

(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
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/190356 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01) F21V 9/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065460
- (22) 国際出願日: 2016年5月25日(25.05.2016)
- (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 2015-106391 2015年5月26日(26.05.2015) JP
- (71) 出願人: レンゴー株式会社 (RENGO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5530007 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号 Osaka (JP). ユニオン昭和株式会社 (UNION SHOWA K.K.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南一丁目8番40号 Tokyo (JP). 株式会社シナネンゼオミック (SINANEN ZEOMIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4550051 愛知県名古屋市港区中川本町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 杉山 公寿 (SUGIYAMA, Kouju); 〒5530007 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号 レンゴー株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 山口 薫 (YAMAGUCHI, Kaoru); 〒5530007 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号 レンゴー株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 藤木 伸爾 (FUJIKI, Shinji); 〒5530007 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号 レンゴー株式会社 中央研究所内 Osaka (JP). 松倉 実 (MATSUKURA, Minoru); 〒1080075 東京都港区港南1丁目8番40号 ユニオン昭和株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 省悟 (FUJIWARA, Shogo); 〒1080075 東京都港区港南1丁目8番40号 ユニオン昭和株式会社内 Tokyo (JP). 黒崎 文雄 (KUROSAKI, Fumio); 〒1080075 東京都港区港南1
- 丁目8番40号 ユニオン昭和株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 明男 (TANIGUCHI, Akio); 〒4550051 愛知県名古屋市港区中川本町1丁目1番地 株式会社シナネンゼオミック内 Aichi (JP). 内田 純一 (UCHITA, Junichi); 〒4550051 愛知県名古屋市港区中川本町1丁目1番地 株式会社シナネンゼオミック内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/190356 A1

(54) Title: PHOTOLUMINESCENT MATERIAL

(54) 発明の名称: フォトルミネッセント材料

(57) Abstract: The present invention provides a photoluminescent material that is: a sodalite which includes a prescribed amount of silver atoms (excluding sodalites which include oxalic acid anions); or a sodalite which includes a prescribed amount of silver atoms and zinc atoms. The photoluminescent material emits visible light when irradiated with light.

(57) 要約: 本発明は、所定量の銀原子を含有するソーダライト (但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く) または所定量の銀原子および亜鉛原子を含有するソーダライトであり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料を提供する。

明 細 書

発明の名称： フォトルミネッセント材料

技術分野

[0001] 本発明は、フォトルミネッセント材料に関する。ここで「フォトルミネッセント (photoluminescent) 材料」とは、「フォトルミネッセンス (photoluminescence、即ち、光を照射することによって可視光を発光する現象) を利用する用途に用いられる材料」を意味する。

背景技術

[0002] 光の照射によって可視光（一般に、波長が380nm以上830nm未満の光）を発光するフォトルミネッセント材料は、照明装置や液晶表示装置用バックライトなどに使用されている。このフォトルミネッセント材料に関して、これまで様々な技術が提案されている。

[0003] 特許文献1には、モレキュラーシーブ内に閉じ込められたオリゴ原子金属クラスターのアセンブリを含む発光素子が記載されている。特許文献1には、モレキュラーシーブとして、ゼオライト、多孔性酸化物、アルミノケイ素リン酸塩、ガロリン酸塩、リン酸亜鉛、チタノケイ酸塩、およびアルミノケイ酸塩が記載されている。しかし、特許文献1において、実際にフォトルミネッセンスが確認されているのは、銀クラスターを含有するゼオライト3Aだけである（実施例3）。また、特許文献2には、常圧下で100℃以下の乾燥処理により得られた、銀担持ゼオライト蛍光体が記載されている。

[0004] 非特許文献1には、銀およびシュウ酸アニオンを含有するソーダライトを光データ記録材料として使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2010-532911号公報
特許文献2：特開2012-122064号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Andreas STEIN, et al., "Silver Sodalites—A Chemistry Approach Towards Reversible Optical Data Storage", J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, Vol. 53, No. 4, 1990

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1および2に記載されているように、銀含有ゼオライトをフォトルミネッセント材料として使用し得ることが知られているが、ゼオライトではなく、ソーダライトを使用したフォトルミネッセント材料は、従来、ほとんど知られていない。なお、非特許文献1に記載されている銀およびシュウ酸アニオンを含有するソーダライトは、その製造のために、危険物であるシュウ酸塩を使用する必要がある。

[0008] ソーダライトはA型ゼオライトの副産物として得られるが、工業的にほとんど活用法が無いと考えられていた。本発明はこのような事情に着目してなされたものであって、その目的は、ソーダライトを使用した新規なフォトルミネッセント材料を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、シュウ酸アニオンを含有させなくとも、ソーダライトに銀原子を含有させることによって、フォトルミネッセント材料が得られることを見出した。さらに、銀原子含有ソーダライトにフォトルミネッセンス特性を付与するためには、銀原子の含有量の違いに応じて、熱処理温度を変える必要があること、および銀原子に加えて亜鉛原子も含有させる必要があることを見出した。この知見に基づく本発明は以下の通りである。

[0010] [1] 0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）であり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。

[0011] [2] 銀原子の含有量が、0.1重量%以上10重量%未満である前記[1]に記載のフォトルミネッセント材料。

- [3] 銀原子の含有量が、0.2重量%以上9重量%以下である前記[1]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [4] 銀原子の含有量が、0.3重量%以上8重量%以下である前記[1]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0012] [5] さらに亜鉛原子を含有する前記[1]～[4]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0013] [6] 亜鉛原子の含有量が、0.5重量%以上25重量%以下である前記[5]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [7] 亜鉛原子の含有量が、1重量%以上25重量%以下である前記[5]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [8] 亜鉛原子の含有量が、5重量%以上25重量%以下である前記[5]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0014] [9] 50℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された前記[1]～[8]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0015] [10] 熱処理の温度が、100℃以上700℃以下である前記[9]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [11] 熱処理の温度が、150℃以上600℃以下である前記[9]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0016] [12] 熱処理の時間が、1時間以上24時間以下である前記[9]～[11]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [13] 熱処理の時間が、2時間以上24時間以下である前記[9]～[11]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0017] [14] 照射する光の波長が、200nm以上380nm未満である前記[1]～[13]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [15] 照射する光の波長が、220nm以上370nm以下である前記[1]～[13]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [16] 照射する光の波長が、230nm以上360nm以下である前記[1]～[13]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

