

(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
2014年2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/030637 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072172
- (22) 国際出願日: 2013年8月20日(20.08.2013)
- (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 2012-182973 2012年8月22日(22.08.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 稲葉 亮治(INABA Ryoji); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 岡田 拓也(OKADA Takuya); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫, 外(WATANABE Kaoru et al.); 〒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).

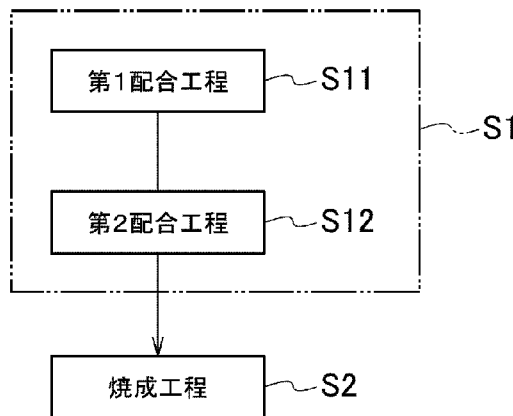
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: METHOD FOR PRODUCING β -SIALON, β -SIALON, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: β サイアロンの製造方法、 β サイアロン及び発光装置



S11 First mixing step
S12 Second mixing step
S2 Firing step

(57) Abstract: Provided are a method for producing β -sialon, β -sialon, and a light-emitting device with which it is possible to bring peak wavelength to within a range of greater than 545 nm but no more than 555 nm without reducing light-emission efficiency. The β -sialon, in which Eu^{2+} is a solid solution in β -sialon represented by the general formula $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, is produced by performing a mixing step S1 for adding, kneading, and homogenizing starting materials, and a firing step S2 for firing the post-mixing-step starting materials and obtaining β -sialon. The mixing step S1 involves performing a primary mixing step S11 for mixing silicon nitride, aluminum nitride, and oxide such that $0.3 \leq z \leq 1.0$, and a secondary mixing step S12 for mixing β -sialon powder and one or both of europium oxide and europium salt with the starting materials after the primary mixing step S11. Moreover, one or both of aluminum oxide and silicon oxide are used as the oxide mixed in the primary mixing step S11.

(57) 要約: 発光効率を低下させずに、ピーク波長を545nmを超え555nm以下の範囲にすることができ、 β サイアロンの製造方法、 β サイアロン及び発光装置を提供する。原料を配合し混練して均一化する配合工程S1と、配合工程後の原料を焼成して β サイアロンを得る焼成工程S2を行い、一般式: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表される β サイアロンに、 Eu^{2+} を固溶した β サイアロンを製造する。その際、配合工程S1では、 $0.3 \leq z \leq 1.0$ となるように、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び酸化物を配合する一次配合工程S11と、一次配合工程S11後の原料に、 β サイアロン粉末、並びに酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方を配合する二次配合工程S12を行う。また、一次配合工程S11で配合される酸化物には、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素のいずれか一方又は両方を使用する。

$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表される β サイアロンに、 Eu^{2+} を固溶した β サイアロンを製造する。その際、配合工程S1では、 $0.3 \leq z \leq 1.0$ となるように、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び酸化物を配合する一次配合工程S11と、一次配合工程S11後の原料に、 β サイアロン粉末、並びに酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方を配合する二次配合工程S12を行う。また、一次配合工程S11で配合される酸化物には、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素のいずれか一方又は両方を使用する。



WO 2014/030637 A1

明 細 書

発明の名称：

β サイアロンの製造方法、 β サイアロン及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、 β サイアロンの製造方法、 β サイアロン及び発光装置に関する。より詳しくは、 β サイアロン (S i A l O N) に $E u^{2+}$ を固溶した β サイアロンの製造方法、この方法で製造された β サイアロン及びこの β サイアロンを用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] β サイアロン (S i A l O N) に、発光中心として二価のユーロピウム ($E u^{2+}$) を固溶した β サイアロンは、紫外光から青色光の幅広い波長の光で励起されて、緑色光を発することが知られている (特許文献 1 ～ 3 参照)。例えば、特許文献 1 の段落 0 0 1 5 には、一般式： $S i_{6-Z} A l_Z O_Z N_{8-Z}$ で表される β サイアロン組成について、 Z を 0. 2 4 ～ 0. 4 2 とし、かつ、 $E u$ 含有量を 0. 0 5 ～ 0. 2 5 a t % とすることにより、ピーク波長を 5 3 5 n m にした β サイアロンが開示されている。

[0003] 特許文献 2 には、 β サイアロン結晶の格子定数 a を 0. 7 6 0 5 ～ 0. 7 6 1 0 n m、格子定数 c を 0. 2 9 0 6 ～ 0. 2 9 1 1 n m、 $E u$ 含有量を 0. 4 ～ 2 質量%、第一遷移金属含有量を 5 p p m 以下にすることにより、高発光効率と、狭帯域発光を実現した β サイアロンが開示されている。特許文献 3 には、波長 7 0 0 ～ 8 0 0 n m の平均拡散反射率が 9 0 % 以上、蛍光ピーク波長における拡散反射率が 8 5 % 以上の β サイアロンが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 1 0 8 3 号

