性を低下させることになる。共賦活剤のより好ましい範囲は0.002～5モル%である。

- [0021] 本発明の蓄光材料の母体結晶の構造はアルカリ土類金属アルミン酸塩系のものであれば特に制約を受けるものではないが、より具体的には、 MAI_2O_4 等のスタッフド・トリジマイト構造、 $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 等の斜方構造等(Mはアルカリ土類金属を表す)が挙げられる。中でもスタッフド・トリジマイト構造は、比較的合成しやすいので好ましい構造である。
- [0022] 次の本発明は、ユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法であって、アルカリ金属化合物、アルミニウム化合物、アルカリ土類金属化合物、ユーロピウム化合物及びホウ素化合物を含有し、ホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%である混合物を加熱焼成することを特徴とする。
- [0023] 原料として用いることのできるアルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、アルミン酸ストロンチウム等が挙げられ、潮解性もなく、化学的に安定な酸化アルミニウムの使用が好ましい。
- [0024] アルカリ土類金属化合物としては、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物をそれぞれ単独また複数種を用いることができるが、ストロンチウム化合物を用いるのが好ましい。より具体的には、例えばストロンチウム化合物としては、炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、窒化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、蔞酸ストロンチウム、クエン酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、アルミン酸ストロンチウムなどが挙げられ、潮解性もなく、化学的に安定な炭酸ストロンチウムの使用が好ましい。同様に、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物としてもそれらの炭酸塩、水酸化物等、上記ストロンチウム化合物の例に準じて用いることができる。アルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物の混合割合は、モル比で0.02～3.0の範囲が好ましく、より好ましくは0.08～1.5である。また、スタッフド・トリジマイト構造のアルカリ土類金属アルミン酸塩を得るには、上記混合割合を0.37～0.75の範囲とするのが好ましく、0.42～0.70の範囲とするのがより好ましい。
- [0025] ユーロピウム化合物としては、酸化ユーロピウム、塩化ユーロピウム、蔞酸ユーロピ

ウム、硫化ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、硝酸ユーロピウムなどが挙げられる。ユーロピウム化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合は、モル比で0.00002～0.2の範囲が好ましい。

[0026] さらに、ホウ素化合物としては、ホウ酸、酸化ホウ素などが挙げられる。ホウ素化合物は後述のアルカリ金属化合物との複合化合物、たとえばメタホウ酸リチウム、テトラホウ酸リチウム、メタホウ酸カリウム、テトラホウ酸カリウム、メタホウ酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどを使用してもよい。

[0027] そしてアルカリ金属化合物としては、リチウム化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物、セシウム化合物、ルビジウム化合物を用いることができる。より具体的には、リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、蓚酸リチウム、クエン酸リチウム、酸化リチウム、アルミン酸リチウム、メタホウ酸リチウム、テトラホウ酸リチウム、弗化リチウムなどが挙げられる。ナトリウム化合物としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、蓚酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、弗化ナトリウムなどが挙げられる。カリウム化合物としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、窒化カリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、酢酸カリウム、蓚酸カリウム、クエン酸カリウム、酸化カリウム、アルミン酸カリウム、テトラホウ酸カリウム、弗化カリウムなどが挙げられる。また、セシウム化合物としては、炭酸セシウム、水酸化セシウム、塩化セシウム、硫酸セシウム、硝酸セシウム、弗化セシウムなどが挙げられる。さらに、ルビジウム化合物としては、炭酸ルビジウム、水酸化ルビジウム、塩化ルビジウム、硫酸ルビジウム、硝酸ルビジウム、酢酸ルビジウム、蓚酸ルビジウム、酸化ルビジウム、弗化ルビジウムなどが挙げられる。上記アルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合は、モル比で0.00002～0.5の範囲が好ましく、より好ましくは0.0005～0.1である。

[0028] 本発明においては、原料混合物中に、さらにジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、テルビウム及びスズから選ばれる少なくとも一種の共賦活元素の化合物を含むことが好ましい。

[0029] ジスプロシウム化合物としては、酸化ジスプロシウム、塩化ジスプロシウム、蓚酸ジスプロシウム、硫化ジスプロシウム、硫酸ジスプロシウム、硝酸ジスプロシウム、炭酸ジス

プロシウムなどが挙げられる。ネオジム化合物としては、酸化ネオジム、塩化ネオジム、蓚酸ネオジム、硫化ネオジム、硫酸ネオジム、硝酸ネオジム、炭酸ネオジムなどが挙げられる。プラセオジム化合物としては、酸化プラセオジム、塩化プラセオジム、蓚酸プラセオジム、硫化プラセオジム、硫酸プラセオジム、硝酸プラセオジム、炭酸プラセオジムなどが挙げられる。テルビウム化合物としては、酸化テルビウム、塩化テルビウム、蓚酸テルビウム、硫化テルビウム、硫酸テルビウム、硝酸テルビウムなどが挙げられる。さらに、スズ化合物としては、酸化第一スズ、酸化第二スズ、塩化スズ、蓚酸スズ、硫酸スズ、硝酸スズなどが挙げられる。上記共賦活元素の化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合は、モル比で0.00002～0.2の範囲が好ましく、より好ましくは0.0005～0.1である。

[0030] 次いで、上記原料の混合物を加熱焼成してユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料を得る。加熱焼成は非酸化性雰囲気で600℃～1700℃の範囲の温度で行うのが好ましい。非酸化性雰囲気としては、例えば、窒素、アルゴン、ネオン、クリプトン等の不活性雰囲気や、それらと水素とを混合した還元性雰囲気が挙げられる。なかでも、水素：窒素(体積比)で0:1～1:0の不活性雰囲気若しくは還元性雰囲気が好ましく、より好ましくは0.0001:0.9999～0.5:0.5の還元性雰囲気である。また、加熱焼成温度のより好ましい範囲は900℃～1600℃、さらに好ましくは1100℃～1500℃の範囲の温度である。加熱時間は特に限定されないが、好ましくは0.5～10時間である。

