



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 942 T2** 2005.03.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 897 966 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 942.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 306 668.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.02.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C09K 11/80**

(30) Unionspriorität:
23896697 20.08.1997 JP

(73) Patentinhaber:
Read Co., Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
Meissner & Meissner, 14199 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
Endo, Tadashi, Iwanuma-shi, Miyagi, JP; Mo, Pingfan, Sendai-shi, Miyagi, JP

(54) Bezeichnung: **Blaues oder bläulich-grünes Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial und Verfahren zur Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft blaues oder bläulich-grünes Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Ein Leuchtstoff emittiert Licht, wenn er durch bestimmte externe Anregungen, wie Kernenergie, Elektronen oder Licht, angeregt wird. Ein Dauerleuchtmaterial, das die Emission aufrechterhalten kann, nachdem die Anregung gestoppt worden ist, wird Leuchtspeicherungsmaterial genannt. Wegen der Notwendigkeiten für verschiedene Arten von Anzeigen und für weiterentwickelte Wirkungsweisen für dunkle Plätze gibt es eine Nachfrage nach Leuchtspeicherung, die mehrfache Farben handhaben und Emissionen über einem langen Zeitraum aufrechterhalten kann. Außerdem wird nun auch größere Wetterbeständigkeit benötigt.

[0003] Gegenwärtig ist nur eine sehr kleine Anzahl an Leuchtspeicherungsmaterialien verfügbar, ist die Anzahl an Farben des Lichts und des Nachleuchtens beschränkt, ist die Nachleuchtzeit kurz und ist die Wetterbeständigkeit unzureichend.

[0004] Anorganische Materialien schließen Sulfid- oder Sauerstoffsäuresalt-(wie Strontiumaluminat)Leuchtmaterial wegen ihrer Speicherefähigkeit ein. Sulfid-Leuchtstoffe schließen zum Beispiel (Ca,Sr)S:Bi³⁺-Leuchtstoffe, die blaues Licht emittieren, ZnS:Cu²⁺-Leuchtstoffe, die gelblich-grünes Licht emittieren; und (Zn,Cd)S:Cu-Leuchtstoffe, die rotes Licht emittieren, ein. Sauerstoffsäuresalzeleuchtstoffe schließen zum Beispiel Erdalkalimetallaluminat ein, welches durch Europium aktiviert worden ist und welches mit der chemischen Formel MAl₂O₄ ausgedrückt wird. In diesem Fall ist M ein Erdalkalimetall von Magnesium, Calcium oder Strontium. Insbesondere ist bekannt, dass SrAl₂O₄:Eu²⁺-Leuchtstoff, das eine Tridymitpackungsstruktur aufweist und von der im Journal of Electrochemical Society, Bd. 118, S. 930 (1971) berichtet ist, eine verhältnismäßig hohe Persistenz aufweist. Diese Leuchtstoffe weisen jedoch nicht genügend gute Leuchtspeicherung oder schlechte Wetterbeständigkeit auf.

[0005] In der Tat wird, weil das Grundmaterial von (Ca,Sr)S:Bi³⁺-Leuchtstoff unzulängliche chemische Stabilität aufweist und auch unzureichende Luminanz und Nachleuchtzeit als Emittier aufweist, er nun selten verwendet. Außerdem enthält (Zn,Cd)S:Cu-Leuchtstoff Cd, welches toxisch ist, und seine Luminanzmenge und Nachleuchtzeit sind unpraktisch, also wird es nun selten verwendet. Es ist wahrscheinlich, dass ZnS:Cu²⁺-Leuchtstoff durch Ultraviolettstrahlung in Gegenwart von Feuchtigkeit photodissoziiert und melanisiert wird, und eine unzureichende Nachleuchtzeit aufweist, aber wegen sei-

nes niedrigen Preises nun häufig draußen für Ziffernblätter und Evakuierungsorientierungszeichen verwendet wird.

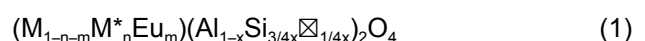
[0006] Strontiumaluminat/Bariumaluminat, das hauptsächlich durch Europium aktiviert worden ist, ist ein gelblich-grüner Emittier mit einer maximalen Lumineszenzintensität nahe 520 nm/500 nm. Es dauert 2000 Minuten oder mehr für sie auf 0,32 mcd/m² abzufallen, was höhere Persistenz als ZnS:Cu-Leuchtstoff anzeigt, welcher auf diesen Wert in 200 Minuten abfällt. Es ist jedoch nahegelegt worden, dass dieses Material nicht den Anforderungen für Wetterbeständigkeit und Mehrfachfarben entspricht.

[0007] Es ist eine Aufgabe dieser Erfindung, die vorstehenden Nachteile der herkömmlichen anorganischen Leuchtspeicherungsmaterialien zu beseitigen und Leuchtspeicherungsmaterial bereitzustellen, das blaues oder bläulich-grünes Licht emittiert, das hohe Persistenz aufweist, das thermisch und strukturell stabil ist und das hohe Wetterbeständigkeit unter chemisch harten Bedingungen zeigt. Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist, ein Herstellungsverfahren für solch ein Material bereitzustellen.

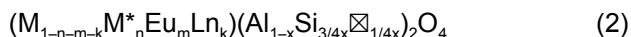
[0008] Um diese Aufgabe zu lösen, haben die Erfinder sich auf Oxide konzentriert, die Elemente der Gruppe II des Periodensystems und Aluminosilikat-Verbindungen enthalten, und haben ein neues Aluminosilikat-Verbindung-Leuchtspeicherungsmaterial gefunden, das durch Verwendung von Eu²⁺ oder Eu²⁺ und eines Seltene-Erden-Elements Ln erhalten werden kann, um ein reaktives Produkt eines Oxids zu aktivieren, das ein Element der Gruppe II und ein Aluminosilikat-Salz einer bestimmten Zusammensetzung enthält.

[0009] Die Erfinder haben festgestellt, dass durch Optimierung des Gehalts an Eu²⁺, welches hauptsächlich zur Emission beiträgt, oder Eu²⁺ und dem Seltene-Erden-Element Ln, oder anderen enthaltenen Elementen (zum Beispiel, Bor oder Natrium, das als Flussmittel enthalten ist, um das Wachstum der Körner zu erleichtern), ein blaues oder bläulich-grünes Leuchtspeicherungsmaterial erhalten werden kann, das sehr hohe Persistenz aufweist, das strukturell und chemisch stabil ist, das hohe Wetterbeständigkeit aufweist und das eine maximale Lumineszenzintensität von 460 nm beziehungsweise nahe 490 nm aufweist. Die Erfinder haben bestätigt, dass das Material die vorstehende Aufgabe löst.

[0010] Ein erfindungsgemäßes Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial ist ein blaues oder bläulich-grünes Leuchtspeicherungsmaterial, welches eine Zusammensetzungsformel aufweist, die wie folgt ausgedrückt wird:



oder



und im Fall von (1) hauptsächlich durch Eu^{2+} , oder im Fall von (2) hauptsächlich durch Eu^{2+} und eine oder mehrere Arten von Seltene-Erden-Elementen Ln aktiviert ist.

[0011] In den vorstehenden Formeln ist \square die Lücke; ist M ein oder mehrere Erdalkalimetallelemente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; ist M^* ein oder mehrere zweiwertige Metallelemente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mangan, Zink und Cadmium; ist Ln ein anderes Seltene-Erden-Element als Eu; und sind (n), (m), (k) und (x) die Zahlenwerte, die in die folgenden Bereiche fallen:

$$0 \leq n \leq 0,2$$

$$0 < x < 0,6$$

$$0,0001 \leq m \leq 0,1$$

$$0,0001 \leq k \leq 0,1.$$

[0012] Das Leuchtspeicherungsmaterial zeigt thermische Lumineszenz, wenn es durch Ultraviolettstrahlen und/oder sichtbares Licht zwischen 220 und 480 nm angeregt wird, gefolgt von Erwärmen bis oder über die Raumtemperatur hinaus.

[0013] Ein Verfahren zur Herstellung des blauen oder bläulich-grünen lichtemittierenden Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterials wird auch bereitgestellt. Das Leuchtspeicherungsmaterial wird durch Festbrennen eines Pulvergemisches, das durch Mischen einer Verbindung, die ein Element M enthält, einer Verbindung, die ein Element M^* enthält, einer Verbindung, die ein Element Al enthält, einer Verbindung, die ein Element Si oder Silizium enthält, und einer Verbindung, die ein Element Eu enthält, in dem Verhältnis erhalten wird, das durch die Zusammensetzungsformel ausgedrückt wird, die in Ausdruck (1) gegeben ist, oder von Materialpulvern, die durch Mischen der vorstehenden Elemente und einer oder mehreren Arten von Seltene-Erden-Elementen Ln in dem Verhältnis erhalten werden, das durch Formula (2) ausgedrückt wird, mit Natriumcarbonat oder Boroxid als Pulverprodukt erhalten.

