

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948757号
(P3948757)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int.C1.

F 1

C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59	C Q D
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B
C09K 11/63	(2006.01)	C09K 11/63	
C09K 11/71	(2006.01)	C09K 11/71	
C09K 11/73	(2006.01)	C09K 11/73	

請求項の数 8 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願平10-544399
(86) (22) 出願日	平成9年12月12日(1997.12.12)
(65) 公表番号	特表2001-518972(P2001-518972A)
(43) 公表日	平成13年10月16日(2001.10.16)
(86) 國際出願番号	PCT/CN1997/000143
(87) 國際公開番号	W01998/042798
(87) 國際公開日	平成10年10月1日(1998.10.1)
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)
(31) 優先権主張番号	97103524.5
(32) 優先日	平成9年3月26日(1997.3.26)
(33) 優先権主張国	中国(CN)

(73) 特許権者	ザイアオ、ジグオ 中華人民共和国、リアオニング、ダリアン シティ、ガシングジイ ディストリクト、クイクシアンリング、フォジュル 1 O
(73) 特許権者	ザイアオ、ジキアング 中華人民共和国、リアオニング、ダリアン シティ、ガシングジイ ディストリクト、クイクシアンリング、フォジュル 1 O
(74) 代理人	弁理士 浅村皓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケイ酸塩長残光の発光材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ酸塩と賦活剤を含み、以下の化学組成式：

$$a M O \cdot b M' O \cdot c S i O_2 \cdot d R : E u_x \cdot L_n \quad (1)$$

(式中、MはSr、Ca、Ba、Znの中から選択される一種または多種の元素であり；

M'はMg、Cd、Beの中から選択される一種または多種の元素であり；RはB₂O₃、P₂O₅の中から選択される一種または二種の成分であり；L_nはNd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce及びSbの中から選択される一種または多種の元素であり；a、b、c、d、x、yはモル数であり、0.6 a 6, 0 b 5, 1 c 9, 0 d 0.7, 0.00001 x 0.2, 0 < y 0.10 3である)を有し、

250 ~ 500 nmの短波光の励起のもとで、420 ~ 650 nmの発射スペクトルを出し、ピーク値は450 ~ 580 nmであり、青、青緑、緑、緑黄または黄色長残光の発光が現われることを特徴とする長残光の発光材料であって、

以下のすべての条件：

組成式 $m(Sr_{1-a}M^1_a)O \cdot n(Mg_{1-b}M^2_b)O \cdot 2(Si_{1-c}Ge_c)O_2 : Eu_x L_n$
 \downarrow で表され、式中 M¹ は Ca 及び Ba から選択された一種以上の元素、M² は Be, Zn 及び Cd から選択された一種以上の元素、L_n は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr

及び M_n から選択された一種以上の元素を示し、式中、
 $0 \quad a \quad 0.8, 0 \quad b \quad 0.2$
 $, 0 \quad c \quad 0.2, 1.5 \quad m \quad 3.5, 0.5 \quad n \quad 1.5, 1 \times 10^{-5} \quad x \quad 1 \times 1$
 $0^{-1}, 1 \times 10^{-5} \quad y \quad 1 \times 10^{-1}$ にある；

を満たす上記発光材料を除外する、

前記の長残光の発光材料。

【請求項 2】

式(1)の中の M が Sr 、 Ca の中から選択される一種または二種の元素であり； M' は Mg であり； Ln が Nd 、 Dy 及び Ho の中から選択される一種または二種の元素であり； $0.6 \quad a \quad 4, 0.6 \quad b \quad 4, 1 \quad c \quad 5, 0 \quad d \quad 0.4$ であり； R が B_2O_3 、 P_2O_5 の中から選択される一種または多種の成分であることを特徴とする請求項1記載の長残光の発光材料。 10

【請求項 3】

M と / または M' の中の元素の $0 \sim 40\%$ モルは Ba 、 Zn 、 Cd 及び Be の中から選択される一種または多種の元素に取って代られることを特徴とする請求項2記載の長残光の発光材料。

【請求項 4】

化学組成式が $M_2MgSi_2O_7 : Eu_x, Ln_y$ または $M_3MgSi_2O_8 : Eu_x, Ln_y$ であり、 $0.00001 \times 0.2, 0 < y < 0.3$ ， M は $Sr_{1-z}Ca_z (0 \leq z \leq 1)$ であり、 Ln が Nd 、 Dy 、 Ho 、 Tm 、 La 、 Pr 、 Tb 、 Ce 及び Sb の中から選択される一種または多種の成分であることを特徴とする請求項1記載の長残光の発光材料。 20

【請求項 5】

化学組成式が $Ba_5Si_8O_{21}dR : Eu_x, Dy_y$ であり、 R が B_2O_3 、 P_2O_5 の中から選択される一種または二種の成分であり、 d 、 x および y がモル数を表し、 $0 < d < 0.7$ ， $0.00001 \times 0.2, 0 < y < 0.3$ であることを特徴とする請求項1記載の長残光の発光材料。

【請求項 6】

原料中のモル比率が下記のモル比率：

$M : 0.6 \sim 6 ; R : 0 \sim 0.7$ (B_2O_3 と P_2O_5 の合計)；

$M' : 0 \sim 5 ; Eu : 0.00001 \sim 0.2$ ；

$Si : 1 \sim 9 ; Ln : 0$ より大きいが 0.3 以下；

(M は Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn の中の一種または多種元素を表し；

M' は Mg 、 Cd 、 Be の中の一種または多種元素を表し；

R は B 、 P の中の一種または二種元素を表し；

Ln は Nd 、 Dy 、 Ho 、 Tm 、 La 、 Pr 、 Tb 、 Ce 及び Sb の中から選択される一種または多種の元素を表し；

Si は Si を表し；

Eu は Eu を表す)で、

M 、 M' 、 Ln 、 Eu 源としてそれぞれの元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、酢酸塩、ショウ酸塩、クエン酸塩またはその酸化物、水素酸化物、ハロゲン化物の一種または多種を用い、 Si 源として SiO_2 、ケイ酸、シリカゲルまたはケイ酸塩を用い、 R 源としてはホウ素又はリンを含有する化合物であるが、その後の焼成工程において、 B_2O_3 または P_2O_5 を形成可能な化合物を用いて、 40

M 、 M' 、 Ln 、 Eu 、 Si 及び R を含有する上記の原料を上記モル比率に従って、計量し、それを細かく砕き、均一に混合して混合物を生成し；

還元雰囲気下で、 $1100 \sim 1400$ 度 $2 \sim 50$ 時間、該混合物を焼成して焼成混合物を生成し；

該焼成混合物を粉碎し、所望の粒径に篩別することを特徴とする請求項1記載の長残光の発光材料の製造方法。

【請求項 7】

上述の還元雰囲気は水素、アンモニア、及び水素と一緒にした窒素から選択されることを 50

特徴とする請求項6記載の長残光の発光材料の製造方法。

【請求項8】

前記混合物にNH₄Cl、NH₄F、Li₂CO₃、SrF₂、CaF₂、CaSO₄、SrS₄、SrHPO₄またはCaHPO₄を入れ、固相反応に付することを特徴とする請求項6記載の長残光の発光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は長残光の発光材料にかかわり、特にケイ酸塩長残光の発光材料とその製造方法にかかわる。

背景技術

伝統的なZnS系列の長残光の発光材料は19世紀に発明して以来、絶えず改良されたため、すでにいくつかの典型的な商品が形成されており、例えば：ZnS : Cu（緑色発光）、(CaSr)S : Bi（青色発光）(ZnCd)S : Cu（黄橙発光）であり、そしていくつかの商業分野に応用されている。ただし、この種の材料の欠陥は安定性が悪く、空気中で分解しやすく、陽光の下で黒くなりやすく、且つ残光の発光時間が短く、普通0.5-2時間以内にあり、且つ発光光度がやや低めであるため、実際の要求には満足できない。材料の発光光度を高め、残光輝度の時間を伸ばすために、人々は前後これらの材料の中にCo、Ra、H₃等の放射性元素を添加して、放射発光の残光輝度時間の長い材料を作り上げた。しかし、材料を持続発光させ、さらに航空ゲージ、時計などの分野に応用されたが、放射性の汚染且つ価格が高すぎたので、使用範囲はおおいに制限されている。

90年代の始めに、アルミ酸塩系列の長残光の発光材料が発明されており、例えば、中国特許公開番号CN1053807Aと中国特許ZL92110744.7で示されたとおりである。その発光強度、長残光の性能、安定性はともに上述の硫化系列商品よりすぐれており、そして生活用品、弱照明指示標識看板、時計などの分野に応用されている。ただし、これらの材料にはなお耐水性が悪く、原材料の純度、形態に対しての要求が厳しく、生産コストも高いし、さらに発光色が単一等の欠陥があるため、ある程度に長残光の発光材料の要求に対してよく応じることができない。

1968年T.L.BarryはかつてMe₃MgSi₂O₈ : Eu²⁺ (Me = Ca、Sr、Ba)とMe₂SiO₄ : Eu²⁺ (Me = Sr、Ba)の発光スペクトルと励起スペクトルに関する研究結果 (J.Electrochem.Soc.V115 No.7, 733-738, 1968年; V115 No.11, 1181-1184, 1968年) を発表した。その後、T.L.BarryはまたBaMg₂Si₂O₇ : Eu²⁺の発光と励起スペクトルに関する研究結果 (J.Electrochem Soc.V17 No.3, 381-385, 1970年) を発表した。1968年にBlasse,G.などはFluorescence of Eu²⁺ activated silicates (Philips Res.Rep. (1968), 23 (2), 189-200) を発表してから今日にいたる。今までわりに強い長残光性能のケイ酸塩材料に関する報道がまだ見つかっていない。

発明の開示

本発明は上記の欠点を解消し、色が多様で、スペクトル範囲が広く、安定で耐水性に優れた残光度が高い且つ時間が長い珪酸系の長残光の発光材料を提供しようとするものである。

本発明は、アルミ酸塩体系の長残光の発光材料に継いでのち、新型体系の長残光の発光材料であり、これがケイ酸塩を基質に、希土イオンとその他イオンを賦活剤にし、さらに一定量のホウ素又はリンなどの化合物を入れ、これで長残光の性能を高める長残光の発光材料を促成させ、ケイ酸塩系の中で青、緑、黄など多色の長残光の発光特性を実現させた。

