

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2018/021160

発行日 令和1年5月16日(2019.5.16)

(43) 国際公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/00 (2006.01)	CO9K 11/00 F	4H001
CO9K 11/70 (2006.01)	CO9K 11/70	
CO9K 11/80 (2006.01)	CO9K 11/80	
CO9K 11/64 (2006.01)	CO9K 11/64	
CO9K 11/84 (2006.01)	CO9K 11/84	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2018-529832 (P2018-529832)	(71) 出願人	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/026373		東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 国際出願日	平成29年7月20日(2017.7.20)	(74) 代理人	100132621 弁理士 高松 孝行
(31) 優先権主張番号	特願2016-149215 (P2016-149215)	(74) 代理人	100123364 弁理士 鈴木 徳子
(32) 優先日	平成28年7月29日(2016.7.29)	(72) 発明者	寺崎 正 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所 九州センター内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	菊永 和也 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所 九州センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 荷電粒子検出用材料並びにそれを用いた荷電粒子検出膜および荷電粒子検出液

(57) 【要約】

【課題】従来技術では観測することができない、極めて低い電圧で起こる放電等による荷電粒子をも検出することができる荷電粒子検出用材料並びにそれを用いた荷電粒子検出膜および荷電粒子検出液を提供する。

【解決手段】本発明に係る荷電粒子検出用材料および荷電粒子検出膜は、蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含むもので、荷電粒子が射出されたり、入射したことをリアルタイムで容易に検出することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

荷電粒子放出部から荷電粒子が射出されたこと、または荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出する荷電粒子検出用材料であって、
 発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含むことを特徴とする荷電粒子検出用材料。

【請求項 2】

非真空中において、荷電粒子放出部から荷電粒子が射出されたこと、または荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出する荷電粒子検出用材料であって、
 蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含むことを特徴とする荷電粒子検出用材料。

10

【請求項 3】

前記荷電粒子放出部と前記荷電粒子入射部との間の電界が、空気中において $1 \text{ V/mm} \sim 3000 \text{ V/mm}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 4】

前記荷電粒子が電子であり、
 前記荷電粒子放出部と前記荷電粒子入射部との電位差が、パッシェンの法則により算出される電圧より低いことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の荷電粒子検出用材料。

20

【請求項 5】

蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の総重量比率が $20 \sim 80 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 6】

前記非真空が、 $10^{-3} \sim 10^5 \text{ Torr}$ の圧力範囲であることを特徴とする請求項 2 ~ 5 の何れかに記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 7】

前記残光物質が、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{3+} が添加されているもの、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{2+} 、 M ($\text{M} = 1 \sim 3$ 価の金属イオン) が添加されているもの、または $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ で表される物質に Mn^{2+} および M ($\text{M} = 1 \sim 3$ 価の金属イオン) が添加されているものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の荷電粒子検出用材料。

30

【請求項 8】

前記応力発光物質が、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} が添加されているもの、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{2+} 、 M_1 、 M_2 および M_3 (M_1 、 M_2 、 $\text{M}_3 = 1 \sim 3$ 価のそれぞれ異なる金属イオン) の少なくとも一つが添加されているもの、または CaYAl_3O_7 で表される物質に Eu^{2+} が添加されているものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の荷電粒子検出用材料。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子やイオン等の荷電粒子が、部材から射出されたり、部材に入射したことを

50

リアルタイムで容易に検出することができる荷電粒子検出用材料並びにそれを用いた荷電粒子検出膜および荷電粒子検出液に関する。

【背景技術】

【0002】

基礎物理学から応用工学の分野に至るまで幅広い技術分野において、電子やイオン等の荷電粒子を検出するための材料が求められている。

【0003】

このような荷電粒子を検出するための材料としては、例えば、シンチレータとして用いられるヨウ化セシウム等の蛍光材料や、半導体荷電粒子検出器に用いられるシリコンやゲルマニウム等の半導体が挙げられる（特許文献1参照）。

10

【0004】

また、その他の材料としては、反射高速電子線回折（RHEED）や低速電子線回折（LEED）に使用される蛍光スクリーンに用いられる（Zn、Cd）S：Ag等の蛍光材料が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-67738号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

しかしながら、これらの荷電粒子検出用材料は、荷電粒子を検出するために、荷電粒子検出用材料以外に計測機器が必要になるなど、容易に荷電粒子を検出することができないという問題点があった。また、シンチレータとして用いられる蛍光材料、半導体荷電粒子検出器に用いられる半導体や、RHEEDに用いられる蛍光材料は、高いエネルギー（100 eV以上）を有する荷電粒子しか検出できないという問題点があった。さらに、RHEEDやLEEDに用いられる蛍光材料は、試料表面の回折パターンが得られるようにするために、高い真空度（ 10^{-4} Torr未満）の条件下でしか用いることができないという問題点があった。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明の発明者は、静電気に関する研究を続けていたところ、大気中において、低い電圧（電位差）で負に帯電した部材の表面から荷電粒子が放出され、他の部材の表面に入射していることを観測し、例えば、大気中、35 mmのギャップ（距離）において極めて弱い電界（1 kV/mm以下）をかけても、放出された微量な荷電粒子に反応して発光する現象を世界で初めて発見した。

【0008】

詳細は後述するが、本発明に係る荷電粒子検出用材料を荷電粒子放出部および荷電粒子放出部の表面に塗布しておくことによって、荷電粒子が放出している荷電粒子放出部の表面から光が放出されると共に、荷電粒子が入射している荷電粒子入射部の表面からも光が放出される。したがって、それらの光を観測することにより、リアルタイムで荷電粒子を検出することができる。なお、従来は、空気中では、1～3 kV/mm程度の電界をかけないと気中放電現象（火花放電、コロナ放電、グロー放電、アーク放電等）が起こらないと言われていた。また、それよりも遥かに弱い電界で起こる放電は暗放電と呼ばれ、また宇宙線や自然放射能由来の放射線等による気体分子の電離によるきわめて微弱な電流は暗流と呼ばれている。そして、これら暗放電・暗流は、静電気を由来として発生することがあるが、発光現象を伴わないため、目視またはカメラ等で検出することはできなかった。

40

【0009】

また、この静電気由来の暗放電・暗流は、それに由来する電磁波を検出することである程度の位置を把握することはできる。しかし、常にノイズが発生している製造現場、静電気

50

放電が複数発生する場所または静電気放電のエネルギーが低い場合等では、ノイズ等の影響で観測することができなかった。

【0010】

このような複雑化した環境における放電現象は、今まで知られていた従来の観測方法では観測することができない現象であり、本発明により初めて観測することができたものである。そして、本発明者は、静電気由来のこの現象を静電気発光 (Static Electrical Luminescence: SEL) と名付けた。

【0011】

本発明は、上述したように、従来技術では観測することができない、極めて弱い電界 (低い電位差) で起こる放電現象等による荷電粒子をも検出することができる荷電粒子検出用材料並びにそれを用いた荷電粒子検出膜および荷電粒子検出液を提供することを目的とする。

10

【0012】

上記課題を解決するための本発明の第1の態様は、荷電粒子放出部から荷電粒子が射出されたこと、または荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出する荷電粒子検出用材料であって、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含むことを特徴とする荷電粒子検出用材料にある。

【0013】

ここで、「荷電粒子」とは、電荷を帯びた粒子・クラスタ・気体等をいう。荷電粒子としては、例えば、電子、陽子、イオン化した原子 (原子核そのものを含む。)、イオン化した分子 (錯体を含む。)、電離・イオン化した気体等が挙げられる。

20

【0014】

また、「発光物質」とは、後述する蛍光物質以外の発光物質であり、X線、紫外線若しくは可視光線等により発光する物質および化学変化または生物酵素により発光する物質をいう。発光物質の具体例としては、例えば、Tris (2-phenylpyridinato) iridium (III) に代表されるイリジウム錯体、白金錯体の燐光性発光材料、ルミノール、ロフィン、ルシゲニン、シュウ酸エステルに代表される化学発光物質と感光発光色素9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、テトラセン、1-クロロ-9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、5,12-ビス(フェニルエチニル)ナフタセン、ルブレン、ローダミン6G、ローダミンB、ルミノールに代表される生物発光物質等が挙げられる。

30

【0015】

「エレクトロルミネセンス物質」とは、電場を加えると発光する物質をいう。エレクトロルミネセンス物質の具体例としては、例えば、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム錯体 (Alq) や、ビス (ベンゾキノリノラト) ベリリウム錯体 (BeBq)、トリ (ジベンゾイルメチル) フェナントロリンユーロピウム錯体 (Eu (DBM) 3 (Phen))、ジトルイルビニルピフェニル (DTVBi)、ルベンの様な低分子系の物質、ポリ (p-フェニレンビニレン) や、ポリアルキルチオフェンのような共役高分子の物質等が挙げられる。

40

【0016】

「破壊発光物質」とは、破壊や摩擦などの力学刺激による破壊に伴って発光する物質をいう。破壊発光物質の具体例としては、例えば、苦灰石、白雲母、石英、トリリチア雲母、ペクトライト、蛍石、ポリリチア雲母等の無機材料や、Eu (TTA) 3系、カルバゾール誘導体、アントラニル酸系、砂糖等の有機物等が挙げられる。

【0017】

「フォトクロミック物質」とは、X線や紫外線、可視光線が照射されることで色等の物理的特徴の変化を伴う物質をいう。フォトクロミック物質の具体例としては、例えば、スピロピラン系、ジアリールエテン系、フルギド系に代表される有機色素、バリウムマグネシウムケイ酸塩 (BaMgSiO₄) に代表される無機材料等が挙げられる。