特許文献 2：特開 2 0 1 0 - 2 4 1 9 9 5 号公報

特許文献3：特開2011-174015号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 前述した特許文献1～3に記載の従来の β サイアロンは、いずれも波長455nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が540～545nmである。これに対して、近年、545nmよりも長波長側にピークをもつ蛍光体が求められており、 β サイアロンのピーク波長を長波長側にシフトさせるための検討がなされている。
- [0006] しかしながら、 β サイアロンとして必要な発光効率を維持しながら、ピーク波長を545nmよりも長波長側にすることは難しく、波長455nmの光で励起した場合に、545nmを超え555nm以下の波長にピーク波長を有する β サイアロンは、未だ実現されていない。なお、 β サイアロンとして必要な発光効率は、外部量子効率に換算して55%以上である。ここで、「外部量子効率」とは、 β サイアロンに照射された励起光の光子数に対する蛍光発光した光子数の比率である。
- [0007] そこで、本発明は、発光効率を低下させずに、ピーク波長を545nmを超え555nm以下の範囲にすることができる β サイアロンの製造方法、 β サイアロン及び発光装置を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は、前述した課題を解決するため、ピーク波長を長波長側にシフトした β サイアロンを製造できるように鋭意実験検討を行った結果、単に設計変更によって β サイアロンを製造したのでは、異相生成や粒子間焼結というという新たな課題が生じることがわかった。この粒子間焼結は、蛍光特性低下の原因となる結晶欠陥の生成の原因になっていた。
- [0009] 本発明者は、更に検討を行い、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ における z 値を0.3 $\leq z \leq 1.0$ に限定すると共に、特定の方法で製造することによって、発光効率を低下させずに、ピーク波長を545nmよりも長波長側にシフトできることを見出し、本発明に至った。

[0010] 本発明に係る β サイアロンの製造方法は、原料を配合し混練して均一化する配合工程と、前記配合工程後の原料を焼成して β サイアロンを得る焼成工程とを有し、前記配合工程では、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ （ $0.3 \leq z \leq 1.0$ ）となるように、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び酸化物を配合する一次配合工程と、前記一次配合工程後の原料に、 β サイアロン粉末、並びに酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方を配合する二次配合工程を行い、前記一次配合工程で配合される酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素のいずれか一方又は両方であり、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ （ $0.3 \leq z \leq 1.0$ ）で表される β サイアロンに Eu^{2+} が固溶し、波長455nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が545nmを超え555nm以下である β サイアロンを得る。

前記二次配合工程では、前記一次配合工程後の原料100質量%に対して、前記 β サイアロン粉末を5～30質量%配合することが好ましい。

前記二次配合工程では、酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方の合計の配合量を、前記酸化物、前記酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩の総配合量に対して、0.33～0.50とすることが好ましい。

前記焼成工程は、窒素雰囲気下で1820～2050℃の温度で焼成することが好ましい。

前記焼成工程は、気圧を0.1～10MPaとすることが好ましい。

本発明の β サイアロンの製造方法は、前記焼成工程後に、粉砕及び分級のいずれか一方又は両方により、平均粒径を30 μm 以下とする粒度調整工程を行ってもよい。

本発明の β サイアロンの製造方法は、前記焼成工程後又は前記粒度調整工程後の β サイアロンに対して、1300℃以上かつ前記焼成工程時の焼成温度以下の温度条件下に保持する熱処理工程を行ってもよい。

本発明の β サイアロンの製造方法は、前記焼成工程、前記粒度調整工程又は前記熱処理工程後に、 β サイアロンを酸溶液に浸漬する浸漬工程と、前記

浸漬工程後の β サイアロンの表面に残留する酸溶液を洗浄する洗浄工程とを有する酸処理工程を行ってもよい。

[0011] 本発明に係る β サイアロンは、前述した β サイアロンの製造方法で製造された β サイアロンであって、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) で表される β サイアロンに Eu^{2+} が固溶し、波長455nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が545nmを超え555nm以下のものである。

本発明の β サイアロンは、Al含有量が2～8質量%、Eu含有量が0.3～1質量%、酸素含有量が0.5～4質量%であることが好ましい。

本発明の β サイアロンは、粉末X線回折法により測定した β サイアロン以外の結晶相の回折線強度が、 β サイアロンの(101)面の回折線強度に対して、1%以下であることが好ましい。

[0012] 本発明に係る発光装置は、発光素子と、前記発光素子の発光面に搭載された蛍光体とを有し、前記蛍光体の一部又は全部に前述した β サイアロンを用いたものである。

本発明の発光装置は、前記発光素子が発光ダイオード(LED)であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、発光効率としての外部量子効率55%以上を維持しながら、ピーク波長が545nmを超え555nm以下の範囲の β サイアロンを、安定的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の第1の実施形態の β サイアロンの製造工程を示すフローチャート図である。

[図2]本発明の第2の実施形態の発光装置の構成を示す模式図である。

[図3]実施例1の β サイアロンの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す図面代用写真である。

[図4]比較例2の β サイアロンの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す図面代

用写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して詳細に説明する。

[0016] (第1の実施形態)

[β サイアロン]

本発明の第1の実施形態に係る β サイアロンは、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) で表される β サイアロンに、 Eu^{2+} を固溶したものであり、波長455nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が545nmを超え555nm以下である。

[0017] 一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ の z 値が0.3未満であると、蛍光ピーク波長が545nmよりも低くなる。一方、 z 値が1.0を超えると、異相生成と粒子間焼結を抑制することが困難となり、発光強度の指標である外部量子効率が55%未満になってしまう。よって、本実施形態の β サイアロンでは、 z 値を $0.3 \leq z \leq 1.0$ に限定する。これにより、蛍光ピーク波長を545nmよりも長波長側にシフトすることができる。

[0018] 本実施形態の β サイアロンは、全質量あたり、Al含有量が2～8質量%、Eu含有量が0.3～1質量%、酸素含有量が0.5～4質量%であることが好ましい。Al含有量、Eu含有量及び酸素含有量を、前述した範囲にすることにより、 β サイアロンの一般式において正確な z 値を特定することができる。