[0014] Das Brennen wird wünschenswerterweise in einer reduzierenden Atmosphäre bei 800°C bis 1400°C durchgeführt. Außerdem werden die Materialpulver wünschenswerterweise unter einer Last von 1 bis 5000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine geformt, und werden dann gebrannt oder kalziniert, um ein Produkt zu erhalten, welches dann unter Druck unter Verwendung derselben Last geformt und gesintert wird.

[0015] Das erfindungsgemäße Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial weist die Grund-

komponenten auf, die durch die Zusammensetzungsformel (1) oder (2) ausgedrückt ist. Das Element M, das in diesen Komponenten eingeschlossen ist, ist teilweise durch das Element M^* von Mangan, Zink oder Cadmium substituiert. Eine geeignete Menge von M^* (molarer Wert) zum Verbessern der Luminanz beträgt $0 \leq n \leq 0,2$ und vorzugsweise, $0 \leq n \leq 0,05$. Wenn der Substitutionsfaktor 0,2 übersteigt, verringert sich die Wirkung des verbesserten Nachglühens und der Luminanz erheblich.

[0016] Außerdem beträgt ein geeigneter Wert für m, der Menge an Eu^{2+} , die im Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial enthalten ist $0,0001 \leq m \leq 0,1$ und vorzugsweise $0,001 \leq m \leq 0,01$. Unter 0,0001 ist die Menge der Ionen, die hauptsächlich Licht emittieren, so klein, dass eine Zielluminanz am Erhaltenwerden gehindert wird. Außerdem kann, wenn dieser Wert 0,1 übersteigt, die Dichtelöschung durch die Wechselwirkung unter den Leuchtionen verursacht werden, können unerwünschte Verbindungen erzeugt werden, oder Materialoxide können bleiben, wodurch die Luminanz des erhaltenen Leuchtspeicherungsmaterials erheblich verringert wird.

[0017] Mit einer Zusammensetzung der Formel 2, wo ein Seltene-Erden-Element Ln, wie Dy^{3+} oder Nd^{2+} , mit Eu^{2+} als Aktivierungsmittel verwendet wird, ist ein geeigneter Wert von (k) $0,0001 \leq k \leq 0,1$, vorzugsweise zwischen 0 und 50 Mol-% bezüglich Eu^{2+} . Das so erhaltene Leuchtspeicherungsmaterial emittiert ein bläulich-grünes Licht mit einer maximalen Lumineszenzintensität nahe 490 nm, im Gegensatz zu herkömmlichem Strontiumaluminat, welches kein Silizium enthält.

[0018] Eine geeignete Menge von (x) (molarer Wert), dem Gehalt von SiO_2 oder Silizium, das in der Zusammensetzungsformel eingeschlossen ist, beträgt $0,1 \leq x \leq 0,6$, und die Lücke, die durch \square ausgedrückt wird, tritt wegen der Notwendigkeit, ein Ladungsgleichgewicht aufrechtzuerhalten, bei der Masse auf, wenn die Menge von Si zunimmt. Folglich ist ein geeigneterer Bereich vorzugsweise $0,1 \leq x \leq 0,45$. Über 0,6 hinaus nimmt die Fähigkeit, die Persistenzeigenschaft zu verbessern, und folglich die Luminanz ab.

[0019] Wenn Boroxid als Flussmittel zugefügt wird, wird pulverisiertes blaues oder bläulich-grünes Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial haben mit einer spezifischen Korngröße (1 bis 10 μm) erhalten. Es wird teilweise durch Al ersetzt, um die Persistenzeigenschaft zu verbessern, aber die Menge der Substitution übersteigt 0,001 Mol nicht. Außerdem erhöht eine übermäßige Menge Boroxid die Menge von nichtumgesetzten Materialien und beeinflusst die Luminanz- oder Persistenzeigenschaft trotz ihrer Wirkung als Flussmittel auf das Kornwachstum nicht.

[0020] Das Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung zeigt thermische Lumineszenz (Fluoreszenz) wenn es durch Elektronenstrahlen oder Ultraviolettstrahlen und/oder sichtbares Licht zwischen 220 und 480 nm, gefolgt von Heizen auf bis zu oder über Raumtemperatur hinaus, ange-regt wird.

[0021] Das Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung kann wie folgt her-gestellt werden:

[0022] Die verwendeten Materialien umfassen eine M enthaltende Verbindung, eine M*-Verbindung, eine Al-Verbindung, eine B-Verbindung, ein Si-Element oder Silizium, eine Verbindung von Eu^{2+} , die als Akti-vierungsmittel dient, und eine Verbindung, die ein Seltene-Erden-Element Ln enthält, – d. h. Oxide, die diese Elemente oder Salze, wie Carbonat, Nitrat und Chlorid enthalten, die mittels Sintern leicht in Oxide umgewandelt werden können. Diese Materialien wer-den gewogen, um den Zusammensetzungsbereich zu erreichen, der in Zusammensetzungsformel (1) oder (2) gezeigt ist, und werden ausreichend nass-oder trocken-gemischt.

[0023] Die Mischpulver werden direkt in einen hitze-beständigen Reaktionsbehälter, wie ein Aluminium-oder Graphittiegel, gelegt, oder nachdem sie einem Druck von 1 bis 5000 kg/cm^2 unterzogen worden sind, und werden dann einmal oder mehrmals in ei-ner reduzierenden Atmosphäre eines inerten Gases, das Wasserstoff enthält, oder einer Kohlenstoffredu-zierenden Atmosphäre bei 800° bis 1400°C 1 bis 12 Stunden lang gesintert. Wenn das Sintern zweimal oder mehrmals wiederholt wird, kann der erste Ar-beitsvorgang in Luft durchgeführt werden, aber der abschließende Sinterschritt muss in einer reduzie-renden Atmosphäre durchgeführt werden.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt ein Alumino-silikat-Leuchtspeicherungsmaterial bereit, welches einen Emitter umfasst, der drinnen, draußen, unter Wasser oder an anderen dunklen Orten ein blaues oder bläulich-grünes Licht emittiert, wenn es durch Elektronenstrahlen, Ultraviolettstrahlen und/oder sichtbare Strahlung angeregt wird. Das Material weist auch ein langlebiges blaues Nachleuchten auf, nachdem die Anregung gestoppt worden ist. Das Leuchtspeicherungsmaterial wird hauptsächlich durch Eu^{2+} aktiviert, ist thermisch stabil und zeigt her-vorragende chemische Stabilität in oxidierender oder reduzierender Atmosphäre. Die vorliegende Erfin-dung stellt auch ein Herstellungsverfahren für dieses Material bereit.

[0025] Die Erfindung wird nun mit Bezug auf die da-zugehörigen Zeichnungen beschrieben, wobei gilt:

[0026] Fig. 1 ist ein Diagramm, das ein Pulverrönt-

genbeugungsdiagramm eines Leuchtspeicherungsmaterials mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß Ausführungsform 1 zeigt.

[0027] Fig. 2 ist ein Diagramm, das ein Pulverrönt-genbeugungsdiagramm von SrAl_2O_4 zum Vergleich zeigt.

[0028] Fig. 3 ist ein Diagramm, das als (a) bis (f) Emissionsspektren (Anregung: 360 nm) eines Leuchtspeicherungsmaterials gemäß der Ausfüh-rungsformen 1 bis 6 dieser Erfindung zeigt.

[0029] Fig. 4 ist ein Diagramm, das als (a) bis (f) An-regungsspektren (Emission: 460 nm) gemäß der Ausführungsformen 1 bis 6 dieser Erfindung zeigt.

[0030] Fig. 5 ist ein Diagramm, das als (a) bis (f) zeitliche Veränderungen der Lumineszenzintensität (Persistenzeigenschaft) gemäß der Ausführungsfor-men 1 bis 6 dieser Erfindung zeigt.

[0031] Fig. 6 ist ein Diagramm, das als (1) und (2) Remissionsspektren gemäß Ausführungsform 1 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt.

[0032] Fig. 7 ist ein Diagramm, das ein Pulverrönt-genbeugungsdiagramm eines Leuchtspeicherungsmaterials mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß Ausführungsform 2 zeigt.

[0033] Fig. 8 ist ein Diagramm, das ein Pulverrönt-genbeugungsdiagramm eines Leuchtstoffs mit einer chemischen Zusammensetzung gemäß Ausfüh-rungsform 7 zeigt.