50

【0018】

「残光物質」とは、照射された可視光や紫外線等の光（電磁波）を蓄えて、照射を止めても発光する物質をいう。残光物質の具体例としては、例えば、ラジウム化合物やプロメチウム化合物、硫化亜鉛（ZnS系）やアルミン酸ストロンチウム（SrAl₂O₄系）等が挙げられ、DyやEu等の1～3価の金属イオンを任意の割合で添加した硫化亜鉛（ZnS系）やアルミン酸ストロンチウム（SrAl₂O₄系）が好ましい。ここで、「添加」とは、2個以上の物質を同時に添加する「共添加」および「賦活」をも含む概念である。

【0019】

「輝尽発光物質」とは、高いエネルギーを持つレーザーや放射線等の照射後、可視または赤外光の励起により、発光する物質をいう。輝尽発光物質の具体例としては、例えば、BaFX：Eu²⁺（XはBrまたはIである。）等が挙げられる。

10

【0020】

「応力発光物質」とは、機械的な外力により生じる変形によって発光（可視光、紫外光、近赤外光を含む。）する物質をいう。応力発光物質としては、例えば、スピネル構造、コランダム構造、アルミナ構造、ケイ酸塩、欠陥制御型アルミン酸塩、ウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型構造とが共存する構造を有する酸化物、硫化物、セレン化物またはテルル化物を主成分として構成されるもの等や、これらを構成するアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの少なくとも一部が、希土類金属イオンおよび遷移金属イオンの少なくとも1種の金属イオンに置換されているもの等が挙げられる。

20

【0021】

応力発光物質としては、例えば、アルミナ系、シリカ系、リン酸系、酸化チタン系、硫化亜鉛系およびその他に分類されるものがある。

【0022】

アルミナ系としては、具体的には、xSrO・yAl₂O₃・zM（Mは二価金属、Mg, Ca, Ba, x, y, zは整数である。なお、Mは二価金属であれば限定されるものではないが、Mg, Ca, Baが好ましい。またx, y, zは1以上の整数を表す。）、Al₂O₃：Tb³⁺、SrAl₂O₄：M（M=Eu²⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, Ho³⁺のうち、少なくとも1つ以上を添加（doping）したもの）、ZnAl₂O₄：M（M=Eu²⁺, Mn²⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, Ho³⁺のうち、少なくとも1つ以上を添加）、SrAl₂O₄：Eu²⁺、SrAl₂O₄：Ce³⁺、SrAl₂O₄：Eu²⁺, Dy³⁺、SrAl₂O₄：Eu²⁺, Ho³⁺、SrAl₂O₄：Ho³⁺, Ce³⁺、XAl₂O₄：M（X=Sr, Ba, Mg, Ca, Znのうち、1～2つを添加、M=Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺のうち、少なくとも1つ以上を添加）、SrAl₂O₄：Eu²⁺, Cr³⁺, Nd³⁺等が挙げられる。

30

【0023】

また、他のアルミナ系としては、具体的には、一般式Sr{1-(2x+3y+3z)/2}Al₂O₄：xEu²⁺, yCr³⁺, zNd³⁺（ただし、x, y, zは、0.25～10mol%、好ましくは0.5～2mol%を表す。）、Sr₃Al₂O₆：Eu²⁺、CaYAl₃O₇：Eu²⁺、CaYAl₃O₇：M（M=Eu²⁺, Ce³⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, Ho³⁺のうち1つを添加）、SrMgAl₁₀O₁₇：Ce³⁺等が挙げられる。

40

【0024】

シリカ系としては、具体的にはxSrO・yAl₂O₃・zSiO₂（x, y, zは整数を表す。）、Ca₂Al₂Si₂O₇：Ce³⁺、X₂Al₂SiO₇：M（X=Ca, Srのうち1つを添加、M=Eu²⁺, Eu³⁺, Ce³⁺, Dy³⁺のうち、少なくとも1つ以上を添加）、Ca₂MgSi₂O₇；Ce³⁺、XMgSi₂O₇：M（X=Ba₂, Ca₂, Sr₂のうち1つを添加、またはX=SrCa, SrBaのうち1つ、M=Eu²⁺, Dy³⁺, Ce³⁺のうち、少なくとも1つ以上を添加）、CaAl₂Si₂O₈：Eu²⁺、SrCaAl₂Si₂O₈：Eu²⁺、Ca₃Y₂Si₃O₁₂：

50

RE^{3+} ($RE^{3+} = Dy^{3+}, Eu^{2+}$ のうち、少なくとも1つ以上を添加)、 $BaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 等が挙げられる。

【0025】

リン酸系としては、具体的には、 $Li_3PO_4:RE$ ($RE = Dy^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{2+}$)、 $LiXPO_4:Eu^{2+}$ ($X = Sr, Br$ のうち1つ)、 $Li_2BaP_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $CaZr(PO_4)_2:Eu^{2+}$ 等が挙げられる。

【0026】

酸化チタン系としては、具体的には、 $CaTiO_3:Pr^{3+}$ 、 $BaCaTiO_3:Pr^{3+}$ 、 $BaTiO_3-CaTiO_3:Pr^{3+}$ 等が挙げられる。

【0027】

硫化亜鉛系としては、具体的には、 $ZnS:M$ (M は二価金属であれば限定されるものではないが、 Mn, Ga, Cu 等が望ましい。 $M = Mn^{2+}, Ga^{2+}, Te^{2+}, Cu^{2+}, CuCl, Al$ のうち、少なくとも1つ以上を添加)、 $XZnOS:M$ ($X = Ca, Ba$ のうち1つ、 $M = Mn^{2+}, Cu^{2+}$ のうち1つを添加)、 $ZnMnTe$ 等が挙げられる。

【0028】

また、その他のものとしては、具体的には、 $CaZrO_3:Eu^{3+}$ 、 $CaNb_2O_n:Pr^{3+}$ ($n = 6, 7$)、 $(Sr, Ca, Ba)(2)SnO_4:Sm^{3+}, La^{3+}$ 、 $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}:Sm^{3+}$ ($n = 1, 2, \text{それ以上}$)、 $Y_2O_3:Eu^{2+}$ 、 $ZrO_2:Ti, XGa_2O_4:Mn^{2+}$ ($X = Zr, Mg$ のどちらか1つ)等が挙げられる。

【0029】

かかる第1の態様では、荷電粒子が、荷電粒子放出部から射出されたり、荷電粒子入射部に入射したことをリアルタイムで容易に検出することができる。

【0030】

本発明の第2の態様は、非真空中において、荷電粒子放出部から荷電粒子が射出されたこと、または荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出する荷電粒子検出用材料であって、蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含むことを特徴とする荷電粒子検出用材料にある。

【0031】

ここで、「非真空」とは、 10^{-4} Torr以上の圧力状態をいう。本発明に係る荷電粒子検出用材料は $10^{-3} \sim 10^5$ Torrの圧力範囲で用いられることが好ましく、 $10^{-3} \sim 10^4$ Torrの圧力範囲で用いられることがより好ましい。なお、非真空中に存在する気体分子は特に限定されず、Ar、HeおよびN₂等の不活性気体や、大気等であってもよい。

【0032】

また、「蛍光物質」とは、照射されたX線、紫外線または可視光線等のエネルギーを吸収することで発光する物質をいう。蛍光物質としては、例えば、 $ZnS:Ag+(Zn, Cd)S:Ag$ 、 $Y_2O_2S:Eu+Fe_2O_3$ 、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $ZnS:Ag+CoAl_2O_3$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $ZnS:Ag, Cl$ 、 $ZnS:Zn$ 、 $(KF, MgF_2):Mn$ 、 $(Zn, Cd)S:Ag$ 、 $(Zn, Cd)S:Cu$ 、 $ZnO:Zn$ 、 $(Zn, Cd)S:Cu$ 、 $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:Cu, Ag$ 、 $MgF_2:Mn$ 、 $(Zn, Mg)F_2:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $ZnS:Ag+(Zn, Cd)S:Cu$ 、 $Gd_2O_2S:Tb$ 、 $Y_2O_2S:Tb$ 、 $Y_2O_2S:Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ 、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb$ 、 $ZnS:Ag, Al$ 、 $InBO_3:Tb$ 、 $InBO_3:Eu$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $ZnS:Cu, Au, Al$ 、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Zn, Cd)S:Cu, Cl+(Zn, Cd)S:Ag, Cl$ 、 $InBO_3:Tb+InBO_3:Eu$ 、 $ZnS:Ag+ZnS:Cu+Y_2O_2S:Eu$ 、 $InBO_3:$

