

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 11 月 17 日(17.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/142385 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060843
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 11 日(11.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-112274 2010 年 5 月 14 日(14.05.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). 堺化学工業株式会社(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5908502 大阪府堺市堺区戎島町 5 丁 2 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 啓治(ONO, Keiji) [JP/JP]; 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 番地 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 佐野 晃文(SANO, Akihumi) [JP/JP]; 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 番地 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 永吉 広樹(NAGAYOSHI, Hiroki) [JP/JP]; 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 番地 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 小林 恵太(KOBAYASHI, Keita) [JP/JP]; 〒5900985 大阪府堺市堺区戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内 Osaka (JP). 小森 聡(KO-MORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒5900985 大阪府堺市堺区戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会社内 Osaka (JP). 寺部 敦樹(TERABE, Atsuki) [JP/JP]; 〒9718183 福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 番地 堺化学工業株式会社内 Fukushima (JP). 赤

堀 陽介(AKAHORI, Yosuke) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 井上 一真(INOUE, Kazuma) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ZINC SULFIDE GREEN FLUORESCENT SUBSTANCE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硫化亜鉛青色蛍光体およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a zinc sulfide fluorescent substance that gives off a green color and has high energy efficiency and color purity. Specifically disclosed is a zinc sulfide fluorescent substance suitable for light source applications and display applications that use dispersed EL elements as fluorescent substances. The zinc sulfide green fluorescent substance contains at least either of the elements copper or silver as well as at least either of the elements nickel or iron. This fluorescent substance is obtained by forming an aqueous solution of at least either of the elements copper or silver, a zinc compound, sulfurizing agent, a compound containing at least either of the elements nickel or iron, forming a reaction mixture by adding an organic solvent, eliminating the water from this reaction mixture by azeotropic boiling of the water and organic solvent, and sintering the zinc sulfide fluorescent substance precursor obtained.

(57) 要約: エネルギー効率および色純度が高い、青色を呈する硫化亜鉛蛍光体を提供する。特に分散型 EL 素子の蛍光体とすることによる光源用途、ディスプレイ用途に適している硫化亜鉛蛍光体を提供する。銅または銀の少なくともいずれかの元素ならびにニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む硫化亜鉛青色蛍光体。この蛍光体は、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と、硫化剤と、ニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、を水溶液として有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱して、水と有機溶媒を共沸させることで該反応混合液から水を除去して得た硫化亜鉛蛍光体前駆体をさらに焼成することによって得られる。

WO 2011/142385 A1

明 細 書

発明の名称： 硫化亜鉛青色蛍光体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分散型エレクトロルミネッセンス（EL）素子に有用な蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 化合物半導体を主たる構成材料とする無機組成物は、蛍光、燐光などの発光材料、蓄光材料などの分野で用いられている。これらには、電気エネルギーによって光を発する特性を有するものもあり、光源として用いられ、表示用途で一部用いられている。特に青色を呈する蛍光体は、青色単色の発光材料としての用途のみならず、白色の発光材料としても有用である。しかしながら、現在知られている材料は、電気エネルギーの光変換効率が不十分であり、そのため発熱、消費電力などの問題があり、用途が限定されている。

[0003] 硫化亜鉛を主たる構成材料とする硫化亜鉛蛍光体において、青色を呈するものとして、銅をドーピングしたもの（例えば、非特許文献1参照）、ツリウム（Tm）をドーピングしたもの（例えば、非特許文献2参照）が知られている。また、硫化亜鉛を水熱条件下などで調製したもの（例えば、特許文献1参照）、さらに、プラセオジウムをドーパントとして使用したもの（非特許文献3参照）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-36214号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Journal of Luminescence 99(2002) 325-334.

非特許文献2：Journal Non-Crystalline Solids 352(2006) 1628-1631.

非特許文献3：Japanese Journal of Applied Physics Vol.44 No.10, 2005, 7694-7697.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これまで知られている青色を呈する硫化亜鉛蛍光体は、エネルギー効率および色純度が低く、光源用途、ディスプレイ用途に使用することが難しいという課題を有しており、かかる課題を解決するために、高価な希土類元素を含む化合物を多量に使用方法や、他の増感作用をもつ元素を添加する手法も種々検討されてきた。しかし未だエネルギー効率と色純度の両方を満足するに至っていない。