- [0018] [17] 300℃未満の温度での熱処理を経て製造された、10重量%以上18重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）であり、光の照射によって可視光を発生するフォトルミネッセント材料。
- [0019] [18] 銀原子の含有量が、10重量%以上17.8重量%以下である前記[17]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [19] 銀原子の含有量が、10重量%以上17.5重量%以下である前記[17]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [20] 銀原子の含有量が、10重量%以上17重量%以下である前記[17]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0020] [21] さらに亜鉛原子を含有する前記[17]～[20]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0021] [22] 亜鉛原子の含有量が、0.5重量%以上21重量%以下である前記[21]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [23] 亜鉛原子の含有量が、1重量%以上21重量%以下である前記[21]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [24] 亜鉛原子の含有量が、5重量%以上21重量%以下である前記[21]に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0022] [25] 熱処理の温度が、50℃以上300℃未満である前記[17]～[24]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [26] 熱処理の温度が、100℃以上270℃以下である前記[17]～[24]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [27] 熱処理の温度が、150℃以上250℃以下である前記[17]～[24]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0023] [28] 熱処理の時間が、1時間以上24時間である前記[17]～[27]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [29] 熱処理の時間が、2時間以上16時間以下である前記[17]～[27]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

- [0024] [30] 照射する光の波長が、200 nm以上380 nm未満である前記 [17] ~ [29] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [31] 照射する光の波長が、220 nm以上370 nm以下である前記 [17] ~ [29] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [32] 照射する光の波長が、230 nm以上360 nm以下である前記 [17] ~ [29] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0025] [33] 18重量%以上31重量%未満の銀原子および7重量%以上17重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトであり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。
- [0026] [34] 銀原子の含有量が、18.5重量%以上31重量%未満である前記 [33] に記載のフォトルミネッセント材料。
- [35] 銀原子の含有量が、19重量%以上31重量%未満である前記 [33] に記載のフォトルミネッセント材料。
- [36] 銀原子の含有量が、19.5重量%以上31重量%未満である前記 [33] に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0027] [37] 亜鉛原子の含有量が、7.5重量%以上17重量%以下である前記 [33] ~ [36] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [38] 亜鉛原子の含有量が、8重量%以上17重量%以下である前記 [33] ~ [36] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [39] 亜鉛原子の含有量が、8.5重量%以上17重量%以下である前記 [33] ~ [36] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
- [0028] [40] 50℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された前記 [7] に記載のフォトルミネッセント材料。
- [0029] [41] 熱処理の温度が、100℃以上700℃以下である前記 [40] に記載のフォトルミネッセント材料。
- [42] 熱処理の温度が、150℃以上600℃以下である前記 [40]

]に記載のフォトルミネッセント材料。

[0030] [43] 熱処理の時間が、1時間以上24時間以下である前記[40]～[42]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[44] 熱処理の時間が、2時間以上24時間以下である前記[40]～[42]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0031] [45] 照射する光の波長が、200nm以上430nm未満である前記[33]～[44]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[46] 照射する光の波長が、220nm以上420nm以下である前記[33]～[44]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[47] 照射する光の波長が、230nm以上420nm以下である前記[33]～[44]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0032] [48] 300℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された、31重量%以上51重量%未満の銀原子および0.5重量%以上11重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトであり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。

[0033] [49] 銀原子の含有量が、31重量%以上50.5重量%以下である前記[48]に記載のフォトルミネッセント材料。

[50] 銀原子の含有量が、31重量%以上50重量%以下である前記[48]に記載のフォトルミネッセント材料。

[51] 銀原子の含有量が、31重量%以上49重量%以下である前記[48]に記載のフォトルミネッセント材料。

[0034] [52] 亜鉛原子の含有量が、0.6重量%以上11重量%以下である前記[48]～[51]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
。

[53] 亜鉛原子の含有量が、0.7重量%以上11重量%以下である前記[48]～[51]のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
。

[54] 亜鉛原子の含有量が、0.8重量%以上11重量%以下である

前記 [48] ~ [51] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。
。

[0035] [55] 熱処理の温度が、300℃以上700℃以下である前記 [48] ~ [54] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[56] 熱処理の温度が、350℃以上650℃以下である前記 [48] ~ [54] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[57] 熱処理の温度が、400℃以上600℃以下である前記 [48] ~ [54] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0036] [58] 熱処理の時間が、1時間以上12時間以下である前記 [48] ~ [57] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[59] 熱処理の時間が、2時間以上8時間以下である前記 [48] ~ [57] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0037] [60] 照射する光の波長が、200nm以上430nm未満である前記 [48] ~ [59] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[61] 照射する光の波長が、220nm以上420nm以下である前記 [48] ~ [59] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[62] 照射する光の波長が、230nm以上420nm以下である前記 [48] ~ [59] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0038] [63] ソーダライトの平均粒子径が、0.05μm以上500μm以下である前記 [1] ~ [62] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[64] ソーダライトの平均粒子径が、0.5μm以上50μm以下である前記 [1] ~ [62] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料。

