

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5907485号  
(P5907485)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl. F I  
 C O 9 K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 B  
 C O 9 K 11/59 (2006.01) C O 9 K 11/59 C P R

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-248144 (P2011-248144)	(73) 特許権者	899000057
(22) 出願日	平成23年11月14日(2011.11.14)		学校法人日本大学
(65) 公開番号	特開2013-103980 (P2013-103980A)		東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(43) 公開日	平成25年5月30日(2013.5.30)	(74) 代理人	230100022
審査請求日	平成26年11月11日(2014.11.11)		弁護士 山田 勝重
		(74) 代理人	100084319
			弁理士 山田 智重
		(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
		審査官	西澤 龍彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩化テルビウム六水和物水溶液、塩化セリウム七水和物、及び塩化カルシウムをそれぞれ所定量採取して希釈し、その混合水溶液を所定時間攪拌し、メタケイ酸ナトリウム水溶液を希釈した水溶液を速やかに添加して混合し、 $Ce/Ca$ 原子比を0を超えて0.5以下、 $Tb/Ca$ 原子比を0.001~0.5、 $(Tb+Ce+Ca)/Si$ 原子比を1.0とし、ろ過して $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 共付活ケイ酸カルシウム水和物を合成し、その後、大気圧下で800~1,100の加熱温度で、所定の加熱時間での加熱処理を行い、 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 共付活ケイ酸カルシウムを得ることを特徴とする蛍光体の製造方法。

10

【請求項2】

前記所定の加熱時間での加熱処理を、20分~2時間の範囲で調整することとする請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】

合成される蛍光体の蛍光色を、440nmの $Ce^{3+}$ に起因する蛍光ピークと、542nmの $Tb^{3+}$ に起因する蛍光ピークの混色状態を、青色から緑色の範囲で連続的に調整可能とすることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、蛍光体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、主付活剤に対し、一種類または複数種類の共付活剤を添加し、目的の蛍光色で発光する蛍光体を製造する方法が知られ、本願発明者においても、ケイ酸カルシウムに対して様々な元素の共付活剤を添加し、目的色の発光が得られる蛍光体の製造を試みているが、例えば、下記特許文献1には、正ケイ酸アルカリ土類化合物に対してテルビウム及びセリウムを付活剤として添加し、目的の蛍光色で発光することを可能とする蛍光体の製造方法が開示されている。

10

## 【0003】

ただし、こうした従来の蛍光体の製造方法は、いずれも主剤に対する付活剤の添加により、目的の蛍光色で発光することを内容としているにとどまっている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2002-3836号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、近紫外線の照射に基づき、青色から緑色の範囲において任意の色彩に蛍光させることが可能とする蛍光体の製造方法を提供することを目的としている。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明に係る蛍光体の製造方法は、塩化テルビウム六水和物水溶液、塩化セリウム七水和物、及び塩化カルシウムをそれぞれ所定量採取して希釈し、その混合水溶液を所定時間攪拌し、メタケイ酸ナトリウム水溶液を希釈した水溶液を速やかに添加して混合し、 $Ce/Ca$ 原子比を0を超えて0.5以下、 $Tb/Ca$ 原子比を0.001~0.5、 $(Tb + Ce + Ca)/Si$ 原子比を1.0とし、ろ過して $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 共付活ケイ酸カルシウム水和物を合成し、その後、大気圧下で800~1,100の加熱温度で、所定の加熱時間での加熱処理を行い、 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 共付活ケイ酸カルシウムを得ることを特徴としている。

30

## 【0009】

本発明に係る蛍光体の製造方法において、所定の加熱時間での加熱処理を、20分~2時間の範囲で調整することが好ましい。

## 【0010】

本発明に係る蛍光体の製造方法において、合成される蛍光体の蛍光色を、440nmの $Ce^{3+}$ に起因する蛍光ピークと、542nmの $Tb^{3+}$ に起因する蛍光ピークの混色状態を、青色から緑色の範囲で連続的に調整可能とすることが好ましい。

40

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明は、青色から緑色の範囲において任意の色彩に蛍光させることが可能とする蛍光体を提供できる効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】本願発明に係る蛍光体の製造方法の第2の実施形態のフロー図である。