[0007] また、従来の硫化亜鉛青色蛍光体は、 y 値が 0.16 より大きく、青色成分が少ないため、白色変換した場合に、演色性が低く、一般的に用いられる白色化蛍光剤では、純白を再現することができず、用途が限定されるなどの問題点があった。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む硫化亜鉛蛍光体に、従来、発光効率の観点からできるだけ排除すべきとされてきたニッケルおよび鉄の少なくともいずれかの元素をドーピングすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明では以下の解決手段を提供する。

[1] 銅または銀の少なくともいずれかの元素と、ニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素と、を含む硫化亜鉛青色蛍光体。

[2] ニッケルの含有量が 0.1 ppm 以上 20 ppm 以下である [1] に記載の硫化亜鉛青色蛍光体。

[3] 鉄の含有量が 0.1 ppm 以上 50 ppm 以下である [1] または [2] に記載の硫化亜鉛青色蛍光体。

[4] 蛍光体で分散型 EL 素子を形成し、200V、1kHz で当該素子を駆動したときの発光色の y 値が、 $0.07 \leq y \leq 0.16$ である [1] ~ [3] のいずれかに記載の硫化亜鉛青色蛍光体。

[5] 銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と

、硫化剤と、ニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、を水溶液として有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱して、水と有機溶媒を共沸させることで該反応混合液から水を除去して硫化亜鉛蛍光体前駆体を得、該硫化亜鉛蛍光体前駆体をさらに焼成することを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の硫化亜鉛青色蛍光体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明はエネルギー効率および色純度が高い、青色を呈する硫化亜鉛蛍光体を提供する。該硫化亜鉛蛍光体は分散型EL素子の蛍光体とすることによる光源用途、ディスプレイ用途に適している。また本発明の製造方法は、付活金属が均質にドーブされた蛍光体前駆体化合物を製造することができ、この結果、エネルギー効率および色純度が高い、青色を呈する硫化亜鉛蛍光体を効率良く提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の詳細な説明を行う。

[0012] 本発明の硫化亜鉛青色蛍光体の製造方法は、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と、硫化剤と、ニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、を水溶液として有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱して、水と有機溶媒を共沸させることで該反応混合液から水を除去して硫化亜鉛蛍光体前駆体を得、該硫化亜鉛蛍光体前駆体をさらに焼成することを特徴とする。

[0013] 本発明の製造方法で使用する亜鉛化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などの有機酸塩、アセチルアセトネートなどの錯塩を使用することができる。水と有機溶媒を共沸させることにより、反応混合液に含まれる溶媒から水を除去した後の安定性、残留性を考慮して、塩化物の使用が好ましい。これらは、単独で使用するも、複数を混合して使用するも構わない。

[0014] 本発明の製造方法で使用する硫化剤としては、例えば、硫化水素、硫化水素とアンモニアとの複合体（例えば、硫化アンモニウム、硫化水素アンモニ

ウム、ポリ硫化アンモニウムなど）、チオアセトアミド、チオ尿素を使用することができる。水と有機溶媒を共沸させることにより、反応混合液に含まれる溶媒から水を除去した後の安定性、残留性を考慮して、硫化水素とアンモニアとの複合体の使用が好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0015] 本発明の製造方法で使用する銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物は、水溶性の化合物である。例えば銅または銀の少なくともいずれかの元素の塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などの有機酸塩、アセチルアセトネートなどの錯塩を使用することができる。水と有機溶媒を共沸させることにより反応混合液に含まれる溶媒から水を除去した後の安定性、残留性を考慮して、塩酸塩、硫酸塩の使用が好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0016] また、必要に応じて、アクセプターとしての銅または銀の少なくともいずれかの元素に対してドナーとして作用する、塩素、臭素、沃素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの元素を含む化合物を水溶液中に存在させて、このようなドナー元素を硫化亜鉛蛍光体前駆体中に取り込んでもよい。

[0017] 本発明の製造方法で使用するニッケル元素を含む化合物（以下、ニッケル化合物と称する）は、水溶性の化合物である。また、本発明の製造方法で使用する鉄元素を含む化合物（以下、鉄化合物と称する）は、水溶性の化合物である。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などの有機酸塩、アセチルアセトネートなどの錯塩を使用することができる。水と有機溶媒を共沸させることにより、反応混合液から水を除去した後の安定性、残留性を考慮して、塩酸塩、硫酸塩の使用が好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用しても構わない。

[0018] 銅または銀の少なくともいずれかの元素ならびに鉄およびニッケルの少なくともいずれかの元素の導入方法は特に限定されないが、一般的に、硫化亜鉛と銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびにニッケル

化合物および／または鉄化合物を固体混合して、加熱焼成する方法、または、硫化亜鉛を水に分散し、水に溶解した銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびにニッケル化合物および／または鉄化合物を加え、攪拌しながら、水を蒸発させ、加熱焼成する方法などが用いられる。さらに、硫化亜鉛を生成させる反応場に、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびにニッケル化合物および／または鉄化合物を共存させる方法、すなわち、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と、硫化剤と、ニッケル化合物および／または鉄化合物と、を水溶液下に共存させ、硫化物とする方法も用いられる。さらに、ニッケルおよび／または鉄の偏在は、硫化亜鉛蛍光体の蛍光量子収率および分散型無機EL素子として使用した場合の発光効率を著しく減少させる可能性が高いため、高度に均一分散化させる方法を用いることが好ましい。この観点から、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と、硫化剤と、ニッケル化合物および／または鉄化合物を含む水溶液と、を有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱して、水と有機溶媒を共沸させ、その際に、共沸により生じた蒸気を凝縮して得られる水のみ回収することによって、該反応混合液から水を除去しながら、該反応混合液中に、目的の硫化亜鉛蛍光体前駆体を生成させる方法を用いることが特に好ましい。

[0019] 用いる原料の種類によって、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物、亜鉛化合物、ならびにニッケルおよび鉄の少なくともいずれかの元素を含む化合物と硫化剤との反応速度は大きく異なる場合があり、そのようなときには、硫化剤の水溶液と他の原料の水溶液はそれぞれ別々に有機溶媒に添加して有機溶媒中で混合すること、硫化剤の水溶液と他の原料の水溶液は有機溶媒に添加する直前に混合することが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法で亜鉛化合物、硫化剤等の溶解に使用する水中に不純物が存在すると、該不純物と硫化亜鉛蛍光体前駆体との反応によって用途が限定されるため、通常灰分の含有量が100ppm以下、より好ましくは灰分

10 ppm以下のイオン交換水を使用する。

[0021] 本発明の製造方法において、亜鉛化合物の水溶液中の濃度は、該亜鉛化合物が完全に溶解している限り、硫化亜鉛蛍光体前駆体の均質性を低下させる要因とはならず、特に制限はない。ただし、濃度が高すぎる場合には、硫化亜鉛蛍光体前駆体の析出に伴い、反応が阻害され速度が低下するため好ましくなく、他方、濃度が低すぎる場合には、反応系の容積効率が著しく低下するため好ましくない。従って、0.01～2モル/L、より好ましくは0.1～1.5モル/Lの範囲に調製する。

[0022] 本発明の製造方法で使用する銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびにアクセプターとしての銅または銀の少なくともいずれかの元素に対してドナーとして作用する元素を含む化合物の使用量は、ドーピングする金属元素の重量として、得られる硫化亜鉛蛍光体前駆体の重量を基準として、0.1～150,000 ppmの範囲、より好ましくは、1～50,000 ppmの範囲、含有の効果、経済性を考慮して、2～10,000 ppmの範囲であることが好ましい。これらの元素を含む化合物は、亜鉛化合物を溶解させた水溶液にさらに溶解させて用いることが好ましい。

[0023] 本発明の製造方法で使用するニッケル化合物および／または鉄化合物の使用量は、硫化亜鉛蛍光体の蛍光性能を左右するため、極めて重要である。使用量が多すぎると、蛍光性能を著しく低下させ、硫化亜鉛蛍光体としての使用が困難となる。一方で使用量が少なすぎると、硫化亜鉛蛍光体の性能に関与せず、本発明の効果が得られない場合がある。ドーピングするニッケル元素の重量で、得られる硫化亜鉛蛍光体前駆体の重量を基準として、0.1～20 ppmの範囲であることが好ましく、0.15 ppm～15 ppmの範囲であることがより好ましく、効果の高さ、経済性を考慮して、0.2～10 ppmの範囲であることがさらに好ましい。またドーピングする鉄元素の重量として、得られる硫化亜鉛蛍光体前駆体の重量を基準として、0.1～50 ppmの範囲であることが好ましく、0.2 ppm～30 ppmの範囲であることがより好ましく、効果、経済性を考慮して、0.5～20 ppmの範囲で

含有されることがさらに好ましい。

[0024] 硫化亜鉛蛍光体にニッケルおよび鉄の少なくともいずれかの元素をドーピングすることで、エネルギー効率や色純度が改善される理由は明確ではないが、以下のように説明できる。通常、硫化亜鉛蛍光体は、青色を呈する発光中心へのエネルギーの移動経路以外の発光経路を同時に有している場合がほとんどであり、ニッケルや鉄がドーピングされることで、青色以外の発光経路を阻害し、そのエネルギーは主に熱に変換されることで、結果的に青色純度が高くなるものと考えられる。また、本来青色発光以外に使われるべきエネルギーの大部分は熱に変換されるが、その一部は、ニッケルや鉄による発光の阻害を受けることで青色発光に使用されるようになり、エネルギー効率も高くなるものと考えられる。