[0031] 加熱焼成によって得られた本発明のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は、使用目的に応じて、適宜、公知の方法により粉砕処理して粒度を整えることができる。例えば、ピンミル粉砕、ボールミル粉砕、ジェットミル粉砕、バンタムミル粉砕等、一般的な粉砕方法を採用することができる。

実施例

[0032] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。

[0033] 実施例1

5.019gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4

. 078gの酸化アルミニウム($\lambda - \text{Al}_2\text{O}_3$)及び0. 2073gのテトラホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:B:Al=0. 85:0. 01:0. 06:0. 12:2である。次いで、得られた混合物をアルミナ製の坩堝に入れ、水素:窒素=3体積%:97体積%の弱還元性雰囲気下、1200°Cの温度で4時間加熱焼成した。焼成物をメノウ乳鉢で粉砕して、本発明の蓄光材料(試料A-1)を得た。

[0034] 実施例2

実施例1において、酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)0. 149gを追加した以外は、同様に処理し本発明の蓄光材料(試料A-2)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Dy:B:Al=0. 85:0. 01:0. 06:0. 02:0. 12:2である。

[0035] 実施例3

実施例1において、酸化プラセオジウム(Pr_6O_{11})0. 014gを追加した以外は、同様に処理し本発明の蓄光材料(試料A-3)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Pr:B:Al=0. 85:0. 01:0. 06:0. 002:0. 12:2である。

[0036] 実施例4

実施例1において、酸化テルビウム(Tb_4O_7)0. 015gを追加した以外は、同様に処理し本発明の蓄光材料(試料A-4)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Tb:B:Al=0. 85:0. 01:0. 06:0. 002:0. 12:2である。

[0037] 実施例5

実施例1において、酸化スズ(SnO_2)0. 012gを追加した以外は、同様に処理し本発明の蓄光材料(試料A-5)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Sn:B:Al=0. 85:0. 01:0. 06:0. 002:0. 12:2である。

[0038] 実施例6

実施例1において、テトラホウ酸リチウム0. 2073gの使用に代えて、0. 1979gのホウ酸(H_3BO_3)と0. 1182gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)を使用した以外は、実施例1と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-6)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:Li:B:Al=0. 85:0. 01:0. 08:0. 08:2である。

[0039] 実施例7

実施例6において、炭酸リチウム(Li_2CO_3)を0.1182gから0.0074gに変更した以外は、実施例6と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-7)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、 $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Li}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.005:0.08:2$ である。

[0040] 実施例8

5.610gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda-\text{Al}_2\text{O}_3$)、0.2956gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0.1296gのテトラホウ酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Li}:\text{B}:\text{Al}=0.95:0.01:0.239:0.08:2$ である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-8)を得た。

[0041] 実施例9

5.846gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda-\text{Al}_2\text{O}_3$)、0.111gの炭酸カリウム(K_2CO_3)及び0.1979gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.99:0.01:0.04:0.08:2$ である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-9)を得た。

[0042] 実施例10

5.846gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda-\text{Al}_2\text{O}_3$)、0.185gの炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)及び0.1979gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Rb}:\text{B}:\text{Al}=0.99:0.01:0.04:0.08:2$ である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-10)を得た。

[0043] 実施例11

実施例9において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.019gに、炭酸カリウム(K_2CO_3)0.111gを0.014gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-11)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、 $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.005:0.08:2$ である。

[0044] 実施例12

実施例9において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.787gに、炭酸カリウ

ム(K_2CO_3)0.111gを0.028gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-12)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:K:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:2である。

[0045] 実施例13

実施例9において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.315gに、炭酸カリウム(K_2CO_3)0.111gを0.249gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-13)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:K:B:Al=0.90:0.01:0.09:0.08:2である。

[0046] 実施例14

実施例10において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.019gに、炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)0.185gを0.023gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-14)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:Rb:B:Al=0.85:0.01:0.005:0.08:2である。

[0047] 実施例15

実施例10において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.787gに、炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)0.185gを0.046gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-15)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:Rb:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:2である。

[0048] 実施例16

実施例10において、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)5.846gを5.315gに、炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)0.185gを0.416gに変更した以外は、同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-16)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:Rb:B:Al=0.90:0.01:0.09:0.08:2である。

[0049] 実施例17

5.787gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、0.0673gの酸化ネオジム(Nd_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.0148gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Nd:B:Al=0.9

8:0.01:0.01:0.01:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-17)を得た。

[0050] 実施例18

5.787gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、0.021gの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.0148gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:Na:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.01:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-18)を得た。

[0051] 実施例19

5.315gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、0.111gの炭酸カリウム(K_2CO_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.0887gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:K:Li:B:Al=0.90:0.01:0.04:0.06:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-19)を得た。

[0052] 実施例20

実施例18において、炭酸ナトリウムを添加しない以外は、実施例18と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-20)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:2である。

[0053] 実施例21

実施例9において、0.111gの炭酸カリウム(K_2CO_3)に代えて0.275gの炭酸セシウム(Cs_2CO_3)にした以外は実施例9と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-21)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Cs:B:Al=0.99:0.01:0.04:0.08:2である。

[0054] 実施例22

5.019gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.0007gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0

. 1979gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Li}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.0005:0.08:2$ である。焼成は、実施例1と同様に行い、本発明の蓄光材料(試料A-22)を得た。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Li}:\text{B}:\text{Al}=0.850:0.010:0.0009:0.082:1.95$ であった。

