

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/071203 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071169
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 18 日(18.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-323562 2008 年 12 月 19 日(19.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 裕司 (KIMURA Yuji) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 高井 康 (TAKAI Yasushi) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目

6 番 1 号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
川添 博文 (KAWAZOE Hirofumi) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

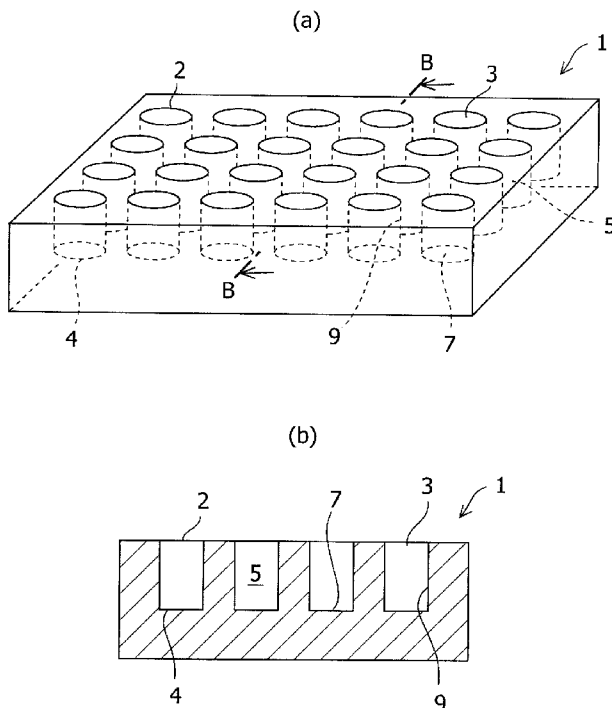
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 3 丁目 2 番 1 2 号 赤坂ノアビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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

[続葉有]

(54) Title: SOLID LIGHT-ACCUMULATING PHOSPHOR CERAMIC

(54) 発明の名称: 無垢の蓄光蛍光体セラミックス

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a light-accumulating phosphor ceramic wherein the phosphor in a deep portion can be effectively used. Specifically disclosed is a solid light-accumulating phosphor ceramic which is provided with a recessed portion in the surface to be irradiated with light. The recessed portion is formed so that the light-receiving area is increased when compared with the case where no recessed portion is provided, and so that the afterglow luminance as measured from the direction perpendicular to the surface to be irradiated with light is increased.

(57) 要約: 深部の蛍光体を有効に活用することができる蓄光蛍光体セラミックスを提供する。光照射表面に凹部を備えた無垢の蓄光蛍光体セラミックスであって、該凹部は、形成されていない場合に比べて受光面積を高め、かつ、前記光照射表面に垂直な方向から測定した残光輝度を高めるように形成されている無垢の蓄光蛍光体セラミックスである。



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：無垢の蓄光蛍光体セラミックス

技術分野

[0001] 本発明は、避難経路表示板や補助照明、サイン、タイル等に使用することのできる無垢の蓄光蛍光体セラミックスに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、蓄光蛍光体は災害時の対策として、地下鉄構内や高層ビルなどの避難経路表示等で需要が増加しつつある。蓄光蛍光体は通常粉体として販売されており、これを透明樹脂に練り込んだり、塗料に分散せたりして成形体や表示板などの構造体として利用するのが普通である（例えば、特許文献1、2等を参照）。

[0003] また、特殊な例としては、蓄光蛍光体粉をガラス粉（フリット）と混合して数百℃でガラスを溶融して複合セラミックス構造体として利用する方法も提案されている（特許文献3、4等を参照）。

[0004] 更に、蓄光蛍光体粉そのものを成形・焼結して、無垢の緻密な蓄光蛍光体セラミックスを得る方法も提案されている（特許文献5、6等を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－129351号公報

特許文献2：特開平9－146482号公報

特許文献3：特開2000－319832号公報

特許文献4：特開平10－101371号公報

特許文献5：特開2005－105116号公報、段落0017等

特許文献6：特開平11－181420号公報、段落0004、0010等

特許文献7：特開2007－118203号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの製品は製造工程が長く、高価な割にコストに見合った残光輝度が得られていないのが現状である。

[0007] 樹脂などの有機材料中に蓄光蛍光体粒子を分散した製品は耐候性に劣り、屋外にて使用した場合、短期間で樹脂が失透したり黄ばんだりして励起光が弱められる。更に、樹脂などの有機材料は若干の吸水性がある為、雨水等が徐々に浸透して蓄光蛍光体粒子の表面に達し、蛍光体が徐々に加水分解され、蓄光性能が劣化していく。

特許文献7では、樹脂材料をシリコン樹脂にすることにより耐候性を高めてはいるが、これとて半永久的というわけではなく、通常の樹脂材料と比較して劣化速度が数年遅くなるという程度のものである。

[0008] ガラス中に蓄光蛍光体粒子を溶融分散した複合セラミックス体の場合、耐候性については問題ないのであるが、ガラスの融点以上の高温で溶融するため、ガラスと蓄光蛍光体粒子が反応して、蓄光性能が劣化するという問題をかかえている。

[0009] 更に、蓄光蛍光体粒子を樹脂やガラスなどの媒体に分散した製品は粒子表面での励起光の散乱損失が起こりやすく隠蔽性が強い為、数百ミクロン以上の深部の蛍光体は励起されずに無駄になり、十分な残光が得られない。

[0010] これらに対して、蓄光蛍光体粒子そのものを焼結することによって作られる無垢の蓄光蛍光体セラミックスは、上記の媒体分散型製品と比較して耐候性が非常に高く、また、粒子同士が焼結によって緻密な連結構造となり散乱損失が起きにくいので、残光輝度も向上する。