本発明は、長残光の発光材料の主な化学組成は式(1)で表示され：



その中、Mはストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)の中から一種又は多種元素を選ばれる；M'はマグネシウム(Mg)、カドミウム(Cd)、ベリリウム(Be)の中から一種又は多種元素を選ばれる；RはB₂O₃、P₂O₅の中から一種又は多種の成分を選ばれる；Lnはネオジム(Nd)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、ツリウム(Tm)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)、テルビウム(Tb)、セリウム(Ce)の中から一種又は多種の元素を選ばれる。

10

20

30

40

50

Ce)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)の中から一種あるいは多種を選ばれる；a、b、c、d、x、yはモル係数であり、その中：0.6 a 6, 0 b 5, 1 c 9, 0 d 0.7, 0.00001 x 0.2, 0 y 0.3である；その材料は500nm以下の短波光の励起によって、420 - 650nmの発射スペクトルを出し、ピーク値は450 - 580nmであり、青、青緑、緑、緑黄などの長残光の発光色を現す。

本発明によるよく選ばれた長残光の発光材料はその式(1)の中のMはSr、Caの中から一種または多種の元素を選ばれる；M'はMgである；LnはNd、Dy、Ho、Bi、Snの中から一種または多種元素を選ばれ、そのうち：0.6 a 4, 0.6 b 4, 1 c 5, 0 < d 0.4であり、RはB₂O₃、P₂O₅の中から一種または多種成分を選ばれる。

本発明における一種の長残光の発光材料によると、そのうち材料の主な結晶体構造は：M₂MgSi₂O₇あるいはM₃MgSi₂O₈であり、そのうちMはSr_{1-z}Ca_zO_{z-1}である。10

本発明における一種の長残光の発光材料によると、そのうち材料の主な化学構造は式で表示されると：M₂MgSi₂O₇ : M₃MgSi₂O₈ : Eu、Lnとし、そのうちMはSr_{1-z}Ca_z, O_{z-1}である。

本発明の長残光の発光材料を製造したとき、式(1)の中の元素を含まれる化合物を使い、一般に選択しようされた原料のうち、M、M'、Ln、Euの化合物はそれぞれそれらの代表元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、酢酸塩、シウ酸塩、レモン酸塩またはその酸化物、水素酸化物、ハロゲン下化物などを使う。Siの化合物はSiO₂、ケイ酸、シリカゲルまたはケイ酸塩などを使い、Rはホウ素、リンなどの化合物を使い、使われた原料中のモルの比率は：

M : 6 ~ 6R : 0 ~ 0.7 B₂O₃、P₂O₅をもって計

M' : 0 ~ 5 Eu : 0.00001 ~ 0.2

Si : 1 ~ 9 Ln : 0 ~ 0.3

そのうち：MはSr、Ca、Ba、Znの中の一種または多種元素の化合物を示す；

M'はMg、Cd、Beの中の一種または多種元素の化合物を示す；

RはB、Pの中の一種または二種元素の化合物を示す；

LnはNd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sbの中の一種または多種元素の化合物を示す；

SiはSiの化合物を示す；

EuはEu化合物を示す。

その製造は高温固相反応法を採用し製造したのであり、上記の原料をモル比率によって取り、細かく磨きさらによく混合し、混合する場合、乾燥法を使ってもいいし、溶剤（例えは、アルコール、アセトンなど）を入れるが良い。混合後、乾燥させ、又は化学反応のゾル-凝固した粘着剤法を使い、混合物料を作り、それをつるぼの容器の中に充填してから、高温炉の中に入れる。還元の雰囲気の下（例えは、水素(H₂) アンモニア(NH₃) 窒素と水素(N₂ + H₂)、炭素粒(C粒)）などが、1100 - 1400にあり、炉の容量と物量の重量によって、2 ~ 50時間で焼成し、一般に小量物量例え：NH₄Cl、NH₄F、CaF₂、SrF₂、Li₂CO₃、CaSO₄、SrSO₄、SrHPO₄、CaHPO₄などである。焼成後、冷却、粉碎し篩分プロセス等を経てから使用要求に基づいて、各級粒の材料に篩分する。

【図面の簡単な説明】

図1でSr₂MgSi₂O₇ : Euの材料の発光スペクトル(a)と励起スペクトル(b)を示す。

図2でSr₂MgSi₂O₇ : Euの材料のX-線回折譜図を示す。

図3でSr₂MgMSi₂O₇ : Eu、Dy材料の発光スペクトル(a)と励起スペクトル(b)を示す。

図4でSr₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy材料の残光輝度特性曲線を示す。

図5でCa₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy発光スペクトル(a)と励起スペクトル(b)を示す。

図6でCa₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy材料のX-線回折譜図を示す。

図7でCa₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy材料の残光輝度特性曲線を示す。

図8で(Sr_{0.5}Ca_{0.5})₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy材料の発光スペクトル(a)と励起スペクトル(b)を示す。

図9で(Sr_{0.5}Ca_{0.5})₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy材料のX-線回折譜図を示す。

20

30

40

50

図10で $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu、 Dy材料の残光輝度特性曲線を示す。

図11で $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu、 Dy材料の発光スペクトル (a) と励起スペクトル (b) を示す。

図12で $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu、 Dy材料の発光スペクトル (a) と励起スペクトル (b) を示す。

図13で $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、 Dy材料の発光スペクトル (a) と励起スペクトル (b) を示す。

図14で $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、 Dy材料のX - 線回折譜図を示す。

図15で $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、 Dy材料の発光スペクトル (a) と励起スペクトル (b) を示す。

図16で $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、 Dy材料のX - 線回折譜図を示す。

図17で $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$: Eu、 Dy材料の発光スペクトル (a) と励起スペクトル (b) を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は見本に対してその残光輝度を計る方法は見本を直径50mm、深さは5mmの円盤の中におき、暗室において10時間以上にしてからそれを取り出し、基準としてD65光源1000Lxの下に置いて、照射10分間後、発光輝度でその時間の推移につれて変化していく発光強度を測る。測る同時に、現有の技術の比較、見本を同一条件の下で励起させ、比較する見本は100、見本の相対輝度の強度を求める。青色輝度の比較見本は $(\text{CaSr})\text{S}$: Bi；黄色輝度の比較見本は $(\text{ZnCd})\text{S}$: Cu；緑、青緑、緑黄輝度の比較見本は ZnS : Cu。材料の結晶体構造はX - 線回折方式で測り、そのX - 線回折譜図を測り、更にカード値を見合わせて、その主要結晶体の構造を定める。材料の発光スペクトルと励起スペクトルは蛍光スペクトルゲージで測る。

大量の研究の結果によると、化学組成表示式(1)で、M、M'の中の元素が違えば、材料の長残光の発光色も違うし、材料の主要な結晶体構造も違う：a、b、c数値の変化は材料の発光強度、結晶体構造と発光色に対して一定の影響を与える。RとLnの中の異なる元素の成分及び係数d、x、yの数値変化は発光強度に対して明らかな影響を与えるが、しかし主要結晶体構造にそんなに大きな影響を与えていないようである。

表1は材料の発光色とM、M'及びa、bの関連部分の試験結果を出されている。

表1の試験条件は表示式の $c = 2.5$, $d = 0.1$, $R = \text{B}_2\text{O}_3$, $x = 0.005$, $y = 0.04$, $\text{Ln} = \text{Nd}$, 還元雰囲気は N_2 (90%) + H_2 (10%) を選び、合成温度は1250 - 1320 で時間は4時間とする。

表1 発光色試験

試 験	元素 M: 係数 a:	Sr	Ca	Ba	Zn	M': Mg b:	Cd	Be	発光色
1		3	0			1			青
2		0	3			1			緑
3		2	0			1			青
4		0	2			1			黄
5		0.5	1.5			1			緑
6		1.0	1.0			1			黄
7		1.5	0.5			1			緑
8		1	0			2			青
9		0	1			2			黄
10		0.2	0.8			1.9	0.1		緑
11		0.5	0.5			2			黄
12		0.7	0.3			1.9	0.1		青緑
13		1	0			3			青
14		0	1			3			黄
15		0.25	0.75			3.0			緑
16		0.5	0.5			3.0			黄
17		0.75	0.25			3			青緑
18		1	1.8	0.2		1			緑
19		1.4	1.4		0.2	1			黄
20		2.0	1			1			青
21		1.4	0.35			1.25			青
22		1.2	0.3			1.5			青
23		1.0	0.25			1.75			青
24		0.875	0.875			1.25			緑
25		0.75	0.75			1.5			緑
26		0.625	0.625			1.75			緑
27		0.525	1.225			1.25			緑
28		0.45	1.05			1.5			黄
29		0.375	0.875			1.75			緑
30		0.263	1.487			1.25			黄
31		0.225	1.275			1.5			浅黄
32		0.187	1.063			1.75			浅黄

MはSrを代表し、またはSrをその中の主要元素にして、Ca、Ba、Znを副次的な元素にし、M'はMgまたはMgをその中の主要元素にして、Cd、Beを副次的な元素にするとき、合成的な材料なお450nm以下の短波の照射後、青色 - 青緑色の長残光の発光色が現れる。実験の

10

20

30

40

50

結果によると、a、b、c、のそれぞれ異なる数値は材料の発光強度と構造に一定の影響を与える。0.6 a 4, 0.6 b 4, 1 c 5材料はわりに強い青色 - 青緑色の発光が現れており、1.5 a 2.4, 0.6 b 2, 1.5 c 2.5の場合、X-線回折データで材料の主要な結晶体の構造を分析してみると、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 図2で示すように；上記の係数範囲を越える場合、材料中にも $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の結晶体構造が現れたが、その他の結晶体構造の成分がわりに多い；2.7 a 3.3, 0.8 b 1.2, 1.7 c 2.3のとき、材料の主要結晶体構造は $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、図14で示すように。