【図2】共付活剤として $Ce^{3+}$ のみを使用して製造される非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体の励起、発光スペクトルを示す図である。

【図3】共付活剤として $Tb^{3+}$ のみを使用して製造される非晶質ケイ酸カルシウム蛍光

50

体の励起，発光スペクトルを示す図である。

【図4】共付活剤として $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の両方を使用して製造される非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体の励起，発光スペクトルを示す図である。

【図5】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造される蛍光体のうち、添加する付活剤の $(Tb + Ce) / Ca$ 原子比を変化させて製造した各蛍光体とケイ酸カルシウム水和物(CSH)のX線回折装置での出力比較データを示す図である。

【図6】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造される蛍光体のうち、添加する付活剤の $(Tb + Ce) / Ca$ 原子比を変化させて製造した各蛍光体とケイ酸カルシウム水和物(CSH)のDAT装置での出力比較データを示す図である。

【図7】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造される蛍光体のうち、 $Tb / Ca$ 原子比に対し、添加する付活剤の $Ce / Ca$ 原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体の励起，発光スペクトルを示す図である。

【図8】 $Ce / Ca$ 原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体の発光強度を示す図である。

【図9】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造される蛍光体のうち、 $Ce / Ca$ 原子比に対し、添加する付活剤の $Tb / Ca$ 原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体の励起，発光スペクトルを示す図である。

【図10】 $Tb / Ca$ 原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体の発光強度を示す図である。

【図11】 $Ce$ 、 $Tb$ 付活非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体のCIE色度図である。

【図12】BSON系蛍光体と、本発明に係る $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 付活非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体の発光強度を比較して示した発光スペクトル図である。

【図13】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造する蛍光体のうち、加熱温度を変化させて製造する各蛍光体とケイ酸カルシウム水和物(CSH)のX線回折装置における出力比較データを示す図である。

【図14】本願発明に係る蛍光体の製造方法により製造される蛍光体のうち、加熱温度を変化させて製造した蛍光体の各発光強度を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

先ず本願発明の発明者は、先に提案した非晶質のケイ酸カルシウムに対し、 $Tb^{3+}$ と $Eu^{3+}$ を共付活剤として添加し、合成してなるケイ酸カルシウム蛍光体(特願2011-139231)が、共付活剤の構成割合や原子比の変更により、緑色から赤色の範囲で目的の蛍光色で任意の発光できることを確認した。発明者は、非晶質のケイ酸カルシウム蛍光体に対し、他の付活剤をについて、同様に試作を繰り返したところ、本願発明に係る非晶質のケイ酸カルシウムに対し、 $Tb^{3+}$ と $Ce$ を共付活剤として添加し、合成してなる蛍光体の製造を行うことが可能となった。そうした中で、 $Tb^{3+}$ と $Ce$ からなる共付活剤を添加する場合における、共付活剤の構成割合や原子比を変更し、目的の蛍光色で発光する蛍光体の製造を下記のとおり実現した。

【0014】

本願発明に係る蛍光体の製造方法の第1の実施形態は、非晶質のケイ酸カルシウムの $Ca$ に対して $Ce$ を、 $Ce / Ca$ 原子比0から0.5となるように添加し、かつ共付活剤としての $Tb / Ca$ 原子比を0.005から0.5の範囲となるように $Tb^{3+}$ を調整し、合成して製造されるものである。

【0015】

また本願発明に係る蛍光体の製造方法の第2の実施形態は、下記の工程を経て蛍光体を得る蛍光体の製造方法に係り、具体的には図1に示すところである。

(1) 塩化テルビウム六水和物水溶液、塩化セリウム七水和物、及び塩化カルシウムをそれぞれ所定量採取して希釈する。 $Ce / Ca$ 原子比は0~0.5とする。また、 $Tb / Ca$ 原子比は0.005~0.5とする。

(2) ついで、その混合水溶液を所定時間攪拌する。攪拌時間は例えば30分とする。(

10

20

30

40

50

$Tb + Ce + Ca$  ) /  $Si$  原子比を 0.5 ~ 2.0 「最適値 1.0 ~ 1.5」とする。

(3) これに、メタケイ酸ナトリウム水溶液を希釈した水溶液を速やかに添加し、混合(例えば、室温で30分)し、ろ過し、 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 付活ケイ酸カルシウム水和物を合成する。