[0034] Fig. 9 ist ein Diagramm, das als (a) und (c) Emissionsspektren Anregung: 360 nm) von Proben gemäß der Ausführungsformen 7 und 8 zeigt.

[0035] Fig. 10 ist ein Diagramm, das als (b) und (d) Emissionsspektren (Anregung: 360 nm) von Proben gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 1 zeigt.

[0036] Fig. 11 ist ein Diagramm, das als (a) und (c) Anregungsspektren (Emission: 490 nm) von Proben gemäß der Ausführungsformen 7 und 8 zeigt.

[0037] Fig. 12 ist ein Diagramm, das als (b) und (d) Anregungsspektren (Emission: 520 nm) von Proben gemäß der Vergleichsbeispiele 2 und 1 zeigt.

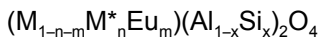
[0038] Fig. 13 ist ein Diagramm, das als (a)–(d) zeit-liche Veränderungen der Lumineszenzintensität von Proben gemäß Ausführungsform 7, Vergleichsbei-spiel 2, Ausführungsform 8 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt.

[0039] Die Fig. 14(a) und (b) sind Rasterelektronen-mikroskop-(REM-)Aufnahmen, die die Kristallstruktur

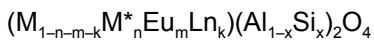
einer Probe gemäß der Ausführungsform 7 vor beziehungsweise nach dem Glühen zeigen.

[0040] Die Fig. 15(a) und (b) sind Rasterelektronenmikroskop-(REM-)Aufnahmen, die die Kristallstruktur einer Probe gemäß Vergleichsbeispiel 2 vor beziehungsweise nach dem Glühen zeigen.

[0041] Diese Erfindung ist durch Bezugnahme auf die Ausführungsformen und Vergleichsbeispiele nachstehend ausführlicher beschrieben. Theoretisch ist die Zusammensetzungsformel, wie in Formel (1) oder (2) gezeigt, wird aber auf die folgenden Formeln in den Ausführungsformen eingestellt:



oder



[0042] In den Ausführungsformen ist die Menge des verwendeten Siliziumdioxids als Flussmittel $1/4 \times$ größer als die erforderliche Menge.

Ausführungsform 1

[0043] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $Sr_{0,995}Eu_{0,005}Al_{1,85}Si_{0,15}O_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, und die folgenden Mengen von Materialpulvern wurden jeweils gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

$SrCO_3$	2,938 g
Al_2O_3	1,886 g
SiO_2	0,180 g
Eu_2O_3	0,018 g
B_2O_3	0,139 g
Na_2CO_3	0,318 g.

[0044] Die Mischpulver wurden bei $40^\circ C$ getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm^2 unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei $1.300^\circ C$ fünf Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens geglüht.

[0045] Der erhaltene gesinterte Pressling wurde unter Verwendung eines Pistills und eines Mörsers zerrieben, und seine Phase wurde unter Verwendung eines Pulverröntgenbeugungsverfahrens identifiziert.

[0046] Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Pulverröntgenbeugung unter Verwendung von Cu-K α -Strahlen. Zum Vergleich zeigt Fig. 2 ein Pulverröntgenbeu-

gungsdiagramm von synthetisiertem $SrAl_2O_4$. Wie in der Figur gezeigt, wird jeder Peak indiziert und gehört zu einer monoklinen Tridymitpackungsstruktur. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Probe, die gemäß dieser Ausführungsform erhalten wurde, fast eine Einzelphase aufwies und mit $SrAl_2O_4$ isomorph war.

[0047] Fig. 3(a) zeigt ein Emissionsspektrum einer Probe gemäß Ausführungsform 1, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt Fig. 4(a) ein Anregungsspektrum.

[0048] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen.

[0049] Fig. 5(a) zeigt die Ergebnisse der Messung. Außerdem wurde $BaSO_4$ absorbiert und als Referenzprobe unter Verwendung des Remissionsverfahrens gemessen.

[0050] Fig. 6(1) zeigt ein Remissionsspektrum. Diese Figur zeigt, dass dieses Spektrum das gleiche Profil aufweist wie das Remissionsspektrum (gezeigt in Fig. 6(2)) einer Probe, die kein Silizium enthält und in Vergleichsbeispiel 1 erhalten wurde, welches nachstehend beschrieben ist. Folglich kann angenommen werden, dass sich das absorbierende Ende jeder Probe in einem Bereich der Wellenlänge von kleiner als 200 nm befindet.

Ausführungsform 2

[0051] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $Sr_{0,99}Zn_{0,005}Eu_{0,0005}Al_{1,85}Si_{0,15}O_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

$SrCO_3$	2,923 g
ZnO	0,008 g
Al_2O_3	1,886 g
Silizium	0,084 g
Eu_2O_3	0,018 g
B_2O_3	0,014 g
Na_2CO_3	0,518 g.

[0052] Die Mischpulver wurden bei $40^\circ C$ getrocknet und unter einer Last von 1500 kg/cm^2 unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt

und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1300°C drei Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht. Der erhaltene gesinterte Pressling wurde zerrieben, um ein Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung zu erhalten, das blaues Licht emittiert.

[0053] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von $\text{Sr}_{0,995}$ durch $\text{Sr}_{0,99}\text{Zn}_{0,005}$ in Material mit der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 1 erhalten. **Fig. 7** zeigt ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm der erhaltenen Probe, wobei Cu-K α -Strahlen verwendet wurden. Wie in Ausführungsform 1 zeigt die Figur, dass die gemäß dieser Erfindung erhaltene Probe fast eine Einzelphase aufwies und mit SrAl_2O_4 isomorph war.

[0054] **Fig. 3(b)** zeigt ein Emissionsspektrum der Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt **Fig. 4(b)** ein Anregungsspektrum.

[0055] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität einer 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. **Fig. 5(b)** zeigt die Ergebnisse der Messung.

Ausführungsform 3

[0056] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_{1,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

CaCO_3	1,902 g
Al_2O_3	1,836 g
SiO_2	0,240 g
Eu_2O_3	0,176 g
B_2O_3	0,069 g
Na_2CO_3	0,318 g.

[0057] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 2.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.350°C drei Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht. Der erhaltene gesinterte Pressling wurde zerrieben, um ein Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung zu erhalten,

das Emission von blauem Licht aufweist.

[0058] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von $\text{Sr}_{0,995}$ durch $\text{Ca}_{0,95}$ in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 1 und Erhöhen des Gehalts von Eu von 0,005 auf 0,05 erhalten.

[0059] **Fig. 3(c)** zeigt ein Emissionsspektrum der Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt **Fig. 4(c)** ein Anregungsspektrum.

[0060] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. **Fig. 5(c)** zeigt die Ergebnisse der Messung.

Ausführungsform 4

[0061] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Ca}_{0,79}\text{Ba}_{0,20}\text{Eu}_{0,01}\text{Al}_{1,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

BaCO_3	0,789 g
CaCO_3	1,581 g
Al_2O_3	1,836 g
SiO_2	0,240 g
Eu_2O_3	0,035 g
B_2O_3	0,069 g
Na_2CO_3	0,318 g.

[0062] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Graphittiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.250°C fünf Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht. Der erhaltene gesinterte Pressling wurde zerrieben, um ein Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung zu erhalten, das blaues Licht emittiert.

[0063] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von $\text{Sr}_{0,995}$ durch $\text{Ca}_{0,79}\text{Ba}_{0,20}$ in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 1 und Erhöhen des Gehalts von Eu von 0,005 auf 0,01 erhalten.

[0064] Fig. 3(d) zeigt ein Emissionsspektrum der Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt Fig. 4(d) ein Anregungsspektrum.

[0065] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. Fig. 5(d) zeigt die Ergebnisse der Messung.

Ausführungsform 5

[0066] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Ba}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Al}_{1,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen, Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

BaCO_3	3,868 g
Al_2O_3	1,938 g
SiO_2	0,120 g
Eu_2O_3	0,070 g
B_2O_3	0,069 g
Na_2CO_3	0,415 g.

[0067] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.350°C vier Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens geglüht. Der erhaltene gesinterte Pressling wurde zerrieben, um ein Leuchtspeicherungsmaterial gemäß dieser Erfindung zu erhalten, das Emission von blauem Licht aufweist.

[0068] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von $\text{Sr}_{0,995}$ durch $\text{Ba}_{0,98}$ in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 1 und Erhöhen des Gehalts von Eu von 0,005 auf 0,02 erhalten.

[0069] Fig. 3(e) zeigt ein Emissionsspektrum der Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt Fig. 4(e) ein Anregungsspektrum.

[0070] Dann wurde die Probe bei einer Anregungs-

wellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. Fig. 5(e) zeigt die Ergebnisse der Messung.