[0025] 本発明の製造方法で使用する硫化剤の量は、亜鉛元素に対して、0.5～5倍のモル比に相当する量であればよいが、反応系に亜鉛金属が未反応のまま残留すると反応に好ましくない影響が生じ、また、硫化亜鉛蛍光体としたときに色純度の低下、用途の限定などに繋がることから、通常、1.0～4モル倍の範囲で使用するものが好ましく、1.1～2モル倍の範囲で使うことがより好ましい。

[0026] 硫化剤を水溶液の形で使用する場合は、該硫化剤が完全に溶解している限り、硫化亜鉛蛍光体前駆体の均質性を低下させる要因にはならず、特に制限はない。ただし、濃度が高すぎる場合には未反応硫化剤が析出し、目的物中に残留するため好ましくなく、濃度が低すぎる場合には、容積効率が著しく低下するため好ましくない。従って、0.01～2モル/Lの範囲であることが好ましく、0.1～1.5モル/Lの範囲であることがより好ましい。

[0027] 本発明の製造方法で使用する有機溶媒としては、水と共沸することで反応系から水を除去することができるものであればよい。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロオクタン、ノナン、デカン、ドデカン、シクロドデカン、ウンデカンなどの飽和炭化水素、トルエン、キシ

レン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル、ジシクロオクチルエーテル、アニソール、フェニルエチルエーテル、フェニルプロピルエーテル、フェニルブチルエーテルなどのエーテル類、ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、シクロオクチルアルコールなどのアルコール類、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酪酸ブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類が挙げられる。有機溶媒の安定性、安全性、水の除去効率、生成する硫化亜鉛蛍光体前駆体および原料の溶解による損失を考慮して、飽和炭化水素または芳香族炭化水素の使用が好ましい。特にデカン、ドデカン、キシレンが好ましい。

[0028] 有機溶媒の使用量は、特に制限はなく、亜鉛化合物を溶解させた水溶液および硫化剤の水溶液の添加量より多量となるように保てればよい。

[0029] 本発明の製造方法は、30～300℃の範囲で実施できる。安全性、操作性の観点から、特殊な実験設備、反応器等を使用する必要のない、40～230℃の範囲で実施することが好ましく、硫化剤分解速度を考慮して、60℃～200℃の範囲で実施することがより好ましく、80℃～180℃の範囲で実施することがさらに好ましい。

[0030] 本発明の製造方法は、系内に酸素が存在すると、生成物の酸化等の副反応を十分抑制できない場合があることから、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で実施することが好ましい。

[0031] 本発明の製造方法では、一方で有機溶媒に原料化合物の水溶液を添加して、反応混合液を調製しつつ、他方で、水と有機溶媒との共沸を利用して反応混合液から水を除去する方式を採用することが好ましい。反応混合液中に析

出した硫化亜鉛蛍光体前駆体は、液相から分離され、必要に応じて、加熱、減圧下で乾燥する。

[0032] 硫化亜鉛蛍光体前駆体を乾燥する温度は、 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で実施することができるが、わずかな水分の存在は、特に高い温度で乾燥する場合に硫化亜鉛蛍光体前駆体の酸化を併発する可能性があるため、 150°C 以下であることが好ましく、 $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。

[0033] 本発明の製造方法においては、硫化亜鉛蛍光体を調製するために、硫化亜鉛蛍光体前駆体を焼成する。焼成温度は、硫化亜鉛の結晶形が変化する温度以上で、かつ昇華する温度以下である。即ち、 $500 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $550 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $600 \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成する。

[0034] 焼成温度までの昇温速度は、通常、 $2.0 \sim 40.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度である。昇温速度が早すぎると、炉体や硫化亜鉛蛍光体前駆体を入れる容器を破損するため好ましくなく、昇温速度が遅すぎると、生産効率が著しく低下するため好ましくない。このような観点から、 $2.5 \sim 30.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温することが好ましい。

