

(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
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/046288 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067359
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 4 日(04.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江本 秀幸 (EMOTO Hideyuki) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 20 番 29 号サクセス 泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 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), ユーラシア (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: β -SIALON PHOSPHOR, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE OF SAME

(54) 発明の名称: β 型サイアロン蛍光体とその製造方法、およびその用途

(57) Abstract: [Problem] To provide an Eu-activated β -SiAlON phosphor which has high fluorescence emission efficiency and short fluorescence peak wavelength and is capable of achieving narrow band emission. [Solution] Provided is a β -SiAlON phosphor which is obtained using a β -SiAlON represented by general formula of $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ as a matrix material and solid-soluble Eu^{2+} hereinto as the luminescence center. The β -SiAlON crystals have a lattice constant a of 0.7605-0.7610 nm, a lattice constant c of 0.2906-0.2911 nm, an Eu content of 0.4-2% by mass and a first transition metal content of not more than 5 ppm.

(57) 要約: 【課題】高蛍光発光効率で蛍光ピーク波長が短く、狭帯域発光を実現できる Eu 付活 β 型サイアロン蛍光体の提供。【解決手段】一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶した β 型サイアロン蛍光体であって、 β 型サイアロン結晶の格子定数 a が 0.7605~0.7610 nm、格子定数 c が 0.2906~0.2911 nm であり、Eu 含有量が 0.4~2 質量%、第一遷移金属含有量が 5 ppm 以下である β 型サイアロン蛍光体を提供する。



WO 2012/046288 A1

明 細 書

発明の名称：

β 型サイアロン蛍光体とその製造方法、およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、青色発光ダイオード（青色LED（Light Emitting Diode））又は紫外発光ダイオード（紫外LED）を用いた白色発光ダイオード（白色LED）等を初めとするいろいろな発光装置に利用可能な蛍光体とそれを用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、青色から紫色の短波長の可視光を発光する半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせることにより、半導体発光素子の発光と蛍光体により波長変換された光との混色により白色光を得る白色LEDが開示されている。

[0003] 一方、蛍光体としては、母体材料にケイ酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩、硫化物を用い、発光中心に遷移金属もしくは希土類金属を用いたものが広く知られている。

[0004] 白色LEDの高出力化に伴い、蛍光体の耐熱性、耐久性に対する要求が益々高まっている。しかし、上述の従来公知の蛍光体を使用した場合、使用環境温度上昇に伴う蛍光体の輝度低下や、長時間青色光や紫外線の励起源に曝されることによる蛍光体の劣化に起因して、白色LEDとしての輝度低下や色ズレが発生するという問題が生じている。

[0005] 温度上昇に伴う輝度低下が小さく、耐久性に優れた蛍光体として、最近、共有結合性の強い窒化物や酸窒化物を母体材料とした蛍光体が注目されている。

[0006] 窒化物、酸窒化物を母体材料とする蛍光体の代表的なものとして、窒化ケイ素の固溶体であるサイアロンが挙げられる。窒化ケイ素と同様にサイアロンには、 α 型、 β 型の二種類の結晶系が存在する。例えば、発光中心として

二価のEu²⁺イオンを付活した α 型サイアロンは、紫外～青色の幅広い波長域で励起され、発光ピーク波長が550～600 nmの黄色光を発する蛍光体となることが報告されている（特許文献2）。

[0007] また、 β 型サイアロンにおいても、発光中心として、Mn、Ce、Euを添加することにより、蛍光特性を発現することが見出されている（特許文献3）。

[0008] β 型サイアロンは、 β 型窒化ケイ素の固溶体であり、 β 型窒化ケイ素結晶のSi位置にAlが、N位置にOが置換固溶したものである。単位胞（単位格子）に2式量の原子が存在するので、一般式は「 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 」と表される。ここで、組成 z は0～4.2であり、固溶範囲は非常に広い。また、(Si、Al) / (N、O) のモル比は、3 / 4を維持する必要がある。 β 型サイアロンは、一般的に、窒化ケイ素に、酸化ケイ素と窒化アルミニウムとを、或いは酸化アルミニウムと窒化アルミニウムとを加えて加熱することで得られる。

[0009] β 型サイアロンの結晶内にEu²⁺を含有させると、紫外から青色の光で励起され、520～550 nmの緑色発光を示す蛍光体となり、白色LED等の発光装置の緑色発光成分として使用できる。このEu²⁺付活 β 型サイアロンは、Eu²⁺で付活される蛍光体の中でも、発光スペクトルは比較的シャープであり、特に青、緑、赤の狭帯域発光が要求される液晶ディスプレイパネルのバックライト光源の緑色発光成分に好適な蛍光体である。

[0010] 高温での焼成により合成された β 型サイアロン蛍光体は、所定の条件での熱処理及び酸処理等の組み合わせた後処理により、結晶欠陥を低減でき、蛍光特性を著しく向上することが報告されている（特許文献4）。しかしながら、この場合は発光効率の向上に伴い、発光ピークの長波長化やブロード化が起こる。

[0011] 特許文献5では、 β 型サイアロン結晶内の酸素固溶量を減らすことにより、蛍光発光が狭帯域化することが報告されており、酸素固溶量の低い β 型サイアロンを合成する方法として、構成元素の金属粉末を窒化する方法や窒化

物、酸化物原料を還元窒化雰囲気中で加熱する方法が挙げられている。しかしながら、この場合は β 型サイアロン蛍光体の発光効率が極めて低く、実用に供することに難がある。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第2927279号公報