Ausführungsform 6

[0071] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Mg}_{0,799}\text{Ba}_{0,20}\text{Eu}_{0,001}\text{Al}_{1,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_4$, mit B_2O_3 und Na_2CO_3 als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

MgO	0,644 g
BaCO_3	0,789 g
Al_2O_3	1,938 g
SiO_2	0,120 g
Eu_2O_3	0,007 g
B_2O_3	0,069 g
Na_2CO_3	0,415 g.

[0072] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.350°C drei Stunden lang unter Verwendung einer elektrischen Ofens geglüht.

[0073] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von $\text{Ba}_{0,98}$ durch $\text{Mg}_{0,799}\text{Ba}_{0,20}$ in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 5 und Erniedrigen des Gehalts von Eu von 0,02 auf 0,001 erhalten.

[0074] Fig. 3(f) zeigt ein Emissionsspektrum der Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 460 nm befand. Außerdem zeigt Fig. 4(f) ein Anregungsspektrum.

[0075] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. Fig. 5(f) zeigt die Ergebnisse der Messung.

Ausführungsform 7

[0076] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Sr}_{0,9925}\text{Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Al}_{1,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_4$, mit B_2O_3 und

Na₂CO₃ als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

SrCO ₃	2,930 g
Al ₂ O ₃	1,836 g
SiO ₂	0,240 g
Eu ₂ O ₃	0,018 g
Dy ₂ O ₃	0,009 g
B ₂ O ₃	0,139 g
Na ₂ CO ₃	0,318 g.

[0077] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.300°C drei Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht.

[0078] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von Ca_{0,95}Eu_{0,05} durch Sr_{0,9925}Eu_{0,005}Dy_{0,0025} in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 3 erhalten.

[0079] Fig. 8 zeigt ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm der erhaltenen Probe, wobei Cu-Kα-Strahlen verwendet wurden. Wie in Ausführungsform 1 zeigt die Figur, dass die gemäß dieser Ausführungsform erhaltene Probe fast eine Einzelphase aufwies und mit SrAl₂O₄ isomorph war.

[0080] Fig. 9(a) zeigt ein Emissionsspektrum einer Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 490 nm befand, im Gegensatz zu den Peaks in den vorherigen Ausführungsformen. Außerdem zeigt Fig. 11(a) ein Anregungsspektrum.

[0081] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 460-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. Fig. 13(a) zeigt die Ergebnisse der Messung. Diese Figur zeigt an, dass die Aktivierung sowohl mit Eu als auch mit Dy ein bläulich-grünes Leuchtspeicherungsmaterial anstelle eines blauen Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterials bereitstellt.

Ausführungsform 8

[0082] Um ein Leuchtspeicherungsmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von Sr_{0,9925}Eu_{0,005}Nd_{0,0025}Al_{1,80}Si_{0,20}O₄, mit B₂O₃ und

Na₂CO₃ als Flussmittel zu erhalten, wurden die folgenden Mengen jedes Materialpulvers gewogen. Dann wurde eine geeignete Menge Alkohol zugefügt, und diese Materialien wurden in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend nass-gemischt.

SrCO ₃	2,930 g
Al ₂ O ₃	1,836 g
SiO ₂	0,240 g
Eu ₂ O ₃	0,018 g
Nd ₂ O ₃	0,008 g
B ₂ O ₃	0,139 g
Na ₂ CO ₃	0,318 g.

[0083] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwendung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die Scheibe wurde in einen Graphittiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.250°C drei Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht.

[0084] Dieses Leuchtspeicherungsmaterial wurde durch Ersetzen von Dy_{0,0025} durch Nd_{0,0025} in dem Material der chemischen Zusammensetzung von Ausführungsform 7 erhalten. Ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm der erhaltenen Probe zeigt, dass die Probe fast eine Einzelphase aufwies und mit SrAl₂O₄ isomorph war, ebenso wie in Ausführungsform 1.

[0085] Fig. 9(c) zeigt ein Emissionsspektrum einer Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde. Diese Figur zeigt, dass der Peak, der eine maximale Lumineszenzintensität bereitstellte, eine Emission blauen Lichts war, die sich nahe 490 nm befand, wie in Ausführungsform 7. Außerdem zeigt Fig. 11(c) ein Anregungsspektrum.

[0086] Dann wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm 30 Sekunden lang angeregt, und zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines 490-nm-Peaks (Persistenzeigenschaft) wurden dann gemessen. Fig. 13(c) zeigt die Ergebnisse der Messung. Diese Figur zeigt an, dass die Aktivierung sowohl mit Eu als auch mit Dy ein bläulich-grünes Leuchtspeicherungsmaterial bereitstellt, ebenso wie in Ausführungsform 7.

Ausführungsform 9

[0087] Das Leuchtspeicherungsmaterial mit der chemischen Zusammensetzung Sr_{0,9925}Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Al_{1,80}Si_{0,20}O₄ wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Luft bei 850°C sechs Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht. Zum Vergleich wurden Materialpulver, die der chemischen Formel Sr_{0,9925}Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Al₂O₄ entsprechen, die kein Silizium enthalten, in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das

3% Wasserstoff enthält, bei 1.300°C drei Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens ge-
glüht. Die erhaltene Probe wurde dann unter densel-
ben Bedingungen, wie vorstehend beschrieben, d. h.
in Luft bei 850°C sechs Stunden lang ge-
glüht.

[0088] Es wurde bestätigt, dass dieses Leuchtspei-
cherungsmaterial Emission von bläulich-grünem
Licht aufweist, die mit SrAl_2O_4 isomorph war und sich
sowohl vor als auch nach dem Glühen bei 850°C
nahe 490 nm befand, wie in Ausführungsform 7 ge-
zeigt. Die **Fig. 14(a)** und **(b)** zeigen Rasterelektronen-
mikroskop-(REM-)Aufnahmen eines Teilaus-
schnitts der Probe von
 $\text{Sr}_{0,9925}\text{Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Al}_{1,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_4$ vor und nach dem
Glühen, und die **Fig. 15(a)** und **(b)** zeigen Rastere-
lektronenmikroskop-(REM-)Aufnahmen eines Teil-
ausschnitts der Probe von $\text{Sr}_{0,9925}\text{Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Al}_2\text{O}_4$
vor und nach dem Glühen.

[0089] Die **Fig. 14(a)** und **15(a)** sind beide Aufnah-
men der Teilausschnitte der Proben vor dem Glühen
bei 850°C. Diese Figur zeigt, dass die Kristallkörner
in der Probe, die Silizium enthält, größer gewachsen
waren als solche in der Probe, die kein Silizium ent-
hält, und dass in der Kristallgrenze der Probe, die Si-
lizium enthält, eine Glasphase erzeugt wurde. Dieses
ist sowohl wegen Ba_2O_3 als auch Na_2CO_3 , welche als
Flussmittel verwendet wurden, die mit Siliziumdioxid
umgesetzt wurden, um die Glasphase zu erzeugen.

[0090] Die **Fig. 14(b)** und **15(b)** sind beide Aufnah-
men der Teilausschnitte der Proben nach dem Glü-
hen bei 850°C. Diese Figuren zeigen, dass die Probe,
die Silizium enthält, aus Körnern von fast dersel-
ben Größe bestand, welche über eine Glasphase zu-
sammen kombiniert wurden.

[0091] Außerdem wurde bestätigt, dass die Lumi-
nanz einer Emission von bläulich-grünem Licht, die
sich nahe 490 nm befand, nach dem Glühen bei
850°C unverändert blieb. In der Probe, die Silizium
enthält, wurden die Oberflächen der Körner betrach-
tet, ob sie durch das Glühen bei 850°C thermisch ge-
ätzt worden sind. Ausserdem zeigten die Ergebnisse
der Pulverröntgenbeugung trotz des Fehlens struktu-
reller Veränderungen Emissionen von gelblich-grü-
nem Licht.

[0092] Diese Ergebnisse zeigen an, dass die Probe,
die Silizium enthält, thermisch stabil ist.

[0093] Ausserdem ist festgestellt worden, dass,
anders als die Probe, die Silizium enthält, die Probe,
die kein Silizium enthält, durch Phosphorsäure oder ver-
dünnte Salzsäure leicht korrodiert und folglich porös
wird. Ausserdem wurde die Emissionseigenschaft
der Probe ohne Silizium auch erheblich vermindert.

Vergleichsbeispiel 1

[0094] Als Vergleichsbeispiel 1 wurde ein
 SrAl_2O_4 -Leuchtspeicherungsmaterial mit einer che-
mischen Zusammensetzung von $\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{Al}_2\text{O}_4$
unter Verwendung von Eu^{2+} zur Aktivierung herge-
stellt. B_2O_3 und Na_2CO_3 wurden als Flussmittel zuge-
fügt, und die folgenden Mengen von Materialpulvern
wurden jeweils gewogen. Eine geeignete Menge Al-
kohol wurde zugefügt, und diese Materialien wurden
dann in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausrei-
chend nass-gemischt.

