

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6103695号  
(P6103695)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C09K 11/56</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/56	C P C		
<b>C09K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/08	B		

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-45024 (P2013-45024)	(73) 特許権者	899000057 学校法人日本大学 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(22) 出願日	平成25年3月7日(2013.3.7)	(74) 代理人	230100022 弁護士 山田 勝重
(65) 公開番号	特開2014-172954 (P2014-172954A)	(74) 代理人	100084319 弁理士 山田 智重
(43) 公開日	平成26年9月22日(2014.9.22)	(72) 発明者	小嶋 芳行 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学校法人日本大学内
審査請求日	平成28年2月22日(2016.2.22)	審査官	岡山 太一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

440ないし500nmの範囲の可視光を照射して617nmの近辺をピークとする帯域の発光を得る蛍光体の製造方法であって、

母体結晶SrSに対してEuを0.01mol%~0.04mol%、Prを0.3mol%~0.6mol%の範囲で添加し、

液相反応により合成したEu<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>付活硫酸ストロンチウムを大気圧下の還元雰囲気において、1000~1500の範囲で所定時間焼成し、合成してなり、

上記還元雰囲気は、Ar-H<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>Sのいずれかである蛍光体の製造方法。

【請求項2】

母体結晶SrSに対してPrを0.3mol%添加する請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】

焼成時間を30分ないし2時間の範囲として合成してなる請求項1又は請求項2に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項4】

上記可視光を励起光として1分以上照射する請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、蛍光体に係り、特に残光性に優れた蛍光体に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

残光性に優れた蛍光体としては、従来、青、緑色に光るものが知られており、光を照射することにより1000分以上の残光時間を示すものも存在した。これに対し、赤色に光る蛍光体に関しては残光時間が著しく短いものがほとんどとされ、例えばCaS:Tm, Euでは140分程度が最大とされていた。また、 $Y_2O_2S:Eu, Ti, Mg$ では300分以上の残光性を示すものも存在したが、この蛍光体に関してはオレンジ色に近い領域での発色に留まり、しかもUV光の照射に基づく発光とされていた。というのも、RGBの三原色のうち、既に長残光を記録している他の青色蛍光体、緑色蛍光体が存在する中で、可視光照射により、同じような残光減衰傾向を示す赤色蛍光体が存在しないうちは、RGBの三原色を組み合わせた混合蛍光体や蓄光塗料を生成することができず、せっかく存在する青色蛍光体、緑色蛍光体の工業的用途も自ずと限界があった。

10

## 【 0 0 0 3 】

こうした中で、従来下記特許文献1に示す、硫酸ストロンチウム(SrS)系の赤色蛍光体及び赤色蛍光体の製造方法が提案されている。この赤色蛍光体及び赤色蛍光体の製造方法に関しては、残光時間や赤色発光の範囲、輝度に関して具体的な記述は存在しないものの、母材として硫酸ストロンチウム(SrS)を用いることが記載され、かつ複数の付活材を用いることが記載されている。しかしながら、この特許文献1には、RGBの三原色のうち、具体的な残光時間、残光減衰傾向、発光帯域(発光バンド)などの特性が示されている他の青色蛍光体、緑色蛍光体と比べ、発光に関するデータは一切示されておらず、付活材の種類や具体的な成分割合、製造方法が開示されていないため、他の蛍光体との混合などを行う際における具体的な有用性が乏しいものであった。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 特許文献1 】 特表2002-510743号公報

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

30

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、残光時間、残光減衰傾向、発光帯域(発光バンド)などの特性面に優れ、さらに少量の付活材により、赤色の範囲において可視光照射に基づく長時間の残光性能を有する蛍光体の提供を目的としている。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の蛍光体の製造方法のうち、請求項1に係るものは、440ないし500nmの範囲の可視光を照射して617nmの近辺をピークとする帯域の発光を得る蛍光体の製造方法であって、母体結晶SrSに対してEuを0.01mol%~0.04mol%、Prを0.3mol%~0.6mol%の範囲で添加し、液相反応により合成したEu<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>付活硫酸ストロンチウムを大気圧下の還元雰囲気において、1000~1500の範囲で所定時間焼成し、合成してなり、上記還元雰囲気は、Ar-H<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>Sのいずれかであるものである。

40

## 【 0 0 0 7 】

本発明の蛍光体の製造方法のうち、請求項2に係るものは、母体結晶SrSに対してPrを0.3mol%添加する請求項1に記載のものである。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の蛍光体の製造方法のうち、請求項3に係るものは、焼成時間を30分ないし2時間の範囲として合成してなる請求項1又は請求項2に記載のものである。