(4) その後、発光強度を高めるために、例えば大気圧下で加熱処理を行い、 $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 付活ケイ酸カルシウムを得る。加熱温度は例えば830、加熱時間は30分とした。なお、加熱温度としては、大気圧下で800 ~ 1,100であればよく、最適値800 ~ 950であることが望ましい。また加熱時間についても20分~2時間程度の範囲で調整すればよく、最適値30分~1時間の範囲であることが望ましい。なお、加熱処理に関しては大気圧ばかりでなく真空チャンバ内で行ってもよく、さらに加熱雰囲気についてはArあるいはAr-H<sub>2</sub>を採用することも可能とされる。

#### 【0016】

次に本願発明の発明者は、上記各実施形態に基づいて製造される付活の非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体のうち、母体としての非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としての $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の割合を上記実施形態の範囲で変化させ、共付活剤として $Ce^{3+}$ のみを使用して製造される蛍光体(図2参照)、共付活剤として $Tb^{3+}$ のみを使用して製造される蛍光体(図3参照)、共付活剤として $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の両方を使用して製造される蛍光体(図4参照)、のそれぞれについての励起、発光スペクトルの計測を行った。

#### 【0017】

その結果、図2で示す共付活剤として $Ce^{3+}$ のみを使用して製造される蛍光体CHS: $Ce^{3+}$ では、440nmの近辺を蛍光ピークとする全体青色で発光される蛍光色が確認された。また図3で示す共付活剤として $Tb^{3+}$ のみを使用して製造される蛍光体CHS: $Tb^{3+}$ では、542nmの近辺を蛍光ピークとする全体緑色で発光される蛍光色が確認された。さらに図4で示す共付活剤として $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の両方を使用して製造される蛍光体CHS: $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ では、青色と緑色の混色状態で発光される蛍光色が確認された。

#### 【0018】

次に本願発明の発明者は、上記各実施形態に基づいて製造される付活の非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体のうち、母体としての非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としての $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の割合を、上記第1の実施形態で示すように、非晶質のケイ酸カルシウムのCaに対してCeを、 $Ce/Ca$ 原子比0から0.5となるように添加し、かつ共付活剤としての $Tb/Ca$ 原子比を0.005から0.5の範囲となるように $Tb^{3+}$ を調整し、合成して蛍光体の製造を行い、製造された蛍光体の物性を観察した。

#### 【0019】

その結果、先ず図5に示すように、ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としての $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ の割合を、 $(Tb + Ce)/Ca$ 原子比0.01, 0.05, 0.10, 0.50へと順次付活剤を変化させて製造した各蛍光体は、ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の単体物に対し、順次低結晶性を示すことが確認された。

#### 【0020】

また図6に示すように、 $(Tb + Ce)/Ca$ 原子比を0.01と0.50としてそれぞれ付活剤を変化させて製造した各蛍光体とケイ酸カルシウム水和物(CSH)の単体物とでは、出力されるDAT曲線における結晶転移のピーク温度の変化が示され、共付活剤添加量を多くするのに伴い、結晶転移温度が高くなることが確認された。

#### 【0021】

続いて本願発明の発明者は、上記製造される付活の非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体において、母体としての非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としての $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ において、 $Tb/Ca$ 原子比を0.5と固定状態にするとともに、非晶質のケイ酸カルシウムのCaに対するCeを、図7に示すように $Ce/Ca$ 原子比0、

10

20

30

40

50

0.001, 0.005, 0.50と付活剤の原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体について、励起、発光スペクトルを観察した。その結果、Ceの添加に伴い、一旦発光強度は低下したが、さらに添加量を増大させることに伴い、より発光強度が増加することが確認された。ここでCe/Ca原子比を0から0.01の範囲で変化させた領域での発光強度(ピーク値において)は、図8に示すような値を示すこととなる。しかしながら、各領域においての発光色には変化が見られなかった。