特許文献2：特許第3668770号公報

特許文献3：特開2005-255895号公報

特許文献4：国際公開第2008/062781号

特許文献5：国際公開第2007/066733号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 従来のEu付活 β 型サイアロン蛍光体は、蛍光発光効率とスペクトル幅にトレードオフの関係が存する。従って、これを用いた白色LEDは、狭帯域化した場合には十分な輝度が得られず、一方発光効率を高めた場合には色再現範囲が狭くなり、特に液晶ディスプレイのバックライト光源等の用途において、実用に供することに難がある。

[0014] 本発明は、上述の課題に鑑み、高蛍光発光効率で蛍光ピーク波長が短く、狭帯域発光を実現できるEu付活 β 型サイアロン蛍光体を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の蛍光体は、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体結晶とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶させたものである。狭帯域化発光は、特許文献5に示されている様に、 β 型サイアロン結晶内の酸素固溶量を低くすること、つまり上式の z 値を低くすることで実現される。

[0016] 本発明者は、 β 型サイアロンの z 値、結晶構造、組成及び蛍光特性について鋭意研究を重ねた結果、 β 型サイアロンの結晶格子サイズから z 値だけで

なく、結晶内の Eu^{2+} 固溶量を推定できることを見出した。その結果、従来の方法で製造された β 型サイアロン蛍光体は z 値が低くなると、実際に β 型サイアロン結晶に固溶する Eu^{2+} 量が減少し、発光効率が低くなることを見出した。

更に、 β 型サイアロンの主原料である窒化ケイ素粉末の結晶系や不純物の適正化及び合成した蛍光体を所定の条件で後処理することにより、低い z 値においても Eu^{2+} 固溶量を増大させ、高い発光効率を維持し、狭帯域化発光を実現できるとの知見を得て、本発明に至ったものである。

[0017] すなわち、本発明は、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶した β 型サイアロン蛍光体であって、 β 型サイアロン結晶の格子定数 a が $0.7605 \sim 0.7610 \text{ nm}$ 、格子定数 c が $0.2906 \sim 0.2911 \text{ nm}$ であり、 Eu 含有量が $0.4 \sim 2$ 質量%、第一遷移金属含有量が 5 ppm 以下である β 型サイアロン蛍光体を提供する。

この β 型サイアロン蛍光体は、励起源を照射することにより、波長 $520 \sim 540 \text{ nm}$ の範囲に発光ピーク波長を持ち、その色度が $\text{CIE } x, y$ 色度座標で、 $0.28 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.62 \leq y \leq 0.67$ となる。

この β 型サイアロン蛍光体においては、レーザー回折散乱法により測定した粒子径分布における積算体積分率 90% 径 (D_{90}) が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ 10% 径 (D_{10}) が $2 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0018] また、本発明は、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶した β サイアロン蛍光体の製造方法であって、 Al を含有する窒化ケイ素粉末と、 Eu を含有する無機化合物とを含む原料混合粉末を窒素雰囲気中、 $1850 \sim 2050^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成する焼成工程と、希ガス雰囲気中、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で $1 \sim 100$ 時間保持する熱処理工程と、 60°C 以上のフッ化水素酸と硝酸の混酸内に 0.5 時間以上浸漬する酸処理工程と、を含む β 型サイアロン蛍光体の製造方法を提供する。

この製造方法において、前記窒化ケイ素粉末には、金属シリコン窒化法により合成した第一遷移金属含有量が10ppm以下であり、かつ、Alを0.1～2質量%含有するものを用いることが好ましい。また、前記窒化ケイ素粉末には、β率50%以上であり、金属シリコン含有量10質量%以下であるものを用いることが好ましい。

[0019] さらに、本発明は、発光波長の最大強度が240～480nmにあるLEDと該LEDの発光面に積層される上記のβ型サイアロン蛍光体とを有する発光素子、並びに、この発光素子と該発光素子に電気を供給する電源とを有する発光装置をも提供する。

発明の効果

[0020] 本発明により、高蛍光発光効率で蛍光ピーク波長が短く、狭帯域発光を実現できるEu付活β型サイアロン蛍光体が提供される。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例1～3及び比較例2に係るβ型サイアロン蛍光体の波長455nmの外部励起光による蛍光スペクトルを示す図面代用グラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 1. β型サイアロン蛍光体

本発明の蛍光体は、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示されるβ型サイアロンの母体結晶に発光中心であるEu²⁺が固溶したものである。

[0023] β型サイアロンは、ケイ素とアルミニウムの窒化物や酸化物の原料粉末を混合し、高温で焼成することにより合成される。しかしながら、得られるβ型サイアロンは完全な単一相ではなく、不可避免的にSi-Al-O-Nガラス相を副成し、場合によってはAlNポリタイポイドやα型サイアロンの様な異相が生成してしまう。従って、原料配合組成や合成粉末の組成分析により、正確なz値を把握することは困難である。特に狭帯化を目的としたz値の低い領域は、仕込組成や組成分析値と実際の固溶組成との解離が顕著である。

[0024] β型サイアロンは、β型窒化ケイ素のSi位置にAlが、N位置にOが固

溶するため、その固溶量の増加に伴い、六方晶結晶の a 軸（＝ b 軸）長及び c 軸長が増大する。

[0025] Eu^{2+} 固溶量と β 型サイアロン結晶の格子定数との関係を調べた本発明者らの検討結果によると、 z 値が一定の場合、 Eu^{2+} が β 型サイアロン結晶に固溶すると、 a 軸長のみが増大し、 c 軸長はほとんど変化しないことが判明した。これは、 Eu^{2+} が β 型サイアロン結晶内に存在する c 軸方向の大きなトンネル状の空隙に侵入固溶しているためと推定される。