[0055] 実施例23

実施例22において0.0007gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)に代えて0.0028gの炭酸カリウム(K_2CO_3)にした以外は実施例22と同様に処理して、本発明の蓄光材料(試料A-23)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.001:0.08:2$ である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.850:0.009:0.001:0.090:2.01$ であった。

[0056] 実施例24

実施例22において0.0007gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)に代えて0.0046gの炭酸ルビジウム(Rb_2CO_3)にした以外は実施例22と同様に処理して、本発明の蓄光材料(試料A-24)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Rb}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.001:0.08:2$ である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Rb}:\text{B}:\text{Al}=0.850:0.010:0.0001:0.092:1.91$ であった。

[0057] 実施例25

実施例22において0.0007gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)に代えて1.106gの炭酸カリウム(K_2CO_3)にした以外は実施例22と同様に処理して、本発明の蓄光材料(試料A-25)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.85:0.01:0.4:0.08:2$ である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{K}:\text{B}:\text{Al}=0.850:0.010:0.18:0.004:1.93$ であった。

[0058] 実施例26

5.728gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.042gの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)及び0.056gの酸化ホウ素(B_2O_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合

は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.97:0.01:0.02:0.04:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-26)を得た。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.970:0.009:0.001:0.031:1.86であった。

[0059] 実施例27

実施例26において、0.056gの酸化ホウ素(B_2O_3)に代えて0.1979gのホウ酸(H_3BO_3)にした以外は実施例26と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-27)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.97:0.01:0.02:0.08:2である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.970:0.009:0.007:0.073:2.03であった。

[0060] 実施例28

実施例27において、5.728gの炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)を5.905gに、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)0.042gを0.021gに変更した以外は実施例27と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-28)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=1.00:0.01:0.01:0.08:2である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=1.000:0.009:0.003:0.075:1.924であった。

[0061] 実施例29

実施例28において、5.905gの炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)を5.787gに変更した以外は実施例28と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-29)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:2である。

[0062] 実施例30

実施例29において、5.787gの炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)を5.610gに変更した以外は実施例29と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-30)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.95:0.01:0.01:0.08:2である。

[0063] 実施例31

実施例28において、5.905gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)を5.019gに変更した以外は実施例28と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-31)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:Na:B:Al}=0.85:0.01:0.01:0.08:2$ である。

[0064] 実施例32

実施例31において炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)0.021gを0.011gに変更した以外は実施例31と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-32)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:Na:B:Al}=0.85:0.01:0.005:0.08:2$ である。

[0065] 実施例33

実施例12において、0.197gのホウ酸(H_3BO_3)を0.099gに変更した以外は実施例12と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-33)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:K:B:Al}=0.98:0.01:0.01:0.04:2$ である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して $\text{Sr:Eu:K:B:Al}=0.980:0.008:0.001:0.032:1.87$ であった。

[0066] 実施例34

実施例33において、0.099gのホウ酸(H_3BO_3)を0.297gに変更した以外は実施例33と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-34)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:K:B:Al}=0.98:0.01:0.01:0.12:2$ である。

[0067] 実施例35

実施例34において、0.297gのホウ酸(H_3BO_3)を0.396gに変更した以外は実施例34と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-35)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:K:B:Al}=0.98:0.01:0.01:0.16:2$ である。

[0068] 実施例36

実施例12において、5.787gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)を5.905gに変更した以外は実施例12と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-36)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表して $\text{Sr:Eu:K:B:Al}=1.00:0.01:0.01:0.08:2$ である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表して Sr:Eu:K:B:Al

=1.00:0.008:0.0005:0.067:1.88であった。

[0069] 実施例37

5.846gのBa 10ppm以下の炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.0148gの炭酸リチウム(Li_2CO_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Li:B:Al=0.99:0.01:0.01:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-37)を得た。

[0070] 実施例38

5.787gのBa 10ppm以下の炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.028gの炭酸カリウム(K_2CO_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:K:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-37)を得た。

[0071] 実施例39

実施例38において、0.006gの酸化マグネシウム(MgO)を追加した以外は実施例38と同様に処理して本発明の蓄光材料(試料A-39)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:K:B:Mg:Al=0.98:0.01:0.01:0.08:0.004:2である。

[0072] 実施例40

5.669gのBa 10ppm以下の炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.021gの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、0.149gの酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:Dy:B:Al=0.96:0.01:0.01:0.02:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-40)を得た。

[0073] 実施例41

5.787gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.028gの炭酸カリウム(K_2CO_3)、0.07

5gの酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:K:Dy:B:Al=0.98:0.01:0.01:0.01:0.08:2である。焼成は、実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料(試料A-41)を得た。

[0074] 比較例1

実施例1において、テトラホウ酸リチウム0.2073gの使用に代えて、0.1979gのホウ酸(H_3BO_3)を使用した以外は、実施例1と同様に処理して比較試料の蓄光材料(試料B-1)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:B:Al=0.85:0.01:0.08:2である。

[0075] 比較例2

5.728gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、0.070gの酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、4.078gの酸化アルミニウム($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、0.149gの酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)及び0.198gのホウ酸(H_3BO_3)をメノウ乳鉢を用いて混合した。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Dy:B:Al=0.97:0.01:0.02:0.08:2である。次いで、得られた混合物をアルミナ製の坩堝に入れ、水素:窒素=3体積%:97体積%の弱還元性雰囲気下、1400℃の温度で2時間加熱焼成した。焼成物をメノウ乳鉢で粉砕して、比較試料の蓄光材料(試料B-2)を得た。