[0039] [65] 光源および前記 [1] ~ [64] のいずれか一つに記載のフォトルミネッセント材料を含む照明装置。

[66] 液晶表示装置用バックライトである前記 [66] に記載の照明装置。

- [0040] [67] イオン交換によって0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）を製造し、イオン交換後のソーダライトを50℃以上850℃以下の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。
- [0041] [68] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、0.1重量%以上10重量%未満である前記[67]に記載の方法。
- [69] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、0.2重量%以上9重量%以下である前記[67]に記載の方法。
- [70] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、0.3重量%以上8重量%以下である前記[67]に記載の方法。
- [0042] [71] イオン交換後のソーダライトが、さらに亜鉛原子を含有する前記[67]～[70]のいずれか一つに記載の方法。
- [0043] [72] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、0.5重量%以上25重量%以下である前記[71]に記載の方法。
- [73] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、1重量%以上25重量%以下である前記[71]に記載の方法。
- [74] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、5重量%以上25重量%以下である前記[71]に記載の方法。
- [0044] [75] 熱処理の温度が、100℃以上700℃以下である前記[67]～[74]のいずれか一つに記載の方法。
- [76] 熱処理の温度が、150℃以上600℃以下である前記[67]～[74]のいずれか一つに記載の方法。
- [0045] [77] 熱処理の時間が、1時間以上24時間以下である前記[67]～[76]のいずれか一つに記載の方法。
- [78] 熱処理の時間が、2時間以上24時間以下である前記[67]～[76]のいずれか一つに記載の方法。
- [0046] [79] イオン交換によって10重量%以上18重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを

除く)を製造し、イオン交換後のソーダライトを300℃未満の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[0047] [80] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、10重量%以上17.8重量%以下である前記[79]に記載の方法。

[81] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、10重量%以上17.5重量%以下である前記[79]に記載の方法。

[82] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、10重量%以上17重量%以下である前記[79]に記載の方法。

[0048] [83] イオン交換後のソーダライトが、さらに亜鉛原子を含有する前記[79]～[82]のいずれか一つに記載の方法。

[0049] [84] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、0.5重量%以上21重量%以下である前記[83]に記載の方法。

[85] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、1重量%以上21重量%以下である前記[83]に記載の方法。

[86] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、5重量%以上21重量%以下である前記[83]に記載の方法。

[0050] [87] 熱処理の温度が、50℃以上300℃未満である前記[79]～[86]のいずれか一つに記載の方法。

[88] 熱処理の温度が、100℃以上270℃以下である前記[79]～[86]のいずれか一つに記載の方法。

[89] 熱処理の温度が、150℃以上250℃以下である前記[79]～[86]のいずれか一つに記載の方法。

[0051] [90] 熱処理の時間が、1時間以上24時間である前記[79]～[89]のいずれか一つに記載の方法。

[91] 熱処理の時間が、2時間以上16時間以下である前記[79]～[89]のいずれか一つに記載の方法。

[0052] [92] イオン交換によって18重量%以上31重量%未満の銀原子および7重量%以上17重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトを製造

し、イオン交換後のソーダライトを50℃以上850℃以下の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[0053] [93] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、18.5重量%以上31重量%未満である前記[92]に記載の方法。

[94] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、19重量%以上31重量%未満である前記[92]に記載の方法。

[95] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、19.5重量%以上31重量%未満である前記[92]に記載の方法。

[0054] [96] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、7.5重量%以上17重量%以下である前記[92]～[95]のいずれか一つに記載の方法。

[97] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、8重量%以上17重量%以下である前記[92]～[95]のいずれか一つに記載の方法。

[98] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、8.5重量%以上17重量%以下である前記[92]～[95]のいずれか一つに記載の方法。

[0055] [99] 熱処理の温度が、100℃以上700℃以下である前記[92]～[98]のいずれか一つに記載の方法。

[100] 熱処理の温度が、150℃以上600℃以下である前記[92]～[98]のいずれか一つに記載の方法。

[0056] [101] 熱処理の時間が、1時間以上24時間以下である前記[92]～[100]のいずれか一つに記載の方法。

[102] 熱処理の時間が、2時間以上24時間以下である前記[92]～[100]のいずれか一つに記載の方法。

[0057] [103] イオン交換によって31重量%以上51重量%未満の銀原子および0.5重量%以上11重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトを製造し、イオン交換後のソーダライトを300℃以上850℃以下の温度

で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[0058] [104] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、31重量%以上50.5重量%以下である前記[103]に記載の方法。

[105] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、31重量%以上50重量%以下である前記[103]に記載の方法。

[106] イオン交換後のソーダライト中の銀原子の含有量が、31重量%以上49重量%以下である前記[103]に記載の方法。

[0059] [107] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、0.6重量%以上11重量%以下である前記[103]～[106]のいずれか一つに記載の方法。

[108] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、0.7重量%以上11重量%以下である前記[103]～[106]のいずれか一つに記載の方法。

[109] イオン交換後のソーダライト中の亜鉛原子の含有量が、0.8重量%以上11重量%以下である前記[103]～[106]のいずれか一つに記載の方法。

[0060] [110] 熱処理の温度が、300℃以上700℃以下である前記[103]～[109]のいずれか一つに記載の方法。

[111] 熱処理の温度が、350℃以上650℃以下である前記[103]～[109]のいずれか一つに記載の方法。

[112] 熱処理の温度が、400℃以上600℃以下である前記[103]～[109]のいずれか一つに記載の方法。

[0061] [113] 熱処理の時間が、1時間以上12時間以下である前記[103]～[112]のいずれか一つに記載の方法。

[114] 熱処理の時間が、2時間以上8時間以下である前記[103]～[112]のいずれか一つに記載の方法。

[0062] [115] ソーダライトの平均粒子径が、0.05 μm以上500 μm以下である前記[67]～[114]のいずれか一つに記載の方法。

[116] ソーダライトの平均粒子径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下である前記[67]～[114]のいずれか一つに記載の方法。

発明の効果

[0063] 本発明によれば、これまで活用法が無いと思われていたソーダライトを使用して、フォトルミネッセント材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0064] 本発明のフォトルミネッセント材料は、銀原子の含有量によって、以下の四つの態様に分けられる。なお、本発明のフォトルミネッセント材料における銀原子および亜鉛原子の含有量は、フォトルミネッセント材料（即ち、銀原子含有ソーダライトまたは銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト）全体を基準とする値である。