SrCO_3	2,938 g
Al_2O_3	2,040 g
Eu_2O_3	0,018 g
B_2O_3	0,139 g
Na_2CO_3	0,318 g.

[0095] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet
und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwen-
dung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit
einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die
Scheibe würde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt
und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei
1.300°C sechs Stunden lang unter Verwendung ein-
es elektrischen Ofens ge-
glüht.

[0096] **Fig. 10(d)** zeigt ein Emissionsspektrum einer
Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360
nm angeregt wurde, und **Fig. 12(d)** zeigt ein Anre-
gungsspektrum. **Fig. 13(d)** zeigt zeitliche Verände-
rungen in der Lumineszenzintensität eines gelb-
lich-grünen Peaks (Persistenzeigenschaft). **Fig. 6(2)**
zeigt ein Remissionsspektrum.

Vergleichsbeispiel 2

[0097] Als Vergleichsbeispiel 2 wurde ein
 SrAl_2O_4 -Leuchtspeicherungsmaterial mit einer che-
mischen Zusammensetzung von
 $\text{Sr}_{0,9925}\text{Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,0025}\text{Al}_2\text{O}_4$ unter Verwendung sowohl
von Eu^{2+} als auch Dy^{3+} zur Aktivierung hergestellt.
 B_2O_3 und Na_2CO_3 wurden als Flussmittel zugefügt,
und die folgenden Mengen von Materialpulvern wur-
den jeweils gewogen. Eine geeignete Menge Alkohol
wurde zugefügt, und diese Materialien wurden dann
in einer Kugelmühle 24 Stunden lang ausreichend
nass-gemischt.

SrCO_3	2,930 g
Al_2O_3	2,040 g
Eu_2O_3	0,018 g
Dy_2O_3	0,009 g
B_2O_3	0,139 g
Na_2CO_3	0,318 g.

[0098] Die Mischpulver wurden bei 40°C getrocknet
und unter einer Last von 1.000 kg/cm² unter Verwen-
dung einer Metallformmaschine zu einer Scheibe mit
einem Durchmesser von 13 mm geformt, und die

Scheibe wurde in einen Aluminiumoxidtiegel gelegt und in Argongas, das 3% Wasserstoff enthält, bei 1.250°C vier Stunden lang unter Verwendung eines elektrischen Ofens gegläht.

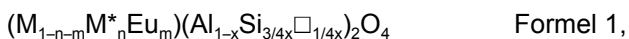
[0099] Fig. 10(b) zeigt ein Emissionsspektrum einer Probe, wenn sie durch Ultraviolettstrahlen von 360 nm angeregt wurde, und Fig. 12(b) zeigt ein Anregungsspektrum. Fig. 13(b) zeigt zeitliche Veränderungen in der Lumineszenzintensität eines gelblich-grünen Peaks (Persistenzeigenschaft).

[0100] Wie vorstehend ausführlich beschrieben wurde, ist die Aluminosilikat-Verbindung, welche eine Zusammensetzung aufweist, die durch die Formel (1) ausgedrückt ist, ein blaues Leuchtmaterial mit einer maximalen Lumineszenzintensität bei 460 nm. Außerdem ist die Aluminosilikat-Verbindung mit der Zusammensetzung, die durch die Formel (2) ausgedrückt ist, ein bläulich-grünes Leuchtmaterial mit einer maximalen Lumineszenzintensität bei 490 nm. Es ist klar, dass diese Verbindungen eine Persistenzeigenschaft aufweisen, die ähnlich oder höher ist als die des Strontiumaluminat-Leuchtspeicherungsmaterials, das in den Vergleichsbeispielen gezeigt ist.

[0101] Außerdem ist, wie in Ausführungsform 9 gezeigt, das vorliegende Leuchtspeicherungsmaterial thermisch oder chemisch stabil und weist eine hohe Wetterbeständigkeit auf. Es ist unwahrscheinlich, dass die Luminanz- oder Persistenzeigenschaft dieses Leuchtspeicherungsmaterials vermindert wird, also kann es unter erschwerten Bedingungen, die hohe Temperaturen und hohe Feuchtigkeit einschließen, oder in einer Säure enthaltenden Lösung verwendet werden.

Patentansprüche

1. Blaues Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial, aktiviert durch Eu^{2+} , wobei das Material folgende Formel aufweist:



wobei \square die Lücke ist; M ein oder mehrere Erdalkalimetallelemente ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; M^* ein oder mehrere zweiwertige Metallelemente ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mangan, Zink und Cadmium; und (n), (m) und (x) die molaren Werte sind, die in die folgenden Bereiche fallen:

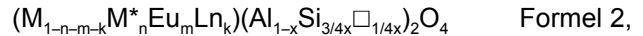
$$0 \leq n \leq 0,2$$

$$0 < x < 0,6$$

$$0,0001 \leq m \leq 0,1.$$

2. Bläulich-grünes Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial, aktiviert durch Eu^{2+} und ein oder mehrere Seltene-Erden-Elemente Ln, wobei das Material

folgende Formel aufweist:



wobei \square die Lücke ist; M ein oder mehrere Erdalkalimetallelemente ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; M^* ein oder mehrere zweiwertige Metallelemente ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mangan, Zink und Cadmium; Ln ein anderes Seltene-Erden-Element ist als Eu; und (n), (m), (k) und (x) die molaren Werte sind, die in die folgenden Bereiche fallen:

$$0 \leq n \leq 0,2$$

$$0 < x < 0,6$$

$$0,0001 \leq m \leq 0,1$$

$$0,0001 \leq k \leq 0,1.$$

3. Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial nach Anspruch 2, wobei der molare Wert (k) des Seltene-Erden-Elements Ln 1 bis 50 Mol-% relativ zu Eu^{2+} beträgt, und wobei das Seltene-Erden-Element Dy^{3+} oder Nd^{3+} ist.

4. Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der molare Wert (n) von M^* im Bereich von $0 \leq n \leq 0,05$ liegt.

5. Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der molare Wert (m) von Eu^{2+} im Bereich von $0,001 \leq m \leq 0,01$ liegt.

6. Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der molare Wert (x) von Silizium im Bereich von $0,1 \leq m \leq 0,45$ liegt.

7. Verfahren zur Herstellung eines blauen Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterials nach Anspruch 1, umfassend das Mischen von Verbindungen, die M, M^* , Al, Si und Eu enthalten, im Verhältnis von Formel 1 und das Sintern des Gemisches mit Natriumcarbonat oder Boroxid, um das Leuchtspeicherungsmaterial zu erhalten.

8. Verfahren zur Herstellung eines bläulich-grünen Aluminosilikat-Leuchtspeicherungsmaterials nach Anspruch 2, umfassend das Mischen von Verbindungen, die M, M^* , Al, Si, Ln und Eu enthalten, im Verhältnis von Formel 2 und das Sintern des Gemisches mit Natriumcarbonat oder Boroxid, um das Leuchtspeicherungsmaterial zu erhalten.

9. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 7 oder 8, wobei das Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre bei 800° bis 1.400°C durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung nach einem der

Ansprüche 7 bis 9, wobei die Verbindungen in pulverisierter Form vorliegen, und wobei die Pulver unter Verwendung einer Formteilmaschine unter einem Gewicht von 1 bis 5.000 kg/cm² geformt werden und gesintert werden, um ein Produkt zu erhalten.

11. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei Boroxid als Flussmittel zugefügt wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

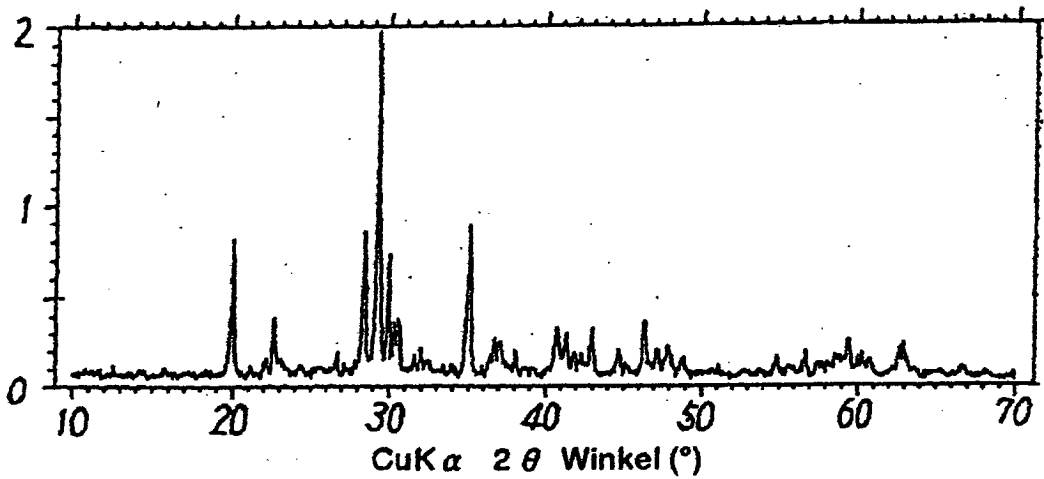


FIG. 2

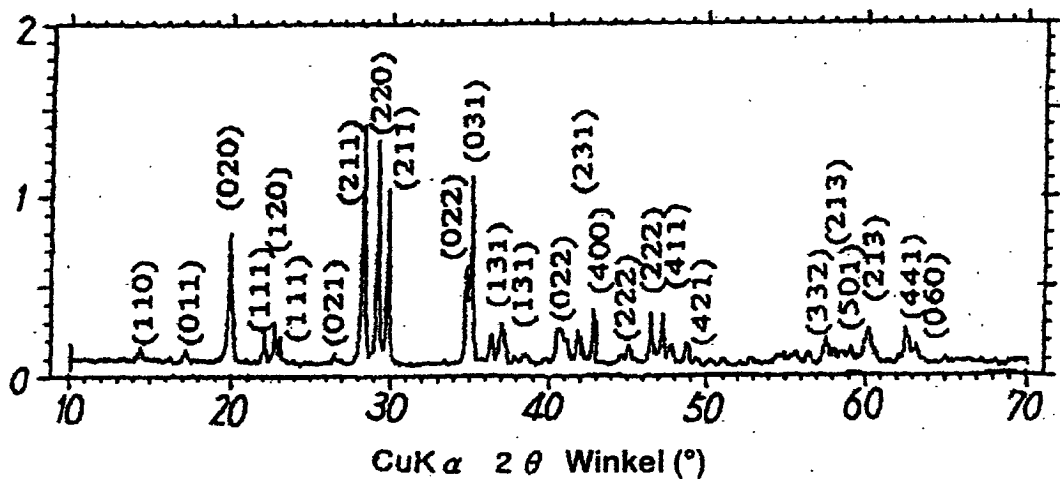


FIG. 3

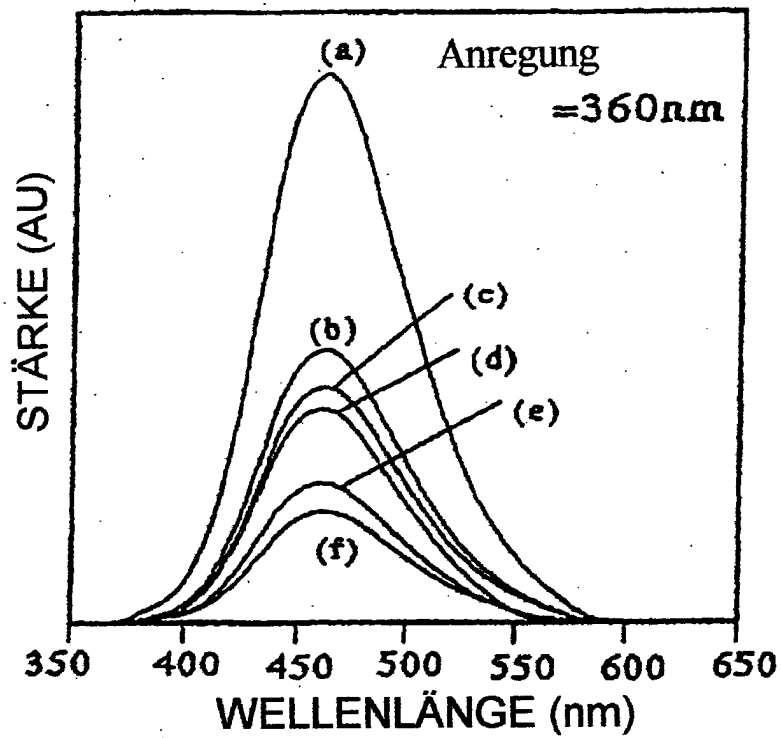


FIG. 4

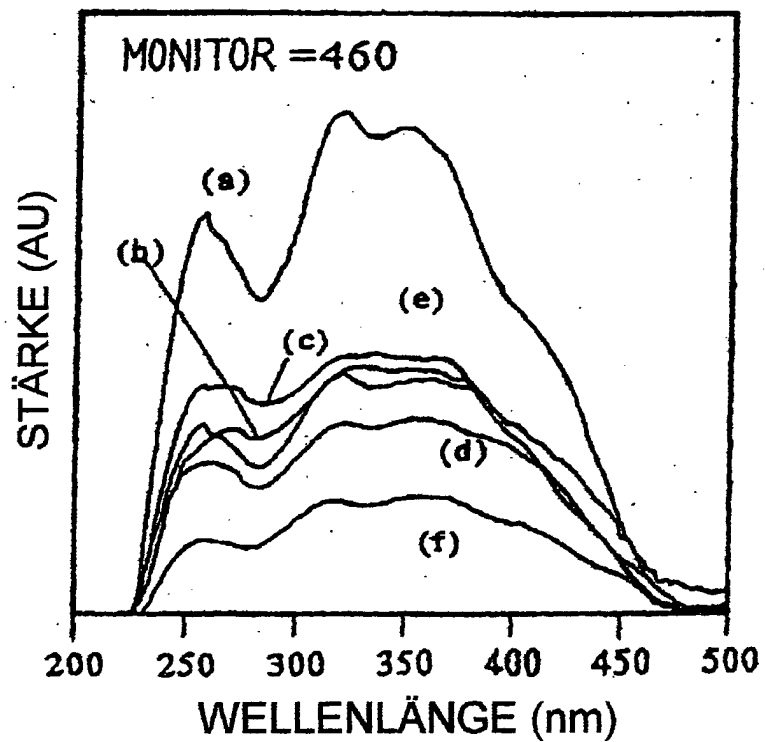