[0076] 比較例3

実施例26において、酸化ホウ素(B_2O_3)0.056gを、0.028gに変更した以外は実施例26と同様に処理して比較試料の蓄光材料(試料B-3)を得た。原料粉末の配合割合は、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.97:0.01:0.02:0.02:2である。得られた試料の元素分析をしたところ、モル比で表してSr:Eu:Na:B:Al=0.970:0.009:0.000:0.018:1.86であった。

[0077] 比較例4

実施例29において、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)0.042g添加しなかった以外は、実施例29と同様に処理して比較試料の蓄光材料(試料B-4)を得た。なお、原料粉末の配合割合は、Sr:Eu:B:Al=0.98:0.01:0.08:2である。

[0078] 実施例1～41及び比較例1～4で得られた試料A-1～41及びB-1～4をX線回

折分析測定装置 (RINT1000:株式会社リガク製)を用いて、粉末X線回折したところ、何れの試料も主生成相はスタッフド・トリジマイト構造を有していた。試料A-12の粉末X線回折図を図1に示した。

[0079] さらに、実施例1～41及び比較例1～4で得られた試料A-1～41及びB-1～4の蓄光特性(相対残光輝度)を以下のようにして評価し、配合組成と共に表1に示した。

[0080] (相対残光輝度の測定方法)

相対残高輝度の測定には、分光蛍光光度計 (FR-6500・日本分光製)を用いた。

室温(25℃)にて時間変化測定モードで試料に400nmの波長の光を3分間光照射し、その後光照射を停止し10分後及び30分後の輝度を測定した。結果を、試料B-1の10分後の残光輝度を100とする相対強度で表わし表1に示した。

[0081] [表1-1]

実施例	試料	配合組成(モル比)								相対残光輝度	
		Sr	Eu	アルカリ金属		共賦活剤		Al	B	10 分後	30 分後
				種類	量	種類	量				
実施例1	A-1	0.85	0.01	Li	0.06	—	—	2	0.12	1042	415
実施例2	A-2	0.85	0.01	Li	0.06	Dy	0.02	2	0.12	16536	5423
実施例3	A-3	0.85	0.01	Li	0.06	Pr	0.002	2	0.12	2776	857
実施例4	A-4	0.85	0.01	Li	0.06	Tb	0.002	2	0.12	1539	627
実施例5	A-5	0.85	0.01	Li	0.06	Sn	0.002	2	0.12	1756	579
実施例6	A-6	0.85	0.01	Li	0.08	—	—	2	0.08	1315	498
実施例7	A-7	0.85	0.01	Li	0.005	—	—	2	0.08	4771	2276
実施例8	A-8	0.95	0.01	Li	0.239	—	—	2	0.08	570	226
実施例9	A-9	0.99	0.01	K	0.04	—	—	2	0.08	5631	2693
実施例10	A-10	0.99	0.01	Rb	0.04	—	—	2	0.08	3291	1586
実施例11	A-11	0.85	0.01	K	0.005	—	—	2	0.08	3841	1846
実施例12	A-12	0.98	0.01	K	0.01	—	—	2	0.08	6176	2943
実施例13	A-13	0.90	0.01	K	0.09	—	—	2	0.08	3074	1334
実施例14	A-14	0.85	0.01	Rb	0.005	—	—	2	0.08	4276	1994
実施例15	A-15	0.98	0.01	Rb	0.01	—	—	2	0.08	4831	2254
実施例16	A-13	0.90	0.01	Rb	0.09	—	—	2	0.08	3797	1737
実施例17	A-17	0.98	0.01	Li	0.01	Nd	0.01	2	0.08	6735	1904
実施例18	A-18	0.98	0.01	Li Na	0.01 0.01	—	—	2	0.08	5842	2708
実施例19	A-19	0.90	0.01	K Li	0.04 0.06	—	—	2	0.08	3288	1543
実施例20	A-20	0.98	0.01	Li	0.01	—	—	2	0.08	2222	929
実施例21	A-21	0.99	0.01	Cs	0.04	—	—	2	0.08	282	119
実施例22	A-22	0.85	0.01	Li	0.0005	—	—	2	0.08	3757	1769
実施例23	A-23	0.85	0.01	K	0.001	—	—	2	0.08	2013	950
実施例24	A-24	0.85	0.01	Rb	0.001	—	—	2	0.08	1912	924
実施例25	A-25	0.85	0.01	K	0.4	—	—	2	0.08	336	136
実施例26	A-26	0.97	0.01	Na	0.02	—	—	2	0.04	1221	448
実施例27	A-27	0.97	0.01	Na	0.02	—	—	2	0.08	5661	2464
実施例28	A-28	1.00	0.01	Na	0.01	—	—	2	0.08	3842	1602
実施例29	A-29	0.98	0.01	Na	0.01	—	—	2	0.08	5952	2530
実施例30	A-30	0.95	0.01	Na	0.01	—	—	2	0.08	6139	2602

[表1-2]

実施例	試料	配合組成(モル比)								相対残光輝度	
		Sr	Eu	アルカリ金属		共賦活剤		Al	B	10 分後	30 分後
				種類	量	種類	量				
実施例 31	A-31	0.85	0.01	Na	0.01	—	—	2	0.08	5974	2578
実施例 32	A-32	0.85	0.01	Na	0.005	—	—	2	0.08	5729	2607
実施例 33	A-33	0.98	0.01	K	0.01	—	—	2	0.04	5198	2375
実施例 34	A-34	0.98	0.01	K	0.01	—	—	2	0.12	5903	2659
実施例 35	A-35	0.98	0.01	K	0.01	—	—	2	0.16	7610	3576
実施例 36	A-36	1.00	0.01	K	0.01	—	—	2	0.08	6637	3056
実施例 37	A-37	0.99	0.01	Li	0.01	—	—	2	0.08	7919	3771
実施例 38	A-38	0.98	0.01	K	0.01	—	—	2	0.08	5837	2636
実施例 39	A-39	Sr0.98 Mg0.004	0.01	K	0.01	—	—	2	0.08	6448	3203
実施例 40	A-40	0.96	0.01	Na	0.01	Dy	0.02	2	0.08	12946	4473
実施例 41	A-41	0.98	0.01	K	0.01	Dy	0.01	2	0.08	9941	3528
比較例 1	B-1	0.85	0.01	—	—	—	—	2	0.08	100	31
比較例 2	B-2	0.97	0.01	—	—	Dy	0.02	2	0.08	10015	3342
比較例 3	B-3	0.97	0.01	Na	0.02	—	—	2	0.02	37	12
比較例 4	B-4	0.98	0.01	—	—	—	—	2	0.08	162	57

