

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成24年8月2日 (2012.8.2)

【公開番号】特開2011-144244(P2011-144244A)

【公開日】平成23年7月28日 (2011.7.28)

【年通号数】公開・登録公報2011-030

【出願番号】特願2010-5235(P2010-5235)

【国際特許分類】

C 0 9 K 11/59 (2006.01)

C 0 9 K 11/08 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 5/22 (2006.01)

B 4 2 D 15/10 (2006.01)

B 4 1 M 3/14 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 K 11/59 C P R

C 0 9 K 11/08 B

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 5/22

B 4 2 D 15/10 5 3 1 B

B 4 1 M 3/14

【手続補正書】

【提出日】平成24年6月18日 (2012.6.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1】

下記化学式：

$$(M_k Ba_{a-x} Eu_x)(a+k)O \cdot (Mg_{b-y} Mn_y)bO \cdot c(SiO_2)$$

で示され、

式中、M は、アルカリ土類金属の Ca (カルシウム)，Sr (ストロンチウム) であり、

、

k は、0 又は 0.3 であり、

a は、2 ≤ a ≤ 3.5 であり、

b は、0.75 ≤ b ≤ 2 であり、

c は、 $1.5 < c \leq 3$ であり、

x は、0 ≤ x ≤ 0.2 であり、

y は、0 ≤ y ≤ 0.4 である残光性発光体であって、

前記残光性発光体は、励起光照射時における蛍光の発光色と、前記励起光停止後における残光の発光色が異なり、

前記励起光停止後における残光時間が、2 ms から 5 s であることを特徴とする残光性発光体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 2】

前記残光性発光体は、

a = 3 であり、

b = 1 であり、

c = 2 であり、

0.05×0.1 であり、

$0.05 y 0.25$ であることを特徴とする請求項 1 記載の残光性発光体。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

また、本発明は、k = 0 又は 3 であり、a = 3 であり、b = 1 であり、c = 2 であり、 0.05×0.1 であり、 $0.05 y 0.25$ であることを特徴とする残光性発光体である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

また、k = 0 又は 3 であり、a = 3 であり、b = 1 であり、c = 2 であり、 0.05×0.1 であり、 $0.05 y 0.25$ の残光性発光体である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

本発明の一実施の形態における残光性発光体の残光時間（寿命）と、その測定方法について説明する。励起光源は、中心波長 365 nm の LED 光源を使用し、発光検知は、シリコンフォトダイオード検出器を使用した。励起光の点灯時間及び消灯時間は、パルスジェネレータで制御し、図 6 (a) に示すように、照射時間を 400 ms、その後の停止時間を最大 5 s とした。シリコンフォトダイオード検出器を通して電気信号に変換されたシグナルは、AD 変換器により AD 変換 し、励起光のシグナルが 0 V になった時間を 0 s とし、残光性発光体のシグナルが 0 V になった時間を残光時間（寿命）とする。本発明の一実施の形態における残光性発光体は、365 nm 励起において、照射時間を 400 ms とし、波長 600 nm を中心波長とする残光時間（寿命）が 91 ms であり、励起光照射停止 50 ms 後も残光の検出が可能であった。残光は、2 ms から 5 s であり、視認可能な残光は、10 ms 以上であり、より好ましいのは、20 ms 以上の残光時間を持つことが視認性の観点から有効である。さらに、秘匿性を考慮した場合は、5 s 以下が好ましく、より好ましいのは、1 s 以下である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

表2に示す配合の原料を正確に秤量し、エタノール溶媒中、十分に混合して乾燥させた。十分に混合した粉体をアルミナ製容器に入れ、還元雰囲気（ $N_2 + H_2$ （4%））中において、1420℃で2時間焼成した。この反応により得られた焼成物を残光性発光体1-（1）とする。残光性発光体1-（1）は、 $2.95Ba \cdot 0.9Mg \cdot Si_2O_8 : 0.05Eu \cdot 0.062Mn$ で表される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

【表2】

原 料	配合量
$BaCO_3$	11.0207g
$MgCO_3$	1.4366g
SiO_2	2.2750g
Eu_2O_3	0.1665g
MnO_2	0.1012g

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

同様にして、Eu及びMnの置換割合を表3のように変化させたほかは、残光性発光体1-（1）と同一の条件で、残光性発光体1-（2）～1-（17）を作製し、発光特性を測定した。蛍光及びりん光スペクトルの積分値を算出し、残光性発光体1-（1）を100としたときの相対値を表3に示した。この結果から、蛍光及びりん光の双方の発光強度が高くなる組成は、 $Ba_3MgSi_2O_8$ の母体組成に対しEuを0.05モル及びMn0.062モル置換した場合であることがわかった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