[0026] 従って、 β 型サイアロン結晶の格子定数は、 z 値及び Eu^{2+} 固溶量を敏感に反映したパラメータとなる。本発明の蛍光体では、 β 型サイアロン結晶の格子定数 c が $0.2906 \sim 0.2911 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。格子定数 c が 0.2906 nm よりも小さいと Eu^{2+} の固溶限界が低くなり、十分な蛍光強度が得られなくなる。一方、格子定数 c が 0.2911 nm を越えると、 β 型サイアロン結晶の真の z 値の増大により、蛍光スペクトルがブロード化するので好ましくない。 β 型サイアロン結晶への Eu^{2+} 固溶量は、できるだけ多くすることが好ましいが、固溶限界は z 値に依存するため、本発明の蛍光体では、格子定数 a は $0.7605 \sim 0.7610 \text{ nm}$ の範囲となることが好ましい。これを実現するために、蛍光体に含まれる Eu 含有量は、 $0.4 \sim 2$ 質量%とすることが好ましい。

[0027] 蛍光発光の観点からは、蛍光体が β 型サイアロン結晶相を高純度で極力多く含んでいること、できれば β 型サイアロン結晶の単相から構成されていることが望ましいが、若干量の不可避免的な非晶質相及び他の結晶相を含む混合物であっても、特性が低下しない範囲であれば含んでいても構わない。特に z 値の低い本発明の蛍光体は、理由は明確でないが、 Fe 、 Ni 、 Co 等の第一遷移金属不純物に非常に敏感であり、これらの含有量を 5 ppm 以下とすることが好ましい。

[0028] 本発明の蛍光体は、励起源を照射することにより、波長 $520 \sim 540 \text{ nm}$ の範囲にピーク波長を有する緑色光を発す。 Eu^{2+} を付活した β 型サイアロン蛍光体の蛍光スペクトルは、 z 値を高めても、スペクトルの立ち上がり

の波長はほとんど変わらず長波長側の蛍光成分が増大するという特徴を有する。つまり、 z 値を高めるとピーク波長が徐々に長波長側にシフトするとともに、スペクトルの半値幅が増大する。その結果、CIE色度座標上の x 値が増大し、 y 値が減少する。 z 値以外に蛍光スペクトル形状に影響を及ぼす因子として、 β 型サイアロンの結晶性が挙げられ、低 z 値においても、 β 型サイアロンの結晶性が低い場合には、スペクトルの半値幅が増大する。 β 型サイアロン結晶の z 値が低く、結晶性が高い本発明の蛍光体では、半値幅が狭く、CIE色度座標上の (x, y) 値で $0.28 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.62 \leq y \leq 0.67$ の値を取る。

[0029] 本発明の蛍光体の形態については、粉末として使用する場合には、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布で、体積基準の積算分率における90%径(D90)が10~50 μm であることが好ましい。本発明の蛍光体は、D90を50 μm 以下に調整することにより、LEDを封止する樹脂へ均一混合が容易になるとともに、LEDの色度バラツキや照射面の色むらの原因を減少できるので好ましい。

[0030] 更に、本発明の蛍光体は10%径(D10)が2 μm 以上であることが好ましい。数 μm よりも小さい粒子は、結晶性が低く、蛍光体自体の発光強度が低だけでなく、可視光の波長に近い。D10を2 μm 以上とすることで、このような小さい粒子の含有量が少ない蛍光体を用いてLEDを組み立てることができ、蛍光体を含む層内で光を強く散乱することを抑制して、LEDの発光効率(光の取り出し効率)を向上できる。

[0031] 2. β 型サイアロン蛍光体の製造方法

次に、本発明の蛍光体を得る製造方法について説明する。

[0032] 本発明の β 型サイアロン蛍光体の製造方法では、金属ケイ素窒化法により合成された β 型サイアロン結晶の z 値に応じたAlを含有する窒化ケイ素粉末を用いることが好ましい。本発明の窒化ケイ素粉末は、Si、Al、N以外の不純物元素を極力減らすことが好ましく、特に第一遷移金属含有量を10 ppm以下にすることが好ましい。

低 z 組成の β 型サイアロンにおいて、過剰な酸素は異相の生成を促進することから、窒化ケイ素原料の不純物酸素量の低減も必要となる。このような観点から、高純度で且つ不純物酸素量の少ないシリコン粉末の直接窒化により得られる窒化ケイ素原料粉末が好ましい。

直接窒化法による窒化ケイ素粉末は公知の方法により合成される。例えば、シリコン粉末を窒素含有雰囲気において、 1200°C 以上の温度で加熱し、窒化させた後、得られた窒化物を解砕、粉砕、分級や酸処理等の粉体化工程を経て窒化ケイ素粉末を作製することができる。従来の直接窒化法により得られる窒化ケイ素粉末は、多くが焼結用に用いられるため、平均粒径がサブミクロン～数ミクロンの微粉であるが、本発明の蛍光体用途では、必ずしも微粉である必要はなく、平均粒径は $5\sim100\mu\text{m}$ 程度で構わなく、むしろ過度の粉砕などによる粉体化工程での不純物混入を極力抑制することが肝要である。