[0019] 本実施形態の β サイアロンは、粉末X線回折法により測定した β サイアロン以外の結晶相の回折線強度が、 β サイアロンの(101)面の回折線強度に対して、1%以下であることが好ましい。 β サイアロン以外の結晶相の回折線強度が1%以下であれば、 β サイアロン以外の結晶相の含有量が非常に少なくなり、 β サイアロン結晶相を高純度で含んでいることになる。なお、 β サイアロン以外の結晶相の回折線強度が1%を超え、不可避免的不純物として非晶質や β サイアロン以外の結晶相を含んでいても、特性が低下しない範

囲であれば問題はない。

[0020] [製造方法]

次に、本発明の実施形態の β サイアロンの製造方法について説明する。図1は本実施形態の β サイアロンの製造方法を示すフローチャート図である。図1に示すように、本実施形態の β サイアロンの製造方法では、原料を配合し混練して均一化する配合工程S1と、配合工程後の原料を焼成して β サイアロンを得る焼成工程S2とを行う。

[0021] <配合工程S1>

配合工程S1では、2段階で配合を行う。まず、一次配合工程S11では、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) となるように、窒化ケイ素及び酸化ケイ素のいずれか一方又は両方と、窒化アルミニウムと、酸化アルミニウムとを配合する。

[0022] 次に、二次配合工程S12において、一次配合工程S11で配合された原料に、 β サイアロン粉末と、酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方を配合する。ここで配合する β サイアロン粉末は、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) のものを使用する。

[0023] 二次配合工程S12における β サイアロン粉末の配合比は、一次配合工程後の原料100質量%に対して5～30質量%とすることが好ましい。 β サイアロン粉末の配合量があまりに少ないと、 β サイアロン粉末の添加効果が十分得られないことがある。一方、 β サイアロン粉末の配合量が多すぎると、 β サイアロン粉末の粒成長が過多になり、製造される β サイアロンの粒子の成長が小さくなる傾向がある。

[0024] 二次配合工程S12における酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方の配合比（以下、ユーロピウム比率という。）は、酸化物、酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩の総配合量に対して、0.33～0.50となるようにすることが好ましい。

[0025] 後述する焼成工程S2の初期段階では、原料中の酸化物が液相を形成し、その液相に Si_3N_4 や AlN が溶解し、 β サイアロンが析出される。この生

成液相中のユーロピウム比率を上げることで、液相生成温度を低下させて、焼成温度を低くすることができる。この焼成温度の低下により、二次配合工程 S 1 2 で配合した β サイアロン粉末の分解が抑制され、得られる β サイアロンにおける結晶欠陥の生成を抑制し、蛍光特性の低下を防ぐことが可能となる。

[0026] 更に、ユーロピウム比率を上げることで、 β サイアロン中へのユーロピウムの固溶も促進され、得られるサイアロンにおける蛍光特性を向上させることができる。ユーロピウム比率が、あまりに低いと液相生成温度を低下させる効果が不十分となり、低温焼成し難くなる。一方、ユーロピウム比率があまりに高いと、液相生成温度を低下させても過剰に液相が生成し、複合酸化物が異相として残存してしまうため、蛍光特性の低下を招くことがある。

[0027] 前述した配合工程 S 1（一次配合工程 S 1 1、二次配合工程 S 1 2）における混合方法としては、乾式混合方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性溶媒中で湿式混合した後に溶媒を除去する方法がある。混合に用いる装置は、特に限定されるものではなく、V 型混合機、ロッキングミキサー、ボールミル、振動ミルなど、公知の装置を用いることができる。

[0028] 本実施形態の β サイアロンの製造方法では、配合工程を 2 段階で行っているため、異相生成を抑制でき、粒子間焼結の発生を抑制できる。具体的には、二次配合工程 S 1 2 で β サイアロン粉末を添加しているため、後述する焼成工程 S 2 において粒子間の焼結を抑制することができる。これにより結晶欠陥の生成を抑制して、得られる β サイアロンの蛍光特性の低下を抑制することができる。

[0029] <焼成工程 S 2>

焼成工程 S 2 では、配合工程 S 1 後の原料を焼成して β サイアロンを得る。焼成工程 S 2 において原料を収納する容器には、通常、窒化ホウ素などの焼成時に原料と反応しない材質のものが用いられる。焼成工程 S 2 の条件は、原料の組成などに応じて適宜選択することができるが、焼成工程時の不純物の混入を防ぐために窒素雰囲気下が好ましく、焼成反応の適正化のために

1820～2050℃の範囲内で行うことが好ましい。

[0030] 焼成温度は、1900～1980℃であることがより好ましい。焼成温度が、あまりに低いとβサイアロンの粒成長が進行し難くなる傾向にあり、あまりに高いと粒成長過程で生成する結晶欠陥量が増大し、結晶欠陥が可視光を吸収して蛍光特性を低下させる傾向にあるためである。

[0031] 焼成工程S2は、気圧が0.1～10MPaの条件下で行うことが好ましい。焼成時の気圧があまりに低いと、原料窒化物や予め原料中に含有させたβサイアロン粉末の分解が起こることがあり、あまりに高いと装置への負荷が大きくなるからである。焼成工程S2は、焼成工程時の不純物の混入を防ぐために、真空中、又は窒素若しくはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0032] <粒度調整工程>

本実施形態のβサイアロンの製造方法においては、βサイアロン同士の均一性を図るため、焼成工程S2の後に、粉砕及び分級のいずれか一方又は両方により、平均粒径を30μm以下とする粒度調整工程を行うことが好ましい。

[0033] 粉砕の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、焼成されたβサイアロンを、ボールミル、振動ミル及びジェットミルなどの粉砕機を用いて、所定の粒度に粉砕する方法がある。また、分級の方法も、特に限定されるものではないが、例えば、焼成されたβサイアロンのうち、目開き20～45μm以下の篩を通過したものだけを分離・回収する方法がある。