[0035] 本発明の製造方法では、焼成を行う雰囲気は特に限定されず、空気下、不活性ガス雰囲気下、還元性ガス雰囲気下などのいずれのガス雰囲気下でもよい。

[0036] 本発明の製造方法において、焼成時に硫化亜鉛蛍光体の結晶化の促進や粒径を大きくするために融剤を使用してもよい。使用できる融剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属塩、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどのアルカリ土類塩、塩化亜鉛が挙げられる。これらの融剤は単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。融剤を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、硫化亜鉛蛍光体前駆体に対して、 $0.1 \sim 60$ 重量%の範囲で使用するが好ましく、操作性、経済性を考慮して、 $0.5 \sim 50$ 重量%の範囲で使用するがより好ましい。

[0037] 本発明において、焼成時に欠落する硫黄分を補うため硫黄を添加してもよ

い。硫黄を添加する場合、その量に特に制限はないが、通常、硫化亜鉛蛍光体前駆体 100 重量部に対して、0.1～300 重量部の範囲で添加し、1～200 重量部の範囲で添加することが好ましい。

[0038] 本発明の製造方法において、焼成終了後、焼成物である硫化亜鉛蛍光体を洗浄する。洗浄によって、結晶成長から排斥された金属元素、さらには、添加した余分の融剤を除去する。洗浄は、中性水や酸性水を使用することができる。酸成分としては、特に限定されるものではなく、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの有機酸を使用できる。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。硫化亜鉛蛍光体が、高濃度の酸性物と接触すると分解する場合があるので、酸性水を使用する場合、通常 0.1～20 重量%の水溶液を使用することが好ましく、より好ましくは 1～10 重量%の水溶液を使用する。硫化亜鉛蛍光体の分解、表面へのイオン残留性を考慮して、酢酸水溶液、塩酸の使用が好ましい。

[0039] 本発明の硫化亜鉛蛍光体の製造方法において、必要に応じて、硫化亜鉛蛍光体前駆体に衝撃などを付与し、結晶ひずみを与えた後に焼成を複数回実施することもできる。一般に、複数回の焼成を行う場合、最後の焼成温度が最も低く設定される。複数回の焼成を行う場合、銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびに亜鉛を含む化合物を添加して焼成することができる。用いる亜鉛を含む化合物の種類は、特に限定されるものではなく、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸塩、ギ酸、酢酸、酪酸、シュウ酸などの有機酸塩、アセチルアセトネートなどの錯塩を使用することができる。該亜鉛を含む化合物の使用量としては、特に限定されるものではなく、硫化亜鉛蛍光体前駆体に対して、通常 10 ppm～50 重量%の範囲で添加され、100 ppm～30 重量%の範囲で添加されることが好ましい。

[0040] 本発明の硫化亜鉛蛍光体の製造方法で複数回の焼成を行う場合の最終焼成の温度としては、500～900℃の範囲、好ましくは、600～850℃の範囲である。焼成の雰囲気としては、空気下、不活性ガス下、還元ガス雰囲気下で実施することができる。

[0041] 本発明において、複数回の焼成を行い、前記したように銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物ならびに亜鉛を含む化合物を添加する場合、焼成終了後、添加した該化合物のうち過剰分を不要な金属成分として洗浄によって除去する。さらにこの洗浄によって表面に析出した銅などの、他の不要な金属成分を除くことができる。この際、洗浄は中性水や酸性水、酸化性水を使用することができる。酸性水に用いる酸成分としては特に限定されず、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの鉱酸、酢酸、酪酸などの有機酸を使用することができる。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。不要な金属成分の除去効率を向上させるために、酸化性水を使用することもできる。酸化性水に用いる酸化成分としては、過酸化水素、過硫酸、過酢酸およびそれらの塩、 t -ブチルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物を使用することができる。さらに、不要な金属成分の除去効率を向上させるために、アンモニアやアミン類を添加することもできる。使用できるアミン類としては、メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、8-キノリノールが挙げられる。これらは、単独で使用してよく、複数を混合して使用してもよい。酸性水、酸化性水を使用する場合、通常0.05～10重量%の水溶液を使用することが好ましく、より好ましくは、0.1～5重量%の水溶液を使用する。さらに、硫化亜鉛蛍光体の分解、表面へのイオン残留性を考慮して、酸成分としては、塩酸または酢酸、酸化成分としては、過酸化水素または過酢酸の使用が好ましい。

[0042] 得られた硫化亜鉛蛍光体を酸性水、酸化性水により洗浄後、イオン交換水によりさらに洗浄することで、硫化亜鉛蛍光体表面に吸着された余分な金属やイオン分を除去することが好ましい。イオン交換水としては、通常灰分の含有量が100ppm以下、より好ましくは灰分10ppm以下のイオン交換水を使用する。