[0033] 更に、本発明の蛍光体における β 型サイアロンは Al 固溶量が少ないことから、シリコン粉末の窒化段階で所定量の Al を含有させておくことで、最終的な焼成工程で少量の Al が均一に固溶した、つまり組成が均一な固溶体となる。 Al の添加方法は、アルミニウム粉末や窒化アルミニウム粉末及び酸化アルミニウム粉末などを直接窒化前のケイ素粉末に添加する方法や直接窒化原料として、ケイ素とアルミニウムの合金粉末を使用する方法などが挙げられる。蛍光体原料である Al 含有窒化ケイ素粉末における Al の存在形態に関しては、均一に分散していれば窒化ケイ素に固溶していない異相として存在していても構わない。本発明の窒化ケイ素粉末における Al 含有量に関しては、最終的に得られる β サイアロン格子定数を前記範囲内とするために、 $0.1\sim2$ 質量%、好ましくは $0.5\sim2$ 質量%とすることが好ましい。

[0034] 窒化ケイ素粉末では、未反応のシリコンが 10 質量%以下であれば残存していても構わない。遊離シリコンが 10 質量%を越えると、蛍光体を合成する高温での処理でもシリコンが残存してしまう。シリコンは紫外～可視の幅

広い波長域の光を吸収するため、蛍光体中に存在すると輝度を大幅に低下させてしまう。

[0035] 本発明者の検討によれば、本発明の窒化ケイ素粉末は、二種類存在する結晶系 (α 、 β) のうち、 β 相含有量の比率 (β 率 = β 量 / (α 量 + β 量)) を高めることにより、 β 型サイアロン合成時に Eu^{2+} を β 型サイアロン結晶内に効果的に固溶させることができることから、 β 率は 50% 以上であることが好ましい。

[0036] β 率を高めることにより、 Eu^{2+} の固溶を促進できる理由は、次の通りと考える。

Eu^{2+} の β 型サイアロン結晶内への固溶は、蛍光体合成工程の高温下で、原料中に微量存在する酸化物を主成分とする液相を介した β 型サイアロンの粒成長に付随して進行する。窒化ケイ素の α 相はこの液相への溶解速度が β 相に比べ、著しく大きく、粒成長速度が速い。元来、 Eu^{2+} は β 型サイアロン結晶内には固溶しがたく、粒成長速度が速すぎると、十分に固溶できないと考えられる。そこで、 β 相の比率を高め、粒成長速度を下げることにより、 Eu^{2+} の固溶を促進することができたと考えられる。

[0037] 本発明の β 型サイアロン蛍光体は、上述の A1 含有窒化ケイ素粉末と Eu を含有する化合物とからなる原料混合粉末を窒素雰囲気中で加熱することにより合成される。加熱温度については、1850～2050℃の範囲が好ましい。加熱温度が1850℃以上であれば Eu^{2+} が β 型サイアロン結晶中に入り込むことができ、十分な輝度を有する蛍光体を得られる。また、加熱温度が2050℃以下であれば、非常に高い窒素圧力をかけて β 型サイアロンの分解を抑制する必要がなく、その為に特殊な装置を必要とすることもないので工業的に好ましい。

[0038] β 型サイアロン蛍光体を製造した際、その合成物は粒状又は塊状となる。これを解砕、粉碎及び／又は分級操作と組み合わせて所定のサイズの粉末にする。LED用の蛍光体として好適に使用するためには、上述の通り、所定のD10、D90にする必要がある。

[0039] 具体的な処理例としては、合成物を目開き $20 \sim 45 \mu\text{m}$ の篩分級処理し、篩を通過した粉末を得る方法、或いは合成物をボールミルや振動ミル、ジェットミル等の一般的な粉砕機を使用して所定の粒度に粉砕する方法が挙げられる。後者の方法において、過度の粉砕は、光を散乱しやすい微粒子を生成するだけでなく、粒子表面に結晶欠陥を生成し、発光効率の低下を引き起こす。本発明者らの検討によれば、粉砕処理を行わずに篩分級のみによる処理及びジェットミル粉砕機による解砕処理により得られた粉末が最終的に高い発光効率を示した。

[0040] 上述の方法により得られた蛍光体を更に、次の処理を行うことにより、蛍光特性が向上する。

即ち、上述の方法により得られた β 型サイアロン蛍光体を希ガス雰囲気中で熱処理した後、フッ化水素酸と硝酸の混酸で加熱処理する。蛍光体の熱処理は、蛍光体中の低結晶性部分を更に不安定にするために行われ、本発明者の検討によれば、蛍光体の構成元素である窒素と酸素を極力含まない雰囲気が有効であることから、希ガス雰囲気が選択される。熱処理は不安定化相を生成するのみであり、この相を除去することにより蛍光特性が著しく向上する。熱処理温度は、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。 1300°C 以上であれば、低結晶性部の不安定化が可能であり、 1500°C 以下であれば、 β 型サイアロンの分解を抑制できる。不安定化相の除去は、酸やアルカリによる溶解除去など公知の技術を採用することができる。中でもフッ素水素酸と硝酸の混合物により 60°C 以上で5分以上、好ましくは0.5時間以上、加熱して行う溶解処理が効果的で好ましい。

[0041] 3. 発光素子及び発光装置

本発明の β 型サイアロン蛍光体は、発光光源と蛍光体から構成される発光装置に使用され、特に $240 \sim 480 \text{ nm}$ の波長を含有している紫外光や可視光を励起源として照射することにより、緑色の狭帯化発光するので、紫外LED又は青色LEDの発光面に積層され、必要に応じて赤色蛍光体及び／又は青色蛍光体と組み合わせて発光素子とすることで、容易に白色光が得ら

れる。

[0042] また、 β 型サイアロン蛍光体は高温での輝度低下が少ないので、これを用いた発光装置は輝度低下及び色度ズレが小さく、高温にさらしても劣化せず、更に耐熱性に優れ、酸化雰囲気及び水分環境下における長期間の安定性にも優れているので、高輝度で長寿命になるという特徴を有する。