MはCaを代表し、またはCaをその中の主要元素にし、Sr、Ba、Znは副次的な元素にし、M'はMgを代表し、またはMgをその中の主要元素にして、Cd、Beは副次的な元素にするとき、合成的な材料は500nmいかの短波の照射後、緑 - 黄色長残光の発光色が現れている。同様な実験によると、a、b、cの異なる数値は材料の発光強度に一定の影響を与える。0.6 a 4, 0.6 b 4, 1 c 5のとき材料がわりに強い緑 - 黄色の発光が現れており、1.5 a 2.4, 0.6 b 2, 1.5 c 2.5の場合、X-線回折データで材料の主要な結晶体構造を分析してみる $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の結晶体構造であると知られ、図6で示すように。上記の係数範囲を越える場合、材料にも $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ の結晶体構造が現れたが、その他の結晶体構造の成分がわりに多い；2.7 a 3.3, 0.8 b 1.2, 1.7 c 2.3とき、材料の主要結晶体構造は $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ であると知られ、図16で示すように。

MはSr、またはCaを代表して、便宜上、 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ の式で示す。そのうち、0 z 1、または $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ をその中の主要元素にし、Ba、Znを副次的な元素にするとき、M'はMgを代表し、またはMgを主要元素にし、Cd、Beを副次的な元素にするとき、合成的な材料はZ値につれて変化して、青 - 青緑 - 緑黄 - 黄色と長残光の発光色の変化があらわれる。z = 0青色となり、z = 1は緑 - 黄色隣、0 < z < 0.5青緑 - 緑となり0.5 < z < 1は主に緑 - 緑黄色となり、z = 0.5またはその付近のところは緑色となる。同様、a、b、cの異なる数値は材料の発光強度と構造に一定の影響を与える。0.6 a 4, 0.6 b 4, 1 c 5, 材料がわりに強い青緑 - 緑 - 緑黄の発光色が現れており、1.5 a 2.4, 0.6 b 2, 1.5 c 2.5の場合、材料の主要な結晶体構造はX-線回折データから分析してみると、その回折譜図と上記の $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 譜図にかなり近似しており、表示式での比率を参考し、($\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$)₂ MgSi_2O_7 結晶体構造であると推測することができ、図9で示すように；上記の係数の範囲を越えるとき、材料中にも($\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$)₂ MgSi_2O_7 結晶体構造が現れることができるが、その他の結晶体構造成分がわりに多い。

発光学の関連資料の表示式を参照したところ、材料の結晶体構造はまた確定できていない場合、その材料の主要成分で示し、即ち、化学組成表示式で示す；その材料の主要な結晶体構造が確定されてから、化学構造表示式で示す。

上記の材料の結晶体構造によると、本発明はこれらの材料の主要化学構造表示式は $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu、Lnまたは $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu、Ln，その内Mは $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ，0 z 1。

MはBaを代表し、4 a 6, b = 0, 6 c 9となると、材料が浅緑色長残光の発光色が現れており、X-線回折データから分析してみると、主要結晶体構造は $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ である。本発明のこれらの材料の主要化学構造表示式は $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$: Eu、Lnとなる。

MはZnを代表し、1 a 3, b = 0, 0.7 c 1.5となり、材料には浅緑色長残光の発光色が現れており、X-線回折データから分析してみると、主要結晶構造は Zn_2SiO_4 である。本発明のこれらの材料の主要化学構造表示式は Zn_2SiO_4 : Eu、Lnとなる。

Mは $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ ，0 z 1を代表し、M'はMgを代表し、そのうちM、M'の0 - 40%モルはBa、Zn、Cd、Beに取って代られ、材料には長残光の発光性能を有し、特にBa、Cdは5 - 20%モルに取ってかわると、材料には良好な発光性能を有する。

化学組成表示式の中で、Rと/またはLn元素（即ちdまたは/とyが0となるとき）による合成した材料がなくても残光を発することができ、ある組合せにはわりに強い残光の発光を持つ。しかし、材料中にはRと/またはLnを有すれば、その残光の発光強度は著しく増強しており、当然そのモル係数dとyが違うので、残光の発光強度に一定の影響を与える事ができる。Lnの中の緒元素の加入により、元素が違うので、発光強度も違う。二つ以上の複合元素の混じ入りのほうが単一元素の加入より残光効果がもっと顕著である。

10

20

30

40

50

$y = 0$ 、材料の化学組成表示式は $aM_0 \cdot bM'_{0.0} \cdot cSiO_2 \cdot dR : Eu_x$ となり、ユーロピウム (Eu) は賦活剤となる場合、材料のスペクトルから分析してみると、その材料の発光スペクトルはユーロピウム (Eu^{2+}) の特徴発光スペクトルである。即ちユーロピウム (Eu) は主要な賦活剤であり、 x 数値によって違い、その長残光の発光強度が異なる変化が現れており、 x の理想範囲は : 0.00001×0.2 。

$y > 0$ となるとき、材料中に Ln 成分を増やす。実験によると、Ln 成分中の Nd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sb の一種又は数種が存在しており、材料の長残光の発光強度にたいして、ある程度の増強効果を与え、特に Nd、Dy、Ho、Bi、Sn の効果が顕著である。実験によると、 $0 < y < 0.3$ となるとき、材料にたいして、明らかな増強効果を有し、表 2-10 の試験で示すように、発光学理論によって、共賦活剤の役割を果たすことができる。10

$d = 0$ となる時、材料の化学組成表示式は $aM_0 \cdot bM'_{0.0} \cdot cSiO_2 \cdot dR : Eu_x \cdot Ln_y$ の材料が一定の長残光の発光効果が現れており、 x 、 y 値によって変わり、材料の長残光の発光強度にも一定の変化が現れている。

$d > 0$ となる時、R 成分の加入によって、材料の長残光の発光強度を相対させ、 $d = 0$ となり、顕著に高まっており、d 成分の原料はホウ素 (B) またはリン (P) の化合物でもいいし、例えば、三酸化二ホウ素 (B_2O_3)、ホウ酸 (H_3BO_3)、五酸化二リン (P_2O_5)、リン酸 (H_3PO_4)、リン酸水素二アンモニウム ($(NH_4)_2H_2PO_4$)、リン酸二水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$) などである。これらの成分の加入によって、材料の長残光の発光強度を高める；材料の合成温度を低くさせ、材料の合成品質を改善させ、合成材料粉体がやわらかになるため、完成品率も高い。20

R の成分は材料の発光強度に与える影響は表 2 を御参照。

表 2 の試験は青緑色材料を選び、 $M = Sr_{0.75}Ca_{0.25}$ 、 $M' = Mg$ 、 $R = B_2O_3$ または P_2O_5 、 $Ln = Dy$ 、 $a = 1.5$ 、 $b = 1.5$ 、 $c = 2.5$ 、 $x = 0.01$ 、 $y = 0.08$ 還元雰囲気は NH_3 であり、合成温度は 1280 となる。

表 2 R、Ln 成分作用試験

No.	化学組成表示式	発光残光相対強度		30
		10'	60'	
1	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 : Eu_{0.01}$	40.1	102	
2	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.01}$	114	176	
3	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01}$	94.6	137	
4	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01}$	121	182	
5	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	772	1540	
6	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	2541	4808	
7	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	1724	3946	
8	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})_0 \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	2638	4972	

R の加入量は材料の発光強度に対しての影響は表 3 で示すように。

表 3 の試験は青色と緑色の材料を選び、そのうち、1-8 青色材料を実験した時、 $M = Sr$ 、 $M' = Mg$ 、 $a = 2$ 、 $b = 1$ 、 $c = 2$ 、 $x = 0.004$ 、 $R = B_2O_3$ とし、試験 9-14 を試験した時、緑色材料を使い、そのうち $M = Sr_{0.5}Ca_{0.5}$ 、 $M' = Mg$ 、 $a = 2$ 、 $b = 1$ 、 $c = 2.3$ 、 $R = P_2O_5$ 、 $Ln = Dy$ 、 $x = 0.004$ 、 $y = 0.01$

表3のR成分量(d)による影響の試験

試験	化学組成表示式	R成分 (原料)	d	残光相対強度 10' 60'	合成強度(CO)
1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · Eu _{0.004}		0	37.4 100	1350
2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.01B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.01	78.7 115.4	1340
3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.05	134.8 169.2	1330
4	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.1	132.4 158.5	1320
5	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.2B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.2	109.2 127	1310
6	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.3B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.3	94.5 102	1280
7	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.5B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.5	73.4 96.4	1230
8	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.7B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	2B ₂ SiO ₅	0.7	42.1 74.2	1150
9	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2B ₂ SiO ₅	0	482.4 1263.2	1350
10	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · 0.05P ₂ O ₅ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2MgB ₂ PO ₄	0.05	613 1804	1340
11	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · 0.1P ₂ O ₅ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2MgB ₂ PO ₄	0.1	1034 2542	1320
12	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · 0.2P ₂ O ₅ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2MgB ₂ PO ₄	0.2	807 2326	1310
13	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · 0.3P ₂ O ₅ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2MgB ₂ PO ₄	0.3	721 1742	1250
14	2(Sr _{0.5} · Ca _{0.5})O · MgO · 2.3SiO ₂ · 0.5P ₂ O ₅ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}	2MgB ₂ PO ₄	0.5	501 1271	1200

実験からみると、 $0 < d < 0.7$ は材料の発光強度に一定の影響を与える。加入量は $0 < d < 0.4$ といい。Rの成分の存在は材料のX-線回折データから分析してみると、上記の材料の結晶体構造にあまり影響を与えないことがわかり、主要結晶体構造は珪酸塩成分であるが、材料に対して、発射スペクトル元素の分析テストを行ったところ、Rのなかホウ素(B)、リン(P)元素が材料中に存在しており、即ち、材料中にホウ素、リン成分が含まれており、化学組成により、 B_2O_3 と P_2O_5 を表記する。

次は部分の試験を参考しながら、本発明の材料を述べる：

(一) 青色長残光の発光材料

M = Sr, M' = Mg, R = B₂O₃, a = 2, b = 1, c = 2, d = 0.1となる時、材料の化学組成表示式は：2SrO · MgO · 2SiO₂ · 0.1B₂O₃ : EU_xLn_y, X価、Lnの元素及びy値を換え、その試験成果は表4で示すように。