[0011] しかしながら、その場合でも励起光が侵入できる深さは数ミリ程度までであり、蛍光体自体の強力な励起光吸収性の為、数ミリ以上の深部に有効に励起光を届かせることはできない。これは透明性のある緻密質の焼結体であっても同様であり、やはり深部の蛍光体が有効に活用されないので、十分な残光輝度は得られない。

本発明は、上記現状に鑑み、深部の蛍光体を有効に活用することができる蓄光蛍光体セラミックスを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は上記問題を解決するために、輝度の向上を鋭意検討した結果、無垢の蓄光蛍光体セラミックスの表面に受光面積を高め、かつ、前記光照射表面に垂直な方向への残光放射を高めるような凹部構造を形成すると、蓄光エネルギー総量が増加し、従来の蓄光蛍光体セラミックス製品の数倍の残光輝度を示すことを発見し、本発明に至った。

[0013] 本発明の要旨は、光照射表面に凹部を備えた無垢の蓄光蛍光体セラミックスであって、該凹部の内部の表面積と該凹部を規定する凸部表面（頂面）の表面積との合計の面積が前記光照射表面の投影面積に比べて大きく、かつ、前記光照射表面に垂直な方向から測定した残光輝度を高めるように前記凹部が形成されている無垢の蓄光蛍光体セラミックスである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、焼結体中であるが故に粒子による励起光の散乱損失が無く、励起光が直接当たる表面積が増え、かつ、光照射表面に垂直な方向に従来蓄光製品の数倍の残光輝度を示す蓄光蛍光体セラミックス焼結体を得ることができ、これは屋外でも半永久的に使用できるほど耐候性が高く、その利用価値は極めて高い。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスの一態様の模式的斜視図（a）とそのB—B断面図（b）である。

[図2]種々の開口形状を有する凹部を形成した本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスの模式的斜視図（a）（c）（e）ならびに各斜視図に対応するB—B断面図（b）、D—D断面図（d）、F—F断面図（f）である。

[図3]本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスの一態様の模式的斜視図（a）とそのB—B断面図（b）である。

[図4]本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスの一態様の模式的斜視図（a）とそのB—B断面図（b）である。

[図5]本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスに設けた凹部の内部の面積を算

出するための寸法図である。

符号の説明

- [0016] 1 蓄光蛍光体セラミックス
2 凹部の開口面外周
3 凹部開口面
4 凹部の底面外周
5 凹部
6 凹部の開口面外周と底面外周とを最小距離で結ぶ直線
7 凹部底面
8 開口面に対する垂線
9 凹部内側壁面
1 2 縁部

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の蓄光蛍光体セラミックスは、避難経路表示板や補助照明、サイン、タイル等の製品に使用されるものである。

- [0018] 本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスは、光（可視光）照射表面に凹部を備えた無垢の蓄光蛍光体セラミックスであって、該凹部は、形成されていない場合に比べて受光面積を高め、かつ、前記光照射表面に垂直な方向から測定した残光輝度を高めるように形成されている無垢の蓄光蛍光体セラミックスである。

蓄光性構造体の表面に凹部を形成すると、開口面に垂直な方向からの見た目が同じ面積であっても、励起光が当たる表面積は増大する。これによって、励起される蓄光蛍光体の総量が増えることになり、残光の発生量が増大する。さらに、凹部の構造を工夫することによって、光照射表面に垂直な方向への出射量を増大することができる。

更に、蓄光性構造体の材質を無垢の蓄光蛍光体セラミックスにすると、粒子による励起光の散乱損失が無いので、深さ方向に於いても励起される蓄光

蛍光体の総量が増えることになり、残光輝度はより強くなる。

本明細書において、「蓄光蛍光体セラミックス」が「無垢」であるとは、実質的に蓄光蛍光体組成成分のみからなることを意味する。「実質的に蓄光蛍光体組成成分のみ」とは、蓄光蛍光体組成成分に加えて、蛍光体の合成時に少量加えることのある反応促進剤であるフラックス成分を任意成分として含みうることを意味する。

よって、本発明にかかる蓄光蛍光体セラミックスは、全組成中に80モル%～100モル%、好ましくは90～100モル%の蛍光体成分を含み、任意成分としてフラックス成分を全組成中0～20モル%、好ましくは0～10モル%含みうるものである。

[0019] 凹部のサイズは、形成されていない場合に比べて受光面積を高め、かつ、前記光照射表面に垂直な方向から測定した残光輝度を高めることが可能であれば特に限定されないが、ひとつの目安として、セラミックスの光照射面の面積、具体的には凹部内の表面積と凸部平面の合計の幾何学的面積を S 、表面の投影面積（＝平面部分の面積）を S_0 としたとき、 (S/S_0) （つまり凹凸による表面積の増大率）で表すことができる。 S_0 は表面に凹凸が無く、全く平滑であるときの面積を意味する。増大した表面積 S には、意図しない表面の単なる粗さによる増大分は含まない。この「粗さ」とは、制約するわけではないが大ざっぱに言って、粗さ計で測定して最大粗さ（ H_{max} ）が1mm未満程度の粗面を意味する。 (S/S_0) は1.0より大、好ましくは1.2以上、10未満が良く、より好ましくは、1.5以上8未満が好ましい。凹凸が少ない場合には効果が薄く、10以上では、効果のわりに、形成コストが高くなる場合がある。

上記凹凸による表面積の増大率 (S/S_0) はマイクロスコープ等を用いて凹部の立体像寸法を測定し、コンピュータ等による演算処理にて得られた値である。具体例として、例えば凹部形状が逆円錐状および逆円錐柱状の場合、 (S/S_0) は、図5に示すように3次元測定機で得られた角度値（ θ ）、マイクロメータで得られた開口径値（ D_1 ）、デプスマータで得られた深さ