[0082] 次に、残光輝度の時間変化を以下の方法により測定した。用いた試料は、試料A-1、A-2、A-12、A-9及びB-2である。まず、プレスした試料を試料ホルダーにセットして、約1日間暗所に保持する。D65蛍光ランプにより、200lxで20分間試料を励起した後、試料からの残光輝度の時間変化を輝度計(株式会社 トプコン製: BM-5A)を用いて測定した。測定中は室温を23℃に維持した。結果を図2及び図3に示した。

[0083] また、下記方法にて熱ルミネッセンスを測定した。

キセノンランプを用い試料に15万lxの照度の光を3分間照射し、その後光照射を停止し0. 2K/sの速度で昇温しながら試料からの発光をホトセンサーを用いて測定した。試料A-9、A-12、及びB-2の結果を図4に示した。比較例の試料B-2が、50℃から70℃に熱ルミネッセンスを示すのに対して、本発明の試料A-9、A-12は、熱ルミネッセンスのピークを120℃前後の高温に示した。熱ルミネッセンスのピーク温度が高く強くなったことより、キャリアの捕獲準位が深いことがわかる。

[0084] さらに、前記した方法で測定した残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ 及び温度特性 $TD(Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}})$ の結果を表2に示した。また、それらの相関図を図5に示した。

[0085] [表2]

実施例	試料	温度特性 TD (-)	残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ (Cd/m ²)
実施例7	A-7	2.46	0.0172
実施例9	A-9	2.72	0.0206
実施例10	A-10	2.88	0.0161
実施例11	A-11	3.15	0.0131
実施例12	A-12	2.49	0.0135
実施例14	A-14	2.60	0.0165
実施例15	A-15	2.68	0.0136
実施例16	A-13	2.60	0.0099
実施例18	A-18	2.61	0.0171
実施例19	A-19	2.87	0.0082
実施例20	A-20	1.51	0.0092
実施例22	A-22	2.71	0.0142
実施例24	A-24	2.66	0.0077
実施例27	A-27	2.21	0.0128
実施例28	A-28	2.24	0.0148
実施例29	A-29	2.27	0.0108
実施例30	A-30	2.43	0.0215
実施例31	A-31	2.38	0.0151
実施例32	A-32	2.43	0.0167
実施例33	A-33	2.47	0.0132
実施例34	A-34	2.78	0.0186
実施例35	A-35	2.79	0.0151
実施例36	A-36	2.74	0.0177
実施例37	A-37	2.16	0.0176
実施例38	A-38	2.53	0.0194
実施例39	A-39	2.64	0.0252
実施例40	A-40	1.17	0.0256
実施例41	A-41	1.45	0.0196
比較例1	B-1	2.18	0.0002
比較例2	B-2	0.77	0.0228
比較例3	B-3	1.37	0.0001
比較例4	B-4	1.72	0.0003

[0086] 図5より、本発明の蓄光材料は、残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ と温度特性TD($Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$)との関係において、特徴的な位置付けにあることがわかった。すなわち、従来技術に

においては、(1)ユーロピウムのみで賦活したアルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は温度特性は優れているものの、残光輝度自体が低く、実用化できるものではない、(2)さらにジスプロシウムを共賦活したアルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は、残光輝度自体は高く、実用化されているが、その温度特性は低く、そのため使用環境に制約を受けるものであるのに対し、本発明の蓄光材料は、残光輝度並びにその温度特性が共に優れていることが判った。そのため、本発明の蓄光材料は、常温下のみならず、高温環境下での使用にも適したものである。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料は、通常の蓄光材料としての用途のみならず、高温下での使用にも適したものである。