[0043] 発光装置は、少なくとも一つの発光光源と本発明の β 型サイアロンを主成分とする蛍光体を用いて構成される。例えば、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報、特許第2927279号などに記載されている公知の方法を用いてLEDを製造することができる。この場合において、発光光源は240～480nmの波長の光を発する紫外LED又は青色LED、特に好ましくは440～470nmの波長の光を発する青色LEDが好ましく、これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となりうる。

[0044] 発光装置において、本発明の蛍光体を単独で使用方法以外に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する発光装置を構成することもできる。特に本発明の緑色狭帯発光の蛍光体は青色LEDを励起源とし、発光波長のピークが600～700nmである赤色の蛍光体、例えば、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 等と組み合わせることにより、色再現性に優れた画像表示装置のバックライト用白色LEDに好適である。

実施例

[0045] 次に、実施例を、表、図を用いつつ、比較例と比較しながら詳細に説明する。図1は、実施例1～3及び比較例2に係る β 型サイアロン蛍光体の波長455nmの外部励起光による蛍光スペクトルを示したグラフ図である。

〔実施例1〕

[0046] <Al含有窒化ケイ素粉末の合成及び評価>

高純度化学社製シリコン粉末（純度99.999%以上、 $-75\mu\text{m}$ ）98.81質量%とトクヤマ社製窒化アルミニウム粉末（Eグレード）1.1

9質量%を、V型混合機（筒井理化学器械社製「S-3」）を用い混合し、更に目開き $250\mu\text{m}$ の篩を全通させ凝集を取り除き、原料混合粉末を得た。

[0047] 原料混合粉末を直径 60mm 、高さ 30mm の蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（電気化学工業社製、「N-1」グレード）に充填し、カーボンヒーターの電気炉で 0.5MPa の加圧窒素雰囲気中、 1500°C で8時間の加熱処理を行った。加熱処理の際の加熱時の昇温速度は、室温 $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、 $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ を $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。

[0048] 得られた生成物は塊状であり、これを高速スタンプミル（日陶科学社製、ANS-143PL、うす及びハンマーはアルミナ製）により粉碎した。粉碎した粉末を目開き $45\mu\text{m}$ の篩で分級し、 $45\mu\text{m}$ 以下の粉末を蛍光体合成用の窒化ケイ素粉末とした。尚、目開き $45\mu\text{m}$ の篩通過率は約40%であった。

[0049] 得られた窒化ケイ素粉末は、X線回折装置（株式会社リガク製、ULTIMA IV）を用い、粉末X線回折測定（XRD）を行った。存在する結晶相は、 β 型窒化ケイ素、 α 型窒化ケイ素及び金属シリコンの三相であった。得られた粉末X線回折パターンを株式会社リガク製解析プログラムJADEにより、リートベルト解析を行った結果、 β 率（窒化ケイ素結晶中の β 相の示す割合）が90.2%で金属シリコンが0.8質量%であった。

[0050] 次いで、Al含有量に関しては、アルカリ融解法により、不純物含有量に関しては加圧酸分解法により粉末を溶解させた後、ICP発光分光分析装置（株式会社リガク製、CIROS-120）により、分析を行った。この粉末のAl含有量は0.46質量%であり、第一遷移金属含有量は 2ppm であった。

[0051] < β 型サイアロン蛍光体の合成及び評価>

前記Al含有窒化ケイ素粉末98.03質量%と信越化学工業社製酸化ユーロピウム粉末（RUグレード）1.97質量%をアルミナ乳鉢により乾式混合し、更に目開き $250\mu\text{m}$ の篩を全通させ、 β 型サイアロン蛍光体用原

料混合粉末を得た。この原料混合粉末を直径60mm、高さ30mmの蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（電気化学工業株式会社製、「N-1」グレード）に充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.8MPaの加圧窒素雰囲気中、2000℃で8時間の加熱処理を行った。得られた生成物は緑色の緩く凝集した塊状物であり、清浄なゴム手袋を着用した人手で軽く解すことが出来た。こうして、軽度の解砕を行った後、目開き45μmの篩を通過させた。この状態での目開き45μmの篩通過率は約90%であった。

[0052] 上記粉末を直径60mm、高さ30mmの蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（電気化学工業株式会社製、「N-1」グレード）に充填し、カーボンヒーターの電気炉で大気圧アルゴン雰囲気中、1400℃で8時間の加熱処理を行った。得られた粉末の色は処理前の緑色から深緑色へ変化した。得られた粉末は、焼結等に伴う収縮は全くなく、目開き45μmの篩を全て通過した。こうして得られた粉末を50%フッ化水素酸と70%硝酸の1:1混酸中、75℃での加熱処理を行った。処理中に懸濁液は深緑色から鮮やかな緑色に変化した。その後、ろ過、水洗及び乾燥して蛍光体粉末を得た。

[0053] この蛍光体に対して、XRD測定を行った結果、結晶相はβ型サイアロン単相であった。β型サイアロンの格子定数は、 $a = 0.7606 \text{ nm}$ 、 $c = 0.2908 \text{ nm}$ であった。ICP発光分光分析法により求めたAl及びEu含有量は、それぞれ0.49、0.77質量%であり、第一遷移金属含有量は5ppm未満であった。

[0054] 次に、粒度分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製、LS-230型）を用い、レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定を行った結果、体積基準の積算分率における10%径（D10）は6.7μm、90%径（D90）は38.4μmであった。この粒子径分布測定用試料の調整は、原則JIS R 1629-1997解説付表1の窒化けい素の測定条件に従った。