値（ L_2 ）に基づいて、凹部の底面積および円錐柱の側面積を算出し、下記計算式によって計算することができる。

$$d1=D1/2/\sin \theta$$

$$D2=D1-2*\tan \theta *L2$$

$$d2=D2/2/\sin \theta$$

$$S/S_a=[S_a-\pi*(D1/2)^2*穴個数+\{\pi*(D1/2*d1-D2/2*d2)+\pi*(D2/2)^2\}*穴個数]/S_a$$

[0020] さらに上記凹部は、底面を有し、開口面の形状、凹部底面の形状、ならびに、前記開口面に平行な凹部断面の形状が、互いに合同形状または相似形状であることが好ましい。

開口面の形状としては特に限定されないが、円形、または、多角形（四角形、六角形）であることが好ましい。

図1に蓄光蛍光体セラミックス1の一態様の模式的斜視図を示す。図1では、セラミックス表面に開口面3の形状が円形であり、底面7もまた開口面と同径の円形である凹部5が表面から垂直な方向に形成されている。

開口面の形状、凹部底面の形状、ならびに、前記開口面に平行な凹部断面の形状が、互いに合同形状または相似形状でないような形状、例えば、断面形状が不規則な起伏や、図3に示すように底面を有しない波板状の凹部形状の場合でも、残光の発生量自体は増加するものの、凹部内側壁面（側面）9で反射するときに開口面3に垂直な方向以外の方向に逃げていく残光が多く、若干効果が薄れる場合がある。

[0021] 残光輝度を上げるために、凹部5の底面7はもちろん、凹部5の内壁（側面）9も蓄光性であることが好ましい。図2に種々の開口面形状を有する凹部断面図示す。凹部5の開口面外周2と底面外周4とを最小距離で結ぶ直線6と、凹部開口面3に対する垂線8とがなす角度は、 -15° 以上 45° 未満の範囲であることが好ましい。図2（c）および（d）に示すように -15° 未満では凹部からの残光の凹部底面7に垂直な方向8への取り出し効率が悪くなる場合があり、図2（e）および（f）に示すように 45° 以上で

あると、凹部底面 7 に垂直な方向 8 以外の方向に逃げる残光が多く、効果が薄れる場合がある。このように本発明は、光照射表面に垂直な方向への残光輝度を高めるように凹部を形成するものであるもので、単に受光面積を広げる構造を教示、示唆するような他分野、例えば、光触媒分野等にみられる凹部構造とは著しく相違する。

[0022] 凹部開口面 3 の円換算直径は、0.1 mm 以上、100 mm 以下であることが好ましい。0.1 mm 未満であると、凹部 5 の形成が難しくなる場合があり、100 mm を超えると、表面積の増大効果が低くなる場合がある。

[0023] 凹部 5 の深さは、凹部開口面 3 の円換算直径の 0.3 ～ 4 倍であることが好ましく、さらに 0.3 ～ 3 倍であることが好ましい。0.3 倍未満であると表面積の増大割合が低いので効果が薄くなる場合があり、4 倍を超えると、面積は増大するものの、励起光や残光が内壁面（側面）に反射する回数も増えるので、効果が頭打ちになる場合がある。

[0024] 図 4 は、光照射表面に開口面 3 の形状が正方形である、凹部 5 を形成した蓄光蛍光体セラミックス 1 を示す。図 4 から明らかなように、蓄光蛍光体セラミックスの表面には、凹部 5 が一定の間隔長さ L を隔てて多数個あることが好ましい。

隣接する凹部の間隔長さ L は、0.1 mm ～ 10 mm であることが好ましい。0.1 mm 未満であると、内壁面 9 の強度が弱くなる場合があり、10 mm を超えると、励起面積の増大効果が低くなる場合がある。

また蓄光蛍光体セラミックスの光照射表面の投影面積（ S_a ）に占める開口面 3 以外の縁部 12 の面積を S_1 、開口面 3 の面積を S_2 として、面積比（ S_1/S_2 ）が 0.1 ～ 10 であることが好ましい。0.1 未満であると、内壁面 9 の強度が弱くなる場合があり、10 を超えると、励起面積の増大効果が低くなる場合がある。

[0025] なお、本発明の蓄光蛍光体セラミックスに用いられる蓄光蛍光体としては、市販品として硫化亜鉛やアルカリ土類金属のアルミン酸塩を結晶母体とするものがポピュラーであるが、焼結によって実質的に蓄光蛍光体からなるセ

ラミックスにできる長残光性蛍光体であれば全て適用可能である。

かかる蓄光蛍光体としては、MがSr、Ca、Ba、Mgのうち少なくともいずれか1つの元素で、 $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 、 $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Dy}$ 、 Ca, Sr 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $(\text{Ca, Sr})\text{S}:\text{Bi}$ 、 $(\text{Zn, Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 型などが具体例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。

現状では、最も残光輝度が高く耐候性にも優れる希土類元素を付括したアルカリ土類金属のアルミン酸塩が実用的で好ましい。アルカリ土類金属のアルミン酸塩は、特許第2543825号、特許第3232548号などに例示されているが、これらの文献においては粉体での蛍光を利用するに留まっている。

[0026] 本発明の蓄光蛍光体セラミックスは、蓄光蛍光体粒子を成形・焼結することによっても製造できるが、より好ましくは、蓄光蛍光体の原料粉末混合物を所望の凹部形状を有するように成形し、蛍光体化反応と焼結を同時に行うとよい。既存の蓄光蛍光体粒子は一般的に成形性や焼結性が悪く、成形時の圧力や焼結に必要な温度が高くなるので製造コストが高くなる。これに対し、原料粉末混合物で無垢の蛍光体にすることより、焼成時の化学反応によって蓄光蛍光体組成物が生成される際に焼結が容易に進むので、比較的低い成形圧（ $0.1\text{ kg/cm}^2 \sim 500\text{ kg/cm}^2$ ）や比較的低い焼結温度（ $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ）にてセラミックスを得ることが出来る。