(1) 0.05 重量%以上 10 重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）。

(2) 300°C 未満の温度での熱処理を経て製造された、 10 重量%以上 18 重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）。

(3) 18 重量%以上 31 重量%未満の銀原子および 7 重量%以上 17 重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライト。

(4) 300°C 以上 850°C 以下の温度での熱処理を経て製造された、 31 重量%以上 51 重量%未満の銀原子および 0.5 重量%以上 11 重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライト。

[0065] 以下では「上記(1)のソーダライト」を「第1のフォトルミネッセント材料」と、「上記(2)のソーダライト」を「第2のフォトルミネッセント材料」と、「上記(3)のソーダライト」を「第3のフォトルミネッセント材料」と、「上記(4)のソーダライト」を「第4のフォトルミネッセント材料」と呼ぶことがある。これら第1～第4のフォトルミネッセント材料は、銀原子を含有するソーダライトであって、フォトルミネッセンスを利用する用途に用いられるという共通の特徴を有する。

- [0066] 第1および第2のフォトルミネッセント材料は、非特許文献1に記載されている銀およびシュウ酸アニオンを含有するソーダライトと異なり、シュウ酸アニオンを含有しないことを特徴の一つとする。この特徴のため、第1および第2のフォトルミネッセント材料の製造では、危険物であるシュウ酸塩は使用されない。また、第3および第4のフォトルミネッセント材料は、シュウ酸アニオンを必要とせず、その製造に危険物であるシュウ酸塩を使用する必要が無い。
- [0067] 本発明のフォトルミネッセント材料は、ソーダライトのイオン交換を行った後、得られたイオン交換ソーダライトを熱処理することによって製造することができる。なお、本明細書中、室温より高い温度での乾燥は熱処理に含まれる。ソーダライトは、現在安価に大量生産されているA型ゼオライトの副産物として、容易に入手することができる。
- [0068] 原料であるソーダライトの平均粒子径は、好ましくは0.05 μm 以上500 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以上50 μm 以下である。ソーダライトから得られる本発明のフォトルミネッセント材料（即ち、銀原子含有ソーダライトまたは銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト）の平均粒子径の好ましい範囲も同様である。原料であるソーダライトおよび本発明のフォトルミネッセント材料の平均粒子径は、レーザ回折およびレーザ散乱法によって測定することができる。この測定には、例えば、島津製作所社製のレーザ回折式粒度分布測定装置「SALD-2100」などを使用することができる。
- [0069] 銀原子を含有するフォトルミネッセント材料の製造のためのソーダライトのイオン交換は、銀イオン含有水溶液（例えば、硝酸銀水溶液）中でソーダライトを攪拌および保持することによって行うことができる。水溶液中の銀イオン濃度は、下記実施例に示すように、本発明のフォトルミネッセント材料の銀原子の含有量に応じて、適宜調整することができる。
- [0070] 銀原子および亜鉛原子を含有するフォトルミネッセント材料の製造のためのソーダライトのイオン交換は、銀イオンおよび亜鉛イオン含有水溶液（例

例えば、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液) 中でソーダライトを攪拌および保持することによって行うことができる。また、まず亜鉛イオン含有水溶液(例えば、硫酸亜鉛水溶液) 中でソーダライトを攪拌および保持し、次いで該懸濁液に銀イオン水溶液(例えば、硝酸銀水溶液) を添加した後、攪拌および保持してイオン交換を行ってもよく、逆に、銀イオン水溶液中でソーダライトを攪拌および保持し、次いで該懸濁液に亜鉛イオン含有水溶液を添加した後、攪拌および保持してイオン交換を行ってもよい。また、まず亜鉛イオン含有水溶液中でソーダライトを攪拌および保持した後、亜鉛イオン交換ソーダライトをろ取し、次いで得られた亜鉛イオン交換ソーダライトを銀イオン含有水溶液中で攪拌および保持してイオン交換を行ってもよく、逆に、まず銀イオン含有水溶液中でソーダライトを攪拌および保持した後、銀イオン交換ソーダライトをろ取し、次いで得られた銀イオン交換ソーダライトを亜鉛イオン含有水溶液中で攪拌および保持してイオン交換を行ってもよい。水溶液中の銀イオンおよび亜鉛イオン濃度は、下記実施例に示すように、本発明のフォトルミネッセント材料の銀原子および亜鉛原子の含有量に応じて、適宜調整することができる。

[0071] イオン交換は室温で行うことができる。イオン交換の時間(即ち、イオン含有水溶液中のソーダライトの攪拌および保持時間)は、通常、1時間以上10時間以下であり、好ましくは5時間以下である。得られたイオン交換ソーダライトは、懸濁液からろ取し、水洗することが好ましい。また、ろ取して得られたイオン交換ソーダライトをイオン含有水溶液中で攪拌および保持することによって、さらにイオン交換処理を繰り返してもよい。

[0072] 得られたイオン交換ソーダライトの熱処理温度は、50℃以上であることが好ましい。50℃未満の温度での熱処理では、得られたイオン交換ソーダライトの乾燥に多大な時間がかかるため、工業上、望ましくない。また、熱処理温度の上限は、好ましくは850℃である。850℃を超える熱処理では、ソーダライトの構造が壊れることが知られている。熱処理は、不活性ガス(例えば、窒素)雰囲気で行ってもよく、大気雰囲気で行ってもよい。