50

## 【0010】

本発明の蛍光体の製造方法のうち、請求項4に係るものは、上記可視光を励起光として1分以上照射する請求項1ないし3のいずれかに記載のものである。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明は、残光時間、残光減衰傾向、発光帯域（発光バンド）などの特性面に優れ、さらに少量の付活材により、赤色の範囲において可視光照射に基づく長時間の残光性能を有する蛍光体の提供を実現することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

10

## 【0012】

【図1】本願発明の実施形態に係る蛍光体の製造プロセスを示すフロー図である。

【図2】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体を、それぞれ異なる還元温度で合成した場合のX線回折図である。

【図3】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体の励起・発光スペクトルを示す図である。

【図4】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体に関し、還元温度が残光時間に与える影響を示す図である。

【図5】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体に関し、還元時間が残光時間に与える影響を示す図である。

20

【図6】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体に関し、初期Eu/Srの原子比が残光時間に与える影響を示す図である。

【図7】本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体に関し、初期Pr/Srの原子比が残光時間に与える影響を示す図である。

【図8】実施形態に係るEu,Pr共付活SrS蛍光体を、Eu,Er共付活SrS蛍光体の残光輝度の減衰傾向を比較して示す図である。

【図9】他の残光性を示す青色蛍光体、緑色蛍光体と本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>,Pr<sup>3+</sup>蛍光体の残光輝度の減衰傾向を比較して示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

30

本願発明者においては、硫酸ストロンチウム（SrS）を母体結晶とし、これに対してユウロピウム（Eu）やプラセオジウム（Pr）を付活剤として添加し、その添加量を様々に変化させたり、焼成還元温度を様々に変化させ、安定した赤色発光を示す蛍光体を試行錯誤のもとに行った。特に本願発明者においては、赤色においてより残光時間が長い蛍光体の製造を可能とすべく、付活剤の量を変化させ、最も良好で高輝度に励起発光する特性を備えた蛍光体を見つけるべく実験を繰り返した。その結果、以下の実施形態に係る蛍光体が赤色の範囲で良好な残光性を示す蛍光体であることが確認された。

## 【0014】

すなわち、本願発明の実施形態に係る蛍光体は、母体結晶SrSに対してEuを0.001%～0.005%,Prを0.05%～0.20%の範囲で添加し、合成するものである。

40

## 【0015】

ここで付活剤としてのユウロピウム（Eu）やプラセオジウム（Pr）は、Eu<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>を用いることとし、液相反応により合成したEu<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>付活硫酸ストロンチウムを大気圧下の還元雰囲気において、1000～1500の範囲で所定時間焼成し、合成して蛍光体を製造するようにしている。

## 【0016】

また蛍光体は、上記還元雰囲気を、Ar-H<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>Sのいずれかとし、焼成して合成するようにしている。

## 【0017】

また蛍光体は、焼成時間を30分ないし2時間の範囲とし、焼成して合成するようにし

50

ている。

【0018】

さらに蛍光体は、440ないし500nmの範囲の可視光を励起光として1分以上照射し、該励起光の照射をやめた状態からの残光時間が617nmの近辺をピークとする発光帯域の範囲で300分以上として合成するようにしている。

【実施例1】

【0019】

図1は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、蛍光体の製造プロセスを示すフロー図である。すなわち、この製造プロセスは、母体結晶SrSに対してユウロピウム(Eu)やプラセオジウム(Pr)を付活剤とし、これを添加して合成するものであり、以下その工程を詳述する。

(1) まず、濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩化ストロンチウム水溶液(A)と濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硫酸アンモニウム(B)を攪拌混合し、塩化ストロンチウム水溶液(A)と硫酸アンモニウム(B)の混合溶液を生成する。ここで塩化カルシウム水溶液には、塩化プラセオジウム(III)七水和物(初期Pr/Sr原子比:0.003)と、塩化ユウロピウム(III)六水和物(初期Eu/Sr原子比:0.0001)をあらかじめ混合しておく。合成温度を室温で、反応時間30分程度攪拌した後、該混合溶液をろ紙等でろ過する。こうして上記実施形態に係り、母体結晶SrSに対し、ユウロピウム(Eu)とプラセオジウム(Pr)を付活剤として添加し、液相反応により合成される蛍光体が製造可能となる。ここで付活剤としてのEuは0.001%~0.005%の範囲で、付活剤としてのPrは0.05%~0.20%の範囲で添加することが好ましい(請求項1に対応)。