【表 3】



	a	b	c	x	y	蛍光強度 (相対値)	りん光強度 (相対値)
実施例1-(1)	3	1	2	0.05	<u>0.062</u>	100	100
実施例1-(2)	3	1	2	0.01	<u>0.012</u>	105	2
実施例1-(3)	3	1	2	0.025	<u>0.031</u>	108	11
実施例1-(4)	3	1	2	0.05	<u>0.031</u>	113	28
実施例1-(5)	2.7	1	2	0.05	<u>0.062</u>	60	101
実施例1-(6)	3	1	2	0.05	<u>0.092</u>	86	114
実施例1-(7)	3	1	2	0.05	<u>0.123</u>	78	97
実施例1-(8)	3	1	2	0.05	<u>0.154</u>	76	77
実施例1-(9)	3	1	2	0.075	<u>0.092</u>	81	95
実施例1-(10)	3	1	2	0.1	<u>0.123</u>	63	104
実施例1-(11)	3	1	2	0.2	<u>0.246</u>	27	42
実施例1-(12)	3.5	1	2	0.058	<u>0.062</u>	63	33
実施例1-(13)	2	1	2	0.04	<u>0.049</u>	65	17
実施例1-(14)	3	2	2	0.05	<u>0.062</u>	80	79
実施例1-(15)	3	3	2	0.05	<u>0.062</u>	54	53
実施例1-(16)	3	1	3	0.05	<u>0.062</u>	54	42
実施例1-(17)	3	1	1.5	0.05	<u>0.062</u>	31	1

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

表4に示す配合の原料を正確に秤量し、エタノール溶媒中、十分に混合して乾燥させた。十分に混合した粉体をアルミナ製容器に入れ、還元雰囲気（ $\text{N}_2 + \text{H}_2$ （4%））中において、1420 で2時間焼成した。この反応により得られた焼成物を残光性発光体2-(1)とする。残光性発光体2-(1)は、 $2.65\text{Ba} \cdot 0.3\text{Sr} \cdot 0.8\text{Mg} \cdot \text{Si}_2\text{O}_8 : 0.05\text{Eu} \cdot 0.123\text{Mn}$ で表される。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

【表 5】



	k	a	b	c	x	y	蛍光強度 (相対値)	りん光強度 (相対値)
実施例1-(1)	0	3	1	2	0.05	0.062	100	100
実施例2-(1)	0.3	2.7	1	2	0.05	0.123	101	51
実施例2-(2)	0.3	2.7	1	2	0.05	0.062	113	28
実施例2-(3)	0.3	2.7	1	2	0.1	0.123	108	14

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 3】

表 6 に示す配合の原料を正確に秤量し、エタノール溶媒中、十分に混合して乾燥させた。十分に混合した粉体をアルミナ製容器に入れ、還元雰囲気（ $\text{N}_2 + \text{H}_2$ （4%））中において、1 4 2 0 で 2 時間焼成した。この反応により得られた焼成物を残光性発光体 3 - (3) する。残光性発光体 3 - (3) は、 $2.65\text{Ba} \cdot 0.3\text{CaO} \cdot 0.8\text{Mg} \cdot \text{Si}_2\text{O}_8 : 0.05\text{Eu} \cdot 0.0123\text{Mn}$ で表される。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 7】

同様にして、Eu 及び Mn の置換割合を表 7 のように変化させた他、残光性発光体 3 - (3) と同一の条件で残光性発光体 3 - (1) ~ 3 - (5) を作製し、発光特性を測定した。蛍光及びりん光スペクトルの積分値を算出し、残光性発光体 1 - (1) を 1 0 0 としたときの相対値を表 7 に示した。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 8】

【表 7】



	k	a	b	c	x	y	蛍光強度 (相対値)	りん光強度 (相対値)
実施例1-(1)	0	3	1	2	0.05	<u>0.062</u>	100	100
実施例3-(1)	0.3	2.7	1	2	0.01	<u>0.012</u>	133	26
実施例3-(2)	0.3	2.7	1	2	0.05	<u>0.062</u>	109	104
実施例3-(3)	0.3	2.7	1	2	0.05	<u>0.123</u>	81	149
実施例3-(4)	0.3	2.7	1	2	0.1	<u>0.123</u>	70	148
実施例3-(5)	0.3	2.7	1	2	0.2	<u>0.246</u>	25	81

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

(比較例1)

次に、本発明の残光性発光体の実施例との比較を行うため、比較例の発光体について説明する。表15に示す配合の原料を正確に秤量し、エタノール溶媒中、十分に混合して乾燥させた。十分に混合した粉体をアルミナ製容器に入れ、還元雰囲気 ($N_2 + H_2$ (4%)) 中において、1420 で2時間焼成した。比較例1の発光体は、 $2.95 Ba \cdot 0.4 Mg \cdot Si_2 O_8 : 0.05 Eu \cdot \underline{0.062 Mn}$ で表される化合物を主として含む。