[0055] 蛍光体の発光特性は次の様に評価した。蛍光体粉末を凹型のセルを表面が平滑になる様に充填し、積分球を取り付けた。この積分球に、発光光源（X

e ランプ) から所定の波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて導入した。この単色光を励起源として、蛍光体試料に照射し、分光光度計(大塚電子社製、MCPD-7000)を用いて、試料の蛍光及び反射光のスペクトル測定を行った。本実施例では、単色光は、波長405 nmの近紫外光と波長455 nmの青色光を用いた。

[0056] 得られた蛍光スペクトルにおいて、励起波長が405 nm及び455 nmに対して、それぞれ415~780 nm及び465~780 nm範囲の波長域のデータからJIS Z 8724に準じた方法で、JIS Z 8701で規定されるXYZ表色系における色度座標CIE xとCIE yを算出した。励起波長405 nmの場合の色度CIE x、CIE yはそれぞれ0.312、0.655で、励起波長455 nmの場合の色度CIE x、CIE yはそれぞれ0.318、0.651であった。

[0057] 発光効率はこのようにして求めた。まず試料部に反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製、スペクトラロン)をセットし、励起光のスペクトルを測定し、励起波長が405 nmの場合は、400~415 nmの波長範囲で、励起波長が455 nmの場合は450~465 nmの波長範囲のスペクトルから励起光光子数(Q_{ex})を算出した。次いで、試料部に蛍光体をセットし、得られたスペクトルデータから励起反射光光子数(Q_{ref})及び蛍光光子数(Q_{em})を算出した。尚、励起反射光光子数は、励起光光子数と同じ波長範囲で、蛍光光子数は、励起波長が405 nmの場合は、415~800 nmの波長範囲で、励起光が455 nmの場合は、465~800 nmの範囲で算出した。得られた三種類の光子数から外部量子効率($=Q_{em}/Q_{ex} \times 100$)、吸収率($=(Q_{ex} - Q_{ref}) \times 100$)、内部量子効率($=Q_{em}/(Q_{ex} - Q_{ref}) \times 100$)を求めた。波長405 nmの近紫外光で励起した場合の、吸収率、内部量子効率、外部量子効率はそれぞれ83.2%、59.2%、49.3%であり、波長455 nmの青色光で励起した場合は、それぞれ73.1%、56.6%、41.3%であった。

[0058] [比較例 1]

宇部興産社製 α 型窒化ケイ素粉末 (SN-E10 グレード)、トクヤマ社製窒化アルミニウム粉末 (F グレード) と信越化学工業社製酸化ユーロピウム粉末 (RU グレード) を実施例 1 の蛍光体と Si : Al : Eu 比が同一になる配合とし、実施例 1 と同様の方法により β 型サイアロンを合成した。得られた生成物は、緑色の硬い凝集塊であり、その表面に赤褐色の析出物が生じていた。この生成物は実施例 1 の場合の様に軽度な解砕での粉体化は困難であった。そこでアルミナ乳鉢により、目開き $150\ \mu\text{m}$ の篩を全通するまで粉碎し、それを更に目開き $45\ \mu\text{m}$ の篩で分級した。篩を通過した粉末を実施例 1 と同様な方法で加熱処理及び酸処理を行い、 β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0059] この蛍光体に対して、XRD 測定を行った結果、結晶相は β 型サイアロン単相であった。

β 型サイアロンの格子定数は、 $a = 0.7604\ \text{nm}$ 、 $c = 0.2909\ \text{nm}$ であった。

ICP 発光分光分析法により求めた Al 及び Eu 含有量は、それぞれ 0.46、0.22 質量% であり、第一遷移金属含有量は 5 ppm 未満であった。実施例 1 に比べ、特に Eu 含有率が共に低下した。

[0060] この蛍光体に対して、粒子径分布測定を行った結果、体積基準の積算分率における 10% 径 (D_{10}) は $4.3\ \mu\text{m}$ 、90% 径 (D_{90}) は $43.3\ \mu\text{m}$ であった。

[0061] この蛍光体の波長 $405\ \text{nm}$ の近紫外光で励起した場合の、吸収率、内部量子効率、外部量子効率、 CIE_x 及び CIE_y はそれぞれ 56.4%、69.5%、39.2%、0.304、0.655 で、波長 $455\ \text{nm}$ の青色光で励起した場合が 45.1%、68.4%、30.9%、0.314、0.650 であった。実施例 1 に比べ、 β 型サイアロンに固溶している Eu 量が少なく、吸収率が低いために外部量子効率が低くなった。

[0062] [実施例 2 ~ 4、比較例 2 ~ 4]

シリコン粉末と窒化アルミニウム粉末の混合比及び原料ケイ素粉末の純度、更に窒化ケイ素合成温度を「表 1」に示す様にした以外は、実施例 1 と同様の方法により、窒化ケイ素粉末の合成及び β 型サイアロンの焼成及び後処理（加熱処理及び酸処理）を行い、 β 型サイアロン蛍光体を得た。尚、実施例 3 及び比較例 2 では、酸化アルミニウム粉末も添加し、 β 型サイアロン結晶の酸素量を調整した。

[0063] 「表 1」には、窒化ケイ素粉末の XRD により算出した β 率、金属シリコン量及び ICP により求めた Al 含有量及び第一遷移金属含有量を示した。

「表 2」には得られた β 型サイアロン蛍光体の格子定数、組成、不純物含有量及び粒度分布を示し、「表 3」には発光特性を示した。

[0064] [表 1]