(2) 続いて(1)に基づき、ろ過して生成された $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 共付活硫酸ストロンチウムを型に入れて圧縮し、直径約20mm、厚さ約1mm全体薄板円板状からなるペレットを圧縮成形する。圧縮圧力はおよそ10Mpa程度とされる。

(3) 続いて(2)に基づき、圧縮成型され、ペレット状とされた $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 付活硫酸ストロンチウムを大気圧下の還元雰囲気において、1000~1500の範囲で所定時間焼成するようにする。実施例1では、Ar-H<sub>2</sub>および/またはH<sub>2</sub>Sの還元雰囲気下において、還元温度1,450、還元時間30分ないし2時間(好ましくは1時間~1.5時間程度)、大気圧下で加熱し、還元焼成する(請求項2ないし4に対応)。こうして焼成し、合成される蛍光体は、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 共付活硫化ストロンチウム(SrS:Eu<sup>2+</sup>、Pr<sup>3+</sup>)蛍光体とされ、赤色の範囲で良好な残光性を示す特性が備えられることとなる。

【実施例2】

【0020】

図2は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>、Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体を、それぞれ異なる還元温度で合成した場合のX線回折図である。ここで蛍光体は、上記実施例1の(3)に示す大気圧下で加熱し、還元焼成する製造プロセスにおいて、初期Li/Caの原子比を0.04とし、還元温度をそれぞれ(a)1,000、(b)1,100、(c)1,150、(d)1,300、(e)1,400、(f)1,450として、2時間の還元時間にて還元焼成して合成したものである。ここで示すSrSの状態から、還元温度を1,500に向けて上昇させた方がより粒子径が大きくなることを確認できる。

【実施例3】

【0021】

図3は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>、Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体の励起・発光スペクトルを示す図である。ここで励起光としては440ないし500nmの範囲の可視光を1分以上照射することとし、蛍光体の発光は励起光の照射をやめた状態でその計測を行った。その結果、実施例に係る蛍光体においては、617nmの近辺をピークとする発光帯域での発光が確認され、赤色を中心とする良好で高輝度の発光が確認できた。

【実施例4】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

図 4 は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体に関し、還元温度が残光時間に与える影響を示す図である。すなわち、本願の発明者は上記実施例 2 で示すように、還元温度をそれぞれ ( a ) ないし ( f ) で示すように様々に変化させて蛍光体を合成し、それぞれの蛍光体について実施例 3 で示すように励起光としては 4 4 0 ないし 5 0 0 n m の範囲の可視光を 1 分以上照射することとし、励起光の照射をやめた状態からその後の残光時間を計測した。その結果、蛍光体としては、1, 4 5 0 の還元温度で還元焼成し、合成したものの残光時間が、6 1 7 n m の近辺をピークとする発光帯域の範囲で 3 0 0 分以上発光することが確認された。すなわち、こうした還元温度で還元焼成し、合成した蛍光体が、赤色を中心とする良好で高輝度の発光持続状態をもたらすものであることが確認された。

10

## 【実施例 5】

## 【 0 0 2 3 】

図 5 は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体に関し、還元時間が残光時間に与える影響を示す図である。すなわち、本願の発明者は上記実施例 2 で示すように、還元温度をそれぞれ ( a ) ないし ( f ) で示すように様々に変化させて蛍光体を合成する際に、還元時間を 3 時間以内で様々に変化させて蛍光体を合成し、それぞれの蛍光体について実施例 3 で示すように励起光としては 4 4 0 ないし 5 0 0 n m の範囲の可視光を 1 分以上照射することとし、励起光の照射をやめた状態からその後の残光時間を計測した。その結果、蛍光体としては、還元時間を 3 0 分ないし 2 時間の範囲で還元焼成し、合成したものであれば問題のない残光性能を有することが確認できた。また、好ましくは還元時間を 1 時間 ~ 1 . 5 時間程度とすることで残光時間を 4 0 0 分程度の長時間にできることが確認できた。