[0043] 硫化亜鉛蛍光体は、必要に応じて、加熱、減圧下で乾燥する。乾燥温度は、通常10～200℃の範囲で実施することができるが、わずかな水分の存

在は、特に高い温度で乾燥する場合に硫化亜鉛蛍光体の酸化を併発する可能性があるため、 150°C 以下であることが好ましく、 $30\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。

- [0044] 硫化亜鉛蛍光体が適切に形成されたことは、蛍光量子収率を測定することによって確認することができる。蛍光量子収率とは、入射光による励起によって放出された光子の数と物質に吸収された入射光の光子の数との比であり、この数値が大きいほどドーピング効果が高いことを意味する。蛍光量子収率は蛍光分光光度計によって測定することができる。

実施例

- [0045] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0046] 蛍光量子収率測定のための蛍光分光光度計の測定条件は、以下のとおりである。

- [0047] 測定装置：日本分光株式会社製 FP-6500

励起波長： 350 nm

励起バンド幅： 5 nm

ソフトウェア：Spectra Manager for Windows（登録商標）95/NT Ver1.00
.00 2005 日本分光株式会社製

<実施例 1>

塩化亜鉛無水物 136.3 g (1 mol)、硫酸銅 5 水和物 0.19 g ($\text{Cu } 500\text{ ppm}$ 相当) および硫酸ニッケル 6 水和物 2.2 mg ($\text{Ni } 5\text{ ppm}$ 相当) をイオン交換水 500 g に溶解させて水溶液を調製した。一方、硫化アンモニウム水溶液（和光純薬製 40 重量%） 240.8 g をイオン交換水 500 g に溶解させて水溶液を調製した。5 L 三つ口フラスコに、ディーンスターク、還流管、温度計、攪拌器を装着し、デカン 2000 ml を加え、系内を窒素置換した。反応器内のデカンを 120°C に昇温したのち、塩化亜鉛、硫酸銅および硫酸ニッケルを含有する水溶液を 100 ml/hr 、硫化アンモニウム水溶液を 100 ml/hr で各々別々に加えながら、留

出する水をディーンスタークで除去しながら反応を進めた。約6時間で全ての水溶液を供給し、さらに60分間系内の水分を除去した。室温に冷却後、析出した硫化物を沈殿させ、デカンを除去した後、真空乾燥機にて、1.3 kPa以下の真空度で100℃、12時間乾燥し、白色固体として硫化亜鉛蛍光体前駆体を回収した。該硫化亜鉛蛍光体前駆体の回収量は、89.67 gであり、理論量の92%であった。導入された銅、ニッケル量のICP分析結果を表1に示す。

[0048] 得られた硫化亜鉛蛍光体前駆体27 gに、塩化カリウム1.00 g、塩化ナトリウム1.17 g、塩化マグネシウム6水和物6.87 gを加え、ボールミルで混合した。この混合物を焼成炉に入れ、空気中にて、400℃/hrで昇温した。炉内温度が500℃に到達したところで、空気の導入を窒素に切り替え、400℃/hrで1050℃まで昇温し、そのまま3時間保持した。その後、300℃/hrで冷却し、室温まで冷却した。

[0049] 得られた焼成物を5%塩酸200 gに添加し、焼成物を分散させた。該分散液中から上澄み液をデカンテーションで除き、イオン交換水500 gで中性になるまで洗浄し、第一の焼成物を得た。イオン交換水をデカンテーションで除去した後、1.3 kPa以下の真空度で100℃で12時間乾燥し、第一の焼成物24 gを得た。

[0050] 第一の焼成物20 gにイオン交換水200 gを加え、超音波振動器（BRANSON製、Digital Sonifier）にて、出力60%で5分間連続照射、5分間停止のサイクルを3回行って超音波振動を加えた。破碎によって生じた微細粒子を、10 μmメッシュの篩を通過させて除去した。得られた粒子を濾過によりイオン交換水から除去した後、1.3 kPa以下の真空度で100℃で12時間乾燥した。

[0051] 上記乾燥物10 gに、硫酸銅5水和物0.25 g、硫酸亜鉛7水和物2.5 gを混合して、坩堝に入れ、坩堝を焼成炉に移動し、窒素雰囲気下、400℃/hrの速度で昇温した。昇温終了後、焼成炉内が800℃に到達したところで、窒素の導入を空気に切り替え、炉内温度を保持したまま1時間空