表 4

試験	化学組成表示式	蛍光相対強度	
		10'	60'
1-1	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.0001}	10	67
1-2	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.0004}		81
1-3	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.001}		124
1-4	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}		136
1-5	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.01}		130
1-6	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.1}		91
1-7	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.2}		80
2-1	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.001}	20	621
2-2	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.005}		884
2-3	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.01}		1130
2-4	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.04}		1527
2-5	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.1}		862
2-6	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.5}		645
3-1	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.0005}	30	592
3-2	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.004}		927
3-3	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.01}		1108
3-4	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.04}		1658
3-5	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.08}		1421
3-6	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.15}		1215
3-7	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.5}		823
4-1	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ho _{0.0004}	40	827
4-2	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ho _{0.001}		1014
4-3	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ho _{0.05}		1472
4-4	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ho _{0.1}		1034
5-1	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tm _{0.001}	289	310
5-2	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tm _{0.05}	378	420
5-3	ZSrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tm _{0.1}	384	456

表 4

試験	化学組成表示式	残光相対強度 10' 60'
6-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} La _{0.001}	204 189
6-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} La _{0.005}	235 267
6-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} La _{0.02}	269 317
7-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Pr _{0.001}	275 292
7-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Pr _{0.004}	254 264
7-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Pr _{0.02}	250 253
8-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tb _{0.001}	224 267
8-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tb _{0.004}	284 368
8-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Tb _{0.02}	230 276
9-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ce _{0.001}	278 367
9-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ce _{0.007}	238 262
9-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Ce _{0.027}	224 237
10-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Mn _{0.001}	264 290
10-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Mn _{0.005}	273 287
10-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Mn _{0.02}	232 264
11-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Bi _{0.001}	254 347
11-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Bi _{0.005}	314 472
11-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Bi _{0.02}	421 564
12-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sb _{0.0016}	195 227
12-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sb _{0.006}	184 215
12-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sb _{0.025}	147 169
13-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sn _{0.001}	124 138
13-2	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sn _{0.005}	278 367
13-3	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Sn _{0.02}	167 236
14-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.02} Dy _{0.01}	1831 3150
15-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Nd _{0.02} Sn _{0.01}	1672 2804
16-1	2SrO · MgO · 2SiO ₂ · 0.1B ₂ O ₃ · Eu _{0.004} Dy _{0.02} Bi _{0.01}	1837 4356
比較 見本	ZnS:Cu	100 100

上記の表4の試験材料は太陽光、蛍光灯または紫外灯による照射後、青色残光の発光を現わす；365nmの紫外光の励起のもとで420~550nm寛帯発光スペクトルが呈されており、ピーク値は469nm付近にある；469nmのところまでを観測でき、その励起スペクトルは450nm以下の寛帯吸収譜である。それは当材料が短波光にわりに強い吸収能力を有すると考えられる；X-線回折譜図によってその主要結晶体構造がSr₂MgSi₂O₇であるのを確定されている；加入の成分が違うため、スペクトルのピーク値が一定の移動を生じることができる。図1

(a)、(b)と図2はそれが1-4材料の発射スペクトル、励起スペクトルとX-線回折譜図などへ試験行い、その発光スペクトルのピーク値は469nmである；図3(a)、(b)は3-4材料の発射スペクトル、励起スペクトル、その発射スペクトルのピーク値は470nmである。

1. もし化学組成表示式中で $y = 0$ 、即ちLnイオンが存在せず、Euの加入量は残光の効果に一定の影響を与えることができ、表4中試験1-1~7で示すように。比較見本(CaSr)S:Biと比べれば、当材料は一定の長残光の発光効果が現われている、さらに実験を行なったところ、Euのモル量xは0.00001より小さく、0.2より大きいとする場合、その発光効果がやや悪いため、0.00001 \times 0.2に限定される。

2. $x = 0.004$, Ln = Ndとすると、加入量yの変化対応の残光効果は表4での試験2-1~6を参照。加入量yは0.0001 \leq y \leq 0.3でいい、これで残光強度は明らかに試験1-1~7より高い、これはNdの加入によって、材料の発光性能を強めたと見られる。試験2-4の材料の残光輝度は時間の変化にともない、残光輝度の二重対数特性曲線を作図する、その曲線は基本的に一本の直線であり、人の目の最小可視光度の0.32mcd/m²の時間は20時間以上に達する。

3. $x = 0.004$, Ln = Dyとすると、加入量yの変化が残光効果、表4での試験3-1~7を参照、加入量は0.0001 \leq y \leq 0.3でいい、そこから残光強度は試験1-1~7よりあきらかに高いと見られ、これはDyの加入が材料の発光性能を強めたと見られる。試験3-4の残光輝度は時間の変化にともない、残光輝度の二重対数特性曲線を作図する、当曲線が基本的に一本の直線であり、表4で示すように人の目の最小可視光度の時間は35時間以上に達する。

4. $x = 0.004$, LnはそれがHo、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sb、Snおよび二つの元素Nd、Dy; Nd、Sn; Dy; Bi, その加入量y対応の残光効果はそれぞれ表4の試験4~16をご参照上記の結果から見ると、この種の材料の残光強度は対比材料よりあきらかにすぐれている。とくにNd、Dy、Ho、Bi、Snを加入したとの効果がもっと顕著である。上記の材料の結晶構造に基づいて、その青色系の材料の化学構造表示は式Sr₂MgSi₂O₇:Eu、Lnとなる。

(二) 黄色長残光の発光材料

M = Ca, M = Mg, R = B₂O₃, a = 2, b = 1, c = 2, d = 0.15の場合、材料の化学組成表示式は2CaO · MgO · 2SiO₂ · 0.15B₂O₃:Eu_x、Ln_y, x値、Ln元素およびy値を変えてみると、その試験結果は表5で示すよう。

表5は別紙をご参考。

表 5

試験	化学組成表示式	残光相対強度	
		10'	60'
I-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.0001}$	127	217
I-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.0004}$	201	404
I-3	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.001}$	238	417
I-4	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	223	389
I-5	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.01}$	152	345
I-6	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.1}$	56	127
I-7	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.2}$	45	87
2-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	387	1071
2-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	832	1324
2-3	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	914	1451
2-4	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	597	921
3-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	512	714
3-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	490	837
4-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	482	694
4-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	531	728
5-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	417	623
5-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	465	704
6-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	317	572
6-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	354	643
7-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	397	845
7-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	492	897
8-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	426	823
8-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	549	864
9-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	965	1534
10-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}$	873	1424
比較見本	(ZnCd)S:Cu	100	100

上記の表5の試験材料は太陽光、蛍光灯または紫外灯による照射後、黄色残光の発光を現わす; 365nm紫外光の励起の下で、420~650nm寛帯発射スペクトルが呈されており、ピーク値は535nm近くにある; 535nmのところを監視測定したところ、その励起スペクトルは500nm以下の寛帯の吸収譜であり、これは当材料には短波にやや強い吸収能力を有すると考えられる; X-線回折譜図によって確認されたところ、主要結晶体構造は $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; 加入の成分が違うため、そのスペクトルのピーク値は一定の移動を生じることができる。図5(a)、(b)と図6はそれぞれが試験2-3材料の発光スペクトル、励起スペクトルとX-線回折譜図であり、その発射スペクトルのピーク値は535nmである。

1. 化学組成表示式中でy=0, Euの加入量は残光強度に一定の影響を与える表5の試験1-1~

10

20

30

40

50

7で示すように。

2. $x = 0.004, Ln = Dy$ となるとき、加入量yの変化が残光強度にたいする影響は表5での2-1~4で示すように。そこからDyの加入によって、材料の発光性能を強め、実験の結果からDy加入量は0.0001 y 0.2でよいと知られ、図7は試験2-3材料の残光輝度は時間の変化にともなった二重対数特性曲線である。

3. $x = 0.004$,となる時、LnはそれぞれがNd、Ho、Tm、Co、Sn、Bi及び二つの元素Dy、Nd; Dy、Biであり、加入量と残光強度がそれぞれに表5の試験3-10で示すように、その発光残光強度は対比材料よりあきらかにすぐれていることがわかる。

上記の材料の結晶体構造に基づいて、当黄色系材料の化学構造表示式は $Ca_2MgSi_2O_7:Eu, Ln$ となる。

10

(三) 緑色長残光の発光材料

$M = Sr_{0.5}Ca_{0.5}, M' = Mg, R = B_2O_3, a = 2, b = 1, c = 2, d = 0.05$ の場合、材料の化学組成表示式は $2(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O \cdot MgO_2 \cdot SiO_2 \cdot 0.05B_2O_3:Eu_x, Ln_y$ となる。x値、Ln元素およびy値を変えてみると、その試験結果は表6で示すように。

表 6

試験	化学組成表示式	残光相対強度 10' 60'
1-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.0005}	89.5 226.3
1-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.001}	105.3 247.4
1-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.004}	89.5 323
1-4	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.01}	52.6 215
1-5	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.02}	42.1 110.5
1-6	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.1}	21 57.9
2-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.0005}	562 1515
2-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.004}	1237 3333
2-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.008}	1206 3158
2-4	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.04}	1246 3421
2-5	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.08}	1219 3591
3-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Nd _{0.0064}	1127 2815
3-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Nd _{0.008}	1212 3032
3-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Nd _{0.16}	1146 3012
4-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Ho _{0.01}	472 1324
4-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Ho _{0.05}	534 1427
5-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Tm _{0.01}	567 1624
5-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Tm _{0.05}	621 1735
6-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Ce _{0.0015}	116 184
6-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Ce _{0.006}	95 174
6-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Ce _{0.02}	116 216
7-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Sn _{0.001}	118 267
7-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Sn _{0.005}	234 349
7-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Sn _{0.02}	121 254
8-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Tb _{0.0015}	89.5 231.6
8-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Tb _{0.0055}	94.7 242
8-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Tb _{0.02}	31.6 368
9-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Pr _{0.0015}	52.6 136.8
9-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Pr _{0.006}	73.7 194.7
9-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Pr _{0.023}	89.5 226.3
10-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Bi _{0.001}	154 317
10-2	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Bi _{0.005}	282 431
10-3	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Bi _{0.02}	297 442
11-1	2(Sr _{0.5} Ca _{0.5})O · MgO · 2SiO ₂ · 0.05B ₂ O ₃ · Eu _{0.005} Dy _{0.02} Bi _{0.01}	2042 4127
比較 見本	ZnS:Cu	100 100