FIG. 5

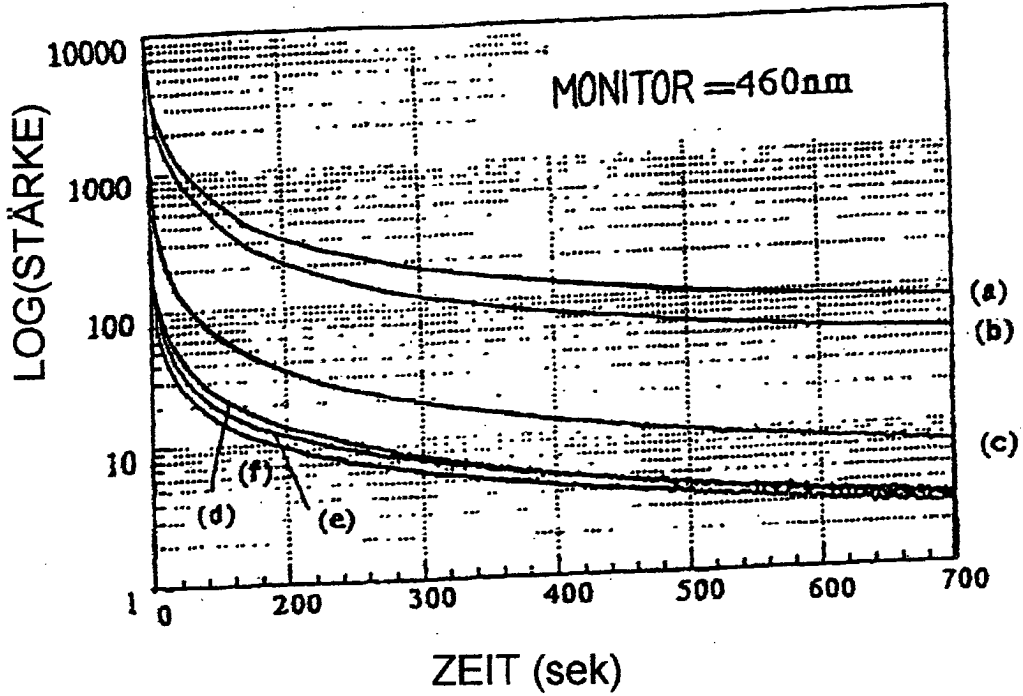


FIG. 6

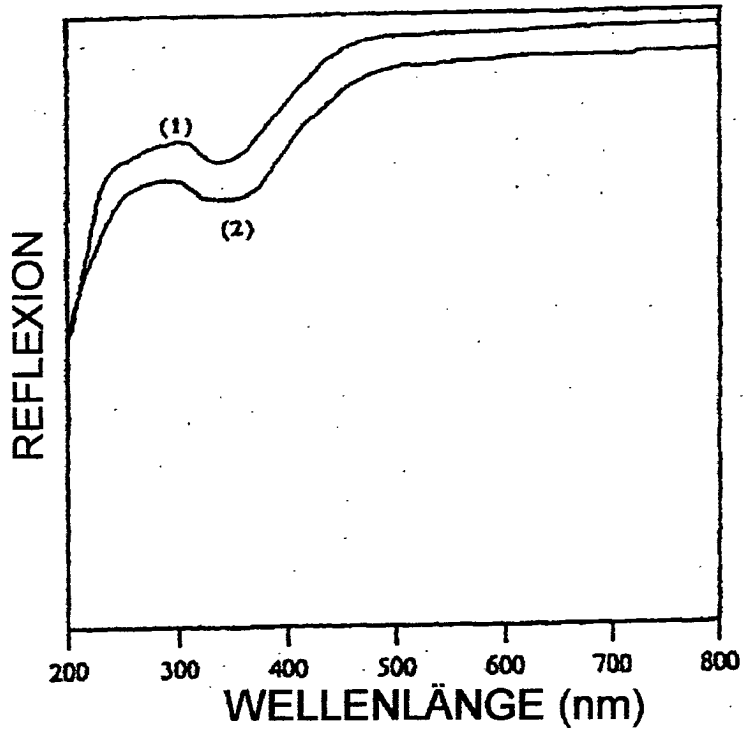


FIG. 7

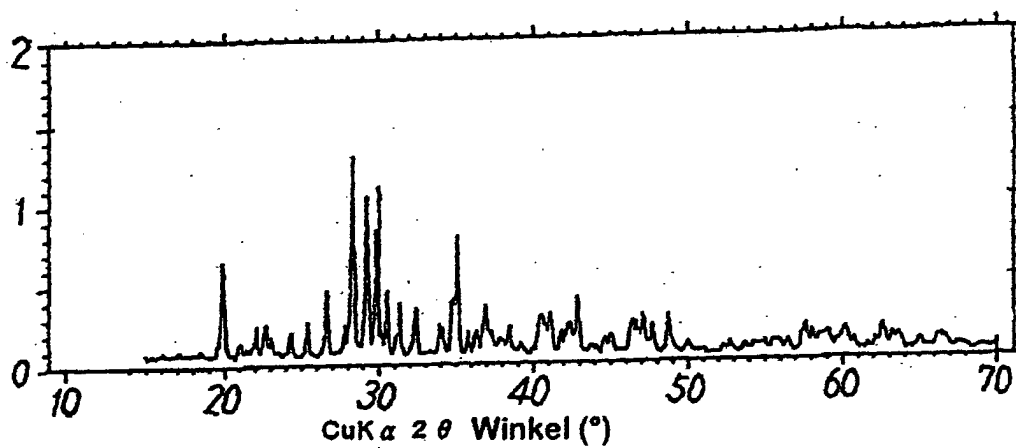


FIG. 8

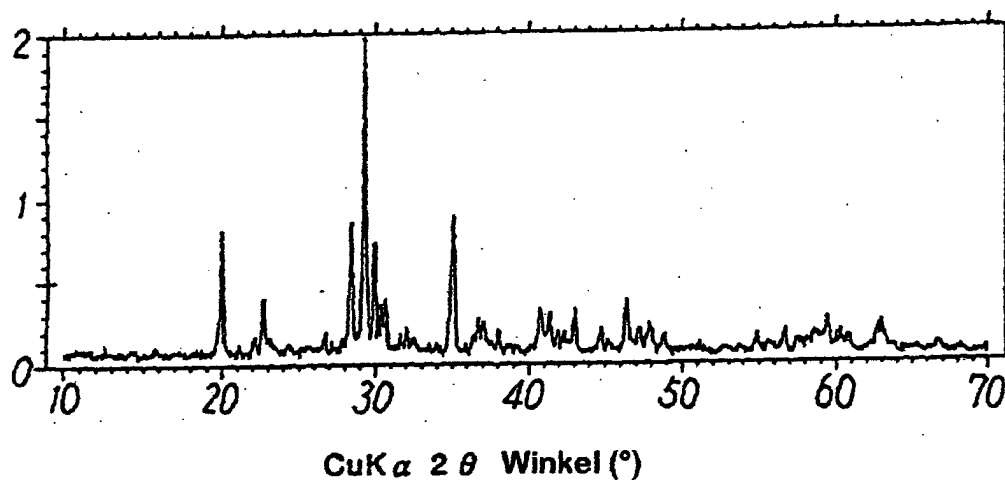


FIG. 9

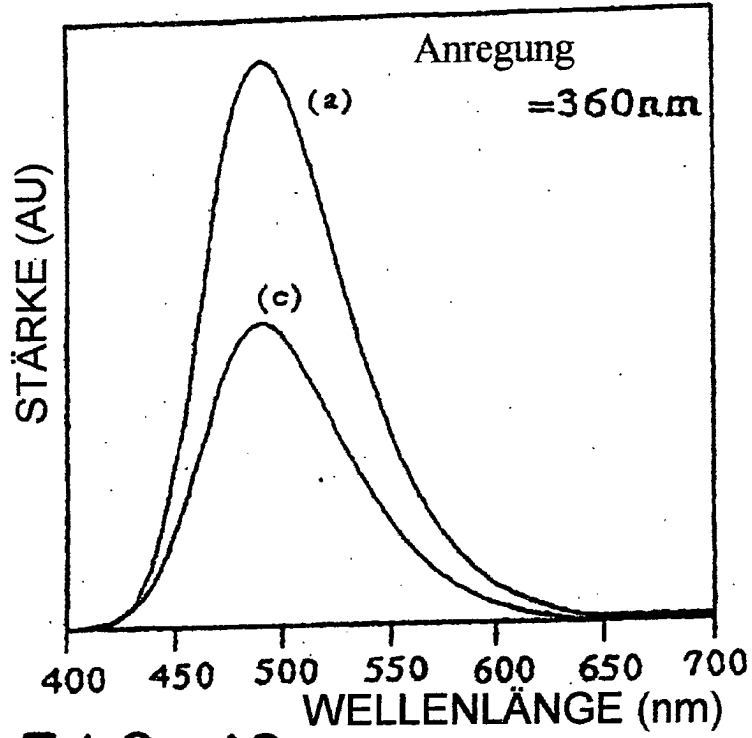


FIG. 10

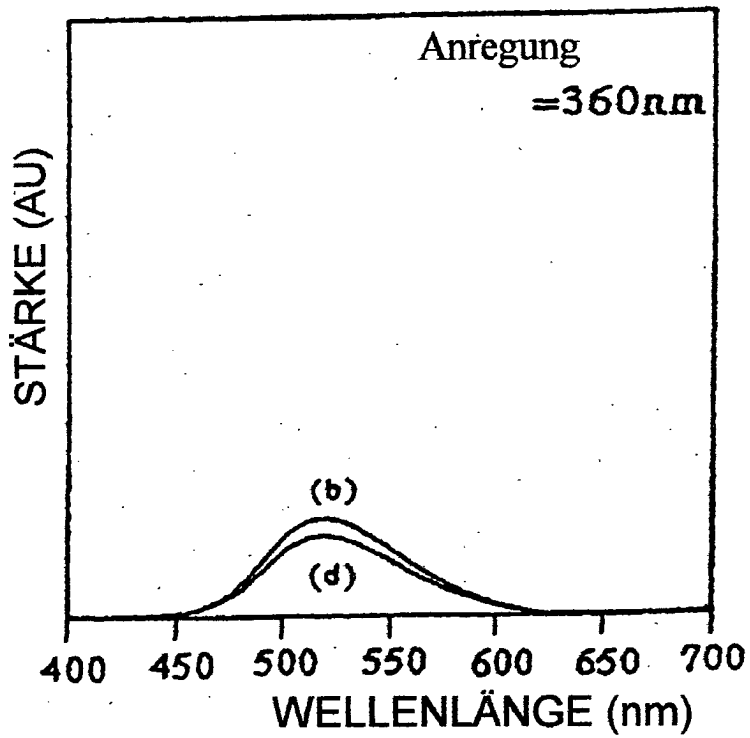


FIG. 11