焼結は、アルゴン、窒素、一酸化炭素等の非酸化性ガス、もしくは水素を含んだ窒素等の弱還元性ガス雰囲気下で行うことができる。

蓄光蛍光体の主原料粉末の各物質の平均粒子径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。上記平均粒子径は、レーザー回折法によって測定し得られる値である。

[0027] 本発明の蓄光蛍光体セラミックスにおける凹部の形成方法は特に限定しないが、凹凸を有する型による成形や、平面成形体の表面に研削や凹部形成加

工等の機械加工等により、成形体として作成する時点で加工処理を施す。凹部形成は平面成形体を焼結した後にドリル加工等によって行うことも可能であり、かかる形成方法を排除するものではない。また、平面構造体を３次元的に組み合わせることによっても可能である。

[0028] 本発明の蓄光蛍光体セラミックスは、表面保護やデザイン上の目的でその表面に透明樹脂をコーティングしたり、透明なガラスフリットを焼付けコーティングしてもよい。

実施例

[0029] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれによって限定されない。

(実施例１) (比較例１) <平面構造体の凹部形成加工>

アルミナ 640 g (平均粒子径: $1.2 \mu\text{m}$) と炭酸 Sr 890 g (平均粒子径: $2.2 \mu\text{m}$) と酸化 Dy 22 g (平均粒子径: $5.7 \mu\text{m}$) と酸化 Eu 11 g (平均粒子径: $6.5 \mu\text{m}$) とホウ酸 30 g (平均粒子径: $500 \mu\text{m}$) をボールミルで 6 h r 混合し、原料粉末混合物を得た。

この 150 g を 100 mm 角の金型を用いて 100 kg/cm^2 のプレス圧で平板状 ($100 * 100 * 10 \text{ t}$) に成形した。平板状の成形体は 2 つ作成し、1 つの上面部には直径 5 mm、深さ 5 mm の円柱状の凹部を 5 mm 間隔で研削加工によって 81 個形成した。両者をアルミナ板上に置いて、 1300°C にて 3 時間 (窒素雰囲気下) 焼結し、無垢の蓄光蛍光体セラミックスを得た。

セラミックスの寸法は焼結によって $71 * 71 * 7 \text{ t}$ となり凹凸サンプルの凹部穴径は平均 3.6 mm 、深さは平均 3.7 mm であった。よって、 $(S/S_a) = (71 * 71 + 3.6 * 3.14 * 3.7 * 81) / (71 * 71) = 1.67$ となる。

両者の上面部に 5000 Lx の D65 標準光を 10 分間照射し、照射をやめて 60 分後に、輝度計 (コニカミノルタ社製 LS-100) に光照射表面に垂直な方向から残光輝度を測定したところ、凹部形成加工したものは 43

0 mCd/cm²と、平板サンプルの220 mCd/cm²と比べて、約2倍の残光輝度を示した。

なお、比較例1は、実施例1を研削加工しない無垢の蓄光蛍光体セラミックスである。

[0030]

[表1]

	凹部形状	開口部直径 or 辺長さ		底面部直径 or 辺長さ		深さ		穴間隔		開口角	深さ/ 開口部直径	三次元面積 S/投影面積 Sa	残光輝度 mCd/cm ²
		mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm				
比較例1	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	220
実施例1	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.6	0°	0°	1.03	1.67	430
実施例2	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	5.2	3.6	3.6	0°	0°	1.44	1.94	480
実施例3	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	1.7	3.6	3.6	0°	0°	0.47	1.31	320
実施例4	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	0.8	3.6	3.6	0°	0°	0.22	1.15	250
実施例5	逆円錐台状	3.6	3.6	1.6	1.6	1.7	3.6	3.6	30°	30°	0.47	1.13	280
実施例6	逆円錐台状	3.6	3.6	0.7	0.7	1.7	3.6	3.6	40°	40°	0.47	1.09	250
実施例13	逆円錐状	3.6	3.6	0	0	1.8	3.6	3.6	45°	45°	0.5	1.07	230
実施例7	正四角柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.6	0°	0°	0.91	1.86	430
実施例8	円柱状	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0°	0°	1	2.53	430
実施例9	円柱状	1.7	1.7	1.7	1.7	3.7	1.7	1.7	0°	0°	2.18	4.32	480
実施例10	円柱状	1.7	1.7	1.7	1.7	5.2	1.7	1.7	0°	0°	3.06	5.67	490
実施例11	円柱状	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	5.5	5.5	0°	0°	1	1.31	250
比較例2	なし	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	1.00	180
実施例12	円柱状	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	0°	0°	1	1.69	340
比較例3	なし	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	1.00	90
比較例4	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	0°	0°	1	1.67	110
比較例5	なし	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	1.00	120
比較例6	円柱状	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.6	0°	0°	1	1.69	140

[0031] (実施例 2～7、実施例 13) 凹部の形状、寸法を変えたこと以外は実施例 1 と同様にして、無垢の蓄光蛍光体セラミックスを得た。セラミックスの外寸法は全て $71 \times 71 \times 7 \text{ t}$ となり、その他の寸法形状及び残光輝度は表 1 に示した通りであった。(寸法は焼結後の平均数値)

(実施例 8～11) 凹部の形状、寸法と穴間隔とを変えたこと以外は実施例 1 と同様にして、無垢の蓄光蛍光体セラミックスを得た。凹部は 400 個形成した。(実施例 11 は 81 個。) セラミックスの外寸法は全て $71 \times 71 \times 7 \text{ t}$ となり、その他の寸法形状及び残光輝度は表 1 に示した通りであった。(寸法は焼結後の平均数値)