#### 【0022】

続いて本願発明の発明者は、上記製造される付活の非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体において、母体としての非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としてのCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>において、Tb<sup>3+</sup>を調整し、合成するに際して、Ce/Ca原子比を0.5と固定状態にするとともに、図9に示すようにTb/Ca原子比を0, 0.05, 0.10, 0.50と付活剤の原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体について、励起、発光スペクトルを観察した。その結果、Tbの添加量の増大に伴い、発光強度が高くなることが確認され、併せてTbの添加量の増大に伴い、発光色が青色から緑色に変化することが確認された。ここでTb/Ca原子比を0から0.5の範囲で変化させた領域での発光強度(ピーク値542nmにおいて)は、図10に示すような値を示すこととなる。

#### 【0023】

さらに図11は、上記のようにして製造される付活の非晶質ケイ酸カルシウム蛍光体のうち、Ce/Ca原子比0.50を固定状態にするのに対し、Tb/Ca原子比を0, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.500と付活剤の原子比をそれぞれ変化させ、製造した各蛍光体のCIE色度図である。このCIE色度図のグラフの値からも明らかのように、Tb/Ca原子比を0から0.500の範囲で調整することにより、製造される蛍光体の蛍光色を、青色から緑色の範囲で連続的に調整することが確認された。このことは、図11のカラー対応としての参考写真1により、明らかとされる。さらに、こうした発光特性(図9に対応)を備えた実施形態に係る蛍光体は、542nmの発光ピークの値を、従来の同じ緑色発光領域に特色を有するBSON系蛍光体の発光強度と比較して見た場合(図12参照)、1.7倍以上の値を示すことが確認され、発光強度の有効性を期待できることとなる。

#### 【0024】

本願発明の発明者は、母体としての非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)に対する共付活剤としてのCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>の割合を、Tb/Ca原子比0.10, Ce/Ca原子比0.05となるように添加し、上記実施形態にある方法で加熱製造される蛍光体の、加熱温度変化に対応する物性についても併せて観察した。

#### 【0025】

その結果、先ず図13に示す加熱温度の室温、800、900、1,000とそれぞれ変化し、製造される各付活ケイ酸カルシウム蛍光体とケイ酸カルシウム水和物(CSH)の単体のX線回折装置の出力値を比較した結果から明らかのように、製造する際の加熱温度が高くなるに伴い、ケイ酸カルシウム水和物(CSH)の単体に比較して順次低い出力値を示すことが確認された。この結果、製造する際の加熱温度を上昇させることで、さらに低結晶化が促進できるものと推測できる。

#### 【0026】

また、図14に示すように、共付活剤としてのCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>の割合を、Tb/Ca原子比0.10, Ce/Ca原子比0.05となるように添加して製造した蛍光体は、製造過程における加熱温度を大気圧下で800~1,100の範囲で上昇させる場合において、低結晶下でも、発光強度を増大できることが確認された。

#### 【0027】

なお、本願発明者において、参考写真2に示すように、共付活剤としてのCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>の割合を、Tb/Ca原子比0.1, Ce/Ca原子比0.5の場合と、Tb/Ca原子比0.5, Ce/Ca原子比0.5の場合と、となるようにして製造した各蛍光体

10

20

30

40

50

について、ブラックライト照射前と照射後の各マイクロスコブ写真を撮影した。この写真からも明らかなように、原子比により同じ発光色を示すことが確認された。

【0028】

このように、本発明により製造される共付活ケイ酸カルシウムは、共付活剤としてのTb/Ca原子比を0.005から0.5の範囲となるようにTb<sup>3+</sup>を調整することとし、合成される蛍光体の発光色を、440nmのCe<sup>3+</sup>に起因する発光ピークと、542nmのTb<sup>3+</sup>に起因する発光ピークの混色状態を、青色から緑色の範囲で連続的に調整可能とすることができる。このことは、参考写真3に示すように、例えば図11に示す共付活剤としてのCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>の割合を、Ce/Ca原子比0.5とし、Tb/Ca原子比を0, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.500