[0073] 第2のフォトルミネッセント材料（銀原子の含有量：10重量%以上18重量%未満）は、300℃未満の温度での熱処理を経て製造されることが必要である。一方、第4のフォトルミネッセント材料（銀原子の含有量：31重量%以上51重量%未満）は、300℃以上の温度での熱処理を経て製造されることが必要である。後述する実施例および比較例で示すように、銀原子の含有量が10重量%以上18重量%未満の場合、熱処理の温度が300℃以上では、得られる銀原子含有ソーダライトは可視光を発光せず、一方、銀原子の含有量が31重量%以上51重量%未満である場合、熱処理の温度が300℃未満では、得られる銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは可視光を発光しない。なお、銀原子の含有量が0.05重量%以上10重量%未満である場合（第1のフォトルミネッセント材料）および銀原子の含有量が18重量%以上31重量%未満である場合（第3のフォトルミネッセント材料）では、300℃以上または300℃未満の温度での熱処理のいずれでも、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料が得られる。

[0074] 上述したように、フォトルミネッセント材料を製造するための熱処理温度が異なるのは、銀原子の含有量の違いによって、発光のために必要な銀原子の形態がソーダライト中で異なるためであると推定される。この点、低温の熱処理で得られるソーダライト中では、銀原子は、銀イオンの形態で存在すると推定される。一方、高温の熱処理で得られるソーダライト中では、銀原子は、銀イオンまたは銀クラスターの形態であるか、またはその一部が銀イオンの形態であり、残りが銀クラスターの形態であると推定される。但し、本発明はこのような推定に限定されない。

[0075] 上述したように、熱処理温度によってソーダライト中の銀原子の形態が異なると推定されるが、固体であるフォトルミネッセント材料中の銀原子の形態を直接特定することは、現在の技術では実際上不可能または困難である。そのため本明細書および特許請求の範囲では、第2および第4のフォトルミネッセント材料を、銀原子および亜鉛原子の含有量に加えて、製造条件であ

る熱処理温度で特定する。また、第1および第3のフォトルミネッセント材料も、銀原子および亜鉛原子の含有量に加えて、製造条件である熱処理温度で特定することがある。

[0076] 第1のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の温度は、好ましくは50℃以上850℃以下、より好ましくは100℃以上700℃以下、さらに好ましくは150℃以上600℃以下である。第1のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の時間は、好ましくは1時間以上24時間以下、より好ましくは2時間以上24時間以下である。

[0077] 第2のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の温度は、300℃未満であることが必要であり、好ましくは50℃以上300℃未満、より好ましくは100℃以上270℃以下、さらに好ましくは150℃以上250℃以下である。第2のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の時間は、好ましくは1時間以上24時間、より好ましくは2時間以上16時間以下である。

[0078] 第3のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の温度は、好ましくは50℃以上850℃以下、より好ましくは100℃以上700℃以下、さらに好ましくは150℃以上600℃以下である。第3のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の時間は、好ましくは1時間以上24時間以下、より好ましくは2時間以上24時間以下である。

[0079] 第4のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の温度は、300℃以上850℃以下であることが必要であり、好ましくは300℃以上700℃以下、より好ましくは350℃以上650℃以下、さらに好ましくは400℃以上600℃以下である。第4のフォトルミネッセント材料を製造するための熱処理の時間は、好ましくは1時間以上12時間以下、より好ましくは2時間以上8時間以下である。

[0080] 上述の熱処理後に得られた本発明のフォトルミネッセント材料は、水中に入れても、光の照射によって可視光を発光することができるため、水分遮断のための密封等を行う必要が無い。

[0081] 銀原子の含有量が18重量%未満である第1および第2のフォトルミネッセント材料では、発光のために亜鉛原子は必要ではない。但し、第1および第2のフォトルミネッセント材料も、亜鉛原子を含有していてもよい。一方、銀原子の含有量が18重量%以上である第3および第4のフォトルミネッセント材料では、発光のために、銀原子に加えて亜鉛原子が必要である。銀原子の含有量が多くなると亜鉛原子が必要となるのは、上述したように銀原子の含有量の違いによって、発光のために必要な銀原子の形態がソーダライト中で異なるためであると推定される。但し、本発明はこのような推定に限定されない。銀原子および亜鉛原子の含有量は、以下の実施例に記載する方法で測定することができる。

[0082] 本発明のフォトルミネッセント材料は、銀原子および亜鉛原子以外の原子（以下「他の原子」と記載する）および／またはイオン（以下「他のイオン」）を含有していてもよい。他の原子としては、例えば、銀および亜鉛以外の遷移金属原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、ハロゲン原子等が挙げられる。他のイオンとしては、例えば、アンモニウムイオン、ハロゲン化物イオン等が挙げられる。但し、第1および第2のフォトルミネッセント材料は、シュウ酸アニオンを含有しない。一方、第3および第4のフォトルミネッセント材料は、シュウ酸アニオンを含有していてもよい。

[0083] 第1のフォトルミネッセント材料中の銀原子の含有量は、0.05重量%以上10重量%未満であり、好ましくは0.1重量%以上10重量%未満、より好ましくは0.2重量%以上9重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以上8重量%以下である。第1のフォトルミネッセント材料は、亜鉛原子を含有していてもよい。第1のフォトルミネッセント材料中の亜鉛原子の含有量は、好ましくは0重量%以上25重量%以下、より好ましくは0.5重量%以上25重量%以下、さらに好ましくは1重量%以上25重量%以下、特に好ましくは5重量%以上25重量%以下である。

[0084] 第2のフォトルミネッセント材料中の銀原子の含有量は、10重量%以上18重量%未満であり、好ましくは10重量%以上17.8重量%以下、よ

り好ましくは10重量%以上17.5重量%以下、さらに好ましくは10重量%以上17重量%以下である。第2のフォトルミネッセント材料は、亜鉛原子を含有していてもよい。第2のフォトルミネッセント材料中の亜鉛原子の含有量は、好ましくは0重量%以上21重量%以下、より好ましくは0.5重量%以上21重量%以下、さらに好ましくは1重量%以上21重量%以下、特に好ましくは5重量%以上21重量%以下である。