(実施例 12、比較例 2) <蓄光蛍光体粉を焼結した場合>

市販の蓄光蛍光体粉(根本特殊化学(株)製 商品名: GLL300F SrAl₂O₄:Eu, Dy) 120g を 76mm 角の金型を用いて 1 t/cm^2 の圧力で平板状にプレス成形した。平板状の成形体は 2 つ作成し、1 つの上面部には直径 3.9mm、深さ 3.9mm の円柱状の凹部を 3.9mm 間隔で研削加工によって 81 個形成した。両者をアルミナ板上に置いて、1450℃にて 3 時間(窒素雰囲気下)焼結し、無垢の蓄光蛍光体セラミックスを得た。セラミックスの外寸法は焼結によって $70 \times 70 \times 7 \text{ t}$ となり凹凸サンプルの凹部穴径は平均 3.7mm、深さは平均 3.6mm であった。残光輝度を実施例 1 と同様にして測定したところ、凹部形成加工したものは 340 mCd/cm^2 と、平板サンプルの 180 mCd/cm^2 と比べて、約 2 倍の残光輝度を示した。

比較例 2 は、実施例 12 において、研削加工しない蓄光蛍光体セラミックスを用いた。

[0032] (比較例 3、4) <蓄光蛍光体粉をガラスに分散した場合>

市販の蓄光蛍光体粉(根本特殊化学(株)製 商品名: GLL300F 前出) 47g を無鉛ガラスフリット 47g と混合し、固いペースト状になるように水を加えた。得られたペーストを 78mm 角の金型を用いて平板状に成形・乾燥した。平板状の成形体は 2 つ作成し、1 つの上面部には直径 4.

0 mm、深さ 4. 0 mm の円柱状の凹部を 4. 0 mm 間隔で研削加工によって 81 個形成した。両者を、アルミナ粉を塗布したアルミナ板上に置いて、700℃で 60 分間（窒素雰囲気下）焼成し、ガラス複合のアモルファスタタイプの蓄光セラミックスを得た。セラミックスの寸法は焼成によって 70 * 70 * 7 t となり凹凸サンプルの凹部穴径は平均 3. 6 mm、深さは平均 3. 6 mm であった。残光輝度を実施例 1 と同様にして測定したところ、凹部形成加工したものは 110 mCd / cm²（比較例 4）と、平板サンプルの 90 mCd / cm²（比較例 3）と比べて、若干の増大が見られたものの、無垢の結晶組織を有する実施例 12 の蓄光蛍光体セラミックスと比較して凹部形成による残光増大効果は非常に低いものであった。原因としては、蓄光蛍光体が分散粒子の状態で存在するために、凹部内面で起こる励起光や残光の反射において散乱等による損失が大きいと考えられる。なお、比較例 3 は、比較例 4 において研削加工しなかった蓄光体である。

[0033]（比較例 5，6）＜蓄光蛍光体粉を樹脂に分散した場合＞

市販の蓄光蛍光体粉（根本特殊化学（株）製 商品名：GLL300F 前出）25 g を透明シリコーン樹脂（信越化学工業（株）製 商品名：KE-10 9A, B (1:1) 混合物）50 g に分散混合し、その内の 50 g を 70 mm 角の金型に鑄込んで 80℃で 1 時間加熱硬化成形した。平板状の成形体は 2 つ作成し、外寸法は 70 * 70 * 7 t であった。そして、1 つの上面部には直径 3. 6 mm、深さ 3. 7 mm の円柱状の凹部を 3. 6 mm 間隔で研削加工によって 81 個形成した。

比較例 5 は、比較例 6 における研削加工をしなかった場合の蓄光蛍光体である。

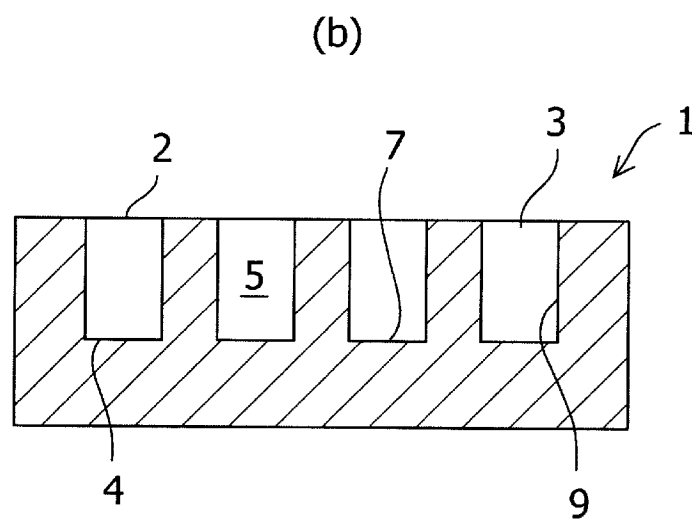
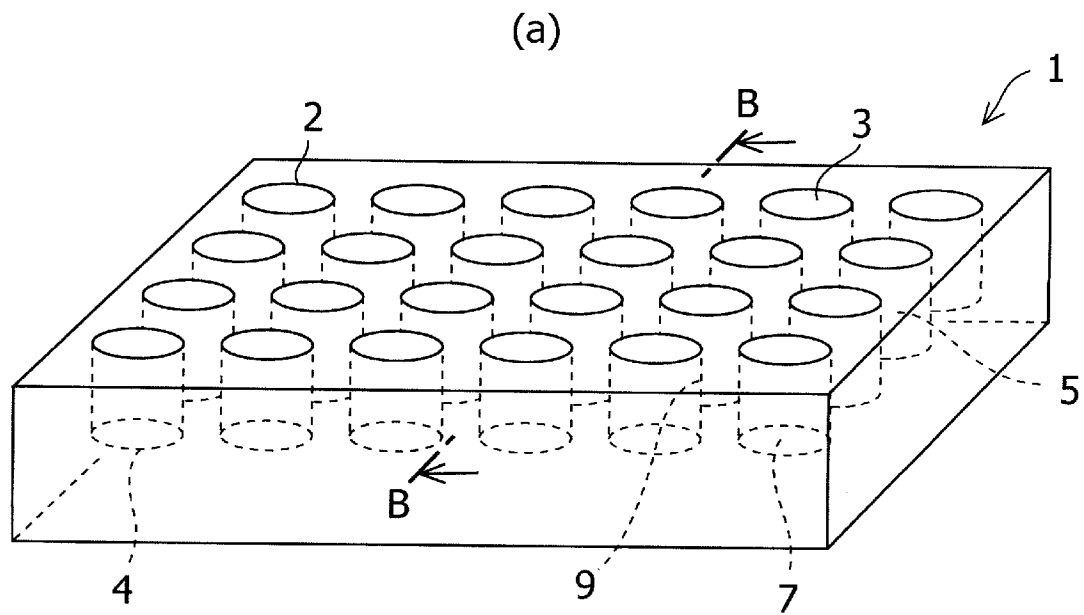
残光輝度を実施例 1 と同様にして測定したところ、凹部形成加工したものは 140 mCd / cm²（比較例 6）と、平板サンプルの 120 mCd / cm²（比較例 5）と比べて、若干の増大が見られたものの、実施例 12 等の無垢の蓄光蛍光体セラミックスと比較して凹部形成による残光増大効果は非常に低いものであった。原因としては、蓄光蛍光体が分散粒子の状態で存在する