	Si 純度 (%)	混合比 (質量%)			窒化温度 (°C)	窒化後の XRD		ICP 分析	
		Si	AlN	Al ₂ O ₃		β 率	Si 量	Al 量 (質量%)	第一遷移金属含有量 (ppm)
実施例 1	99.999	98.81	1.19	0	1500	90.2	0.8	0.46	2
実施例 2	99.999	99.03	0.97	0	1500	91.3	0.7	0.36	6
実施例 3	99.999	97.4	1.61	1	1500	88.7	1.2	0.96	4
実施例 4	99.999	98.81	1.19	0	1450	88.3	1.3	0.45	6
比較例 2	99.999	94.66	2.38	2.96	1500	89.5	1.4	1.93	4
比較例 3	99.9	98.81	1.19	0	1500	89	2.5	0.48	260
比較例 4	99.999	98.81	1.19	0	1350	70.5	20.5	0.49	4

[0065] [表 2]

	格子定数 (nm)		ICP 分析			粒度分布 (μ m)	
	a	c	Al 量 (質量%)	Eu 量 (質量%)	第一遷移金属含有量 (ppm)	D10	D90
実施例 1	0.7606	0.2908	0.49	0.77	<5ppm	6.7	38.4
実施例 2	0.7605	0.2907	0.39	0.67	<5ppm	6.5	32.1
実施例 3	0.7607	0.2909	0.86	0.68	<5ppm	7.9	37.3
実施例 4	0.7606	0.2908	0.46	0.71	<5ppm	5.9	28.9
比較例 1	0.7604	0.2909	0.46	22	<5ppm	4.3	43.3
比較例 2	0.7608	0.2911	1.7	0.72	<5ppm	6.3	33.3
比較例 3	0.7604	0.2908	0.37	0.55	18ppm	8.7	42.1
比較例 4	0.7605	0.2909	0.42	0.63	<5ppm	8.7	45.5

[0066]

[表3]

	励起波長:405nm					励起波長:455nm				
	吸収率 (%)	内部量子 効率 (%)	外部量子 効率 (%)	色度 CIEx	色度 CIEx	吸収率 (%)	内部量子 効率 (%)	外部量子 効率 (%)	色度 CIEx	色度 CIEx
実施例1	83.2	59.2	49.3	0.312	0.655	73.1	56.6	41.3	0.318	0.651
実施例2	78.1	58.1	45.4	0.297	0.663	67.3	55.3	37.3	0.306	0.659
実施例3	82.8	55.8	46.2	0.323	0.646	73	52.9	38.6	0.328	0.643
実施例4	82.4	55.9	46	0.3	0.66	72.5	51.7	37.2	0.307	0.653
比較例1	56.4	69.5	39.2	0.304	0.655	45.1	68.4	30.9	0.314	0.65
比較例2	83.1	61	50.7	0.339	0.636	73.2	59	43.2	0.344	0.632
比較例3	80.8	43	34.8	0.295	0.663	70.8	38.9	27.5	0.303	0.66
比較例4	82.5	39.7	32.7	0.316	0.649	72.7	38.4	27.9	0.323	0.644

[0067] 実施例1～3及び比較例2を比べると、窒化ケイ素原料粉末中のA量が増加とともに、 β 型サイアロン蛍光体の格子定数 c が増大するとともに、図1に示す様に蛍光スペクトルが広がり、色度が赤色側にシフトすることが分かった。

[0068] 比較例3で示されるように、第一遷移金属不純物量が多い原料粉末を使用した場合、あるいは比較例4の様に金属シリコンが多い窒化ケイ素原料を使用した場合にあっては、酸処理等の高純度化処理を行っても、蛍光体中にある程度第一遷移金属不純物や金属シリコンが残留し、発光特性を低下させることが分かった。

[0069] 得られた蛍光体の結晶相は、「表1」に示すように、XRD測定の結果、比較例4で若干量の金属シリコンが検出された以外は、 β 型サイアロン相のみであった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の β 型サイアロン蛍光体は、紫外から青色光の幅広い波長で励起され、高輝度かつ狭帯化された緑色発光を示すことから、青色又は紫外光を光源とする白色LEDの蛍光体として好適に使用できるものであり、特に、画像表示装置に好適に使用できる。

[0071] 更に、本発明の蛍光体は、高温での輝度低下が少なく、また耐熱性や耐湿性に優れることから、上述の画像表示装置分野に適用すれば、使用環境温度の変化に対する輝度および発光色の変化が小さく、長期間の安定性にも優れる特性が発揮できる。

[0072] 更に、本発明の蛍光体の製造方法は、前記特徴を有する蛍光体を安定して

提供できるので、産業上非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶した β 型サイアロン蛍光体であって、
 β 型サイアロン結晶の格子定数 a が $0.7605 \sim 0.7610 \text{ nm}$ 、格子定数 c が $0.2906 \sim 0.2911 \text{ nm}$ であり、 Eu 含有量が $0.4 \sim 2$ 質量%、第一遷移金属含有量が 5 ppm 以下である β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項2] 励起源を照射することにより、波長 $520 \sim 540 \text{ nm}$ の範囲に発光ピーク波長を持ち、その色度が $\text{CIE } x, y$ 色度座標で、 $0.28 \leq x \leq 0.33$ 、 $0.62 \leq y \leq 0.67$ であることを特徴とする請求項1記載の β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項3] レーザー回折散乱法により測定した粒子径分布における積算体積分率 90% 径 (D_{90}) が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ 10% 径 (D_{10}) が $2 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2のいずれか記載の β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項4] 一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu^{2+} を固溶した β サイアロン蛍光体の製造方法であって、
 Al を含有する窒化ケイ素粉末と、 Eu を含有する無機化合物とを含む原料混合粉末を窒素雰囲気中、 $1850 \sim 2050^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成する焼成工程と、
希ガス雰囲気中、 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で $1 \sim 100$ 時間保持する熱処理工程と、
 60°C 以上のフッ化水素酸と硝酸の混酸内に 0.5 時間以上浸漬する酸処理工程と、を含む β 型サイアロン蛍光体の製造方法。
- [請求項5] 前記窒化ケイ素粉末が、金属シリコン窒化法により合成した第一遷移金属含有量が 10 ppm 以下であり、かつ、 Al を $0.1 \sim 2$ 質量