図面の簡単な説明

[0088] [図1]試料A-12の粉末X線回折図である。

[図2]試料A-1及びA-9の残光輝度の時間変化を示す図である。

[図3]試料A-2、A-12及びB-2の残光輝度の時間変化を示す図である。

[図4]試料A-9、A-12、及びB-2の熱ルミネッセンスを示す図である。

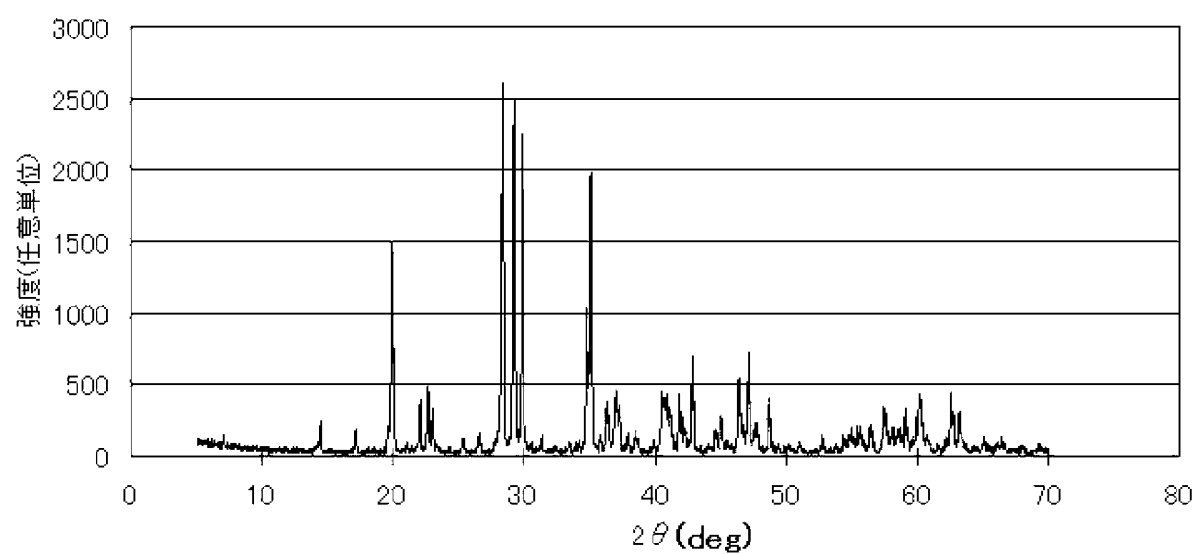
[図5]残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ と温度特性 $TD(Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}})$ との関係を示す図である。

請求の範囲

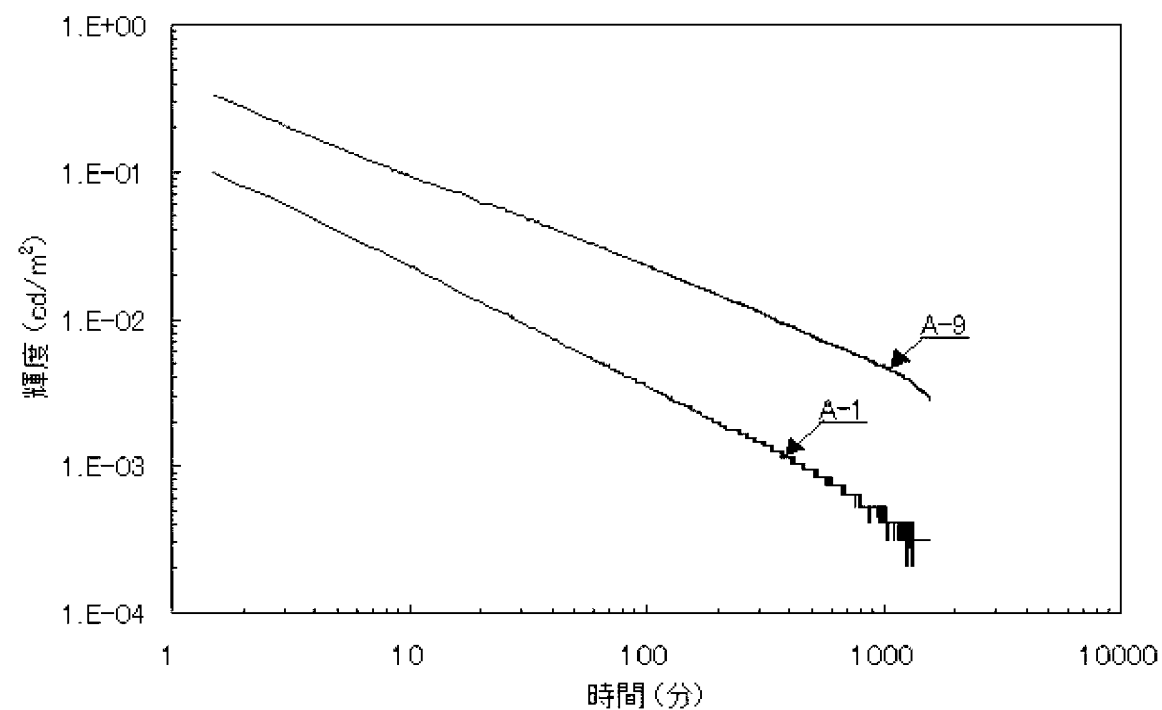
- [1] 23℃の温度下で光照射停止120分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}, 120\text{min}}$ が少なくとも0.007 Cd/m²であって、80℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{80^{\circ}\text{C}}$ と23℃の温度下で光照射停止10分後の残光輝度 $Y_{23^{\circ}\text{C}}$ との比 $Y_{80^{\circ}\text{C}}/Y_{23^{\circ}\text{C}}$ で表される残光輝度の温度特性(TD)が少なくとも1であることを特徴とするユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [2] アルカリ金属及びホウ素を含有し、ホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%であることを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [3] ユーロピウムをアルカリ土類金属に対して0.002～20モル%含むことを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [4] アルカリ金属をアルカリ土類金属に対して0.002～30モル%含むことを特徴とする請求項2に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [5] アルカリ土類金属がストロンチウムであることを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [6] さらに、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、テルビウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の共賦活剤を含むことを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [7] 共賦活剤をアルカリ土類金属に対して0.002～20モル%含むことを特徴とする請求項6に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [8] 母体結晶がスタッフド・トリジマイト構造を有することを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料。
- [9] アルカリ金属化合物、アルミニウム化合物、アルカリ土類金属化合物、ユーロピウム化合物及びホウ素化合物を含有し、ホウ素の含有量がアルカリ土類金属に対して3～50モル%である混合物を加熱焼成することを特徴とするユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。
- [10] アルカリ土類金属化合物がストロンチウム化合物であることを特徴とする請求項9に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。