10

20

30

40

50

Tb + InBO₃ : Eu + ZnS : Ag、(Ba, Eu)Mg₂Al₁₆O₂₇、(Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉、(Y, Eu)₂O₃、(Sr, Eu, Ba, Cf)₅(PO₄)₃CL、(La, Ce, Tb)PO₄、Y₂O₃ : Eu、LaPO₄ : Ce, Tb、(Sr, Cf, Ba)₁₀(PO₄)₆CL₂ : Eu、(La, Ce, Tb)PO₄ : Ce, Tb、Zn₂SiO₄ : Mn、Zn₂SiO₄ : Mn、Sb₂O₃、Ce_{0.67}Tb_{0.33}MgAl₁₁O₁₉ : Ce, Tb、Y₂O₃ : Eu (III)、Mg₄(F)GeO₆ : Mn、Mg₄(F)(Ge, Sn)O₆ : Mn、CaWO₄、CaWO₄ : Pb、(Ba, Ti)₂P₂O₇ : Ti、Sr₂P₂O₇ : Sn、Cf₅F(PO₄)₃ : Sb、Sr₅F(PO₄)₃ : Sb, Mn、BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu, Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇ : Eu (II)、BaMg₂Al₁₆O₂₇ : Eu (II), Mn (II)、Sr₅Cl(PO₄)₃ : Eu (II)、Sr₆P₅BO₂₀ : Eu、(Cf, Zn, Mg)₃(PO₄)₂ : Sn、(Sr, Mg)₃(PO₄)₂ : Sn、CaSiO₃ : Pb, Mn、Cf₅F(PO₄)₃ : Sb, Mn、Cf₅(F, Cl)(PO₄)₃ : Sb, Mn、(Cf, Sr, Ba)₃(PO₄)₂Cl₂ : Eu、3Sr₃(PO₄)₂SrF₂ : Sb, Mn、Y(P, V)O₄ : Eu、(Zn, Sr)₃(PO₄)₂ : Mn、Y₂O₂S : Eu、(Sr, Mg)₃(PO₄)₂ : Sn (II)、3.5MgO_{0.5}MgF₂GeO₂ : Mn、Cf₃(PO₄)₂CaF₂ : Ce, Mn、SrAl₂O₇ : Pb、BaSi₂O₅ : Pb、SrFB₂O₃ : Eu (II)、SrB₄O₇ : Eu、Gd₂O₂S : Tb、Gd₂O₂S : Eu、Gd₂O₂S : Pr、Gd₂O₂S : Pr, Ce, F、Y₂O₂S : Tb、Y₂O₂S : Tb、Y₂O₂S : Tb、Zn(0.5)Cd(0.4)S : Ag、Zn(0.4)Cd(0.6)S : Ag、CdWO₄、CaWO₄、MgWO₄、Y₂SiO₅ : Ce、YAlO₃ : Ce、Y₃Al₅O₁₂ : Ce、Y₃(Al, Ga)₅O₁₂ : Ce、CdS、ZnO : Ga、ZnO : Zn、(Zn、Cd)S : Cu, Al、ZnO : Zn、(Zn, Cd)S : Cu, Al、ZnS : Cu, Al、ZnCdS : Ag、ZnS : Ag、Zn₂SiO₄ : Mn、ZnS : Cu、CsI : Tl、LiF / ZnS : Ag、LiF / ZnS : Cu, Al, Auや、フルオレセインイソチオシアネートに代表されるフルオレセイン系の物質、ポルフィリン、白金ポルフィリンに代表されるポルフィリン系の物質、ローダミン、アゾベンゼン誘導体、アントラセンに代表される有機色素系の物質、ルテニウムトリスピリジルに代表される金属錯体系の物質、ポリ(1,4フェニレンビニレン)、ポリ(1,4フェニレン)、ポリフルオレン、ポリ(チオフェン)に代表される発光ポリマー系の物質、その他にY₂O₂ : Eu等が挙げられる。

10

20

30

【0033】

かかる第2の態様では、非真空中であっても、荷電粒子が、荷電粒子放出部から射出されたり、荷電粒子入射部に入射したことをリアルタイムで容易に検出することができる。

【0034】

本発明の第3の態様は、空気中において荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との電界が、1 V/mm ~ 3000 V/mmの範囲にあることを特徴とする第1または第2の態様に記載の荷電粒子検出用材料にある。なお、空気中以外では、その誘電率によって、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との電界の範囲は変化する。

40

【0035】

ここで、「空気中」とは、700 ~ 800 Torr、湿度10 ~ 90%、温度0 ~ 100の状態をいう。本発明に係る荷電粒子検出用材料は、720 ~ 780 Torr、湿度30 ~ 80%、温度10 ~ 80の範囲で用いられることが好ましい。

【0036】

かかる第3の態様では、従来の観測方法では観測することができなかった低エネルギーの荷電粒子をリアルタイムで容易に検出することができる。さらに、その電界が22 V/mm ~ 1000 V/mmの範囲にあることがより好ましい。電界がこの範囲にあると、従来の観測方法では観測することができなかった低エネルギーの荷電粒子をリアルタイムでより容易に検出することができる。

50

【 0 0 3 7 】

本発明の第 4 の態様は、荷電粒子が電子であり、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との電位差が、パッシェンの法則により算出される電圧 V より低いことを特徴とする第 1 ~ 3 の態様の何れかに記載の荷電粒子検出用材料にある。

【 0 0 3 8 】

ここで、「パッシェンの法則」とは、放電のおこる電圧（火花電圧）に関する実験則であって、次式で表されるものである。

【 0 0 3 9 】

【 数 1 】

$$V = \frac{Bpd}{\ln A pd + C}$$

（ A 、 B は次の表 1 に示す定数、 p は気体の気圧、 d は電極間の距離（荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との距離）である。）

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

気体	A [$\text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]	B [$\text{V} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]	V_{sm} [V]	pd_{sm} [$\text{Pa} \cdot \text{m}$]
H_2	3.8 ± 0.8	98 ± 20	270 ± 54	1.53 ± 0.3
He	2.1 ± 0.4	26 ± 6	156 ± 32	5.3 ± 1.0
N_2	9.3 ± 1.8	257 ± 52	250 ± 50	0.89 ± 0.18
Ar	10.2 ± 3.0	176 ± 96	233 ± 46	1.01 ± 0.20
空気	11.0 ± 2.0	274 ± 54	330 ± 66	0.76 ± 0.16

【 0 0 4 1 】

この表 1 において、 V_{sm} は最小火花電圧であり、 pd_{sm} は最小火花電圧のときの pd の値である。また、各定数は表 1 に記載されている範囲内であれば特に限定されないが、各定数の範囲の中央の値（例えば、空気であれば、 $A = 11.0$ 、 $B = 274$ 、 $V_{sm} = 330$ 、 $pd_{sm} = 0.76$ ）が特に好ましい。

30

【 0 0 4 2 】

なお、 C は気体の種類および電極材料によって決まる定数であり、実験により求めることができる。また、表 1 に記載されていない気体の場合における各定数の値は、実験を行い、その結果を最小二乗法によってフィッティングすること等により、求めることができる。

【 0 0 4 3 】

かかる第 4 の態様では、従来は発光現象を伴わない放電である低電圧領域において、低エネルギーの電子をリアルタイムで容易に検出することができる。なお、この電圧領域でも低エネルギーの電子が荷電粒子放出部から荷電粒子入射部に移動することで発光を誘起する材料（荷電粒子検出用材料）を用いることにより、本発明者が世界で初めて、静電気由来の放電を、光を用いて検出することに成功した。

40

【 0 0 4 4 】

本態様における検出条件としては、例えば、空気中・電極間距離 $10 \text{ mm} \sim 55 \text{ mm}$ の条件では 3 kV 以上が好ましく、空気中・電極間距離 $10 \text{ mm} \sim 45 \text{ mm}$ の条件では $2 \text{ kV} \sim 3 \text{ kV}$ が好ましく、空気中・電極間距離 $10 \text{ mm} \sim 35 \text{ mm}$ の条件では $1 \text{ kV} \sim 3 \text{ kV}$ が好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明の第 5 の態様は、蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトリソミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の総重量比率が $20 \sim 80 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする第 1 ~ 4 の態様の何れかに記載の荷電粒子検出

50

用材料にある。

【0046】

かかる第5の態様では、荷電粒子放出部または荷電粒子入射部の表面に容易に塗布することができると共に、一般的な産業用カメラ等で検出可能なレベルの十分な輝度で発光することができるので、容易に荷電粒子を検出することができる。

【0047】

本発明の第6の態様は、非真空が、 $10^{-3} \sim 10^5$ Torrの圧力範囲であることを特徴とする第2～5の態様の何れかに記載の荷電粒子検出用材料にある。

【0048】

かかる第6の態様では、 $10^{-3} \sim 10^5$ Torrの圧力範囲内であっても、荷電粒子が、荷電粒子放出部から射出されたり、荷電粒子入射部に入射したことをリアルタイムで容易に検出することができる。

10

【0049】

本発明の第7の態様は、残光物質が、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{3+} が添加されているもの、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{2+} 、 M ($\text{M} = 1 \sim 3$ 価の金属イオン)が添加されているもの、または $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ で表される物質に Mn^{2+} および M ($\text{M} = 1 \sim 3$ 価の金属イオン)が添加されているものであることを特徴とする第1～6の態様の何れかに記載の荷電粒子検出用材料にある。

【0050】

かかる第7の態様では、荷電粒子検出用材料がより高い輝度で発光することができるので、より容易に荷電粒子を検出することができる。

20

【0051】

本発明の第8の態様は、応力発光物質が、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} が添加されているもの、 SrAl_2O_4 で表される物質に Eu^{2+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{2+} 、 M_1 、 M_2 および M_3 (M_1 、 M_2 、 $\text{M}_3 = 1 \sim 3$ 価のそれぞれ異なる金属イオン)の少なくとも一つが添加されているもの、または CaYAl_3O_7 で表される物質に Eu^{2+} が添加されているものであることを特徴とする第1～6の態様の何れかに記載の荷電粒子検出用材料にある。

【0052】

かかる第8の態様では、荷電粒子検出用材料がより高い輝度で発光することができるので、より容易に荷電粒子を検出することができる。

30

【0053】

本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様に記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜にある。

【0054】

ここで、「荷電粒子検出膜」は、上述した物質の少なくとも1種類が含まれている材料で構成されていれば特に限定されない。荷電粒子検出膜としては、たとえばエポキシ樹脂やウレタン樹脂と、これらの樹脂の架橋・硬化反応を制御するための硬化剤と溶剤と、上述した物質およびその物質を均一に分散させるための分散剤・補助剤とを均一に混合し作製したものでよい。また、荷電粒子検出膜に含まれる上述した物質の濃度(重量比率)は特に限定されないが、 $20 \text{ wt} \% \sim 80 \text{ wt} \%$ の範囲であれば目視で発光を確認することができるので好ましく、 $50 \text{ wt} \% \sim 70 \text{ wt} \%$ の範囲であれば目視でより明確に発光を確認することができるのでより好ましい。また、荷電粒子検出膜の厚さは、特に限定されないが、厚さが $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ の範囲が発光強度および取り扱い易さの点から好ましく、厚さが $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲が発光強度および取り扱い易さの点からより好ましい。