20

## 【実施例 6】

## 【 0 0 2 4 】

図 6 は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体に関し、初期Eu/Srの原子比が残光時間に与える影響を示す図である。すなわち、本願の発明者は上記実施例 1 で示すように、図 1 の蛍光体の製造プロセスで塩化ストロンチウム水溶液 ( A ) に塩化ユウロピウム ( III ) 六水和物の初期Eu/Sr原子比を 0 ~ 0.0005 の範囲で変化させ、合成される蛍光体において、初期Eu/Srの原子比が残光時間に与える影響を計測した。その結果、初期Eu/Srの原子比を 0.0001 とし、図 1 のプロセスで焼成して合成される蛍光体が 5 0 0 分に近い残光時間を記録し、残光時間を長時間にできることが確認できた。

30

## 【実施例 7】

## 【 0 0 2 5 】

図 7 は、本願発明に係る上記各実施形態の実施例であり、SrS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>に係る蛍光体に関し、初期Pr/Srの原子比が残光時間に与える影響を示す図である。すなわち、本願の発明者は上記実施例 1 で示すように、図 1 の蛍光体の製造プロセスで塩化ストロンチウム水溶液 ( A ) に塩化プラセオジウム ( III ) 七水和物の初期Pr/Sr原子比を 0 ~ 0.015 の範囲で変化させ、合成される蛍光体において、初期Pr/Srの原子比が残光時間に与える影響を計測した。その結果、初期Pr/Srの原子比を 0.003 とし、図 1 のプロセスで焼成して合成される蛍光体が 1, 0 0 0 分を超える残光時間を記録し、残光時間を長時間にできることが確認できた。

40

## 【実施例 8】

## 【 0 0 2 6 】

さらに本願の発明者においては、本願発明に係る上記各実施形態の実施例に係り、合成したEu, Pr共付活SrS蛍光体を、他の硫酸ストロンチウム ( SrS ) を母体結晶として合成した蛍光体、すなわちEu, Er共付活SrS蛍光体と、その残光輝度の減衰傾向を比較した計測を行った。計測は、各蛍光体について実施例 3 で示すように励起光としては 4 4 0 ないし 5 0 0 n m の範囲の可視光を 5 分間照射することとし、励起光の照射をやめた状態からその

50

後の残光時間とそれに対応する輝度の減衰状態を計測して行った。その結果、Eu, Er共付活SrS蛍光体では、残光輝度  $0.3 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$  に減衰するに至るまでの残光時間が187分程度であったのに対して、上記実施例に係るEu, Pr共付活SrS蛍光体では、残光輝度  $0.3 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$  に減衰するに至るまでの残光時間が1,011分以上とされ、本願発明に係る上記各実施形態の実施例に係り、合成したEu, Pr共付活SrS蛍光体は極めて優れた残光性能を有することが確認できた。

【0027】

以上の結果から、本願発明に係る上記各実施形態の実施例に係り、合成したEu, Pr共付活SrS蛍光体は、既に長残光を記録している他の青色蛍光体、緑色蛍光体とともに、同じ残光減衰傾向を示す蛍光体と組み合わせた混合蛍光体や蓄光塗料を生成することも可能となる。

10

【0028】

例えば、図9で示す他の残光性を示す青色蛍光体、緑色蛍光体と本願発明の実施形態に係るSrS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 蛍光体の残光輝度の減衰傾向を比較して示す図を参考とすることで明らかのように、実施形態に係るSrS蛍光体は、JIS規格の蛍光体やY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S蛍光体はもちろん、長残光性を示す一般の青色蛍光体、緑色蛍光体と比較しても遜色のない減衰傾向を示すことが確認された。これにより本願発明の実施例に係る蛍光体とほぼ同様な残光輝度の減衰傾向を示す青色蛍光体、緑色蛍光体を混合したり、その混合割合を変化させることで様々な残光色を備えた蛍光体を合成することも可能となる。