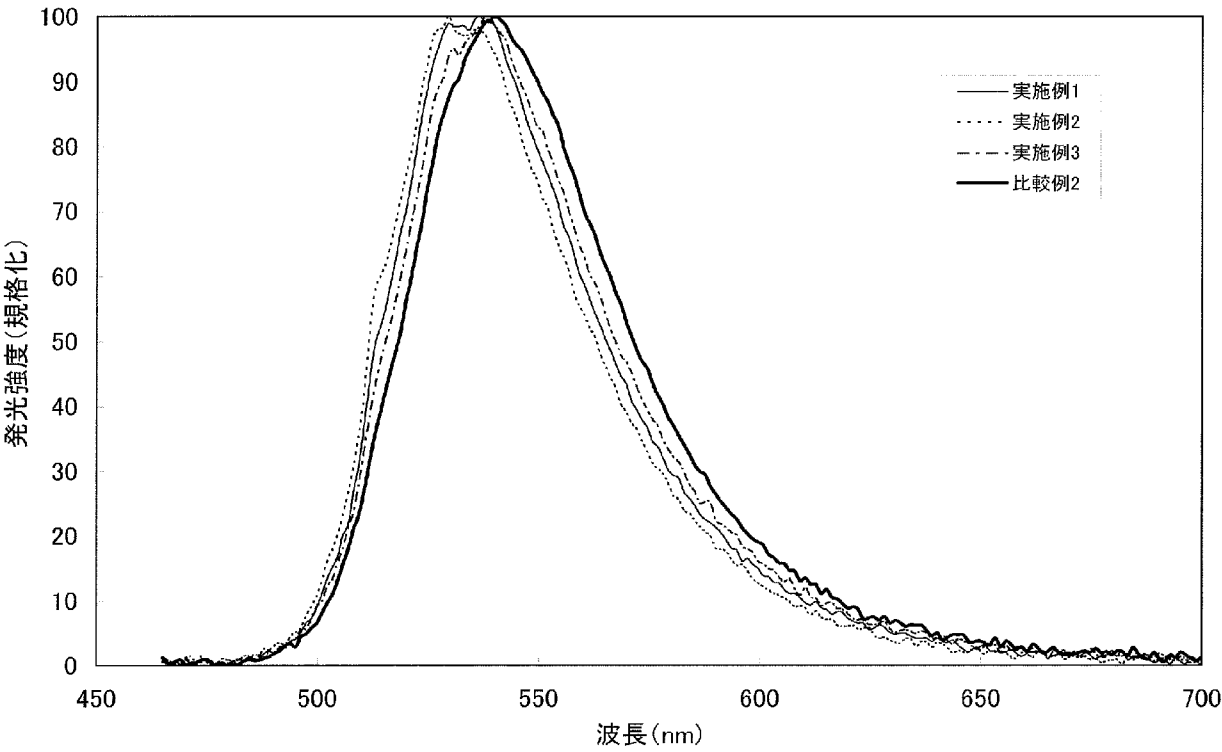
%含有した窒化ケイ素粉末である請求項4記載の β 型サイアロン蛍光体の製造方法。

[請求項6] 前記窒化ケイ素粉末が、 β 率50%以上であり、金属シリコン含有量10質量%以下であることを特徴とする請求項4又は5記載の β 型サイアロン蛍光体の製造方法。

[請求項7] 発光波長の最大強度が240～480nmにあるLEDと、LEDの発光面に積層される請求項1～3のいずれか1項に記載された β 型サイアロン蛍光体を有する発光素子。

[請求項8] 請求項7記載の発光素子と、発光素子に電気を供給する電源を有する発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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)

C09K11/64, C09K11/08, H01L33/50

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/066733 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 14 June 2007 (14.06.2007), claims 1 to 9; paragraph [0001]; examples 1 to 4 & EP 1964905 A1	1-8
Y	JP 2007-31201 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0015] to [0021]; example 1 (Family: none)	1-8

☒ 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
27 October, 2010 (27.10.10)Date of mailing of the international search report
09 November, 2010 (09.11.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-185009 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 26 August 2010 (26.08.2010), paragraphs [0036], [0057] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-10315 A (Sharp Corp., Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text & US 2008/0297031 A1 & CN 101315853 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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. C09K11/64, C09K11/08, H01L33/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

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
Y	WO 2007/066733 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.06.14, 請求の範囲 1 - 9、段落 [0001]、実施例 1 - 4 & EP 1964905 A1	1-8
Y	JP 2007-31201 A (電気化学工業株式会社) 2007.02.08, 段落【0015】 - 【0021】、実施例 1 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2010-185009 A (昭和電工株式会社、独立行政法人物質・材料研究機構) 2010.08.26, 段落【0036】、【0057】 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

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

2 7 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 1 . 2 0 1 0

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)

水島 英一郎

4 H

3 9 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 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
A	JP 2009-10315 A (シャープ株式会社、独立行政法人物質・材料研究機構) 2009.01.15, 全文 & US 2008/0297031 A1 & CN 101315853 A	1-8