上の表6の試験材料は太陽光、蛍光灯、または紫外灯による照射後、緑色の残光の発光を現わす、365nmの紫外光の励起のもとで、430~600nm寛帯の発射スペクトルが現われる、ピーク値は500nm近くにある; 500nmのところまで監視測定してみると、その励起スペクト

ルが460nm以下の寛帯吸収譜にあり、当材料が短波の光にやや強い吸収能力を有すると考えられる；X-線回折譜図で分析してみると。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ と $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 譜図によく近似しており、表示式中のSr、Caモル比率を参考しながらその主要結晶体構造($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ と推断できる。図9で示すように。加入の成分が違うため、そのスペクトルピーク値は一定の移動を生じることができる。図8の(a)、(b)と図9はそれぞれが試験2-5の材料の発射スペクトル、励起スペクトルとX-線回折譜図、その発射スペクトルク値は500nmである。

1. 化学組成表示式 $y = 0$ となるとき、Euの加入量は残光強度に対して一定の影響がある、表6での試験1-1~6をご参照。

2. $x = 0.005, \text{Ln} = \text{Dy}$ となる場合、加入量 y の変化は残光強度に対して一定の影響がある。表6での試験2-1~6をご参照。そこから当材料が1-1~6材料と比較すれば、その残光強度はあきらかに増強することが確認された。図10は試験2-5材料の残光輝度は時間とともになった二重対数特性曲線であり、人の目の最小識別輝度 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ に達し、時間は50時間以上である。

3. $x = 0.005, \text{Ln} = \text{Nd}$ となるとき、加入量 y の変化は残光強度に対して一定の影響がある。表6での試験3-1~3をご参照。そこから残光強度にもかなり高いし、残光時間も長い。

4. $x = 0.005, \text{Ln}$ はHo、Tm、Ce、Sn、Tb、Pr、Biとすれば、その加入量が残光強度への影響は表6の試験4-10をご参照。

5. $x = 0.005, \text{Ln} = \text{Dy}$ とBiとすれば、その同時に加入のは残光強度をおおいに増強させることがわかり、表6の試験11をご参照。

上記の材料の結晶体の構造に基づいて、当緑色系の材料の化学構造表示式($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$) $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Ln}$ とする。

(四) 青緑色-緑黄色長残光の発光材料

$M = \text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z, M' = \text{Mg}, R = \text{B}_2\text{O}_3, a = 2, b = 1, c = 2, d = 0.1$ のとき、材料の化学組成表示式は $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_x, \text{Ln}_y, 0 \leq z \leq 1$ となると、 z 値によって違うが、その材料の残光の発光色が違うため、 $z = 0$ となると、青色になる； $z = 1$ となると、黄色になる； $z = 0.5$ となると、緑色になる。 z 値が0から1への変化につれて、SrとCaの比例を変え、材料の残光の発光色にも青から緑へさらに黄色への変化していく。

1. 表7で述べられている $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)0 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$ まで、試験SrとCaの比例変化が発射スペクトルのピーク値へ影響を与え、そこから、 z 値が $0 \sim 1$ の変化につれて、発射スペクトルのピーク値が469nmから535nmへ残光の発光色が青、青緑、緑、緑黄、黄のほうへ変化していくことが見られる。表7で示すように。

表 7

Z	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Sr	Sr	$Sr_{0.9}$	$Sr_{0.8}$	$Sr_{0.7}$	$Sr_{0.6}$	$Sr_{0.5}$	$Sr_{0.4}$	$Sr_{0.3}$	$Sr_{0.2}$	$Sr_{0.1}$	0
Ca	0	$Ca_{0.1}$	$Ca_{0.2}$	$Ca_{0.3}$	$Ca_{0.4}$	$Ca_{0.5}$	$Ca_{0.6}$	$Ca_{0.7}$	$Ca_{0.8}$	$Ca_{0.9}$	Ca
発射スペクトル (nm)	469	473	482	485	496	500	505	509	517	532	535

2. $z = 0.25$ となるとき、化学組成表示式2 ($Sr_{0.75}Ca_{0.25}$) $0 \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.004}, Ln_{0.02}$ の試験を行ない、表8の試験1 - 6で示すように、その材料が青緑色長残光の発光を現わす、Lnイオンの加入によって、その残光強度を顕著に増強させ、表8の試験2と比較見本と比べれば、明らかに違い、非常に強い青緑色残光の発光を現わす、その発射スペクトル、励起スペクトルは図11(a)、(b)で示すように。

3. $z = 0.75$ となるとき、化学組成表示式2 ($Sr_{0.25}Ca_{0.75}$) $0 \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.004}, Ln_{0.02}$ を選択し、試験を行ったところ、表8の試験7 - 12で示すように、その材料が黄緑色長残光の発光を現わす、Lnイオンの加入によって、その発光強度を顕著に増強させ、表8の試験8と比較見本と比べれば、その違いが明らかに違い、その発射スペクトル、励起スペクトルについて、図12(a)、(b)で示すように。

10

20

30

表 8

試験	化学組成表示式	残光相対強度		発光色
		10'	60'	
1	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}$	121	162	青緑
2	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Dy_{0.02}$	1758	3874	青緑
3	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Nd_{0.02}$	1121	1671	青緑
4	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Ho_{0.02}$	1023	1642	青緑
5	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Sr_{0.02}$	267	342	青緑
6	$2(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Bi_{0.02}$	323	407	青緑
7	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}$	171	303	緑黄
8	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Dy_{0.02}$	617	1247	緑黄
9	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Nd_{0.02}$	517	928	緑黄
10	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Ho_{0.02}$	361	808	緑黄
11	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Sr_{0.02}$	231	431	緑黄
12	$2(Sr_{0.25}Ca_{0.75})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.01}Bi_{0.02}$	272	489	緑黄

(五) その他の発光

1. 化学組成表示式中, $M = Sr_{1-z}Ca_z$, そのうち、 $0 < z < 1$, $M' = Mg$, $R = B_2O_3$, $a = 3$, $b = 1$, $c = 2$, $d = 0.1$, 即ち $3MgO_x \cdot MgO_x \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_x, Ln_y$ であり, 当材料が青 - 黄緑色の残光の発光を現わす。

表9の試験1は $M = Sr$, $Ln = Dy$ 、 Nd を選択し、当材料が青色残光の発光を現わす。図13の(a)、(b)と図14はそれぞれが $3SrO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3:Eu_{0.004}, Dy_{0.02}$ 材料の発射スペクトル、励起スペクトルとX-線回折譜図であり、その発射スペクトルのピーク値は462 nmであり、主要結晶体構造は $Sr_3MgSi_2O_8$ であり、副次的な結晶体の構造は $Sr_2MgSi_2O_7$ である。材料の化学構造表示式は $Sr_3MgSi_2O_8:Eu, Ln$ とする。

表9での試験2は $M = Ca$, $Ln = Dy$ 、 Nd を選択し、当材料が浅緑色の残光の発光を現わす。図15の(a)、(b)と図16はそれぞれが $3CaO \cdot MgO \cdot SiO_2:Eu_{0.004}, Dy_{0.02}$ の材料の発光スペクトル、励起スペクトルおよびX-線回折譜図であり、その発射スペクトルのピーク値が475nmであり、主要結晶体構造が $Ca_3MgSi_2O_8$ 、副次的な構造は $Ca_2MgSi_2O_7$ である。

同様、 $M = Sr_{0.5}Ca_{0.5}$, $Ln = Dy$ 、 Nd の場合、当材料が青緑色残光の発光を現わす、その残光の発光効果について表9での試験3-1~2で示すように。

10

20

30

表 9

試験	化学組成表示式	残光相対強度 10' 60'		発光色
I-1	$3SrO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004}$	211	489	青色発光
I-2	$3SrO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004}$	300	579	青色発光
2-1	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004}$	31.4	55.1	淡緑発光
2-2	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004}$	67.1	146	淡緑発光
3-1	$3(Sr_{0.5}La_{0.5})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	173	345	青緑発光
3-2	$3(Sr_{0.5}La_{0.5})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Nd_{0.02}$	91	183	青緑発光
比較見本	(CaSr)S:Bi ZnS:Cu	100 100	100 100	

2. 化学組成表示式中、Mが $Sr_{1-z}Ca_z$ を代表し、そのうち、0 \leq z \leq 1、M'がMg,MとM'は0 - 40%モルのBa、Zn、Cd、Beに取り替えられてもいい、材料が青、緑、黄などの残光の発光を現わす。

MはSrを主にする材料が青・青緑色の残光の発光を現わす。表10での試験1-1~4で示すように。その残光の発光効果は(CaSr)S:Biを比較見本にするものである;MがCaを主にする原料が緑・黄色残光の発光を現わす、表10での試験2-1~4で示すように、その残光の発光効果は(ZnCd)S:Cuを比較見本にするものである;MがSrとCaを主にするとき、材料が緑色の残光の発光を現わす。表10での試験3-1~2で示すように、その残光の発光効果はZnS:Cuを比較見本にするものである。表中から残光強度が比較見本よりあきらかに優れていることが分かる。

表 10

試験	化学組成表示式	残光相対強度 10' 60'	
I-1	$2(Sr_{0.9}Zn_{0.1})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	976	1793
I-2	$2SrO \cdot (Mg_{0.9}Zn_{0.1})O \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004}$	1170	2104
I-3	$2SrO \cdot (Mg_{0.9}Ba_{0.1})O \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	836	1706
I-4	$2(Sr_{0.9}Cd_{0.1})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	1031	1842
2-1	$2(Ca_{0.9}Zn_{0.1})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	635	784
2-2	$2CaO \cdot (Mg_{0.9}Zn_{0.1})O \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	703	802
2-3	$2(Ca_{0.95}Ba_{0.05})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Nd_{0.02}$	507	769
2-4	$2CaO \cdot (Mg_{0.9}Be_{0.1})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	603	726
3-1	$2(Sr_{0.495}Ca_{0.495}Zn_{0.05})O \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	1083	2835
3-2	$2(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O \cdot (Mg_{0.9}Ba_{0.1})O \cdot 2SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot Eu_{0.004} Dy_{0.02}$	1017	2786
比較見本	(CaSr)S:Bi(青) (ZnCd)S:Cu(黄) ZnS:Cu(緑)	100 100 100	100 100 100