10

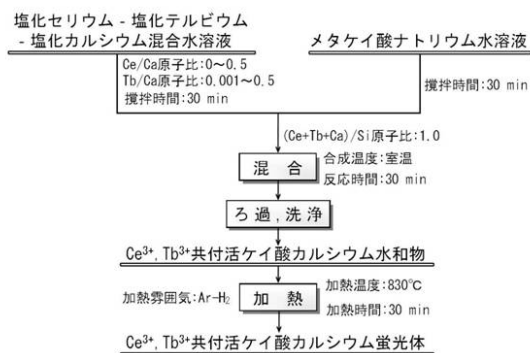
【産業上の利用可能性】

【0029】

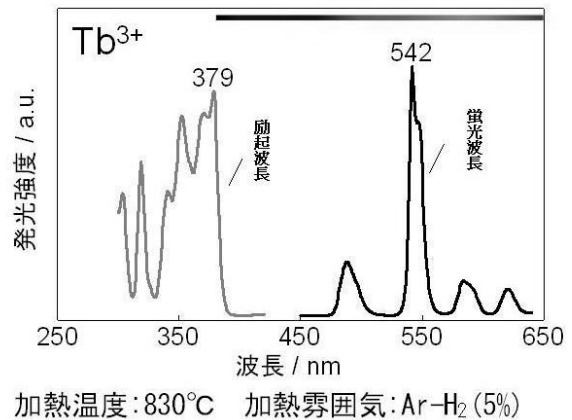
本発明に係る蛍光体の製造方法によれば、得られる蛍光体は、非晶質ケイ酸カルシウムに対し、共付活剤としてのTb/Ca原子比を0.005から0.5の範囲となるようにTb<sup>3+</sup>を調整することにより、紫外線の照射に基づき、青色から緑色の範囲において連続的に、任意の色彩に発光させることが可能となるため、極めて有用である。よって、EL素子用の蛍光体、バックライト用のパネル、面発光体、照明体、掲示板などの材料として任意の配色による蛍光体を得ることが可能となる。