気を導入した。その後、窒素に切り替え、さらに2時間保持した後、500℃/hrで300℃まで冷却した後、50℃/hrで室温まで冷却した。

[0052] 得られた焼成物を、5%塩酸100gに分散させて、洗浄した。上澄み液をデカンテーションで除去し、イオン交換水500gを用いて中性になるまで洗浄した。イオン交換水をデカンテーションで除去した後、1%過酸化水素・EDTA水溶液200gで洗浄し、余分な硫化物を除去した。さらに、イオン交換水にて中性を示すまで洗浄した後、1.3kPa以下の真空度で100℃で12時間乾燥し、第二の焼成物9.2gを得た。得られた第二の焼成物（硫化亜鉛蛍光体）について光励起蛍光スペクトルを測定した。硫化亜鉛蛍光体の蛍光量子収率を表2に示す。

[0053] 得られた硫化亜鉛蛍光体1.5gにバインダーとしてフッ素系バインダー（DuPont製7155）1.0gを添加し、混合、脱泡して発光層ペーストを作製した。この発光層ペーストを使用して、ITO付きPETフィルム（製品名：尾池工業製KB300N-125）に、20mm角でスクリーン版（200メッシュ、25μm）を用い、膜厚40μmで発光層を製版した。その発光層の上面に、さらにチタン酸バリウムペースト（DuPont製7153）をスクリーン版（150メッシュ、25μm）を用いて製版、100℃で10分間乾燥後、再度製版し、100℃で10分間乾燥して20μmの誘電層を製膜した。その誘電層の上面に、電極として、銀ペースト（アチソン製461SS）をスクリーン版（150メッシュ、25μm）を用いて製版し、100℃で10分間乾燥して電極を製膜し、分散型EL素子を構成した。作製した分散型EL素子を、日本分光株式会社製FP-6500の試料測定位置にセットし、200V、1kHzで印加して、分散型EL素子を発光させた。発光光を蛍光分光光度計で測定し、発光スペクトルおよび輝度を測定し、色度変換して、y値を求めた。結果を表2に示す。

[0054] <実施例2>

実施例1において、硫酸ニッケル6水和物の量を4.4mg（Ni10ppm相当）とした以外は、実施例1と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を

調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0055] <実施例 3>

実施例 1 において、硫酸ニッケル 6 水和物の量を 0.4 mg (Ni 1 ppm 相当) とした以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0056] <実施例 4>

実施例 1 において、塩化亜鉛無水物に添加する硫酸銅 5 水和物の量を 0.12 g (Cu 300 ppm 相当) とした以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0057] <実施例 5>

実施例 1 において、硫酸ニッケル 6 水和物に代えて、塩化鉄 (III) 六水和物 3.7 mg (Fe 8 ppm 相当) とした以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0058] <実施例 6>

実施例 1 において、硫酸ニッケル 6 水和物に代えて、塩化鉄 (III) 六水和物 9.4 mg (Fe 20 ppm 相当) とした以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0059] <実施例 7>

実施例 4 において、硫酸ニッケル 6 水和物に代えて、塩化鉄 (III) 六水和物 3.7 mg (Fe 8 ppm 相当) とした以外は、実施例 4 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 4 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0060] <実施例 8>

実施例 2 において、塩化鉄 (III) 六水和物 3.7 mg (Fe 8 ppm 相当) をさらに添加した以外は、実施例 2 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 2 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0061] <比較例 1>

実施例 1 において、硫酸ニッケル 6 水和物を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0062] <比較例 2>

実施例 4 において、硫酸ニッケル 6 水和物を添加しなかった以外は、実施例 4 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 4 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0063] <実施例 9>

実施例 1 において、硫酸ニッケル 6 水和物 13.2 mg (Ni 30 ppm 相当) を添加した以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0064] <実施例 10>

実施例 6 において、塩化鉄 (III) 6 水和物 40.6 mg (Fe 80 ppm 相当) を添加した以外は、実施例 6 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 6 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0065] <比較例 3>

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.19 g に代えて、酢酸マンガン 1.81 g (Mn 4500 ppm 相当) を添加した以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1

と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0066] < 参考例 1 >

実施例 1 において、硫酸銅 5 水和物 0.19 g に代えて、酢酸マンガン 1.81 g (Mn 4500 ppm 相当) を添加し、硫酸ニッケル 6 水和物を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に行って硫化亜鉛発光体前駆体を調製し、焼成した。焼成物について実施例 1 と同様に蛍光量子収率、輝度及び色度を測定した。結果を表 1、表 2 に示す。

[0067] [表 1]