3. $M = Ba$, $a = 5$, $b = 0$, $c = 8$, $R = B_2O_3$, $d = 0.1$ となるとき、材料表示式は $5BaO \cdot 8SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_x, Ln_y$ であり、 $x = 0.01$, $Ln = Dy$, $y = 0.02$ を選択し、試験合成材料が浅緑色の残光の発光を現わす、その主要結晶体構造が $Ba_5Si_8O_{21}$ とする。その発光スペクトル、励起スペクトルは図17の(a)、(b)で示すように。表11はその残光の相対効果である。Ca、Sr、Mg、Zn、Cd、Beを用い、部分のBaに取り替えることにも長残光の発光効果が呈されている。

表 11

試験	表示式	残光相対強度	
		10'	60'
I-1	$Ba_5Si_8O_{21} : Eu, Dy$	87.4	174
比較見本	$ZnS : Cu$	100	100

4. $M = Zn$, $R = B_2O_3$, $a = 2$, $b = 0$, $c = 1$, $d = 0.1$, $Ln = Dy$ と $Mn, x = 0.01, y = 0.02$ となるとき、試験後の合成材料が浅緑色残光の発光を現わす、その主要結晶体構造は Zn_2SiO_4 する。その残光の発光効果は表12で示すように。

Ca、Sr、Mg、Ba、Cd、Beを用い、部分のZnに取り替えるとすれば、長残光の発光効果が現われる。

表 12

試験	表示式	残光相対強度	
		10'	60'
I-1	$Zn_2SiO_4 : Eu, Dy, Mn$	32.6	95.8
比較样品	$ZnS : Cu$	100	100

本発明はまた材料の原料中にその重さ0-15%の添加添を入れ、固相反応に参加させるとすれば、材料の長残光の強度を改進することができるばかりでなく、また合成品質量を改善させることにも寄与することができるし、さらに材料の主要結晶体構造へも影響を与えないことがわかった。緑黄材料中にいくらかの添加剤を充填して現れた効果について表13で示すように。

表13での試験は緑黄材料を選択し、 $M = Sr_{0.3}Ca_{0.7}, M' = Mg, R = B_2O_3, Ln = Dy, a = 2.5, b = 1.2, c = 2.5, d = 0.1, x = 0.02, y = 0.1$ を取る。

表 13 添加剤の加入による影響試験

試験	化学組成表示式	加入成分	加入量 (mol)	発光残光 相対強度 10' 60'
1	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	0	0	643 1374
2	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	NH_4Cl	0.1	684 1427
3	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	NH_4F	0.1	672 1395
4	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	Li_2CO_3	0.05	693 1432
5	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrF_2	0.1	675 1398
6	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaF_2	0.1	663 1388
7	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaSO_4	0.1	670 1391
8	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrSO_4	0.1	675 1382
9	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrHPO_4	0.1	682 1407
10	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaHPO_4	0.1	667 1379

10

20

化学組成表示式中のその他の組合せの中で、同様にもこれらの添加剤の加入によって残光効果へ多少影響を与えることがわかった。

本発明の発光材料には安定で耐水に優れている。同一条件のもとで、現有技術のアルミ酸塩長残光の発光材料と本発明のケイ酸塩長残光の発光材料をそれぞれ別に水中に入れてみるとアルミ酸塩が三日後、加水分解し始め、一週間後完全に分解してしまうので、発光の性能を失ってしまうが、一方、ケイ酸塩長残光の発光材料は同じ条件のもとにあるのに、3ヶ月後になっても加水分解していないし、あいかわらず発光することが確認された。

本発明は現有技術と比もへれば、主な特徴が三つある：

(1) ケイ酸塩を主要基質成分を主とする新型系の長残光の発光材料を発明し、これは化学面で安定で耐水性能に優れてるし、そして、青、青緑、緑、緑黄、黄などの多種色をもつ長残光の発光を実現させた。

(2) 当該体系材料中から、多種イオンがユーロピウムイオンの発光の顕著な増強に大きな役割を果たしているため、材料の発光性能を高めることができるわけ。

(3) ホウ素とリンの元素化合物の添加によって、さらに材料の発光性能を善くした。

以下、付録した図を参照しながら、実施した例を見合させて、本発明にたいして詳しく説明したい。

実施例

実施例1： $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}$ 材料の合成と分折結果。

30

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	1.996	SrCO_3	
Mg	1	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	294.6
Si	2	SiO_2	97.1
B	0.2	B_2O_3	120
Eu	0.004	Eu_2O_3	6.96
			0.704

10

それを細かく碎いてよく掻き混ぜてから、酸化アルミニウムのぼつるのなかに充填し、それを高温炉のなかに入れ、アンモニア(NH_3)に通じて、1350 のもとで3時間焼き、冷却、さらにそれを粉碎物に焼成し、100メッシュでふるい分けてはじめて、実施例材料を得ることができる。

この実施材料は外観に灰白色が呈されており、太陽光の照射後、暗いところに置くと青色残光の発光が現れる；材料にたいして、残光強度ヘテストを行なったが表4の中の実験1-4で示すように実施材料にたいして、スペクトルと構造ヘテストを行なったが、図1(a)、(b)と図2はそれぞれが実施例の材料の発光スペクトル、励起スペクトルとX-線回折譜図であり、その材料の主要結晶体構造は $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。

20

その主要結晶体構造に基づいて、材料の化学構造表示式は $\text{Sr}_z\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ と確定する。

実施例2. $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}\text{Dy}_{0.04}$ 材料の合成と分析結果である。
原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	1.96	SrCO_3	289.3
Mg	0.996	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.7
Si	2	SiO_2	120
B	0.2	B_2O_3	12.56
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704
Dy	0.04	Dy_2O_3	7.46

30

それをアルコール溶液中に入れて、細かく碎いてよく掻き混ぜて、乾燥後、酸化アルミニウムつるぼの中に充填し、高温炉中に入れ、アンモニア(NH_3)に通じ、1350 のもとにおいて3時間も焼き、その後、冷却、粉碎物に焼成し、さらに100メッシュでふるい分けて、実施例2の材料を獲得することができる。

40

この実施例材料の外観に灰白色が呈されており、蛍光灯の照射後、暗いところにとても強い青色残光の発光が現れる；材料の残光強度は表4での試験3-4で示すように、その強度値が実例1よりあきらかに高い；材料の残光時間が長いし、図7で示すように；図3の(a)、(b)を材料とする発射スペクトル、励起スペクトルである；材料の主要結晶体構造は $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ とする。実施例1と同じであるため、材料の化学構造表示式は $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ と確定する。

実施例3. $\text{SrO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004}\text{Nd}_{0.01}$ の合成

50

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	0.993	SrCO ₃	146.6
Mg	2.993	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	290.6
Si	2	SiO ₂	120
P	0.1	(NH ₄) ₂ HPO ₄	13.2
Eu	0.004	Eu ₂ O ₃	0.704
Nd	0.01	Nd ₂ O ₃	1.68

10

それをアセトン溶液中で細かく碎き、よく掻き混ぜて、乾燥後、酸化アルミニウムるつぼの中に入れてから、高温炉の中に置き、水素(H₂)に通じ、1350 のもとで、3時間も焼き、その後冷却、粉碎物に焼成し、100メッシュでふるい分けて、実施例3の材料を得られる。

20

実施例材料は紫外灯の照射後、やや強い青色の残光の発光が、X-光回折で分析してみると、結晶体構成成分はSr₂ · MgSi₂O₇とMg₂SiO₄である。このため、材料は化学組成表示式Sr₀ · 3MgO · 2SiO₂ · 0.05P₂O₅ : Eu、Ndを用いる。

実施例4. 2CaO · MgO · 2SiO₂ · 0.15B₂O₃ : Eu_{0.004} Dy_{0.05} 材料の合成と分析結果は以下：

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Ca	1.946	CaCO ₃	194.6
Mg	1	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	97.1
Si	2	SiO ₂	120
B	0.3	H ₃ BO ₃	18.84
Eu	0.004	Eu ₂ O ₃	0.764
Dy	0.05	Dy ₂ O ₃	9.325

30

それを細かく碎き、よく掻き混ぜて、酸化アルミニウムるつぼのなかに入れ、それを高温炉の中に置き、水素と窒素(H₂30% + N₂70%)に通じ、1320 のもとで5時間も焼き、その後冷却、粉碎物に焼成し、最後に100メッシュでふるい分けてはじめて実施例4材料を獲得了。

40

当材料の外観は浅黄色が呈されており、蛍光灯の照射後、暗いところに置き、とても強い黄色残光の発光が見える；材料の残光強度値は表5での試験2 - 3で示すように、その強度が表5中の試験1 - 4よりあきらかに高い、その発光スペクトル、励起スペクトルは図5の(a)、(b)で示すように；材料の残光時間が長い、図7は材料の残光輝度特性曲線である；材料の主要結晶体構造はCa₂MgSi₂O₇、図6で示すように、だから、材料の化学構造の表示式はCa₂MgSi₂O₇ : Eu、Dy。

実施例5.1.5CaO · 3MgO · 2SiO₂ · 0.15B₂O₃ : Eu_{0.004} Ho_{0.08} 材料の合成

50

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Ca	1.5	CaCO ₃	150
Mg	3	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	291.3
Si	2	H ₂ SiO ₃	156
B	0.15	B ₂ O ₃	10.44
Eu	0.004	Eu ₂ O ₃	0.704
Ho	0.08	Ho ₂ O ₃	15.1

10

当材料の合成製造準備する方法は実施例1と同じ。

当材料は紫外灯の照射後、浅黄色残光の発光が現れる；X-線回折で分析してみると、結晶体構成成分はCa₂MgSi₂O₇、CaMgSiO₄Ca₃Si₂O₇。

材料の化学組成表示式は1.5CaO · 3MgO · 2SiO₂ · 0.5B₂O₃ : Eu、 Hoである。

実施例6.2 (Sr_{0.5}Ca_{0.5})₀ · MgO · 2SiO₂ · 0.05B₂O₃ : Eu_{0.005}Dy_{0.08}

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	1.	SrCO ₃	147.6
Ca	1	CaCO ₃	100
Mg	1	4MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 5H ₂ O	97.1
Si	2	SiO ₂	120
B	0.1	H ₂ BO ₃	6.28
Eu	0.005	Eu ₂ O ₃	0.88
Dy	0.08	Dy ₂ O ₃	14.92