- [11] 混合物が、さらに、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、テルビウム及びスズから選ばれる少なくとも一種の共賦活元素の化合物を含むことを特徴とする請求項10に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。
- [12] アルカリ土類金属化合物とアルミニウム化合物の混合割合がモル比で0.02～3.0であり、アルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合がモル比で0.00002～0.5であり、ユーロピウム化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合がモル比で0.00002～0.2であることを特徴とする請求項9に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。
- [13] 共賦活元素の化合物とアルカリ土類金属化合物の混合割合がモル比で0.00002～0.2であることを特徴とする請求項11に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。
- [14] 非酸化性雰囲気下、600～1700℃の範囲の温度で加熱焼成することを特徴とする請求項9に記載のユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系蓄光材料の製造方法。

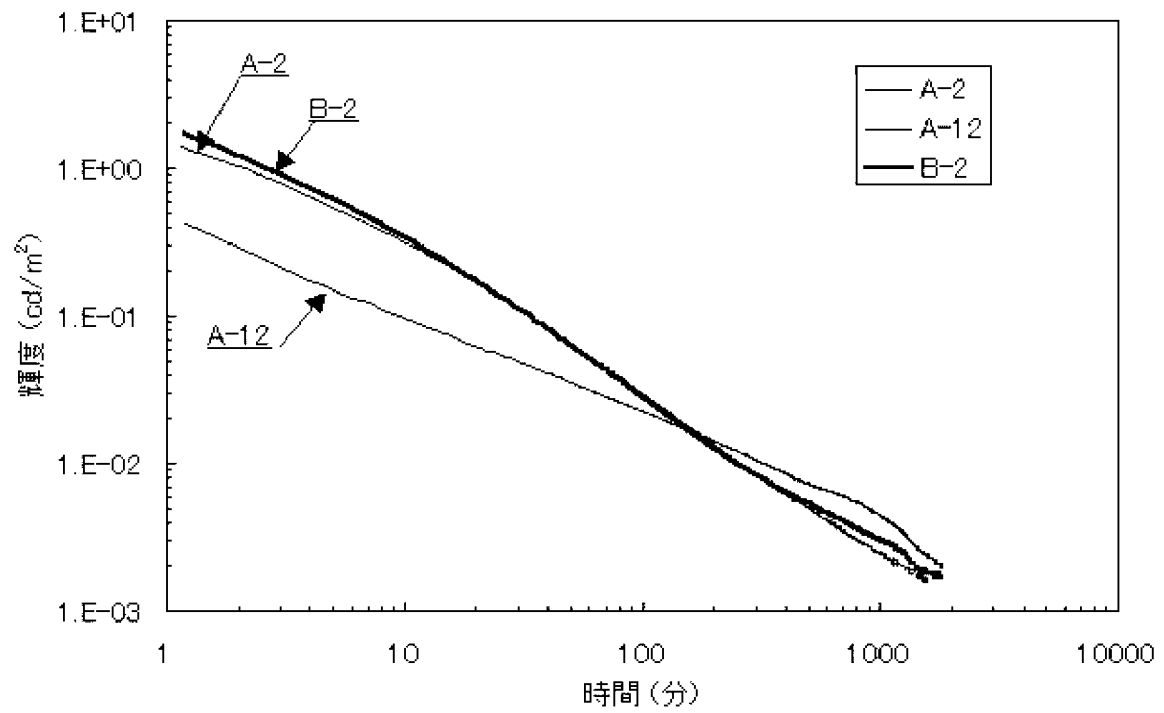
[図1]



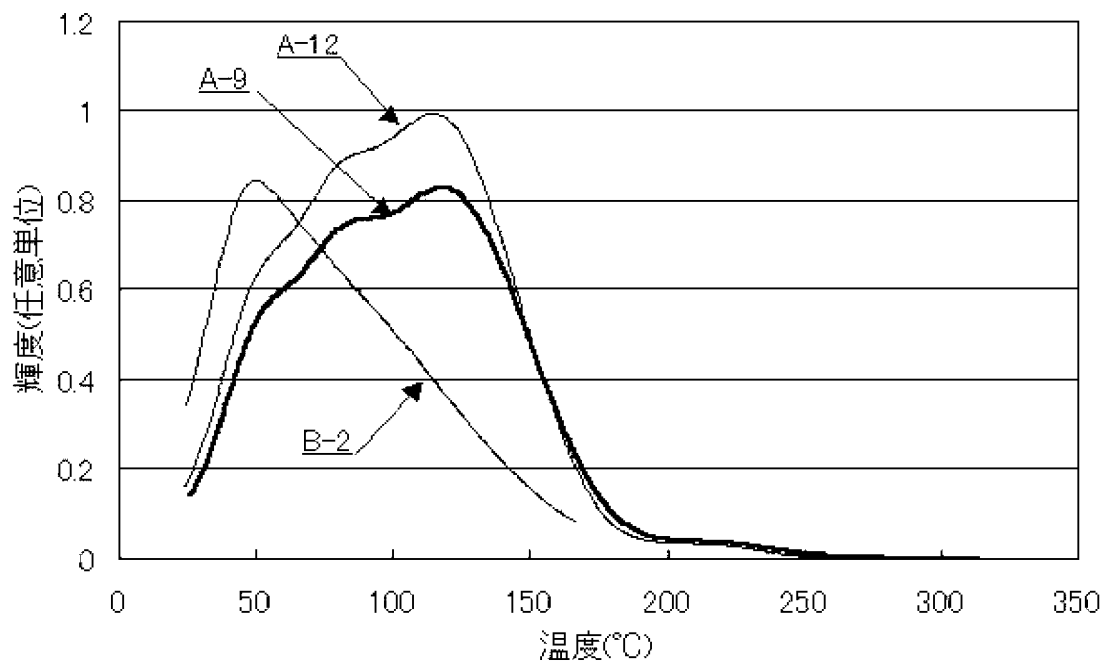
[図2]