40

【0055】

なお、荷電粒子検出膜は、計測対象物の表面に直接形成(溶液塗布・硬化)されてもよいし、既に形成されている「荷電粒子検出膜」を計測対象物の表面に貼り付けることによって計測対象物の表面に形成されてもよい。

50

【 0 0 5 6 】

かかる第9の態様では、荷電粒子検出膜は、計測対象物の形状の影響を受けることなく容易に形成したり、貼りつけたりすることができる。その結果、計測対象物が曲面等の複雑な3次元形状をしていたとしても、その表面に入射する荷電粒子を容易に検出することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の第10の態様は、第1～8の態様に何れかに記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出液にある。

【 0 0 5 8 】

ここで、荷電粒子検出液を構成する荷電粒子検出用材料以外の要素は、荷電粒子検出用材料を分散させることができるものであれば特に限定されず、例えば、水や透明・半透明の樹脂等であってもよい。

【 0 0 5 9 】

かかる第10の態様では、複雑な形状の計測対象物や荷電粒子検出膜を形成できないような狭隘な部分等を有する計測対象物の表面にも荷電粒子検出用材料を流し込む（配置する）ことができるので、そのような複雑な形状の計測対象物に入射する荷電粒子を容易に検出することができる。また、液体中に荷電粒子検出用材料が三次元的に分散しているので、液体中を移動する荷電粒子の軌跡を可視化することができる。

【 0 0 6 0 】

なお、「蛍光物質」、「発光物質」、「エレクトロルミネセンス物質」、「破壊発光物質」、「フォトクロミック物質」、「残光物質」、「輝尽発光物質」および「応力発光物質」は、各物質の特性だけでなく、他の物質の特性を有していてもよい。たとえば、「応力発光物質」が「蛍光物質」の特性を有していてもよい。この場合には、この物質は「応力発光物質」であり、かつ「蛍光物質」でもある。

【 0 0 6 1 】

また、荷電粒子検出用材料には、上述した物質以外の物質が含まれていてもよい。なお、上述した物質以外の物質は特に限定されない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 2 】

【図1】図1は実施形態1に係る荷電粒子検出システムの概略図である。

【図2】図2は実施例1における荷電粒子入射部の表面に形成された発光部P2の写真である。

【図3】図3は実施例1において、帯電部材を荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間に挿入した際の荷電粒子検出システムの概略図である。

【図4】図4は実施例1において、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間に帯電部材を挿入する前の発光部P3写真である。

【図5】図5は実施例1において、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間に帯電部材を挿入した際の発光部P3の写真である。

【図6】図6は実施例1において、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部と間に挿入した帯電部材を引き抜いた際の発光部P3の写真である。

【図7】図7は応力発光物質として $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ 、 Ce^{3+} を用いた際の試験結果の写真である。

【図8】図8は応力発光物質として $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ を用いた際の試験結果の写真である。

【図9】図9は応力発光物質として $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} を用いた際の試験結果の写真である。

【図10】図10は実施例1において、電極の極性を変更した際の試験結果の写真である。

【図11】図11は実施例2において、荷電粒子検出膜が形成された棒に電圧を印加しながら、ヒトの手を移動させた際の写真である。

10

20

30

40

50

【図12】図12は実施例3において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図13】図13は実施例4において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図14】図14は実施例5において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図15】図15は実施例6において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図16】図16は実施例7 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図17】図17は実施例7 ($-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$) において、電極針に電圧を印加し荷電粒子を荷電粒子検出膜に入射させたときの、荷電粒子入射部の表面に形成された発光部の写真である。

【図18】図18は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 粉末を用いて荷電粒子を検出した際の写真である。

【図19】図19は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 粉末を分散させた発光シートを用いて荷電粒子を検出した際の写真である。

【図20】図20はアルミ箔上に $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ を含む荷電粒子検出膜を形成し、そこに荷電粒子を入射させた際の写真である。

【図21】図21は紙製の不織布に荷電粒子検出用材料を分散させたものに、荷電粒子を入射させた際の写真である。

【図22】図22は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ と光硬化性アクリルとの液状混合物に、荷電粒子を入射させた際の写真である。

【図23】図23は $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ と光硬化性アクリルとの液状混合物の表面を硬化させた後で、荷電粒子を入射させた際の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0063】

本発明に係る荷電粒子検出用材料は、荷電粒子放出部から荷電粒子が射出されたこと、または荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出するものである。

【0064】

ここで、荷電粒子放出部および荷電粒子入射部は、これらに電圧を印加してこれらの間に電界をかけたときに、その表面から荷電粒子が射出されたり、その表面に荷電粒子が入射したりすることができるものであれば特に限定されない。荷電粒子放出部および荷電粒子入射部を構成する物質の代表的なものとして、タングステン、ステンレス、金、銀、銅等の電気伝導率が高い金属などの導電体、シリコン等の半導体、セラミクス、高分子、樹脂等の絶縁体が挙げられるが、これに限定されない。例えば荷電粒子が電子の場合には、荷電粒子放出部としてはアルミニウム等が、荷電粒子入射部としては塩化ビニル等が挙げられる。

【0065】

以下に添付図面を参照して、本発明に係る荷電粒子検出用材料を用いた荷電粒子検出システムの実施形態を説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

(実施形態1)

【0066】

荷電粒子放出部および荷電粒子入射部の表面に、蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含む荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜を形成し、荷電粒子放出部および荷電粒子入射部の間に電界をかけたときに、電極の近傍に存在する気体がイオン化されることによって生じる荷電粒子(例えば、 N^+ 、 N^- 、電子等)が荷電粒子放出部から射出され、荷電粒子入射部に入射する形態について説明する。

【 0 0 6 7 】

図 1 に、本実施形態に係る荷電粒子検出システムの概略図を示す。この図に示すように、本実施形態に係る荷電粒子検出システム 1 は、円柱状で下方の端部が半球状に形成されている荷電粒子放出部 1 0 と、その下方に配置された矩形板状の荷電粒子入射部 2 0 と、それらにそれぞれ接続された直流高圧発生装置（図示しない）とで構成されている。なお、荷電粒子放出部 1 0 と荷電粒子入射部 2 0 とは図示しない治具により固定されている。また、荷電粒子放出部 1 0 の形状は特に限定されず、端部が球状でも、針状でも、平面状でもよい。

【 0 0 6 8 】

荷電粒子放出部 1 0 の下方に配置された荷電粒子入射部 2 0 の上側表面には、上述した蛍光物質等の物質を含む荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜 2 1 が設けられている。

10

【 0 0 6 9 】

ここで、荷電粒子入射部 2 0 の表面に設けられた荷電粒子検出膜 2 1 は、上述した物質の少なくとも 1 種類の荷電粒子検出用材料を含むものあれば特に限定されない。荷電粒子検出膜 2 1 としては、例えば、エポキシ樹脂やウレタン樹脂と、これらの樹脂の架橋・硬化反応を制御するための硬化剤と溶剤と、上述した物質およびその物質を均一に分散させるための分散剤・補助剤とを均一に混合し、この混合液を荷電粒子入射部 2 0 の表面に塗布・硬化させて作製したものでよい。荷電粒子検出膜 2 1 に含まれる上述した物質の濃度（重量比率）は特に限定されないが、2 0 ~ 8 0 w t % の範囲であれば目視で発光を確認することができるので好ましく、5 0 ~ 7 0 w t % の範囲であれば目視でより明確に発光を確認することができるのでより好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

なお、直流高圧発生装置は荷電粒子放出部 1 0 および荷電粒子入射部 2 0 の間に所定の電界をかける（電位差を生じさせる）ことができるものであれば特に限定されず、市販のものを用いてもよい。また、荷電粒子放出部 1 0 および荷電粒子入射部 2 0 の間の電界の強さは、特に限定されないが、1 V / m m ~ 3 0 0 0 V / m m の範囲が従来の観測方法では観測することができなかつた低エネルギーの荷電粒子をリアルタイムで容易に検出することができるので好ましく、2 2 V / m m ~ 1 0 0 0 V / m m の範囲がより容易に検出することができるのでより好ましい。

（実施例 1）

30

【 0 0 7 1 】

荷電粒子放出部 1 0 としてステンレスを、荷電粒子入射部 2 0 としてアルミニウム箔を、荷電粒子入射部 2 0 の表面に形成された荷電粒子検出膜 2 1（厚さ約 1 0 0 μ m）として、応力発光物質である $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ と光硬化アクリル樹脂（マイクロジェット社製）との混合物（ $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ の重量比率：7 0 %）を塗布・硬化させたものを用い、1 気圧、湿度 3 0 %、温度 1 0 の空气中で直流高圧発生装置を稼働させて、荷電粒子放出部 1 0 と荷電粒子入射部 2 0 との間（1 0 m m）に電界（1 0 0 V / m m ~ 8 0 0 V / m m）をかけたときの結果を示す。

【 0 0 7 2 】

荷電粒子放出部 1 0 および荷電粒子入射部 2 0 の間に電界をかけると、図 2 に示すように、荷電粒子放出部 1 0 の直下を中心部 O として、荷電粒子入射部 2 0 の上側表面に略円形の発光部 P 2 が形成される。この発光部 P 2 は、最初、中心部 O が発光し、荷電粒子を荷電粒子入射部 2 0 に注入し続けると、時間とともに発光部が中心部 O から外側に広がり、中心部 O 付近の輝度が低くなる。すなわち、最初は中心部 O が発光するが、時間の経過と共に発光部 P 2 がリング状になり、そのリング状の径が大きくなっていくように見える。図 2 では最も外側の部分の輝度が最も高く、中心部 O に向かうに連れて輝度が低くなっている。また、発光部 P 2 の半径は、直流高圧発生装置を稼働させた当初は小さいが、時間が経過するにつれて大きくなる。