それを細かく碎き、よく掻き混ぜたあと、酸化アルミニウムのつぼのなかに入れ、さらにそれを高温炉のなかに置き、アンモニア(NH₃)に通じ、1330 のもとで3時間も焼き、その後、冷却、粉碎物に焼成し、100メッシュでふるい分けてから実施例6の材料を得られる。

当材料の外観に浅緑色が呈されており、蛍光灯の照射後、とても強い緑色の残光の発光が現れる：その残光強度は表6で示すように、その発射スペクトル、励起スペクトルとX-線回折図は図8の(a)、(b)と図9で示すように；材料の残光時間が長く、図10は材料の残光輝度特性曲線である。材料化学構造表示式は(Sr_{0.5}Ca_{0.5})₂MgSi₂O₇ : Eu、 Dyとする。

実施例7.2 (Sr_{0.25}Ca_{0.75})₀ · MgO · 2.3SiO₂ · 0.05P₂O₅ : Eu_{0.01}Nd_{0.02} 材料の合成である。

20

30

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	0.5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	105.8
Ca	1.5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	354
Mg	1	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.4
Si	2.3	珪藻	138
P	0.1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11.5
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76
Nd	0.02	Nd_2O_3	3.36

10

当材料は合成製造準備方法は実施例1と同じ。

当材料は蛍光灯の照射後、緑黄色の残光の発光が現れる；材料のX-線回折図が実施例6のなかの図9によく近似しているため、その結晶体構造 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ とし、その化学構造表示式は $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_{\text{Mg}}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Nd}$ であると推断するとよい。

実施例8.3 $\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Eu}_{0.01}\text{Ho}_{0.08}$ の材料合成

原料比率

20

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	634.8
Mg	1	MgO	40.3
Si	2	H_2SiO_3	156
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76
Ho	0.08	Ho_2O_3	15.1

30

当実施例材料の合成製造準備方法は実施例1と同じ。

当実施例材料が太陽光の照射後、青色残光の発光が現れる、材料の主要結晶体構造成分は $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、副次的な結晶体構造は $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 材料の化学結晶体構造の表示式は $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Ho}$ とする。

実施例9.2 $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_0 \cdot (\text{Mg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2})_0 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02}\text{Bi}_{0.01}$ 材料の合成である。

原料比率

元素	モル係数	原料	数量(g)
Sr	1.3	SrCO_3	177.1
Ca	0.8	CaCO_3	80
Mg	0.8	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	77.7
Cd	0.2	CdO	25.7
Si	2.5	SiO_2	150
B	0.2	B_2O_3	6.96
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76
Dy	0.02	Dy_2O_3	3.73
Bi	0.01	Bi_2O_3	2.33

10

上記の混合原料中、その重さ5%の NH_4Cl を入れてから、それを細かく砕き、よく掻き混ぜたあと、焼成プロセスは実施例1のとおり、製造準備した材料は太陽光の照射後、とても強い青緑色残光の発光が現れる。

実施例 $10.5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02}$ 材料の合成である。

20

原料比率。

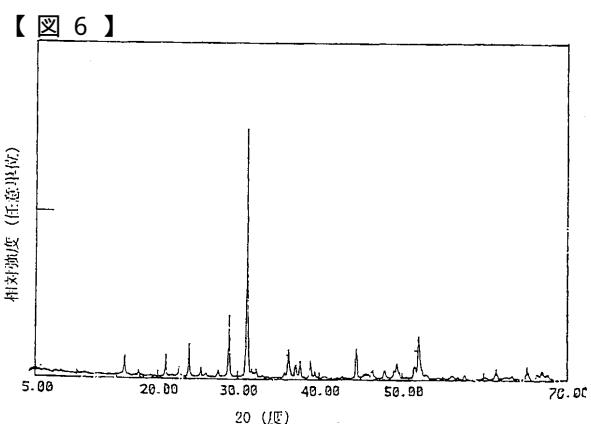
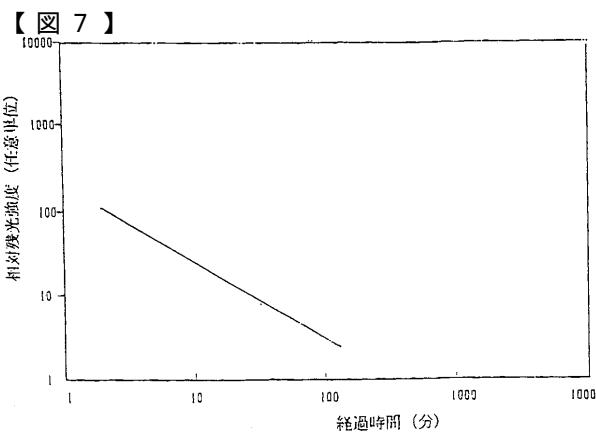
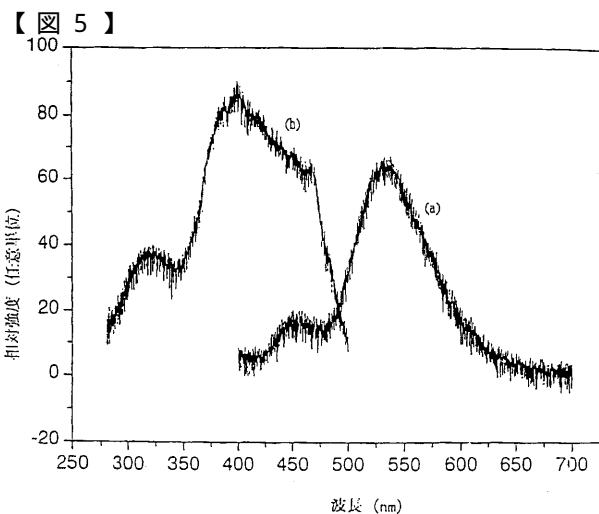
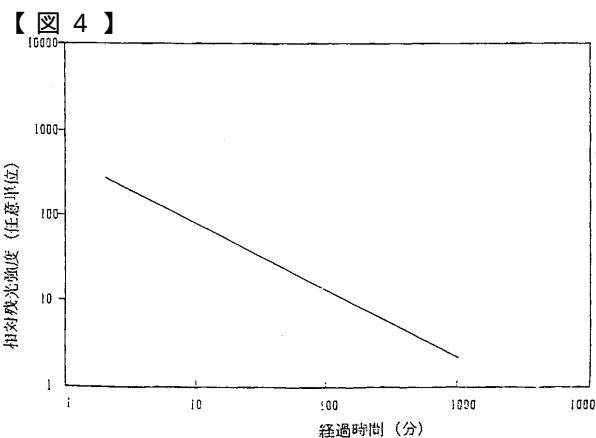
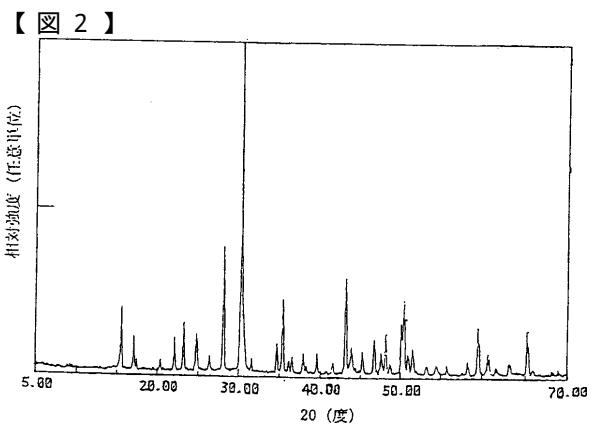
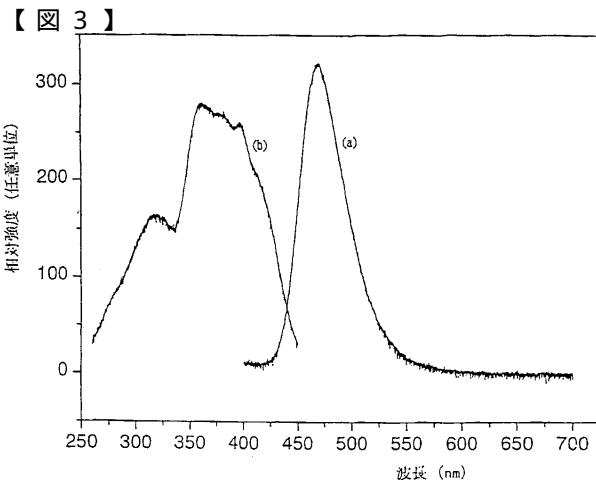
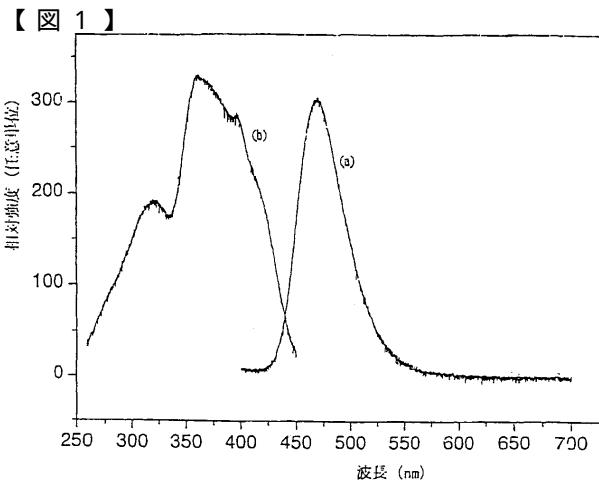
元素	モル係数	原料	数量(g)
Ba	5	BaCO_3	985
Si	8	SiO_2	480
B	0.2	B_2O_3	6.96
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76
Dy	0.02	Dy_2O_3	3.73