[0085] 第3のフォトルミネッセント材料中の銀原子の含有量は、18重量%以上31重量%未満であり、好ましくは18.5重量%以上31重量%未満、より好ましくは19重量%以上31重量%未満、さらに好ましくは19.5重量%以上31重量%未満である。第3のフォトルミネッセント材料中の亜鉛原子の含有量は、7重量%以上17重量%以下であり、好ましくは7.5重量%以上17重量%以下、より好ましくは8重量%以上17重量%以下、さらに好ましくは8.5重量%以上17重量%以下である。なお、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト中において、銀原子の含有量が18重量%以上である場合、亜鉛原子の含有量が17重量%を超えることは無い。

[0086] 第4のフォトルミネッセント材料中の銀原子の含有量は、31重量%以上51重量%未満であり、好ましくは31重量%以上50.5重量%以下、より好ましくは31重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは31重量%以上49重量%以下である。第4のフォトルミネッセント材料中の亜鉛原子の含有量は、0.5重量%以上11重量%以下であり、好ましくは0.6重量%以上11重量%以下、より好ましくは0.7重量%以上11重量%以下、さらに好ましくは0.8重量%以上11重量%以下である。なお、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト中において、銀原子の含有量が31重量%以上である場合、亜鉛原子の含有量が11重量%を超えることは無い。

[0087] 第1のフォトルミネッセント材料に照射する光の波長は、好ましくは200nm以上380nm未満、より好ましくは220nm以上370nm以下、さらに好ましくは230nm以上360nm以下である。

[0088] 第2のフォトルミネッセント材料に照射する光の波長は、好ましくは20

0 nm以上380 nm未満、より好ましくは220 nm以上370 nm以下、さらに好ましくは230 nm以上360 nm以下である。

[0089] 第3のフォトルミネッセント材料に照射する光の波長は、好ましくは200 nm以上430 nm未満、より好ましくは220 nm以上420 nm以下、さらに好ましくは230 nm以上420 nm以下である。

[0090] 第4のフォトルミネッセント材料に照射する光の波長は、好ましくは200 nm以上430 nm未満、より好ましくは220 nm以上420 nm以下、さらに好ましくは230 nm以上420 nm以下である。

[0091] 下記実施例で示すように第3および第4のフォトルミネッセント材料は、波長が380 nm未満である紫外線領域の光だけでなく、波長が380 nm以上である可視光領域の光を照射しても、可視光を発光することができる。

[0092] 本発明のフォトルミネッセント材料は、例えば、照明装置中で使用することができる。また、本発明のフォトルミネッセント材料は、例えば、紙幣、金券またはカードなどの偽造防止のための発光塗料中で使用することができる。特に、本発明のフォトルミネッセント材料は水が存在する条件下でもフォトルミネッセンスを示すので、多様な環境に曝される紙幣等に用いられる発光塗料の原料として有用である。これらの用途において、本発明のフォトルミネッセント材料は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、本発明のフォトルミネッセント材料を、他のフォトルミネッセント材料と組み合わせて使用してもよい。

[0093] 本発明は、光源および本発明のフォトルミネッセント材料を含む照明装置も提供する。本発明の照明装置では、公知の光源、例えば水銀ランプやLEDを使用することができる。光源としては、環境汚染の原因となる水銀を使用せず、且つエネルギー効率の高いLEDが好ましい。本発明の照明装置は、蛍光灯のような日常生活に用いられるライトや液晶表示装置用バックライトとして用いることができる。

[0094] 照明装置中でのフォトルミネッセント材料の使用 방법에特に限定はない。例えば、光源をガラスで覆い、バインダー（例えば透明のエポキシ樹脂）を

使用して該ガラスの内側または外側にフォトルミネッセント材料を固定することができる。また、本発明のフォトルミネッセント材料を練りこんだガラスで、光源を覆ってもよい。さらに、本発明のフォトルミネッセント材料を練りこんだ紙で光源を覆うことによって、行灯のようなやわらかな光を照射する照明装置を製造することができる。

実施例

[0095] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0096] <ソーダライト>

以下の実施例および比較例では、以下の特性を有する東ソー社製のソーダライトを使用した。

平均粒子径：約 $1 \mu\text{m}$

イオン交換可能な陽イオンとして Na^+ イオンを含有

イオン交換容量：約 8.3 meq/g

[0097] <銀原子および亜鉛原子の含有量の測定>

以下の実施例および比較例で得られた銀原子含有ソーダライト中の銀原子の含有量、並びに銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト中の銀原子および亜鉛原子の含有量を、日本電子社製「JSM-6010PLUS/LA」を用いたエネルギー分散型X線分析（EDS、加速電圧 15 kV ）によって測定した。結果を下記表に示す。

[0098] <フォトルミネッセンスの観察>

以下の実施例および比較例で得られた銀原子含有ソーダライトまたは銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトに、VILBER LOURMAT社製「VL-4LC」を使用して波長が 254 nm 、 302 nm または 365 nm である紫外線を照射し、或いは綺麗堂社より入手した「UV-LED12灯」を使用して波長が 405 nm である可視光を照射し、発光の強さおよび

発光色を目視で観察した。結果を下記表に示す。

[0099] (1) 0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有するソーダライト
実施例1 (銀原子含有ソーダライトの製造)

ソーダライト (5 g) を硝酸銀の水溶液 (1000 mL、銀イオン濃度 0.41 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、500℃で4時間の熱処理を施して、銀原子含有ソーダライトを製造した。

[0100] 実施例2 (銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造)

ソーダライト (5 g) を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液 (1000 mL、銀イオン濃度 5.2 mmol/L、亜鉛イオン濃度 23.3 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、50℃で16時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0101] [表1]

		実施例1	実施例2
熱処理	温度 (°C)	500	50
	時間 (時間)	4	16
銀原子の含有量 (重量%)		2.0	9.9
亜鉛原子の含有量 (重量%)		0	11.1
照射した光の波長 (nm)		302	302
発光の強さ		強い	やや弱い
発光色		薄青色	薄橙色