[0034] <熱処理工程>

本実施形態のβサイアロンの製造方法においては、焼成工程S2後又は粒度調整工程後のβサイアロンに対して、1300℃以上かつ焼成工程S2における焼成温度以下の温度条件下に保持する熱処理工程を行うことが好ましい。この熱処理工程を行うことにより、βサイアロン中に存在し、可視光発光を阻害する結晶欠陥や第二相を、酸に可溶な状態にすることができる。

[0035] ここで、熱処理工程での温度は、あまりに低いと欠陥除去の効果が低くな

る傾向にあり、あまりに高くても効果が頭打ちになる傾向にある。また、熱処理工程は、窒素、アンモニア、水素及び希ガスから選択される１種のガス若しくは２種以上の混合ガス雰囲気中、又は真空中で行うことができる。

[0036] 熱処理工程での温度及び処理時間は、 β サイアロンの波長 650～800 nm の平均拡散反射率が、熱処理工程前よりも 10～50% 低下する条件とすることが好ましい。熱処理工程による平均拡散反射率の低下が 10% よりも少ないと、可視光発光阻害因子の状態変化が小さくなり、この処理による特性向上効果が小さくなるからである。また、平均拡散反射率の低下が 50% を超えると、正常な β サイアロン結晶の分解を伴うため、好ましくないからである。

[0037] <酸処理工程>

本実施形態の β サイアロンの製造方法においては、焼成工程 S 2 後、粒度調整工程後又は熱処理工程後に、酸処理工程を行うことが好ましい。具体的には、酸処理工程として、 β サイアロンを酸溶液に浸漬する浸漬工程と、浸漬工程後の β サイアロンの表面に残留する酸溶液を洗浄する洗浄工程とを行うことが好ましい。酸処理工程は、熱処理工程で変化した発光阻害因子を溶解除去する工程であり、この工程を行うことにより、 β サイアロンの蛍光特性を向上させることができる。

[0038] 酸処理工程で用いられる酸としては、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、塩酸及び硝酸のいずれか１種又は２種以上の混合物が挙げられ、これらの酸は水溶液の形態で使用される。浸漬工程の実施方法としては、例えば、熱処理工程後の β サイアロンを、上述の酸を含む水溶液に分散し、数分から数時間程度攪拌して反応させる方法ある。浸漬工程における酸の温度は、特に限定されるものではなく、室温、室温以上に加熱した温度、50～80℃など、適宜選択することができる。浸漬工程後の β サイアロンは、酸を除去するために、フィルターで酸を分離した後、水洗いする（洗浄工程）。

[0039] 以上詳述したように、本実施形態の β サイアロンは、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表されるサイアロンの z 値を 0.3～1.0 の範囲にすると共に

、配合工程を２段階で行い、二次配合工程においてβサイアロン粉末を添加しているため、発光効率を低下させずに、ピーク波長を従来よりも長波長側にシフトさせることができる。その結果、発光効率としての外部量子効率５５％以上を維持しながら、ピーク波長が５４５ｎｍを超え５５５ｎｍ以下の範囲のβサイアロンを実現することができる。

[0040] （第２の実施形態）

次に、本発明の第２の実施形態に係る発光装置について説明する。図２は本実施形態の発光装置の構成を示す模式図である。図２に示すように、本実施形態の発光装置１は、発光素子２と、発光素子の発光面に搭載される蛍光体３とを備え、蛍光体３の一部又は全部に前述した第１の実施形態のβサイアロンが用いられている。

[0041] 発光素子２としては、紫外線発光ダイオード（ＵＶ－ＬＥＤ）及び青色発光ダイオード（青色ＬＥＤ）などの各種ＬＥＤ、蛍光体ランプ及びレーザダイオード（ＬＤ）などを使用することができ、ＬＥＤが好適である。また、蛍光体３としては、前述した第１の実施形態のβサイアロンのみを使用してもよいが、赤色発光蛍光体、橙色発光蛍光体、黄色発光蛍光体、緑色発光蛍光体及び青色発光蛍光体などを組み合わせて使用することができる。これにより、発光装置としての発光色を調整することができる。

[0042] 本実施形態の発光装置１は、リードフレーム４上に発光素子２が搭載され、リードフレーム４上の枠体８の中に蛍光体３を分散させた封止樹脂５により発光素子２を封止している。発光素子２は、ボンディングワイヤ６により他のリードフレーム７に接続されている。

[0043] 本実施形態の発光装置１は、発光素子２から、励起光として、波長３５０～５００ｎｍの紫外線から紫、青、緑の可視光を出射し、βサイアロンなどからなる蛍光体３に照射する。励起光の照射によってβサイアロンは、５４５ｎｍを超え５５５ｎｍ以下の波長域にピークを持つ光を発する。本実施形態の発光装置１に用いられているβサイアロンの発光は、外部量子効率が５５％以上であるため、これにより本実施形態の発光装置１は高い発光強度を

有する。

実施例

[0044] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について説明する。

[0045] (第1実施例)

第1実施例では、以下に示す方法で β サイアロンを製造し、その特性を評価した。下記表1に、実施例及び比較例の β サイアロンの構成及び評価結果を示す。

[0046]

[表1]