20

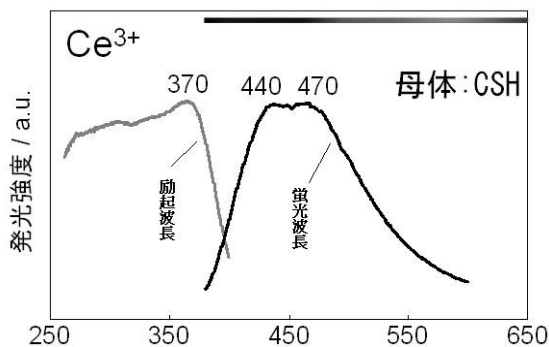
【図1】



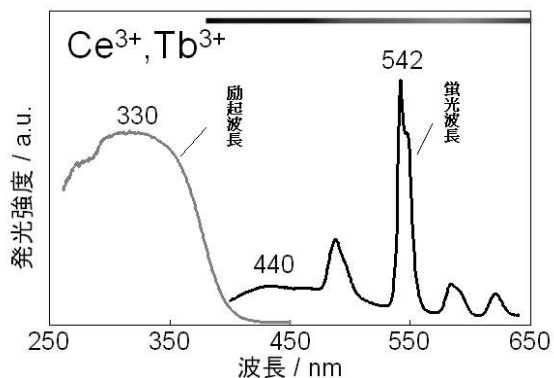
【図3】



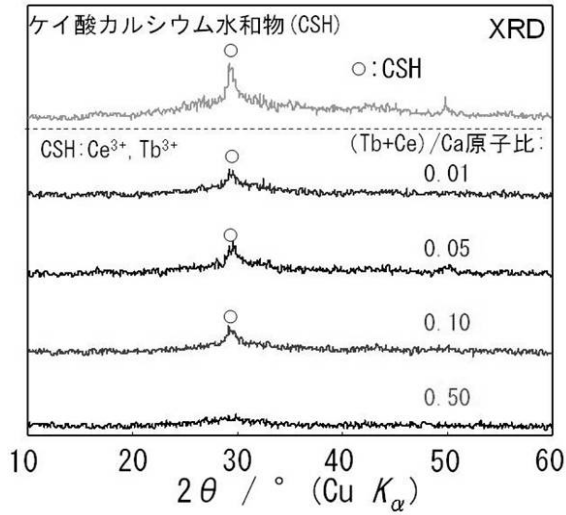
【図2】



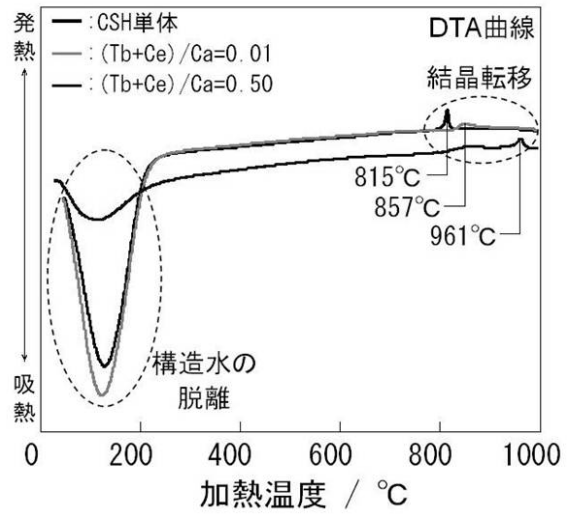
【図4】



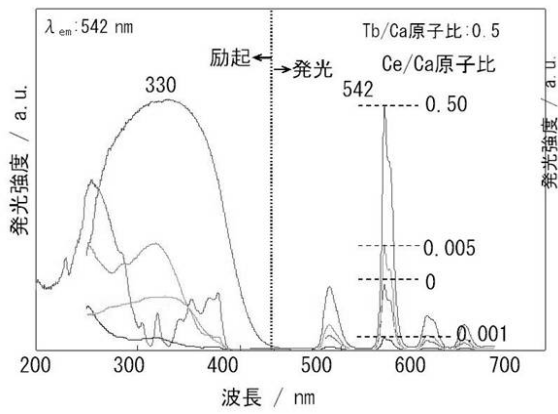
【図5】



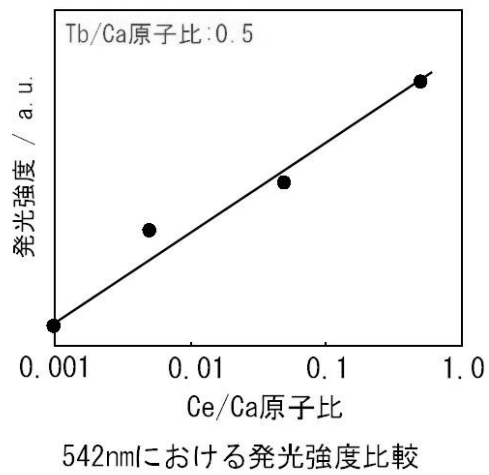
【図6】



【図7】

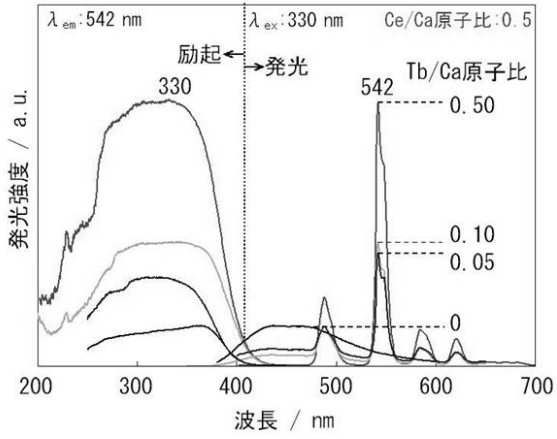


【図8】

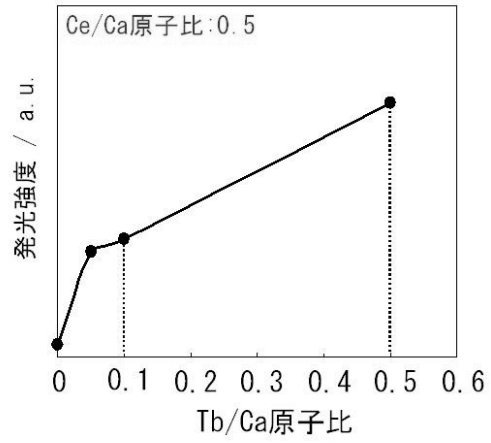


542nmにおける発光強度比較

【図9】

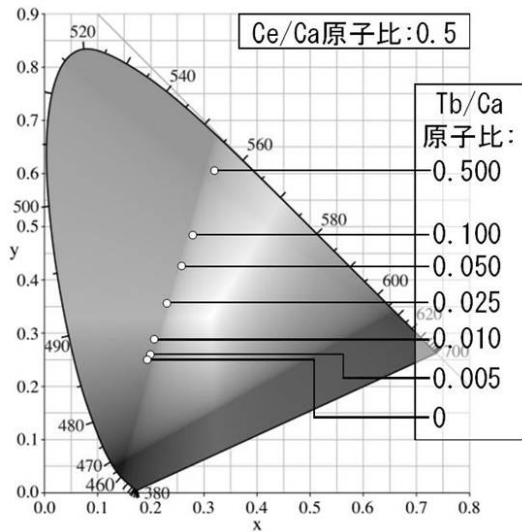