30

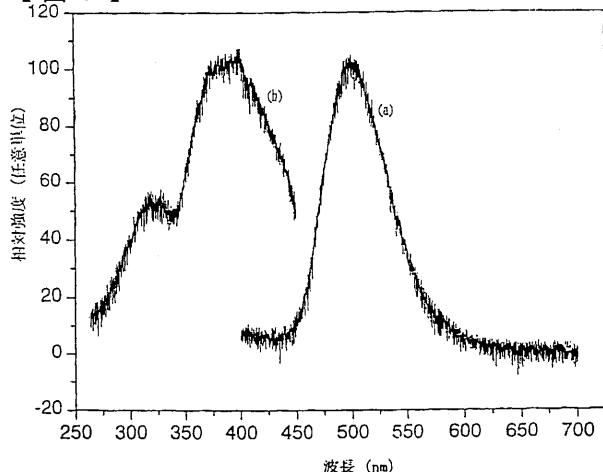
当実施例材料の合成製造準備方法は実施例1と同じであるが、太陽光の照射後、暗いところに置き、浅緑色残光の発光が見られ、材料の結晶体構造は $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 、その化学構造表示式は $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21} : \text{Eu}, \text{Dy}$ とする。

産業上の利用可能性

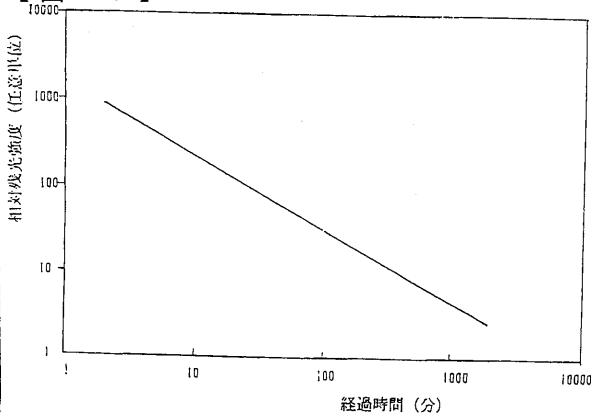
本発明は室内外の各種長残光の発光製品に幅広く使われており、夜間または暗黒条件下用の指示標識と装飾美化として、当材料が塗料、プラスチック、ゴム、墨などの媒質と結合し、建築、交通、内装、消防応急、日用品、時計、玩具、漁具などの分野においてもよく使われている。



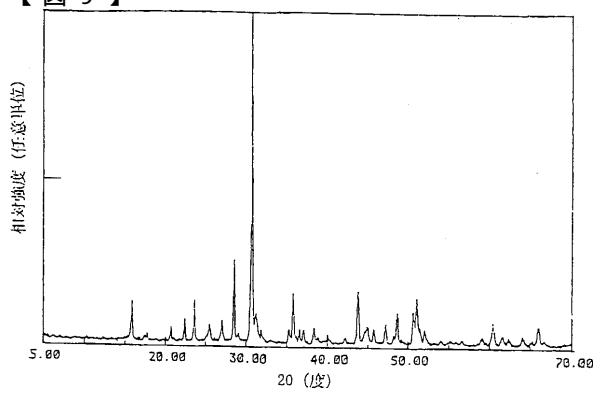
【図 8】



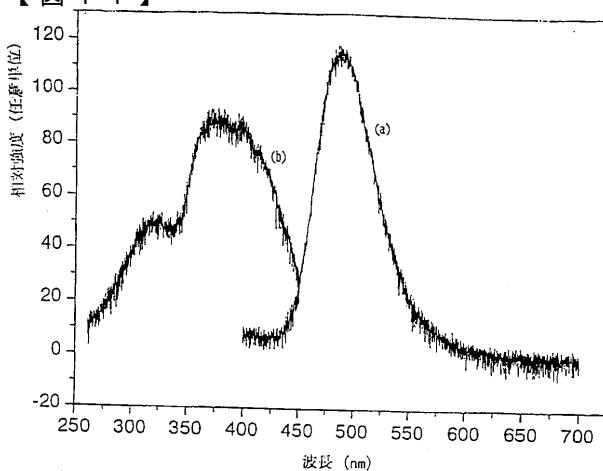
【図 10】



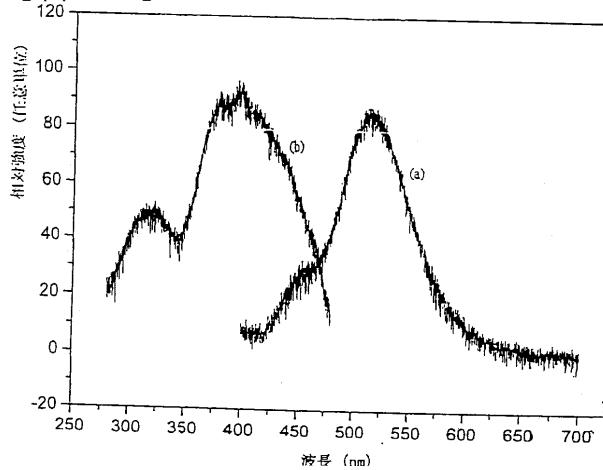
【図 9】



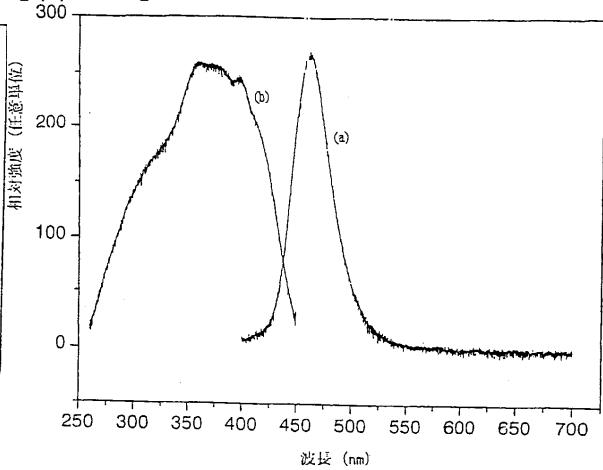
【図 11】



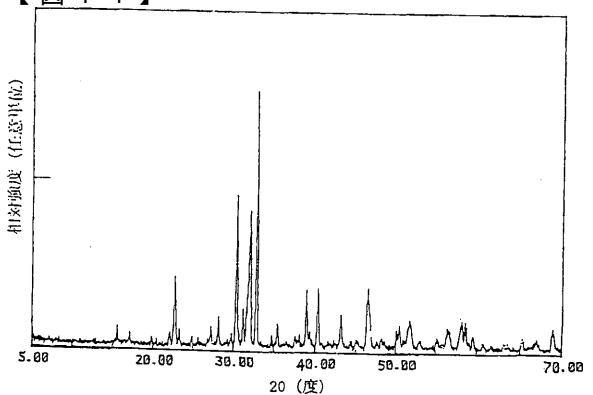
【図 12】



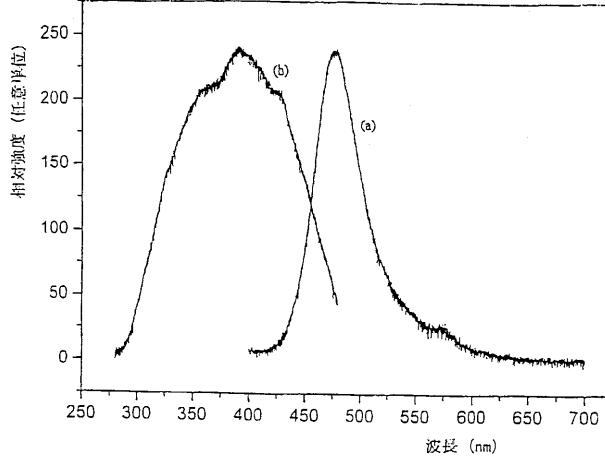
【図 13】



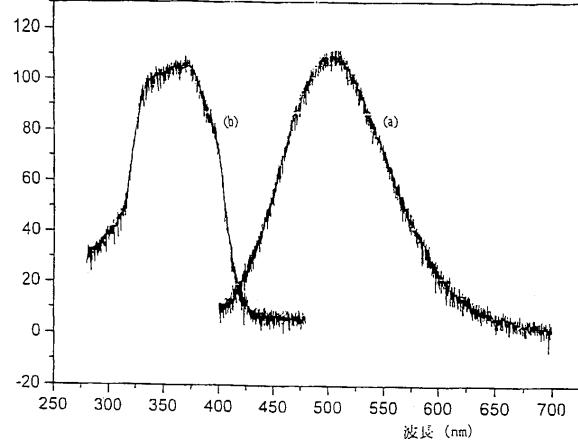
【図 14】



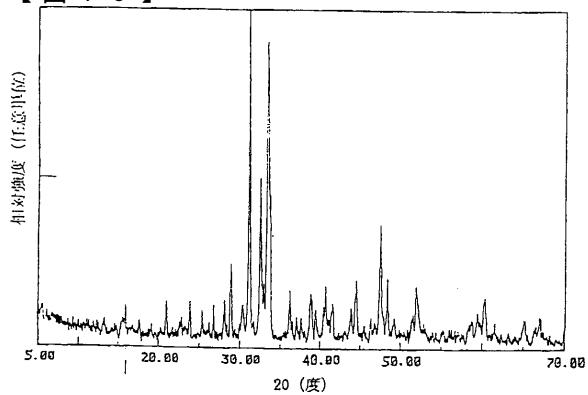
【図15】



【図17】



【図16】



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 浅村 肇

(74)代理人

弁理士 小堀 貞文

(74)代理人

弁理士 池田 幸弘

(72)発明者 ザイアオ , ジグオ

中華人民共和国 , リアオニング , ダリアン シティ , ガンジングジイ ディストリクト , クイクシ
アンリング , フォジュル 10

(72)発明者 ザイアオ , ジキアング

中華人民共和国 , リアオニング , ダリアン シティ , ガンジングジイ ディストリクト , クイクシ
アンリング , フォジュル 10

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平9 - 194833 (JP, A)

特開平9 - 241631 (JP, A)

特開平5 - 230451 (JP, A)

特公昭49 - 38434 (JP, B1)

特公昭48 - 37715 (JP, B1)

特開昭52 - 8994 (JP, A)

特開昭61 - 174291 (JP, A)

特開昭55 - 12142 (JP, A)

特開昭50 - 49178 (JP, A)

特開昭50 - 49177 (JP, A)

特開昭64 - 6086 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09K 11/00 - 11/89