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5		1	2	3
z 値		0.5	0.7	0.3	1.0	0.7		0.2	0.5	1.2
混合組成 (質量%)	Si ₃ N ₄	78.5	76.1	88.4	75.4	77.6		82.9	90.1	58.5
	AlN	3.5	4.3	2.9	5.8	4.4		2.3	4.0	5.4
	Al ₂ O ₃	3.4	5.5	1.4	9.2	5.6		0.2	3.9	9.2
	Eu ₂ O ₃	1.7	3.8	1.4	5.8	2.1		1.7	2.0	6.4
	原料サイアロン	12.9	10.3	5.9	3.9	10.3		12.9	0.0	20.5
Eu ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Eu ₂ O ₃)		0.34	0.40	0.50	0.39	0.27		0.88	0.34	0.41
蛍光 スペクトル	ピーク波長 (nm)	552	552	548	554	546		541	552	558
	半値幅 (nm)	59.25	60.5	59	64	58.25		50	59.25	69.25
平均粒子径 (μm)		21.86	21.6	21.69	18.93	21.6		15.6	10.3	17.25
回折線強度 (%)		異相なし	異相なし	異相なし	異相なし	異相なし		7.8	異相なし	5.4
組成分析値 (質量%)	Al	2.8	3.7	2.3	5.1	3.8		1.74	2.5	6.3
	Eu	0.8	0.56	0.86	0.46	0.19		0.31	0.36	0.39
	酸素	1.589	2.162	1.308	3.06	2.21		0.87	1.45	3.82
外部量子効率 (%)		66	66	63	64	56		51	44	53

[0047] 表1に示すβサイアロンの一般式におけるz値は、原料配合時の値であり、目標値である。なお、表1において、z値の値が同じである実施例1と比

較例 2 で、組成分析値の A l 含有量や酸素含有量が異なっているが、これは焼成工程において原料の一部が揮発したり、 β サイアロンの結晶に固溶しきれず残存した相がその後の熱処理工程や酸処理工程において、酸処理により除去されたためである。

[0048] <蛍光スペクトル>

表 1 に示す蛍光スペクトルのピーク波長は、分光光度計（大塚電子社製 MCPD-7000）を用いて、以下の方法で測定した。まず、実施例及び比較例の各 β サイアロン（以下、試料という。）を、凹型のセルに、その表面が平滑になるように充填し、積分球を取り付けた。次に、この積分球に、発光光源としての Xe ランプから波長 455 nm に分光した青色光を、光ファイバーを用いて導入した。この青色光を励起源として、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。得られた蛍光スペクトルからピーク波長を求めた。

[0049] <回折線強度>

表 1 に示す回折線強度は、粉末 X 線回折法により（101）面の回折線強度を測定し、 β サイアロンの（101）面の回折線強度を 100% として算出した値である。なお、表 1 に示す「異相なし」とは、 β サイアロンの（101）面の回折線強度に対して、0.0% であることを示す。

[0050] <平均粒子径>

表 1 に示す平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて、レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定により得られた体積基準の積算分率における 50% 粒子径（D50）である。

[0051] <組成分析値における A l、E u 及び酸素含有量>

表 1 に示す組成分析値における A l 及び E u の値は、実施例及び比較例の各 β サイアロンの粉末を、アルカリ融解法により溶解させた後、ICP 発光分光分析装置（株式会社リガク製 CIROS-120）により測定した A l 含有量及び E u 含有量である。表 1 に示す組成分析値における酸素の値は

、酸素窒素分析装置（堀場製作所製 EMGA-920）により測定した酸素含有量である。

[0052] <外部量子効率>

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、波長455nmに分光した励起光のスペクトルを測定し、450～465nm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。試料部に測定対象の β サイアロンをセットして、波長455nmに分光した青色光を β サイアロンに照射し、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。

[0053] 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、465～800nmの範囲で算出した。得られた3種類の光子数から外部量子効率（ $=Q_{em}/Q_{ex} \times 100$ ）を求めた。

[0054] [実施例1]

前述した第1の実施形態の β サイアロンの製造方法に従い、一般式： $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ （ $z=0.5$ ）となるように窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、酸化物とを配合して、実施例1の β サイアロンを製造した。

[0055] <二次配合工程で用いる β サイアロン粉末の製造>

先ず、以下に示す方法及び条件で、二次配合工程で用いる β サイアロン粉末を製造した。原料には、宇部興産株式会社製 α 型窒化ケイ素粉末（SN-E10グレード：酸素含有量1.0質量%）を95.43質量%と、トクヤマ株式会社製 窒化アルミニウム粉末（Eグレード：酸素含有量0.9質量%）を3.04質量%と、大明化学株式会社製 酸化アルミニウム粉末（TM-DARグレード）を0.74質量%と、信越化学工業株式会社製 酸化ユーロピウム粉末（RUグレード）を0.79質量%とを用いた。

[0056] これらの原料を、V型混合機（筒井理化学器械株式会社製 S-3）により混合した後、凝集物を取り除くために、目開き500 μ mの篩を通過したものを分離・回収した。回収された β サイアロン粉末の原料を、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 0.8 MPa の加圧窒素雰囲気中、2000℃で15時間の焼成処理を行ってβサイアロンを得た。

[0057] 得られたβサイアロンを、清浄なゴム手袋を着用した人手により解砕した。解砕したβサイアロンを超音速ジェット粉砕器（日本ニューマチック工業社製 PJM-80SP）により粉砕した。粉砕条件は、試料供給速度を50g/分、粉砕エア圧力を0.3 MPaとした。得られた粉砕粉末を、二次配合工程において原料として用いるβサイアロン粉末とした。

[0058] <βサイアロンの製造方法>

次に、原料として、宇部興産株式会社製 α型窒化ケイ素粉末（SN-E10グレード：酸素含有量1.0質量%）を78.45質量%と、トクヤマ株式会社製 窒化アルミニウム粉末（Eグレード：酸素含有量0.9質量%）を3.51質量%と、大明化学株式会社製 酸化アルミニウム粉末（TM-DARグレード）を3.39質量%と、信越化学工業株式会社製 酸化ユーロピウム粉末（RUグレード）を1.74質量%と、前述した方法及び条件で製造した原料βサイアロン粉末を12.91質量%とを用いた。