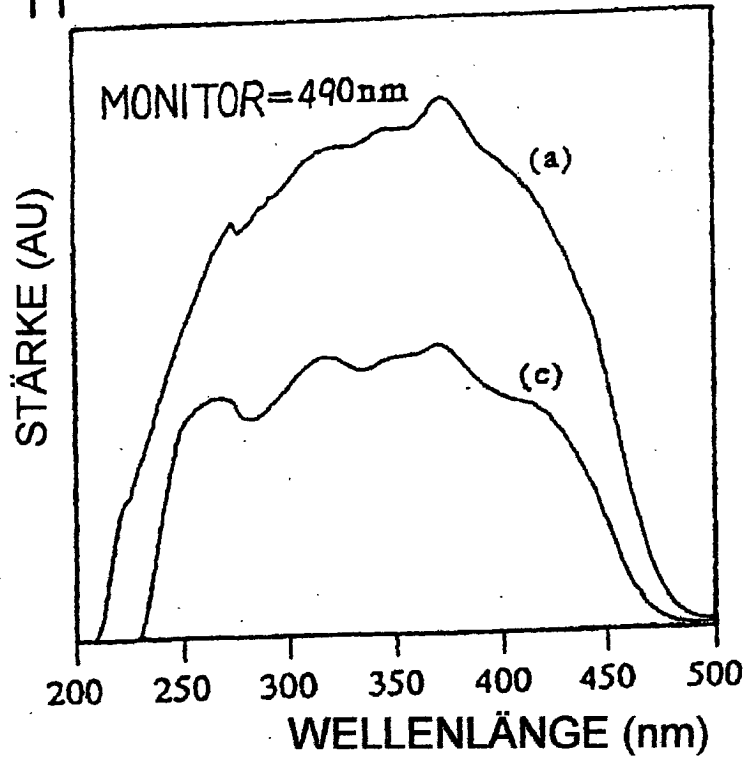


FIG. 12

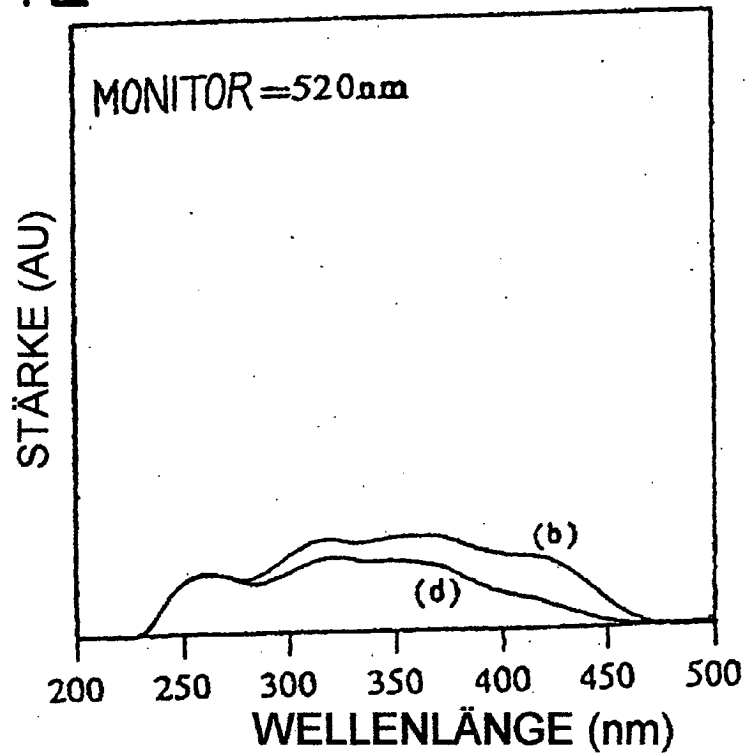


FIG. 13

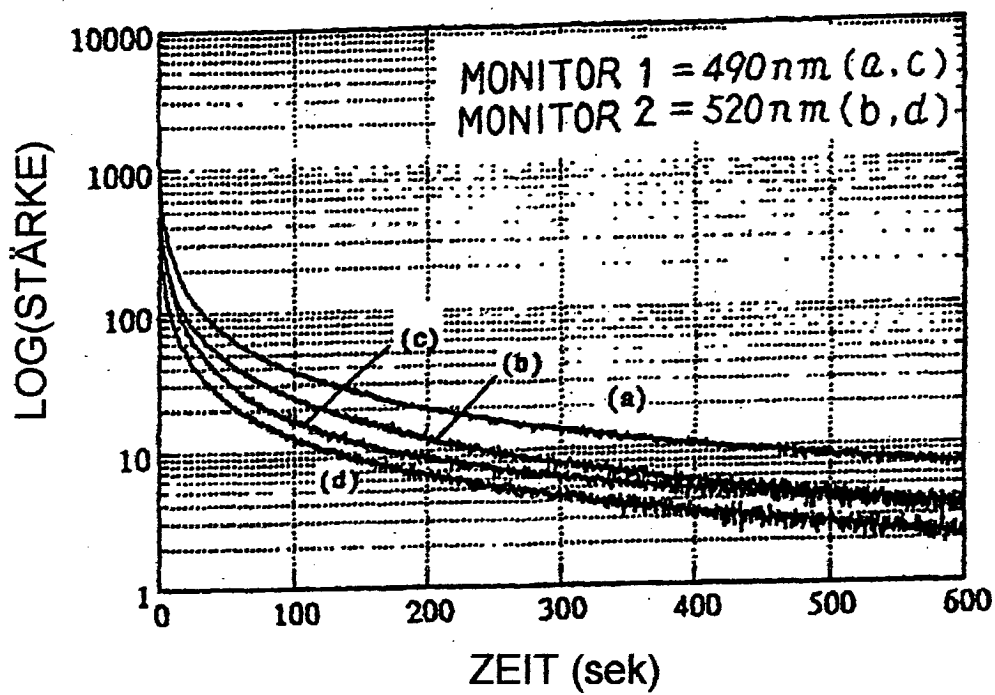


FIG.14a



2,0kx

5,00 μ

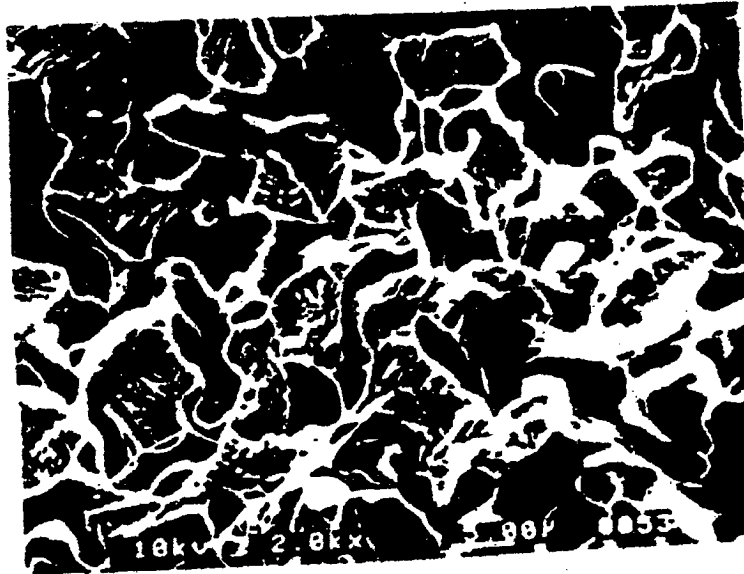
FIG.14b



2,0kx

5,00 μ

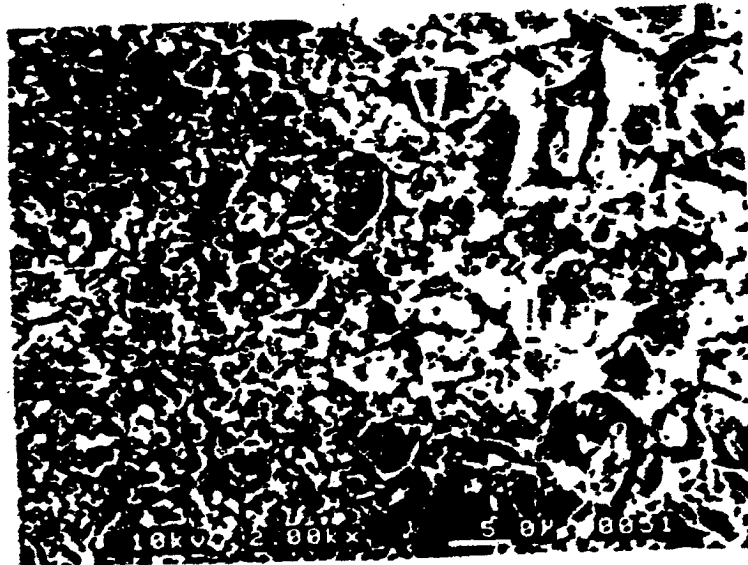
FIG. 15a



2,0kx

5,00 μ

FIG. 15b



2,0kx

5,00 μ