	銅含有量 (ppm)	マンガン含有量 (ppm)	ニッケル含有量 (ppm)	鉄含有量 (ppm)
実施例 1	507	0	3.3	0
実施例 2	508	0	8.3	0
実施例 3	506	0	0.9	0
実施例 4	302	0	3.1	0
実施例 5	501	0	0	6.9
実施例 6	503	0	0	18.4
実施例 7	303	0	0	7.1
実施例 8	507	0	8.2	6.1
実施例 9	502	0	23.4	0
実施例 10	499	0	0	53.7
比較例 1	508	0	0	0
比較例 2	303	0	0	0
比較例 3	0	4180	2.4	0
参考例 1	0	4210	0	0

[0068]

[表2]

	蛍光量子収率(%)	輝度(Cd/m ³)	色度 (y 値)
実施例 1	36	306	0.145
実施例 2	21	268	0.136
実施例 3	45	332	0.150
実施例 4	31	297	0.091
実施例 5	43	312	0.152
実施例 6	41	308	0.158
実施例 7	37	288	0.141
実施例 8	19	256	0.130
実施例 9	2	7	0.101
実施例 10	1	3	0.111
比較例 1	56	336	0.175
比較例 2	54	312	0.161
比較例 3	24.3	0	—
参考例 1	54.7	0	

表 2 によれば、硫化亜鉛蛍光体前駆体を製造する際にニッケルまたは鉄を添加することで、同等の銅含有量であるにもかかわらず、色度 (y 値) が比較例に比べて低くなっていることから、EL 発光の色調が青くなっていることがわかる。本発明による実施例では、緑の色調が低下し、青の色調が強い硫化亜鉛蛍光体が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 銅または銀の少なくともいずれかの元素、ならびにニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む硫化亜鉛青色蛍光体。
- [請求項2] ニッケルの含有量が0.1 ppm以上20 ppm以下である請求項1に記載の硫化亜鉛青色蛍光体。
- [請求項3] 鉄の含有量が0.1 ppm以上50 ppm以下である請求項1または2に記載の硫化亜鉛青色蛍光体。
- [請求項4] 蛍光体で分散型EL素子を形成し、200V、1kHzで当該素子を駆動したときの発光色の y 値が、 $0.07 \leq y \leq 0.16$ である請求項1～3のいずれかに記載の硫化亜鉛青色蛍光体。
- [請求項5] 銅または銀の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、亜鉛化合物と、硫化剤と、ニッケルまたは鉄の少なくともいずれかの元素を含む化合物と、を水溶液として有機溶媒中に添加して反応混合液とし、該反応混合液を加熱して、水と有機溶媒を共沸させることで該反応混合液から水を除去して硫化亜鉛蛍光体前駆体を得、該硫化亜鉛蛍光体前駆体をさらに焼成することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硫化亜鉛青色蛍光体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/54(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/54, C09K11/00, C09K11/08, H05B33/14

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-138279 A (Toshiba Corp.), 14 May 2002 (14.05.2002), claims; examples (Family: none)	1-4 5
X A	JP 8-264132 A (Sony Corp.), 11 October 1996 (11.10.1996), claims; examples & US 5825124 A	1-4 5
X A	JP 2005-194477 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 21 July 2005 (21.07.2005), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 August, 2011 (01.08.11)

Date of mailing of the international search report

16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 56-156649 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 03 December 1981 (03.12.1981), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4 5
X A	JP 5-78656 A (Toshiba Corp.), 30 March 1993 (30.03.1993), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/54(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H05B33/14(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（I P C）） Int.Cl. C09K11/54, C09K11/00, C09K11/08, H05B33/14			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 1 年 1 9 9 6－2 0 1 1 年 1 9 9 4－2 0 1 1 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(JDreamII)			
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 A	JP 2002-138279 A（株式会社東芝）2002.05.14, 特許請求の範囲、 実施例等（ファミリーなし）	1-4 5	
X A	JP 8-264132 A（ソニー株式会社）1996.10.11, 特許請求の範囲、実 施例等 & US 5825124 A	1-4 5	
X A	JP 2005-194477 A（日本原子力研究所）2005.07.21, 特許請求の範 囲、実施例等（ファミリーなし）	1, 2, 4 5	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 0 1 . 0 8 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 8 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 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） 馬籠 朋広 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 4 5 1 0

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 A	JP 56-156649 A (東京芝浦電気株式会社) 1981.12.03, 特許請求の 範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1, 2, 4 5
X A	JP 5-78656 A (株式会社東芝) 1993.03.30, 特許請求の範囲、実施 例等 (ファミリーなし)	1, 2, 4 5