[0059] これらの原料を、V型混合機（筒井理化学器械株式会社製S-3）により混合した後、目開き500μmの篩を全通させて凝集物を取り除いた。ここでの配合比は、βサイアロンの一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ において、酸化ユーロピウムと原料サイアロンを除いて、 $z=0.5$ となるように設計した。また、ユーロピウム比率（表1の Eu_2O_3 /酸化物）は、酸化物の割合に対して0.34質量%であった。

[0060] 引き続き、篩を全通させて回収したβサイアロンの原料に対して焼成工程を行なった。焼成工程では、原料を蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器に充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.8 MPa の加圧窒素雰囲気中、1900℃で15時間の加熱処理した。この焼成工程によって得られたβサイアロンを、清浄なゴム手袋を着用した人手で解砕した。

[0061] 解砕後のβサイアロンを、超音速ジェット粉砕器により、試料供給速度が

50 g／分、粉碎エア圧力が0.5 MPaの条件で粉碎処理し、更に粒度分布調整工程として、気流分級機による分級処理を行い、微粉を除去した。その際、分級条件は、試料供給速度を50 g／分、分級風量を2.0 m³／分、回転数を2000 rpmとした。

[0062] 解砕し分級した後のβサイアロンに対して熱処理工程を行なった。熱処理工程では、得られた粉碎粉末を、蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器に充填し、カーボンヒーターの電気炉で大気圧アルゴン雰囲気中、1500℃で8時間の熱処理を行った。熱処理工程前のβサイアロンの色は淡黄色であったが、熱処理工程後のβサイアロン粉末の色は深緑色に変化した。

[0063] 更に、熱処理工程後のβサイアロンに対して、酸処理工程を行なった。酸処理工程では、50質量%フッ化水素酸と70質量%硝酸とを、質量比で、1：1で混合した混酸（液温80℃）中に、βサイアロンを1時間浸漬した。その後、混酸に浸したβサイアロンを、ろ過し、水洗及び乾燥した。

[0064] これにより、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ （ $z=0.50$ ）、即ち、 $\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5}$ で示されるβサイアロンに、 Eu^{2+} を固溶した実施例1のβサイアロンが得られた。実施例1のβサイアロンは、Al含有量が2.8質量%、Eu含有量が0.8質量%、酸素含有量が1.589質量%であり、平均粒子径は21.86 μmであった。

[0065] 実施例1のサイアロンは、波長455 nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が552 nm、外部量子効率が66%であり、発光効率を低下させずに、ピーク波長を545 nmを超え555 nm以下の範囲することができた。更に、実施例1のβサイアロンは、粉末X線回折法により測定したβサイアロン以外の結晶相の回折線強度が、βサイアロンの（101）面の回折線強度に対して、0%であり、異相が含まれていないことが確認された。

[0066] （実施例2）

表1に示すように、z値が0.7になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1のβサイアロンと同様の方法及び条件で、実施例2のβサイ

アロンを製造した。実施例2の β サイアロンは、ピーク波長及び外部量子効率が実施例1の β サイアロンと同じであった。

[0067] (実施例3)

表1に示すように、 z 値が0.3になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、実施例3の β サイアロンを製造した。実施例3の β サイアロンは、実施例1の β サイアロンに比べて、ピーク波長及び外部量子効率が低下したが、いずれも問題ない範囲であった。

[0068] (実施例4)

表1に示すように、 z 値が1.0になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、実施例4の β サイアロンを製造した。実施例4の β サイアロンは、実施例1の β サイアロンに比べて、ピーク波長が高くなり、外部量子効率が低下したが、いずれも問題ない範囲であった。

[0069] (実施例5)

表1に示すように、 z 値が0.7、ユーロピウム比率が0.27質量%になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、実施例5の β サイアロンを製造した。実施例5の β サイアロンは、ピーク波長は545 nmを超え、外部量子効率は55%に達していた。

[0070] (比較例1)

表1に示すように、 z 値が0.2になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、比較例1の β サイアロンを製造した。比較例1の β サイアロンは、ピーク波長が541 nmで従来と同等であり、外部量子効率も55%に達しなかった。

[0071] (比較例2)

表1に示すように、原料にサイアロン粉末を用いなかった以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、比較例2の β サイアロ

ンを製造した。比較例2の β サイアロンは、ピーク波長は実施例1の β サイアロンと同じであったが、外部量子効率が44%と、実施例1の β サイアロンに比べて大幅に低いものであった。

[0072] (比較例3)

表1に示すように、 z 値が1.2、ユーロピウム比率が0.41質量%になるように原料を配合した以外は、前述した実施例1の β サイアロンと同様の方法及び条件で、比較例3の β サイアロンを製造した。比較例3の β サイアロンは、ピーク波長が実施例1の β サイアロンよりも更に長波長側にシフトして555nmを超え、外部量子効率が55%に達しなかった。

[0073] 以上の結果から、 z 値が0.3～1.0の範囲から外れる比較例1, 3では、ピーク波長が545nm以下又は555nmを超え、更に外部量子効率も55%未満であった。

[0074] 図3は実施例1の β サイアロンの走査型電子顕微鏡(SEM)像であり、図4は比較例2の β サイアロンの走査型電子顕微鏡(SEM)像である。図3及び図4に示すように、原料にサイアロン粉末を用いていない比較例2の β サイアロンは、実施例1の β サイアロンに比べて、粒子サイズが小さかった。これに対して、原料に β サイアロン粉末を添加した実施例1の β サイアロンは、短径が大きく、粒子サイズの揃った柱状粒子からなる構造が得られ、その結果、良好な蛍光特性が得られた。

[0075] (第2実施例)

第2実施例では、前述した実施例及び比較例の各 β サイアロンを、シリコン製の封止樹脂に混入し、青色発光LEDの発光素子表面に搭載した。このLEDを用いて照明装置を作製した。