40

【 0 0 7 3 】

なお、1 気圧、湿度 8 0 %、温度 8 0 の空气中において、同様に実験した場合において

50

も同様に発光することを確認した。さらに、荷電粒子放出部 10 および荷電粒子入射部 20 を格納した容器内の気圧をロータリーポンプで 10^{-3} Torr に減圧した状態において、同様に実験した場合でも同様に発光することを確認した。

【0074】

次に、図3に示すように、浮かせた状態の棒状のアルミニウム箔からなる帯電部材 30 を荷電粒子放出部 10 と荷電粒子入射部 20 との間に挿入した場合の結果を示す。

【0075】

図4に示すように、帯電部材 30 を挿入する前は、発光部 P3 がアルミニウム箔の下側に位置していたが、帯電部材 30 を挿入すると、図5に示すように、発光部 P3 が帯電部材 30 の方向（上側方向）に移動することが分かった。また、この時に、荷電粒子放出部 10 と荷電粒子入射部 20 との間に電流計を設けて、これらの間に流れる電流を測定したところ、荷電粒子入射部 20 から荷電粒子放出部 10 に電流が流れていることが分かった。

【0076】

なお、帯電部材 30 を荷電粒子放出部 10 と荷電粒子入射部 20 との間から引き抜くと、図6に示すように、発光部 P3 は帯電部材 30 を挿入する前の位置に戻ることが分かった。

【0077】

以上のことから、荷電粒子放出部 10 から荷電粒子入射部 20 に向かって負の電荷を帯びた荷電粒子が移動していることが分かった。ここで、荷電粒子の移動とは、 N^- や電子等の特定の荷電粒子が荷電粒子放出部 10 から荷電粒子入射部 20 に直接移動するだけでなく、玉突き現象のように、ある荷電粒子が他の荷電粒子を押し出すような現象が連続的に起きて、結果として荷電粒子が荷電粒子放出部 10 から荷電粒子入射部 20 に移動するように見える現象も含まれると考えられる。さらには、荷電粒子放出部 10 近傍の気体分子がイオン化され、そのイオンが荷電粒子入射部 20 に移動し、結果として荷電粒子が荷電粒子放出部 10 から荷電粒子入射部 20 に移動するように見える現象も含まれると考えられる。

【0078】

また、 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ に代えて、同じ応力発光物質である $SrAl_2O_4 : Ho^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 $CaYAl_3O_7 : Eu^{2+}$ または $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 、 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} をそれぞれ含んだ荷電粒子検出膜を作製し、同様の試験を行った。その試験結果を図7～図9に示す。これらの図から分かるように、荷電粒子を入射させると、各荷電粒子検出膜上に発光部 P が形成されることから、これらの荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜を用いても荷電粒子を検出できることが分かった。

【0079】

さらに、実施例1の電極の極性を変更した場合の試験結果を図10に示す。図10に示すように、電極の極性を変更した場合（極性が異なる荷電粒子が入射した場合）でも、荷電粒子を検出できることが分かった。

（実施例2）

【0080】

実施例1では、荷電粒子入射部の表面に荷電粒子検出用材料を含んだ荷電粒子検出膜を形成したが、本発明はこれに限定されない。本実施例では、ステンレスからなる円柱状の棒の表面に実施例1で用いた荷電粒子検出膜と同様の荷電粒子検出膜（厚さ約 $100 \mu m$ ）を形成した。そして、その棒に電圧を印加して、その棒とヒトの手との間に電界をかけながら、ヒトの手を移動させた時の結果を示す。

【0081】

図11は荷電粒子検出膜が形成された棒に電圧を印加しながら、ヒトの手をI方向に移動させた際の写真である。図11に示すように、ヒトの手の移動方向に沿って発光部が移動していることが分かった。

【0082】

ここで、ヒトの手の電位は棒に印加した電位（電圧）よりも低いことから、棒（荷電粒子

放出部)からヒトの手(荷電粒子入射部)に向かって荷電粒子が放出されていることが分かった。

(実施例3)

【0083】

実施例1および2では、荷電粒子検出用材料として、応力発光物質を含んだ荷電粒子検出膜を用いて説明したが、本発明の荷電粒子検出用材料はこれに限定されない。本実施例では、応力発光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に代えて、残光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ を含んだ荷電粒子検出膜(厚さ約 $100\mu\text{m}$)を用いた。そして、実施例1と同様に、直流高圧発生装置を稼働させて、荷電粒子放出部10と荷電粒子入射部20との間(ギャップ距離: 10mm)に電界($100\text{V}/\text{mm}\sim 800\text{V}/\text{mm}$)をかけたときの結果を示す。

10

【0084】

荷電粒子放出部および荷電粒子入射部の間に電界($100\text{V}/\text{mm}\sim 800\text{V}/\text{mm}$)をかけると、図12に示すように、実施例1と同様に、荷電粒子放出部の直下を中心として、荷電粒子入射部の荷電粒子検出膜の表面に略円形の発光部が形成されることが分かった。

【0085】

以上説明したように、残光物質を含む荷電粒子検出用材料およびそれを含んだ荷電粒子検出膜を用いることにより、実施例1および実施例2と同様に、荷電粒子が射出されていること、または荷電粒子が入射していることをリアルタイムで容易に検出することができることが分かった。また、本実施形態に係る荷電粒子検出用材料を用いることにより、従来技術では観測することができない、極めて弱い電界(低い電位差、低エネルギー)で起こる放電現象等による荷電粒子をもリアルタイムで容易に検出できることが分かった。

20

(実施例4)

【0086】

本実施例では、実施例1の応力発光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に代えて、蛍光物質である $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ を含んだ荷電粒子検出膜(厚さ約 $50\mu\text{m}$)を用いた。そして、実施例1と同様に、直流高圧発生装置を稼働させて、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間(ギャップ距離: 10mm)に電圧(7kV)をかけたときの結果を図13に示す。

30

【0087】

荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間(ギャップ距離: 10mm)に電圧(7kV)をかけると、図13に示すように、実施例1と同様に、荷電粒子放出部の直下を中心として、荷電粒子入射部の荷電粒子検出膜の表面に略円形の発光部が形成されることが分かった。

【0088】

以上説明したように、蛍光物質を含む荷電粒子検出用材料およびそれを含んだ荷電粒子検出膜を用いることにより、上述した実施例と同様に、荷電粒子が射出されていること、または荷電粒子が入射していることをリアルタイムで容易に検出することができることが分かった。また、本実施形態に係る荷電粒子検出用材料を用いることにより、従来技術では観測することができない、極めて弱い電界(低い電位差、低エネルギー)で起こる放電現象等による荷電粒子をもリアルタイムで容易に検出できることが分かった。

40

(実施例5)

【0089】

本実施例では、実施例1の応力発光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に代えて、破壊発光物質であるサリチル酸メチルを含んだ荷電粒子検出膜(厚さ約 $50\mu\text{m}$)を用いた。そして、実施例1と同様の条件で試験を行ったときの結果を図14に示す。

【0090】

図14に示すように、荷電粒子放出部の直下の荷電粒子検出膜の表面に発光部が形成されることが分かった。このことから、破壊発光物質を含む荷電粒子検出用材料およびそれを

50

含んだ荷電粒子検出膜を用いることにより、上述した実施例と同様の効果が得られることが分かった。

(実施例6)

【0091】

本実施例では、実施例1の応力発光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に代えて、破壊発光物質である $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}(\{1,10\text{-phenanthroline})\text{tris}[4,4,4\text{-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato}]europium(\text{III})\}$)の結晶を荷電粒子検出材料として用いた。そして、実施例1と同様の条件で試験を行ったときの結果を図15に示す。

10

【0092】

図15に示すように、荷電粒子放出部の直下の荷電粒子検出膜の表面に発光部が形成されることが分かった。このことから、実施例5と同様に、破壊発光物質を含む荷電粒子検出用材料およびそれを含んだ荷電粒子検出膜を用いることにより、上述した実施例と同様の効果が得られることが分かった。

(実施例7)

【0093】

本実施例では、実施例1の応力発光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ に代えて、残光物質である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} と $-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, Ga^{3+} をそれぞれ含んだ荷電粒子検出膜(厚さ約 $50\mu\text{m}$ 、残光物質の重量比率:70%)を用いた。そして、荷電粒子放出部と荷電粒子入射部との間(ギャップ距離:10mm)に電圧(10kV)をかけたときの結果を図16($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+})および図17($-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, Ga^{3+})に示す。

20

【0094】

図16および図17に示すように、荷電粒子放出部の直下の荷電粒子検出膜の表面に発光部が形成されることが分かった。このことから、残光物質を含む荷電粒子検出用材料を含んだ荷電粒子検出膜を用いることにより、上述した実施例と同様の効果が得られることが分かった。

(実施形態2)

【0095】

実施形態1では、荷電粒子放出部10または荷電粒子入射部20の表面に荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜を形成して荷電粒子を検出するようにしたが、本発明はこれに限定されない。

30

【0096】

例えば、蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも1つを含んだガラスやアクリル樹脂のような透明・半透明材料を用いて荷電粒子検出用材料を構成することもできる。

【0097】

この荷電粒子検出用材料に荷電粒子を入射させると、そのガラス等の表面または内部で発光し、荷電粒子がどの程度の深さまでそのガラス等の内部に入射したかを検出することもできる。

40

(実施形態3)

【0098】

上述した実施態様では、応力発光物質等を含む荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜を形成して荷電粒子を検出するようにしたが、本発明はこれに限定されない。例えば、荷電粒子検出用材料として応力発光物質(粉末)をそのまま用いてもよい。

【0099】

図18は、荷電粒子検出用材料として応力発光物質(粉末)である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末を用いて荷電粒子を検出した際の写真である。このような形態(粉末)の荷電粒