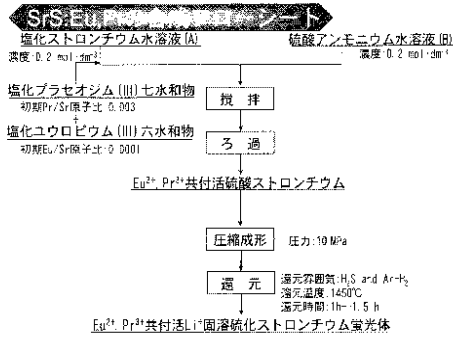
【産業上の利用可能性】

20

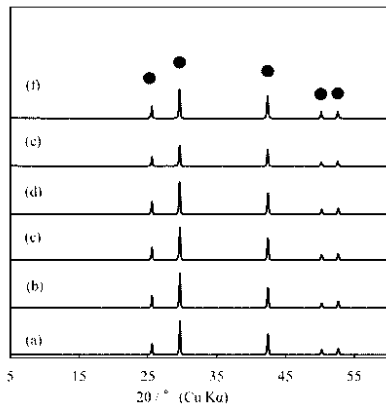
【0029】

本発明の実施形態に係る蛍光体によれば、残光時間が300分以上の長時間とされ、しかも赤色に近い残光領域とされる。このためRGBの他の三原色のうち、既に長残光を記録している他の青色蛍光体、緑色蛍光体とともに、同じ残光減衰傾向を示す蛍光体と組み合わせた混合蛍光体や蓄光塗料を生成することも可能となる。こうした混合蛍光体や蓄光塗料は、面発光体、照明体、看板などの材料として期待できるところである。

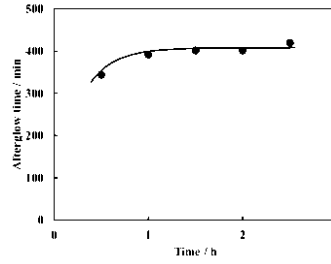
【図1】



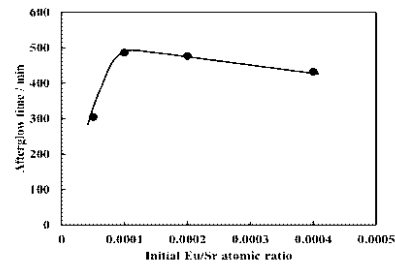
【図2】



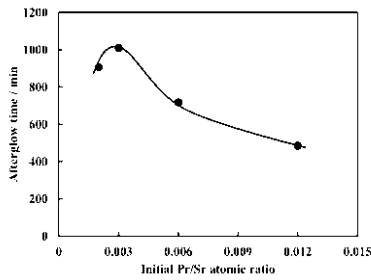
【図5】



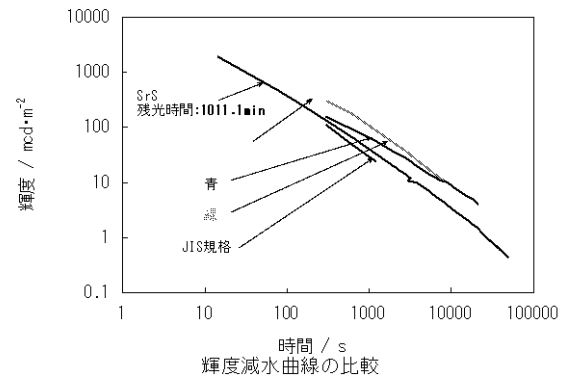
【図6】



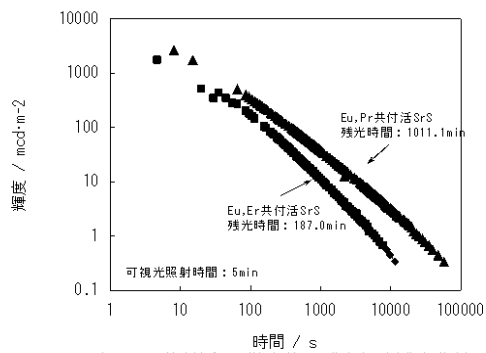
【図7】



【図9】

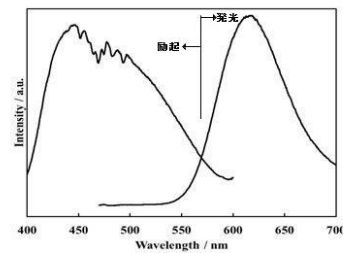


【図8】

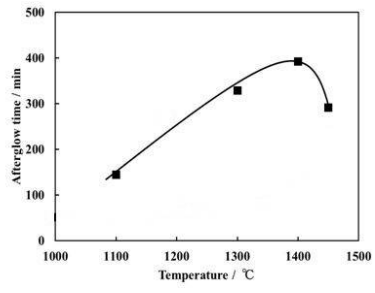


Eu, ErとEu, Pr共付活SrS蛍光体の残光輝度減衰曲線

【図3】



【 4 】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2002-510743(JP,A)

Hai-yan,Du.,et al , Photostimulated luminescence studies of electron trapping materials  
SrS:Eu<sup>2+</sup>,RE(RE=Dy<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>) , Materials Science Forum , 2011年 , Vol.66  
3-665 , pp. 264-267

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09K 11/00 - 11/89

Caplus / REGISTRY (STN)