[0076] その結果、実施例1～5の β サイアロンを用いた照明装置は、蛍光体の発光波長が従来の β サイアロンよりも長波長側にシフトした発光色を得ることができた。これに対して、比較例1～3の β サイアロンを用いた照明装置は、蛍光体の発光波長が従来の β サイアロンと同じか、又は発光強度が55%未満であったため、実施例1～5の β サイアロンを用いた照明装置よりも、

暗い発光であった。

符号の説明

[0077] 1 発光装置、2 発光素子、3 蛍光体、4, 7 リードフレーム、5 封止樹脂、6 ボンディングワイヤ、8 枠体

請求の範囲

- [請求項1] 原料を配合し混練して均一化する配合工程と、
前記配合工程後の原料を焼成して β サイアロンを得る焼成工程と、
を有し、
前記配合工程では、
一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) となるように、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び酸化物を配合する一次配合工程と、
前記一次配合工程後の原料に、 β サイアロン粉末、並びに酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方を配合する二次配合工程を行い、
前記一次配合工程で配合される酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ケイ素のいずれか一方又は両方であり、
一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) で表される β サイアロンに Eu^{2+} が固溶し、波長455nmの光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が545nmを超え555nm以下である β サイアロンを得る β サイアロンの製造方法。
- [請求項2] 前記二次配合工程では、前記一次配合工程後の原料100質量%に対して、前記 β サイアロン粉末を5～30質量%配合する請求項1に記載の β サイアロンの製造方法。
- [請求項3] 前記二次配合工程では、酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩のいずれか一方又は両方の合計の配合量を、前記酸化物、前記酸化ユーロピウム及びユーロピウム塩の総配合量に対して、0.33～0.50とする請求項1又は2に記載の β サイアロンの製造方法。
- [請求項4] 前記焼成工程は、窒素雰囲気下で1820～2050℃の温度で焼成する請求項1～3のいずれか一項に記載の β サイアロンの製造方法。
- [請求項5] 前記焼成工程は、気圧を0.1～10MPaとする請求項1～4の

いずれか一項に記載の β サイアロンの製造方法。

[請求項6] 前記焼成工程後に、粉碎及び分級のいずれか一方又は両方により、平均粒径を $30\mu\text{m}$ 以下とする粒度調整工程を行う請求項1～5のいずれか一項に記載の β サイアロンの製造方法。

[請求項7] 前記焼成工程後又は前記粒度調整工程後の β サイアロンに対して、 1300°C 以上かつ前記焼成工程時の焼成温度以下の温度条件下に保持する熱処理工程を行う請求項1～6のいずれか一項に記載の β サイアロンの製造方法。

[請求項8] 前記焼成工程、前記粒度調整工程又は前記熱処理工程後に、 β サイアロンを酸溶液に浸漬する浸漬工程と、前記浸漬工程後の β サイアロンの表面に残留する酸溶液を洗浄する洗浄工程とを有する酸処理工程を行う請求項7に記載の β サイアロンの製造方法。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の β サイアロンの製造方法で製造された β サイアロンであって、
一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0.3 \leq z \leq 1.0$) で表される β サイアロンに Eu^{2+} が固溶しており、波長 455nm の光で励起した場合の蛍光スペクトルのピーク波長が 545nm を超え 555nm 以下である β サイアロン。

[請求項10] Al 含有量が2～8質量%、 Eu 含有量が $0.3 \sim 1$ 質量%、酸素含有量が $0.5 \sim 4$ 質量%である請求項9記載の β サイアロン。

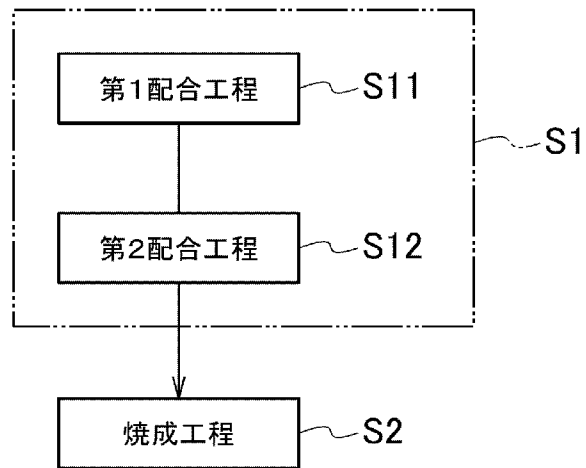
[請求項11] 粉末X線回折法により測定した β サイアロン以外の結晶相の回折線強度が、 β サイアロンの (101) 面の回折線強度に対して、1%以下である請求項9又は10に記載の β サイアロン。

[請求項12] 発光素子と、前記発光素子の発光面に搭載された蛍光体とを有し、前記蛍光体の一部又は全部が請求項9～11のいずれか一項に記載の β サイアロンである発光装置。