50

子検出用材料を用いても、上述した実施形態と同様に荷電粒子を検出することができることが分かった。

【0100】

また、応力発光物質（粉末）ではなく、応力発光物質等からなる微粒子を分散させた荷電粒子検出用材料を使って作製した発光シートを用いてもよい。

【0101】

図19は、応力発光物質である $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ を光硬化アクリル樹脂（マイクロジェット社製）に分散させた荷電粒子検出用材料を硬化させて作製した発光シートを用いて荷電粒子を検出した際の写真である。このような形態の荷電粒子検出用材料を用いても、上述した実施形態と同様に荷電粒子を検出することができることが分かった。

10

（実施形態4）

【0102】

上述した実施形態では、ある程度の厚さがある荷電粒子放出部または荷電粒子入射部に荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜を形成していたが、本発明はこれに限定されない。例えば、アルミニウム箔上に実施例1で用いた荷電粒子検出膜と同様の荷電粒子検出膜を形成してもよい。図20は、アルミニウム箔上に荷電粒子検出用材料（ $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ （堺化学工業社製））を光硬化アクリル樹脂（マイクロジェット社製）に分散させたものからなる荷電粒子検出膜を形成し、そこに荷電粒子を入射させた際の写真である。図20に示すように、薄膜上に荷電粒子検出用材料からなる荷電粒子検出膜を形成しても、上述した実施形態と同様に荷電粒子を検出することができることが分かった。

20

【0103】

また、例えば、不織布等に荷電粒子検出用材料を分散させてもよい。図21は、紙製の不織布に荷電粒子検出用材料を分散・付着させ、その不織布に荷電粒子を入射させた際の写真である。図21に示すように、不織布等に荷電粒子検出用材料を分散させたものでも、上述した実施形態と同様に荷電粒子を検出することができることが分かった。

（実施形態5）

【0104】

上述した実施形態では、荷電粒子検出膜や荷電粒子検出用材料を用いて荷電粒子を検出するようにしたが、本発明はこれに限定されない。例えば、液体に荷電粒子検出用材料を分散させた荷電粒子検出液を作製し、それを用いて荷電粒子を検出するようにしてもよい。

30

【0105】

荷電粒子検出液を用いることにより、複雑な形状の計測対象物に入射する荷電粒子を容易に可視化することができる。また、荷電粒子検出液に荷電粒子検出用材料が三次元的に分散しているので、液体中を移動する荷電粒子の軌跡を可視化することができる。

（実施例8）

【0106】

ステンレス板上に、応力発光物質である $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ （堺化学工業社製）を透明光硬化性アクリル樹脂（VisiJet CR-CL、3D Systems社製）中に分散させた荷電粒子検出液（ $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ の重量比率：70%）を作製した。そして、この荷電粒子検出液をステンレス板上に垂らして、水たまりのような状態になったところに、実施例1と同様に、上方から荷電粒子を入射させた際の結果を図22に示す。この際、荷電粒子検出液の表面に棒状部材を接触させ、光硬化性アクリル樹脂が硬化していないことを確認した上で、荷電粒子を入射させた。

40

【0107】

この結果、図22に示すように、この荷電粒子検出液の内部が発光していることが分かった。このことから、荷電粒子検出膜と同様に、荷電粒子を検出できることが分かった。

【0108】

次に、この液体混合物に 365nm （ $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ ）の紫外線を10分間照射し、荷電粒子検出液の表面のみを硬化させた後、同様に荷電粒子を入射させた際の結果を図23に示す。図23に示すように、硬化させる前と比較して、硬化した部分（表面）がより

50

強く発光していることが分かった。

(その他の実施形態)

【0109】

上述した荷電粒子検出液のように、空気のような気体中に荷電粒子検出用材料を三次元的に分散させることができれば、その気体の中を移動する荷電粒子の軌跡を検出することができる。

【0110】

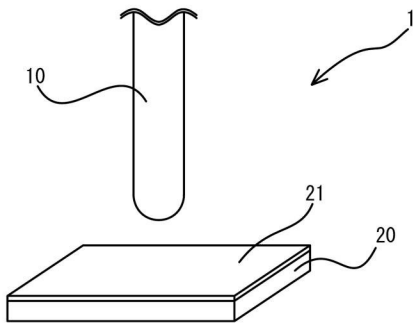
なお、本出願は、2016年7月29日に出願された特願2016-149215号に基づく優先権を主張するものであり、その内容はここに参照として組み込まれる。