ために、凹部内面で起こる励起光や残光の反射において散乱等による損失が大きいとされる。

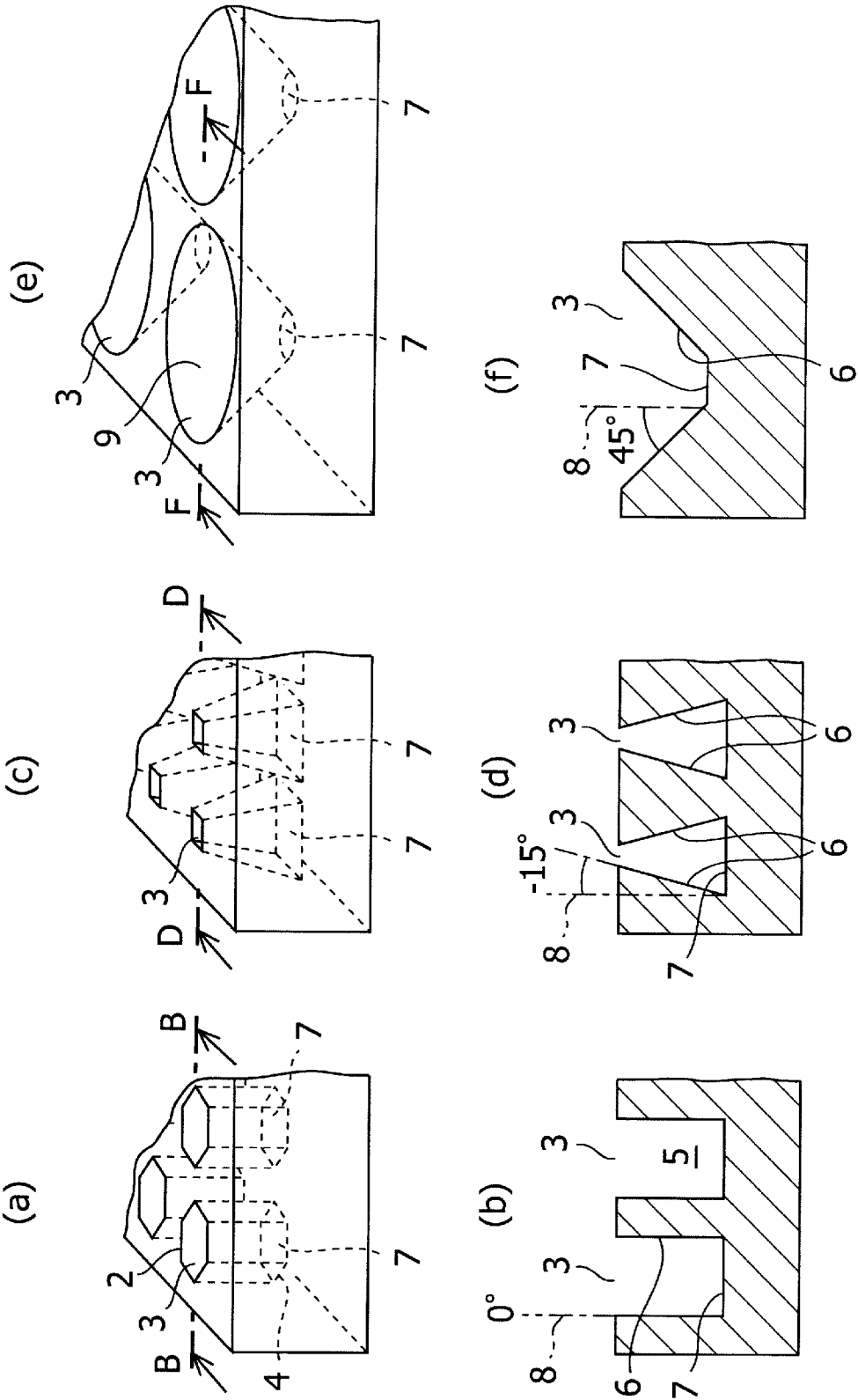
請求の範囲

- [請求項1] 光照射表面に凹部を備えた無垢の蓄光蛍光体セラミックスであって、
- 該凹部は、形成されていない場合に比べて受光面積を高め、かつ、前記光照射表面に垂直な方向から測定した残光輝度を高めるように形成されている無垢の蓄光蛍光体セラミックス。
- [請求項2] 前記凹部は、底面を有し、該凹部の開口面の形状、底面の形状、ならびに、前記開口面に平行な凹部断面の形状が、互いに合同形状または相似形状であることを特徴とする請求項1に記載の無垢の蓄光蛍光体セラミックス。
- [請求項3] 前記凹部の開口面外周と底面外周とを最小距離で結ぶ直線と、前記凹部の開口面に対する垂線とがなす角度が、 -15° 以上 45° 未満の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の無垢の蓄光蛍光体セラミックス。