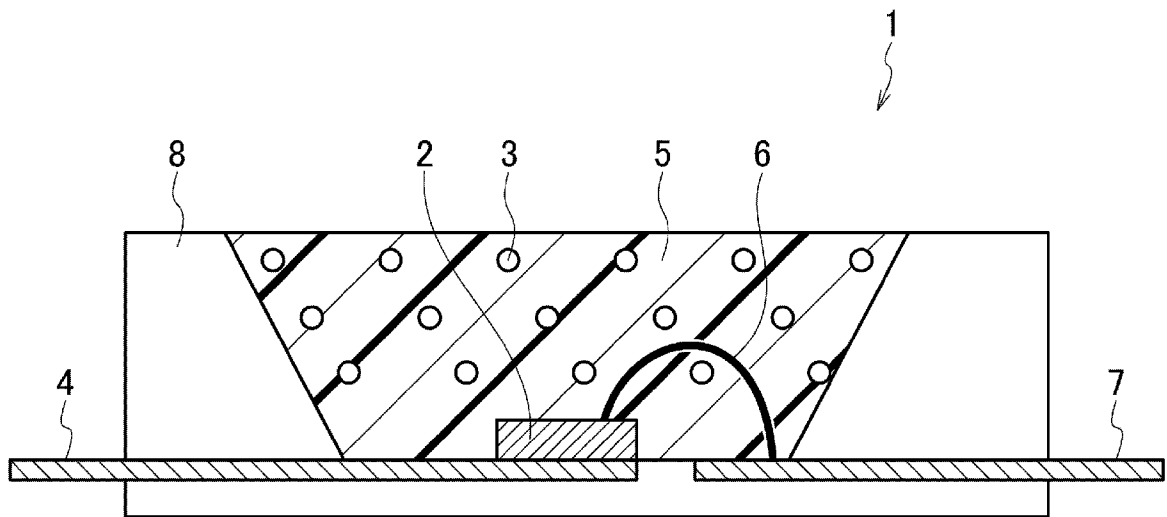
[請求項13] 前記発光素子が発光ダイオードである請求項12に記載の発光装置

o

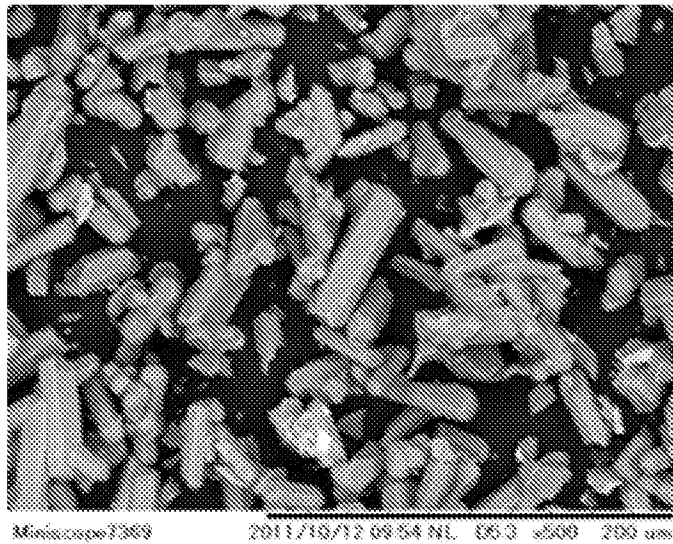
[図1]



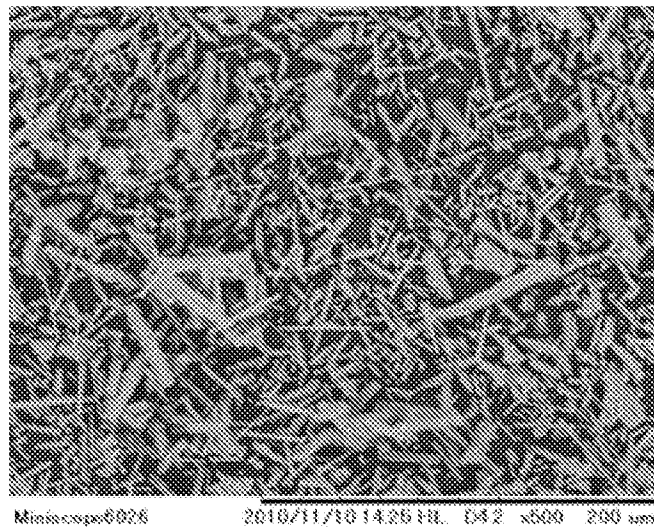
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C01B21/082(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, C01B21/082, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	WO 2011/058919 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0007] to [0010], [0014], [0051] to [0093] (Family: none)	1-13
A	JP 2008-255200 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraph [0054], example 2; paragraph [0058], example 3 & WO 2008/123581 A1	1-13

☒ 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
18 November, 2013 (18.11.13)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-302757 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 November 2007 (22.11.2007), claims; entire text & US 2010/0237767 A1 & US 2012/0270049 A1 & US 2013/0193600 A1 & EP 2022835 A1 & WO 2007/129713 A1 & KR 10-2009-0018085 A & CN 101443432 A & KR 10-2011-0004916 A & KR 10-2011-0004917 A & CN 102643645 A & CN 102676163 A & KR 10-2012-0096576 A & KR 10-2012-0098885 A	1-13
A	JP 2009-96882 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; entire text & WO 2009/051138 A1 & TW 200925252 A	1-13

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, C01B21/082(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, C01B21/082, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	WO 2011/058919 A(電気化学工業株式会社)2011.05.19, 【特許請求の範囲】，【0 0 0 7】～【0 0 1 0】，【0 0 1 4】， 【0 0 5 1】～【0 0 9 3】 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2008-255200 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2008.10.23, 【0 0 5 4】実施例2、【0 0 5 8】実施例3 & WO 2008/123581 A1	1 - 1 3
A	JP 2007-302757 A(電気化学工業株式会社)2007.11.22,	1 - 1 3

☒ 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

1 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

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）

磯貝 香苗

4 Z

9 6 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 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
A	【特許請求の範囲】他全文 & US 2010/0237767 A1 & US 2012/0270049 A1 & US 2013/0193600 A1 & EP 2022835 A1 & WO 2007/129713 A1 & KR 10-2009-0018085 A & CN 101443432 A & KR 10-2011-0004916 A & KR 10-2011-0004917 A & CN 102643645 A & CN 102676163 A & KR 10-2012-0096576 A & KR 10-2012-0098885 A JP 2009-96882 A(電気化学工業株式会社)2009.05.07, 【特許請求の範囲】他全文 & WO 2009/051138 A1 & TW 200925252 A	1 - 1 3