【符号の説明】

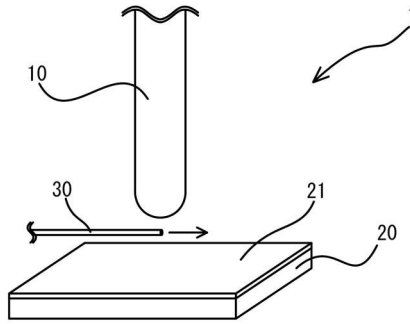
【0111】

- 1 荷電粒子検出システム
- 10 荷電粒子放出部
- 20 荷電粒子入射部
- 21 荷電粒子検出膜
- 30 帯電部材
- P、P2、P3 発光部

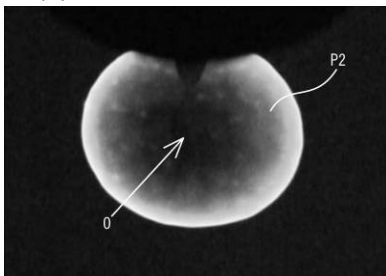
【図1】



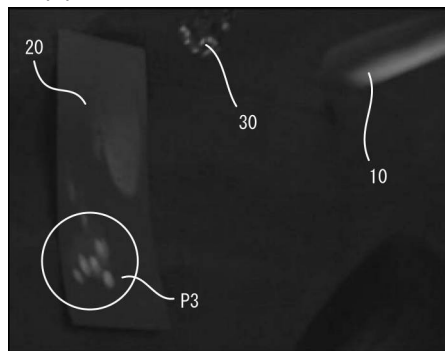
【図3】



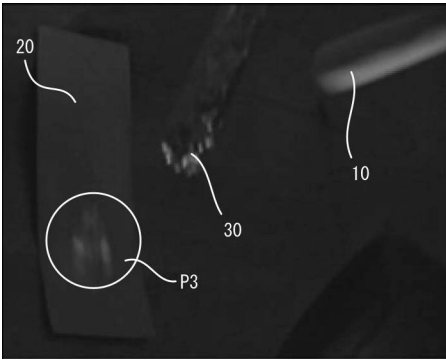
【図2】



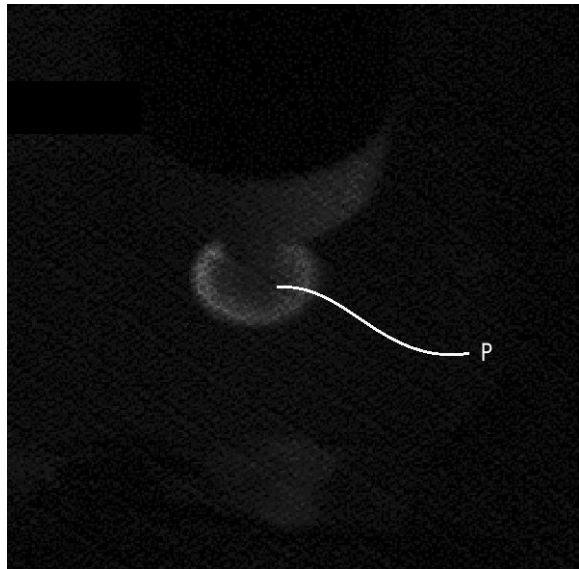
【図4】



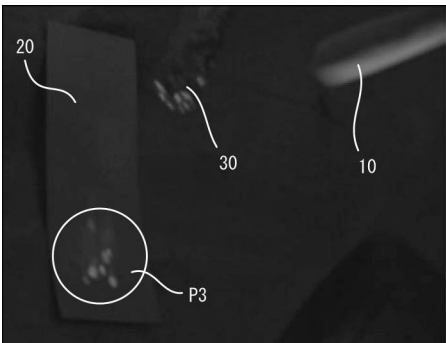
【 図 5 】



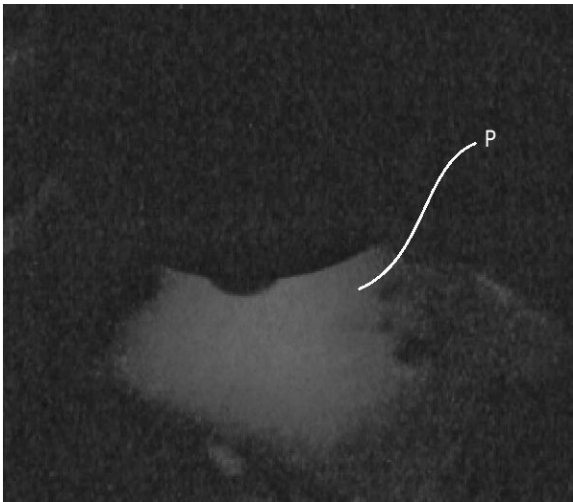
【 図 7 】



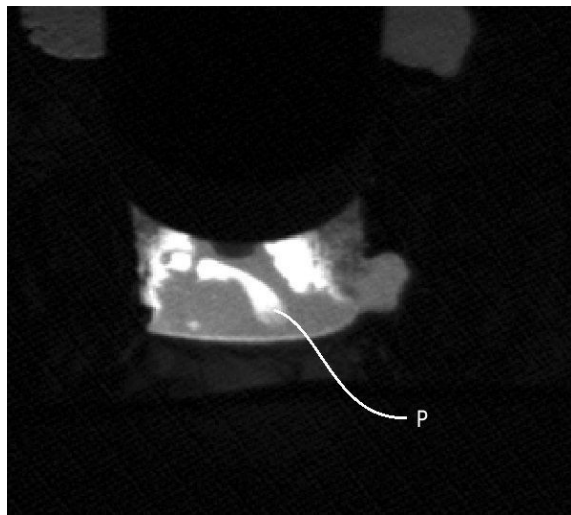
【 図 6 】



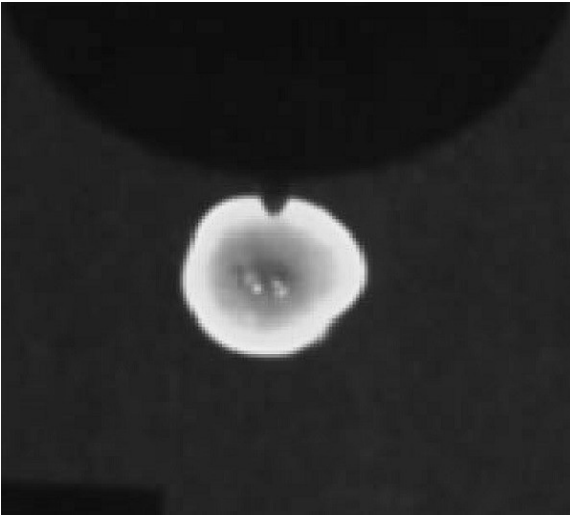
【 図 8 】



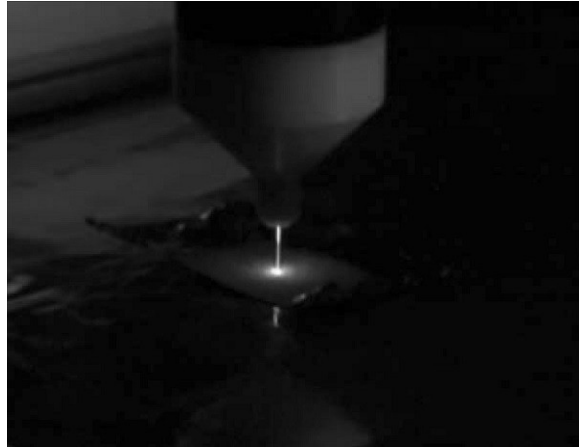
【 図 9 】



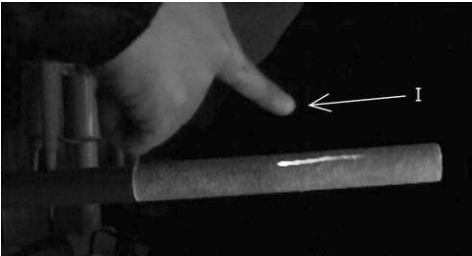
【図 10】



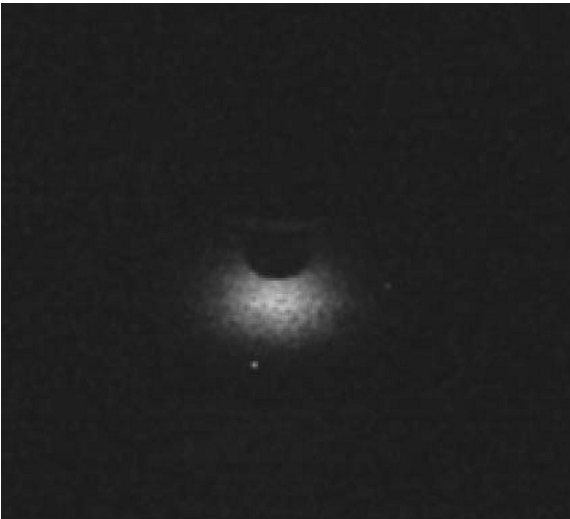
【図 12】



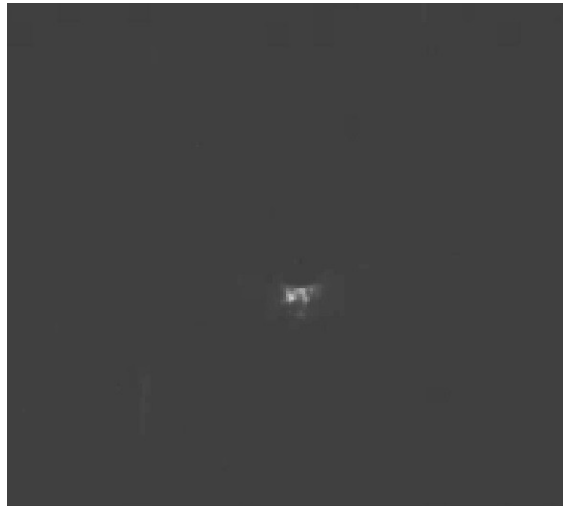
【図 11】



【図 13】



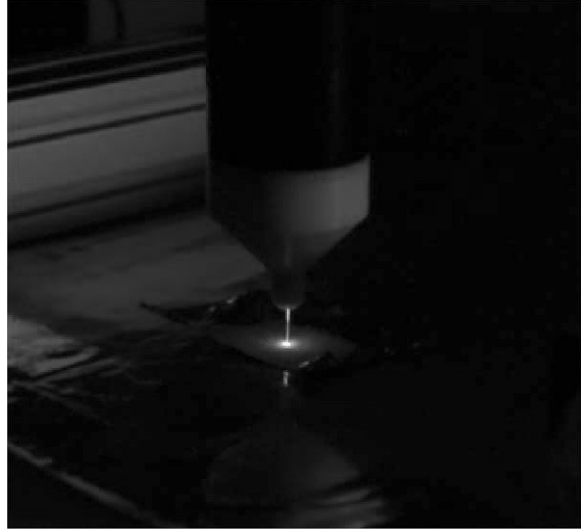
【図 14】



【図 15】



【図 16】



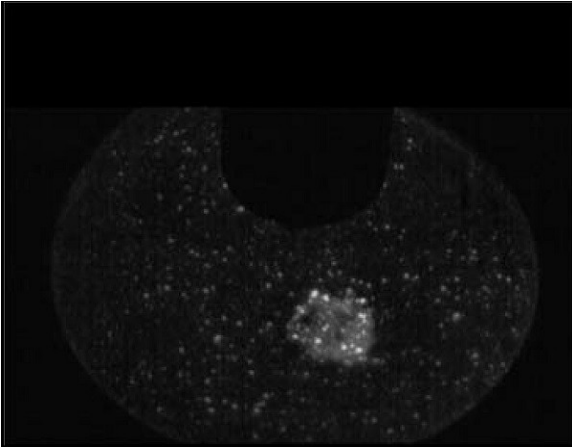
【図 17】



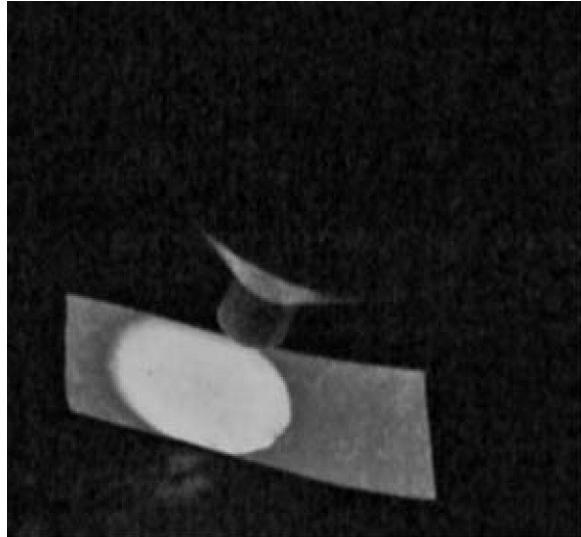
【図 18】



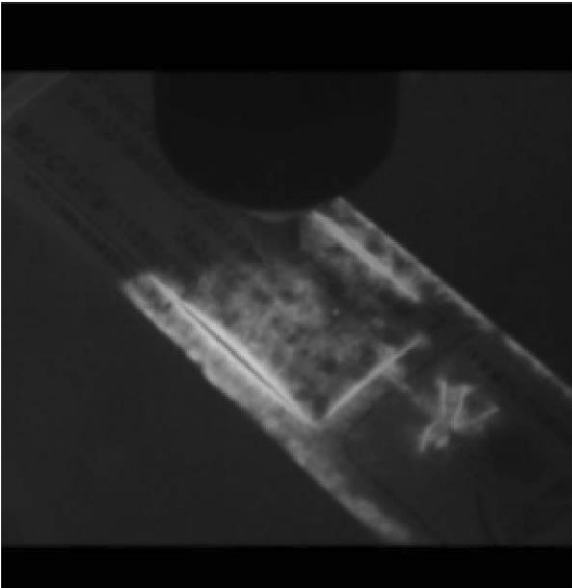
【図 19】



【図 20】



【図 21】



【図 22】



【図 23】



【手続補正書】

【提出日】平成30年10月4日(2018.10.4)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光によって荷電粒子を検出する荷電粒子検出用材料であって、
 エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質並びに、

X線、紫外線若しくは可視光線により発光するイリジウム錯体、白金錯体の燐光性発光材料、ルミノール、ロフィン、ルシゲニン、シュウ酸エステル、感光発光色素および生物発光物質、

の少なくとも1つを含むことを特徴とする荷電粒子検出用材料。

【請求項2】

前記荷電粒子に印加される電界が、空気中において1 V/mm ~ 3000 V/mmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項3】

エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質並びに、

X線、紫外線若しくは可視光線により発光するイリジウム錯体、白金錯体の燐光性発光材料、ルミノール、ロフィン、ルシゲニン、シュウ酸エステル、感光発光色素および生物発光物質、

の総重量比率が20 ~ 80 wt %であることを特徴とする請求項1または2に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項4】

前記残光物質が、 $SrAl_2O_4$ で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{3+} が添加されているもの、 $SrAl_2O_4$ で表される物質に Eu^{2+} および Dy^{2+} 、 M ($M = 1 \sim 3$ 価の金属イオン)が添加されているもの、または $Zn_3(PO_4)_2$ で表される物質に Mn^{2+} および M ($M = 1 \sim 3$ 価の金属イオン)が添加されているものであることを特徴とする請求項1 ~ 3の何れか1項に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項5】