[0102] 表1に示すように、300℃以上または300℃未満の温度での熱処理を経て製造された、0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有する実施例1および2のソーダライトは、光の照射によって可視光を発光した。ま

た、この態様のソーダライトでは、亜鉛原子の有無にかかわらず、光の照射によって可視光を発光した。

[0103] (2) 10重量%以上18重量%未満の銀原子を含有するソーダライト
 実施例3 (銀原子含有ソーダライトの製造)

ソーダライト (5 g) を、硝酸銀の水溶液 (1000 mL、銀イオン濃度 2.1 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、230°Cで6時間の熱処理を施して、銀原子含有ソーダライトを製造した。

[0104] 比較例1 (銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造)

ソーダライト (5 g) を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液 (1000 mL、銀イオン濃度 5.2 mmol/L、亜鉛イオン濃度 23.3 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、500°Cで4時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0105] [表2]

		実施例3	比較例1
熱処理	温度 (°C)	230	500
	時間 (時間)	6	4
銀原子の含有量 (重量%)		16.6	10.7
亜鉛原子の含有量 (重量%)		0	10.0
照射した光の波長 (nm)		302	
発光の強さ		強い	発光なし ^{*1}
発光色		黄緑色	

*1 比較例1のソーダライトは、波長が254 nm、302 nmまたは365 nmである紫外線、或いは波長が405 nmである可視光のいずれを照射しても発光しなかった。

[0106] 表2に示すように、銀原子の含有量が10重量%以上18重量%未満の場合、300℃未満の温度での熱処理を経て製造された実施例3の銀原子含有ソーダライトは光の照射によって可視光を発光したが、300℃以上の温度での熱処理を経て製造された比較例1の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは発光しなかった。

[0107] (3) 18重量%以上31重量%未満の銀原子を含有するソーダライト
実施例4（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液（1000mL、銀イオン濃度10.3mmol/L、亜鉛イオン濃度20.7mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、230℃で6時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0108] 実施例5（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、まず硫酸亜鉛の水溶液（1000mL、亜鉛イオン濃度103.3mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持したのち、そこに高濃度の硝酸銀の水溶液（10mL、銀イオン濃度2.49mmol/L）を添加して、添加後の水溶液中の銀イオン濃度を24.7mmol/Lに調整した後、室温でさらに1時間攪拌および保持してイオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、50℃で16時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0109] 実施例6（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、まず硫酸亜鉛の水溶液（1000mL、亜鉛イオン濃度20.6mmol/L）中にて40℃で1時間攪拌および保持してイオン交換処理を行ったのち、懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して

、湿潤状態の亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた亜鉛イオン交換ソーダライト全量に対して、同様の亜鉛イオン交換操作をあと2回繰り返し、亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。この亜鉛イオン交換ソーダライト全量を、硝酸銀の水溶液（1000 mL、銀イオン濃度25.8 mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持してイオン交換処理を行ったのち、懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、400℃で4時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0110] 比較例2（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5 g）を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液（1000 mL、銀イオン濃度15.5 mmol/L、亜鉛イオン濃度18.1 mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、230℃で6時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0111] [表3]

		実施例4	実施例5		実施例6		比較例2
熱処理	温度 (°C)	230	50		400		230
	時間 (時間)	6	16		4		6
銀原子の含有量 (重量%)		18.3	30.3		28.7		28.2
亜鉛原子の含有量 (重量%)		8.1	9.2		12.4		5.6
照射した光の波長 (nm)		365	365	405	302	405	発光なし ^{*1}
発光の強さ		やや弱い	やや弱い	やや弱い	強い	強い	
発光色		薄橙色	薄赤色	赤紫色	黄白色	白紫色	

*1 比較例2のソーダライトは、波長が254 nm、302 nmまたは365 nmである紫外線、或いは波長が405 nmである可視光のいずれを照射しても発光しなかった。

[0112] 表3に示すように、銀原子の含有量が18重量%以上31重量%未満である場合、亜鉛原子の含有量が7重量%未満である比較例2の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは光を照射しても可視光を発光しなかったが、7重量%以上17重量%の亜鉛原子を含有する実施例4～6の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは可視光を発光した。また、この態様では、300℃未満の温度での熱処理を経て製造された実施例4および5の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト、および300℃以上の温度での熱処理を経て製造された実施例6の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトのいずれも、光の照射によって可視光を発光した。

[0113] (4) 31重量%以上51重量%未満の銀原子を含有するソーダライト
実施例7（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液（1000mL、銀イオン濃度20.6mmol/L、亜鉛イオン濃度15.5mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、500℃で4時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0114] 実施例8（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液（1000mL、銀イオン濃度36.1mmol/L、亜鉛イオン濃度7.8mmol/L）中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、500℃で4時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0115] 比較例3（銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造）

ソーダライト（5g）を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液（1000mL

、銀イオン濃度46.4 mmol/L、亜鉛イオン濃度3.9 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、500℃で4時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0116] 比較例4 (銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトの製造)

ソーダライト(5g)を、硝酸銀および硫酸亜鉛の水溶液(1000mL、銀イオン濃度20.6 mmol/L、亜鉛イオン濃度15.5 mmol/L) 中にて室温で1時間攪拌および保持して、イオン交換処理を行った。次いで懸濁液からソーダライトをろ取し、水洗して、湿潤状態の銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトを得た。得られた銀イオンおよび亜鉛イオン交換ソーダライトに、大気雰囲気下、230℃で6時間の熱処理を施して、銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトを製造した。

[0117] [表4]

		実施例7		実施例8		比較例3	比較例4
熱処理	温度(℃)	500		500		500	230
	時間(時間)	4		4		4	6
銀原子の含有量(重量%)		33.2		48.6		52.9	35.8
亜鉛原子の含有量(重量%)		4.0		1.3		0.3	4.1
照射した光の波長(nm)		302	405	365	405	発光なし ^{*1}	発光なし ^{*1}
発光の強さ		強い	強い	やや弱い	やや弱い		
発光色		橙色	赤紫色	暗赤色	赤紫色		

