

【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 09 K	11/59	(2006.01)
C 09 K	11/08	(2006.01)
C 09 D	11/00	(2006.01)
C 09 D	7/12	(2006.01)
C 09 D	5/22	(2006.01)
B 42 D	15/10	(2006.01)
B 41 M	3/14	(2006.01)

【F I】

C 09 K	11/59	C P R
C 09 K	11/08	B
C 09 D	11/00	
C 09 D	7/12	
C 09 D	5/22	
B 42 D	15/10	5 3 1 B
B 41 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：

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

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-3であり、

xは、0.01-x-0.2であり、

yは、0.02-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、2msから5s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、

$0.05 \times 0.1$  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、 $0.05 \times 0.1$  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、 $0.05 \times 0.1$  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  $365\text{ nm}$  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  $400\text{ ms}$ 、その後の停止時間を最大  $5\text{ s}$  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  $0\text{ V}$  になった時間を  $0\text{ s}$  とし、残光性発光体のシグナルが  $0\text{ V}$  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、 $365\text{ nm}$  励起において、照射時間を  $400\text{ ms}$  として波長  $600\text{ nm}$  を中心波長とする残光時間（寿命）が  $91\text{ ms}$  であり、励起光照射停止  $50\text{ ms}$  後も残光の検出が可能であった。残光は、 $2\text{ ms}$  から  $5\text{ s}$  であり、視認可能な残光は、 $10\text{ ms}$  以上であり、より好ましいのは、 $20\text{ ms}$  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、 $5\text{ s}$  以下が好ましく、より好ましいのは、 $1\text{ s}$  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Mn $0.062$ 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】

$$(B_{a-x}Eu_x)_{a \bigcirc +} (Mg_{b-y}Mn_y)_{b \bigcirc + c} (SiO_2)$$

	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( $N_2 + H_2$ (4%))中にいて、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、 $2.65Ba \cdot 0.3Sr \cdot 0.8Mg \cdot Si_2O_8 : 0.05Eu \cdot 0.123Mn$ 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】

$$(Sr_kBa_{a-x}Eu_x)_{(a+k)}O \cdot (Mg_{b-y}Mn_y)_bO \cdot c(SiO_2)$$

	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2-(1)	0.3	2.7	1	2	0.05	<u>0.123</u>	101	51
実施例2-(2)	0.3	2.7	1	2	0.05	<u>0.062</u>	113	28
実施例2-(3)	0.3	2.7	1	2	0.1	<u>0.123</u>	108	14

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0063】

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( $N_2 + H_2$ (4%))中においとて、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3-(3)する。残光性発光体3-(3)は、 $2.65Ba \cdot 0.3CaO \cdot 0.8Mg \cdot Si_2O_8 : 0.05Eu \cdot 0.0123Mn$ で表される。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0067】

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100としたときの相対値を表7に示した。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0068】

【表7】

$$(C a_k B a_{a-x} E u_x) \cdot (a+k) O \cdot (M g_{b-y} M n_y) \cdot b O \cdot c (S i O_2)$$

	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3-(1)	0.3	2.7	1	2	0.01	0.012	133	26
実施例3-(2)	0.3	2.7	1	2	0.05	0.062	109	104
実施例3-(3)	0.3	2.7	1	2	0.05	0.123	81	149
実施例3-(4)	0.3	2.7	1	2	0.1	0.123	70	148
実施例3-(5)	0.3	2.7	1	2	0.2	0.246	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、 $2.95 Ba \cdot 0.4 Mg \cdot Si_2 O_8 : 0.05 Eu \cdot 0.062 Mn$ で表される化合物を主として含む。