発光によって荷電粒子を検出する荷電粒子検出用材料であって、

応力発光物質を少なくとも含み、

前記荷電粒子に印加される電界が、空気中において1 V/mm ~ 3000 V/mmの範囲にあることを特徴とする荷電粒子検出用材料。

【請求項6】

前記応力発光材料の総重量比率が20 ~ 80 wt %であることを特徴とする請求項5に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項7】

前記応力発光物質が、 $SrAl_2O_4$ で表される物質に Eu^{2+} が添加されているもの、 $SrAl_2O_4$ で表される物質に Eu^{2+} 、 Ho^{3+} 、 Dy^{2+} 、 M_1 、 M_2 および M_3 (M_1 、 M_2 、 $M_3 = 1 \sim 3$ 価のそれぞれ異なる金属イオン)の少なくとも一つが添加されているもの、または $CaYAl_3O_7$ で表される物質に Eu^{2+} が添加されているものであることを特徴とする請求項5または6に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項8】

前記荷電粒子が電子であり、

前記電子に印加される電界が、パッシェンの法則により算出される電圧より低いことを特

10

20

30

40

50

徴とする請求項 1 ~ 7の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 9】

非真空中において用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 10】

前記非真空が、 $10^{-3} \sim 10^5$ Torr の圧力範囲であることを特徴とする請求項 9 に記載の荷電粒子検出用材料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出膜。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10の何れか 1 項に記載の荷電粒子検出用材料を含む荷電粒子検出液。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K11/00(2006.01)i, C09K9/00(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G21K4/00(2006.01)i</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) <i>C09K11/00, C09K9/00, C09K11/64, C09K11/70, C09K11/80, G01T1/20, G21K4/00</i> 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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), 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.
X Y	KOWATARI Munehiko et.al., The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A, 2002, 480, pp.431-439, entire text, particularly, Introduction	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10
X Y	KOWATARI Munehiko et.al., The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, 2002.12, Vol.39, No.12, pp.1251-1259, entire text, particularly, Introduction, Experimental	1, 5, 7, 8, 9 2-4, 6, 9-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 September 2017 (01.09.17)		Date of mailing of the international search report 12 September 2017 (12.09.17)
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/JP2017/026373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-132429 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0115] to [0135] (Family: none)	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10
X Y	ABBRUSCATO Victor, Optical and Electrical Properties of SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , J.Electrochem. Soc.:SOLID STATE SCIENCE, 1971.06, Vol.118, No.6, pp.930-932, entire text, particularly, ABSTRACT	1, 5, 8 2-4, 6, 9-10
X Y	JP 63-047688 A (Masaru TAKAGI et al.), 29 February 1988 (29.02.1988), claims; page 5, upper right column, lines 1 to 8 (Family: none)	1 2-4, 6, 9-10
X Y	ZUNIGA-RIVERA, N.J. et.al., Persistent luminescence, TL and OSL characterization of beta irradiated SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ combustion synthesized phosphor, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B. BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, 326, 2014, pp.99-102, entire text, particularly, ABSTRACT, Experimental	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10
A	JP 2015-166423 A (Panasonic Corp.), 24 September 2015 (24.09.2015), (Family: none)	1-10
A	JP 2003-286481 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 October 2003 (10.10.2003), & US 2003/0066973 A1 & EP 1271558 A2	1-10
A	JP 2009-133759 A (Toshiba Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), (Family: none)	1-10
A	WO 2007/145167 A1 (Nemoto & Co., Ltd.), 21 December 2007 (21.12.2007), (Family: none)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026373

Claim 1 involves any charged-particle detection material which detects the emission of charged particles from a charged-particle emission part or the incidence of charged particles onto a charged-particle incidence part, the material being characterized by comprising at least one of luminescent substances, electroluminescent substances, triboluminescent substances, photochromic substances, afterglow substances, simulated luminescent substances, and stress-induced luminescent substances. However, among the substances involved in luminescent substances, electroluminescent substances, triboluminescent substances, photochromic substances, afterglow substances, simulated luminescent substances, and stress-induced luminescent substances, only limited substances are disclosed in the description in the meaning of PCT Article 5 as luminescent substances or the like capable of detecting charged particles due to a discharge phenomenon occurring in an extremely weak electric field, such charged particles being unable to be observed with conventional techniques. The disclosed substances include $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$, Ce^{3+} , $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ne}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$, and $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$, etc. The charged-particle detection material which includes any of the other fluorescent substances, luminescent substances, electroluminescent substances, triboluminescent substances, photochromic substances, afterglow substances, simulated luminescent substances, and stress-induced luminescent substances lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

The above-said opinion may be also applied to claims 2-10.

Therefore, a search was made only for the range supported by and disclosed in the description, that is, for the charged-particle detection material which includes any of the compounds specifically shown in the description, such as $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$, $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ne}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$, and $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 6 3 7 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/00(2006.01)i, C09K9/00(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G21K4/00(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. C09K11/00, C09K9/00, C09K11/64, C09K11/70, C09K11/80, G01T1/20, G21K4/00			
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/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	
X Y	KOWATARI Munehiko et.al., The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A, 2002, 480, pp.431-439, 全文、特に Introduction 等	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10	
X Y	KOWATARI Munehiko et.al., The Luminescence from a Long Lasting Phosphor Exposed to Alpha, Beta, and Gamma Rays, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, 2002. 12, Vol. 39, No. 12, pp. 1251-1259, 全文、特に Introduction, Experimental	1, 5, 7, 8, 9 2-4, 6, 9-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 01.09.2017		国際調査報告の発送日 12.09.2017	
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) 古妻 泰一	4V 3408
		電話番号 03-3581-1101	内線 3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 6 3 7 3

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
X Y	JP 2011-132429 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.07.07, 【0115】 - 【0135】等 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10
X Y	ABBRUSCATO Victor, Optical and Electrical Properties of SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , J. Electrochem. Soc. :SOLID STATE SCIENCE, 1971. 06, Vol. 118, No. 6, pp. 930-932, 全文、特に ABSTRACT	1, 5, 8 2-4, 6, 9-10
X Y	JP 63-047688 A (高木 勝 他) 1988.02.29, 特許請求の範囲、第5頁右上欄1-8行目等 (ファミリーなし)	1 2-4, 6, 9-10
X Y	ZUNIGA-RIVERA, N. J. et. al., Persistent luminescence, TL and OSL characterization of beta irradiated SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ combustion synthesized phosphor, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B. BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, 326, 2014, pp. 99-102, 全文、特に ABSTRACT、Experimental	1, 5, 7, 8 2-4, 6, 9-10
A	JP 2015-166423 A (パナソニック株式会社) 2015.09.24, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-286481 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.10.10, & US 2003/0066973 A1 & EP 1271558 A2	1-10
A	JP 2009-133759 A (株式会社東芝) 2009.06.18, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2007/145167 A1 (根元特殊化学株式会社) 2007.12.21, (ファミリーなし)	1-10

請求項1は荷電粒子放出部から射出されたこと、或いは荷電粒子入射部に荷電粒子が入射したことを検出する荷電粒子検出材料であって、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質の少なくとも一つを含むことを特徴とするもの全てを包含するものであるが、従来技術では観測することのできない、極めて弱い電界で生じる放電現象による荷電粒子を検出することができる発光物質等として、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 又は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Cr^{3+} 、 Ne^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 Ga^{3+} など、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質に包含される物質のうち、わずかなもののみであり、その他の蛍光物質、発光物質、エレクトロルミネセンス物質、破壊発光物質、フォトクロミック物質、残光物質、輝尽発光物質および応力発光物質を用いるものについては、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

請求項2-10についても同様である。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち明細書に具体的に記載される $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 又は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Cr^{3+} 、 Ne^{3+} 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 、 $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 Ga^{3+} などの化合物を用いるものについてのみ行った。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 K	11/06	(2006.01)	C 0 9 K	11/06
			C 0 9 K	11/06 6 6 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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

Fターム(参考) 4H001 XA08 XA13 XA15 XA16 XA20 XA30 XA38 XA39 YA24 YA25
YA31 YA58 YA60 YA63 YA65 YA66 YA67

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于检测带电粒子的材料，使用其的带电粒子检测膜和带电粒子检测液		
公开(公告)号	JPWO2018021160A1	公开(公告)日	2019-05-16
申请号	JP2018529832	申请日	2017-07-20
申请(专利权)人(译)	国立研究开发法人产业技术総合研究所		
[标]发明人	寺崎正 菊永和也		
发明人	寺崎 正 菊永 和也		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/70 C09K11/80 C09K11/64 C09K11/84 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K11/70 C09K11/7734 C09K11/7771 C09K11/7774 C09K11/7792 F21K2/04 G21K4/00 G01T1/20 C09K9/00 C09K11/00 C09K11/64 G21K2004/06		
FI分类号	C09K11/00.F C09K11/70 C09K11/80 C09K11/64 C09K11/84 C09K11/06 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA15 4H001/XA16 4H001/XA20 4H001/XA30 4H001/XA38 4H001/XA39 4H001/YA24 4H001/YA25 4H001/YA31 4H001/YA58 4H001/YA60 4H001/YA63 4H001/YA65 4H001/YA66 4H001/YA67		
代理人(译)	铃木纪子		
优先权	2016149215 2016-07-29 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种带电粒子检测材料，其能够检测由于现有技术无法观察到的极低电压产生的放电等引起的带电粒子，使用其的带电粒子检测膜和带电粒子检测液。到。根据本发明的带电粒子检测材料和带电粒子检测膜是荧光材料，发光材料，电致发光材料，破坏性发光材料，光致变色材料，余辉材料，光激发发光材料和应力发光材料。可以容易地实时检测带电粒子被喷射或入射。【选择图表】无