- [請求項4] 該凹部の開口面から該凹部の最も深い位置までの最短距離が、前記凹部開口面の円換算直径の 0.3 倍以上 4 倍以下であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の無垢の蓄光蛍光体セラミックス。
- [請求項5] 該凹部の開口面から該凹部の最も深い位置までの最短距離が、 0.3 倍以上 3 倍以下であることを特徴とする請求項4に記載の無垢の蓄光蛍光体セラミックス。
- [請求項6] 蓄光蛍光体の原料粉末混合物を、光照射する面に凹部を形成するように成形し、反応と焼結を同時に行うことよりなる無垢の蓄光蛍光体セラミックスの製造方法。

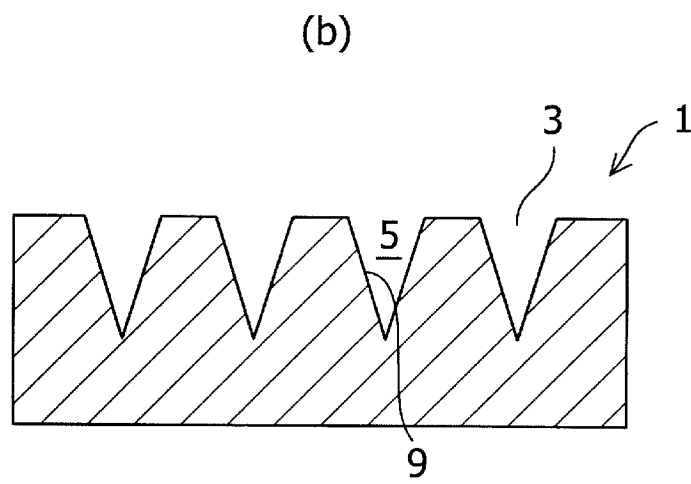
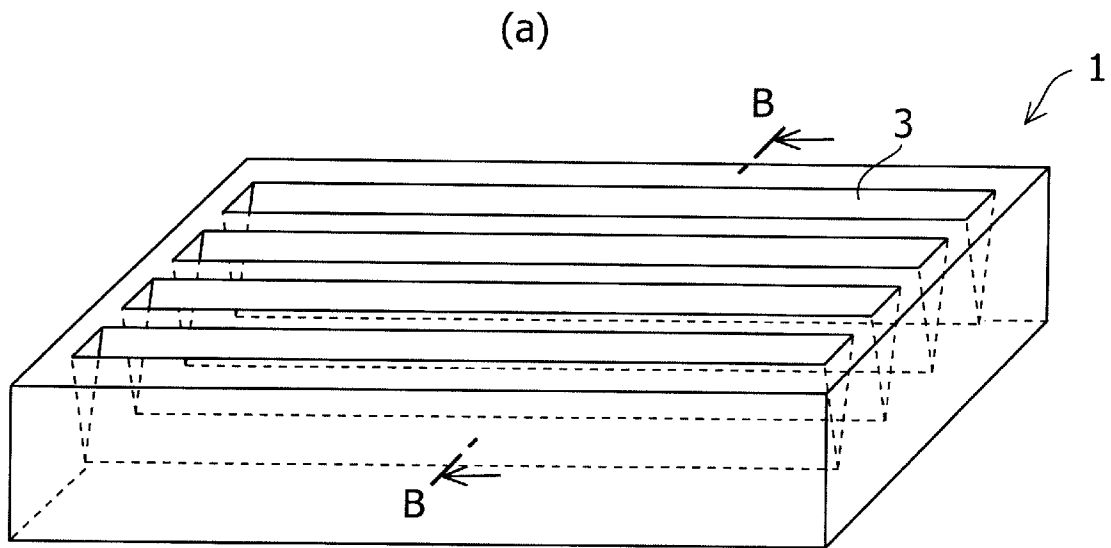
[図1]