*1 比較例3および4のソーダライトは、波長が254nm、302nmまたは365nmである紫外線、或いは波長が405nmである可視光のいずれを照射しても発光しなかった。

[0118] 表4に示すように、銀原子の含有量が31重量%以上51重量%未満であり、且つ亜鉛原子の含有量が0.5重量%以上11重量%以下である場合、300℃未満の温度での熱処理を経て製造された比較例4の銀原子および亜鉛

鉛原子含有ソーダライトは光を照射しても可視光を発光しなかったが、300℃以上の温度での熱処理を経て製造された実施例7および8の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは可視光を発光した。また、銀原子の含有量が51重量%を超え、且つ亜鉛原子の含有量が0.5重量%未満である比較例3の銀原子および亜鉛原子含有ソーダライトは、300℃以上の温度での熱処理を経て製造されたにもかかわらず、光を照射しても可視光を発光しなかった。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明のフォトルミネッセント材料（即ち、銀原子含有ソーダライトまたは銀原子および亜鉛原子含有ソーダライト）は、紙幣等の偽造防止用の発光塗料や照明装置中で使用することができる。

[0120] 本願は、日本で出願された特願2015-106391を基礎としており、その内容は本願明細書に全て包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）であり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。
- [請求項2] 50℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された請求項1に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項3] 照射する光の波長が、200nm以上380nm未満である請求項1または2に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項4] 300℃未満の温度での熱処理を経て製造された、10重量%以上18重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）であり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。
- [請求項5] 熱処理の温度が、50℃以上300℃未満である請求項4に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項6] 照射する光の波長が、200nm以上380nm未満である請求項4または5に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項7] 18重量%以上31重量%未満の銀原子および7重量%以上17重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトであり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。
- [請求項8] 50℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された請求項7に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項9] 照射する光の波長が、200nm以上430nm未満である請求項7または8に記載のフォトルミネッセント材料。
- [請求項10] 300℃以上850℃以下の温度での熱処理を経て製造された、31重量%以上51重量%未満の銀原子および0.5重量%以上11重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトであり、光の照射によって可視光を発光するフォトルミネッセント材料。
- [請求項11] 照射する光の波長が、200nm以上430nm未満である請求項

10に記載のフォトルミネッセント材料。

[請求項12] 光源および請求項1～11のいずれか一項に記載のフォトルミネッセント材料を含む照明装置。

[請求項13] 液晶表示装置用バックライトである請求項12に記載の照明装置。

[請求項14] イオン交換によって0.05重量%以上10重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）を製造し、イオン交換後のソーダライトを50℃以上850℃以下の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[請求項15] イオン交換によって10重量%以上18重量%未満の銀原子を含有するソーダライト（但し、シュウ酸アニオンを含有するソーダライトを除く）を製造し、イオン交換後のソーダライトを300℃未満の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[請求項16] イオン交換によって18重量%以上31重量%未満の銀原子および7重量%以上17重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトを製造し、イオン交換後のソーダライトを50℃以上850℃以下の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

[請求項17] イオン交換によって31重量%以上51重量%未満の銀原子および0.5重量%以上11重量%以下の亜鉛原子を含有するソーダライトを製造し、イオン交換後のソーダライトを300℃以上850℃以下の温度で熱処理することを含む、フォトルミネッセント材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/065460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/64(2006.01)i, C01B33/26(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, F21V9/16(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/64, C01B33/26, C09K11/08, F21V9/16

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STEIN,A et al., Silver Sodalites-A Chemistry Approach Towards Reversible Optical Data Storage, Journal of The Society of Photographic Science and Technology of Japan, 1990, Vol.53, No.4, 322-328	1-17
A	KAIHERIMAN,M et al., Photoluminescence properties of Tb ³⁺ -doped sodalite under VUV-UV light excitation, Journal of Luminescence, 2014.09.16, 157, 411-415	1-17
A	MAIMAITINAISIER,A et al., Luminescence Properties of Cu Doped Natural Sodalite Under Ultraviolet-Vis Excitation, Chinese Journal of Luminescence, 2013.12, Vol.34, No.12, 1596-1602	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 August 2016 (10.08.16)	Date of mailing of the international search report 23 August 2016 (23.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TODD,LT et al., U.V. Absorption Band in Ge-Doped Sodalite Powders, Journal of The Electrochemical Society, 1980.02, 435-438	1-17
A	JP 50-142482 A (Massachusetts Institute of Technology), 17 November 1975 (17.11.1975), claims & US 3932592 A claims	1-17
A	JP 4-126530 A (Nitto Denko Corp.), 27 April 1992 (27.04.1992), claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C01B33/26(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, F21V9/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/64, C01B33/26, C09K11/08, F21V9/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	STEIN, A et al., Silver Sodalites-A Chemistry Approach Towards Reversible Optical Data Storage, Journal of The Society of Photographic Science and Technology of Japan, 1990, Vol. 53, No. 4, 322-328	1-17

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

10.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

西澤 龍彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

5376

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
A	KAIHERIMAN, M et al., Photoluminescence properties of Tb ³⁺ -doped sodalite under VUV-UV light excitation, Journal of Luminescence, 2014.09.16, 157, 411-415	1-17
A	MAIMAITINAISIER, A et al., Luminescence Properties of Cu Doped Natural Sodalite Under Ultraviolet-Vis Excitation, Chinese Journal of Luminescence, 2013.12, Vol.34, No.12, 1596-1602	1-17
A	TODD, LT et al., U. V. Absorption Band in Ge-Doped Sodalite Powders, Journal of The Electrochemical Society, 1980.02, 435-438	1-17
A	JP 50-142482 A (マサチユセツツ インスチチュート オブ テクノロジー) 1975.11.17, 特許請求の範囲 & US 3932592 A (Claims)	1-17
A	JP 4-126530 A (日東電工株式会社) 1992.04.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17