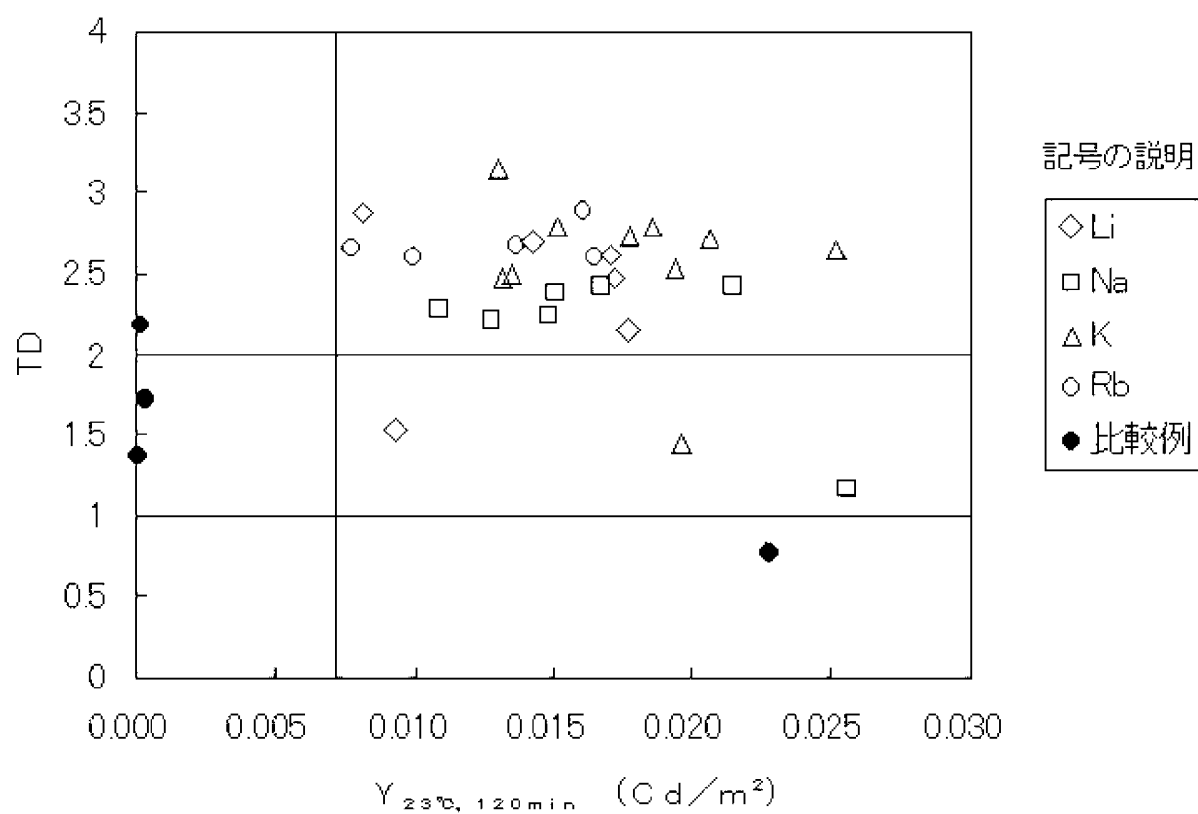
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64 (2006.01), **C09K11/08** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/64 (2006.01), **C09K11/08** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AITASALO, T. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions., Journal of Solid State Chemistry., 2003, Vol.171, pages 114 to 122, pages 115 to 116; Figs. 4, 8	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2005 (29.09.05)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2005 (18.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

In claims 1-8, although in the field of inorganic phosphor, definition by a chemical composition formula presents a standard method of description that can be clearly understood by persons skilled in the art to which the invention pertains, it is intended to define a light storing material by its afterglow brightness and temperature dependence of afterglow brightness. Consequently, persons skilled in the art to which the invention pertains cannot concretely see, among europium-activated alkaline earth metal aluminate base compounds, what particular matter and what processing with respect to identification of composition, etc. can be involved in the claimed light storing material.

Accordingly, with respect to the light storing material specified by afterglow brightness and temperature dependence of afterglow brightness in these claims, the scope of compounds providing the light storing material cannot be identified even if technical common knowledge at the time of filing of this application is taken into account. Therefore, the claims 1-8 fail to satisfy the requirement of clarity prescribed in PCT Article 6.

Furthermore, although the claims 1-8 cover all the light storing materials exhibiting such an afterglow brightness and temperature dependence of afterglow brightness, it appears that only some of the claimed light storing materials are disclosed within the meaning of PCT Article 5, so that support by disclosure in the description within the meaning of PCT Article 6 is lacking.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN)、REGISTRY(STN)、Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	AITASALO,T. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. Journal of Solid State Chemistry. 2003, Vol 171, pages 114-122, pages115-116, Fig4,8	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.2005

国際調査報告の発送日

18.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

3649

請求の範囲 1－8 は、無機蛍光体の分野においては化学組成式による表記が標準的で明確に当業者に理解可能な記載方法であるにも拘わらず、蓄光材料を残光輝度及び残光輝度の温度特性で規定しようとするものであり、該請求の範囲に係る蓄光材料が、ユーロピウム賦活アルカリ土類金属アルミン酸塩系化合物のうち、組成物の特定等、具体的に何をどのようにしたものまでが含まれるのか当業者に具体的に理解できない。

よって、該請求の範囲で残光輝度及び残光輝度の温度特性で規定された蓄光材料は、出願時の技術常識を勘案してもそのような化合物の範囲を特定できないから、PCT第6条における明確性の要件を欠いている。

また、該請求の範囲はそのような残光輝度及び残光輝度の温度特性を有する蓄光材料全てを含有するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた蓄光材料のごくわずかな部分に過ぎず、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。