【図10】

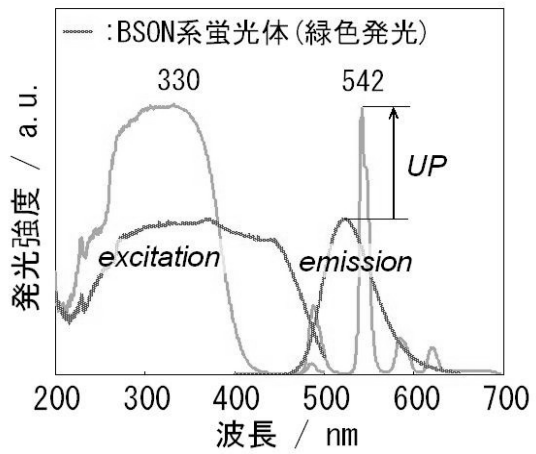


542nmにおける発光強度比較

【図11】

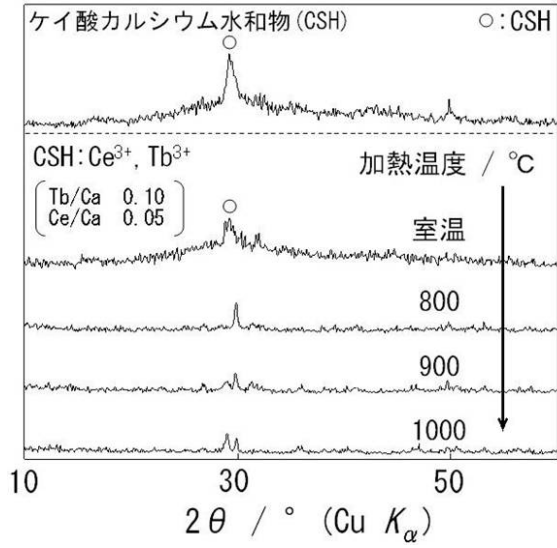


【図12】

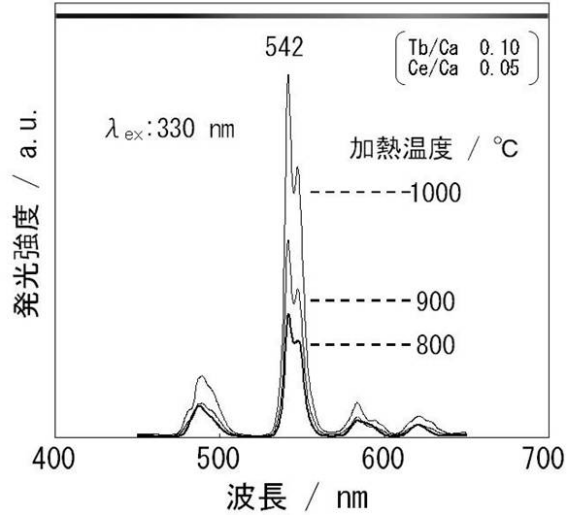




【図 1 3】



【図 1 4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-178823(JP,A)

特開2010-209210(JP,A)

Journal of Luminescence, 2012年, 132, 2992-2996

Journal of the Ceramic Society of Japan, 2002年, 110[8], 755-760

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89

CAplus/REGISTRY(STN)