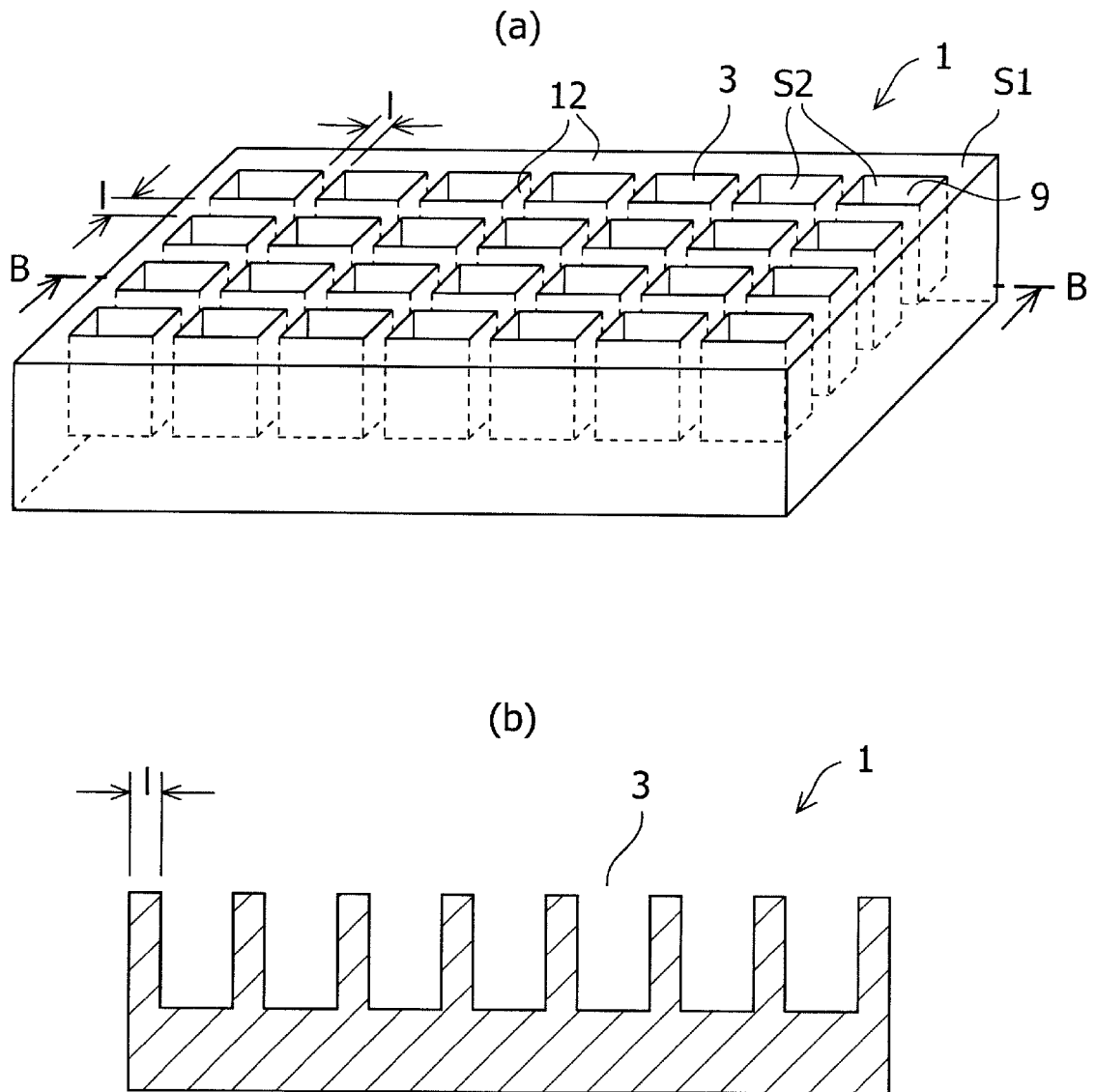
[図2]



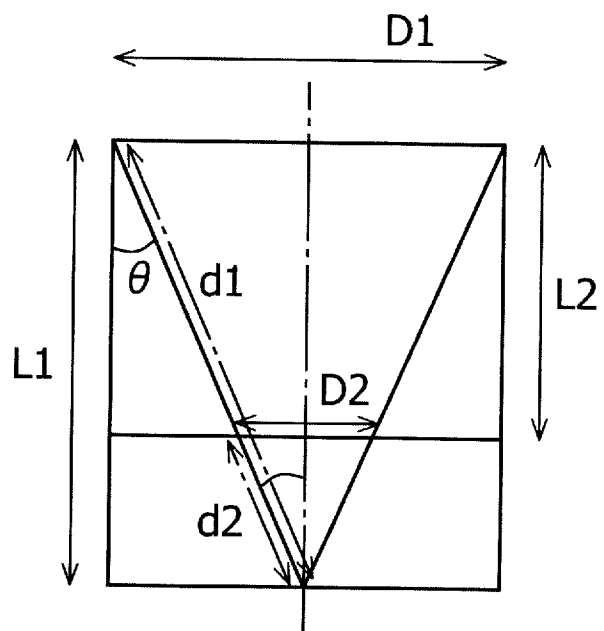
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)n

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)

C09K11/00-11/89, G09F13/20

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-105116 A (Seiko Epson Corp.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims; paragraph [0011] (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-47376 A (Seikoh Giken Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; paragraphs [0009], [0039] (Family: none)	1-6
Y	JP 8-202301 A (Rhythm Watch Co., Ltd.), 09 August 1996 (09.08.1996), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-6



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

14 January, 2010 (14.01.10)

Date of mailing of the international search report

26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3115069 U (Okaya Electric Industries Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; paragraph [0001]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 59-120679 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 July 1984 (12.07.1984), claims; fig. 1b (Family: none)	1-6
A	JP 11-180211 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 06 July 1999 (06.07.1999), claim 1; paragraph [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00-11/89, G09F13/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 請求項の番号
Y	JP 2005-105116 A (セイコーエプソン株式会社) 2005.04.21, 特許請求の範囲, 段落【0011】 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2008-47376 A (株式会社精工技研) 2008.02.28, 特許請求の範囲, 段落【0009】, 【0039】 (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 8-202301 A (リズム時計工業株式会社) 1996.08.09, 特許請求の範囲, 段落【0010】 (ファミリーなし)	1 - 6

☒ 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

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 1 5 5

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 3115069 U (岡谷電機産業株式会社) 2005. 11. 04, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 図1 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 59-120679 A (住友電気工業株式会社) 1984. 07. 12, 特許請求の範囲, 図1 の b (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 11-180211 A (アイシン精機株式会社) 1999. 07. 06, 請求項1, 段落【0012】, 図1 (ファミリーなし)	1 - 6