(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
2003 年10 月9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/083010 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09K 11/79, G01T 1/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03821

(22) 国際出願日: 2003 年3 月27 日 (27.03.2003)

(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2002-92483 2002 年3 月28 日 (28.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿２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): 八木 康洋 (YAGI,Yasuhiro) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県 つくば市 和台４８ 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP). 須佐 憲三 (SUSA,Kenzou) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県 つくば市 和台４８ 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 中村 稔, 外(NAKAMURA,Minoru et al.); 〒100-8355 東京都 千代田区 丸の内３丁目３番１号 新東京ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR AND PHOSPHOR COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体及びこれを含む蛍光体組成物

(57) Abstract: A phosphor capable of emitting luminescent radiation in the ultraviolet, visible or infrared region when exposed to light stimulus, electron beam stimulus, electric field stimulus, stress stimulus or radioactive ray stimulus, which phosphor is represented by the general formula $(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$ (wherein A is at least one member selected from the group consisting of Gd, Y, Lu and La, B is at least one member selected from among the rare earth elements other than those of A, and $0 < x \leqq 0.2$). There are further provided a phosphor composition comprising the phosphor dispersed in a silica glass matrix and a scintillator wherein the same is used. These phosphor, phosphor composition, scintillator material and phosphor material exhibit high emission output and are excellent in workability.

(57) 要約:

本発明は、一般式$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$（式中、AはGd、Y、Lu及びLaからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、BはA以外の希土類元素から選ばれる少なくとも１種であり、$0 < x \leqq 0.2$である）で表される、光刺激、電子線刺激、電界刺激、応力刺激及び放射線刺激により、紫外、可視もしくは赤外領域で発光する蛍光体、該蛍光体をシリカガラスマトリックス中に分散した蛍光体組成物及びこれを用いたシンチレータを提供するものである。これらの蛍光体、蛍光体組成物、シンチレータ材料及び蛍光体材料は、発光出力が高くかつ加工性に優れている。

WO 03/083010 A1

AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

蛍光体及びこれを含む蛍光体組成物

技術分野

本発明は、放射線検出器に用いられるシンチレータ、プラズマディスプレイ用の蛍光体、ブラウン管用蛍光体、エレクトロルミネッセンス用の蛍光体、応力センサ用蛍光体などに適用できる、新規蛍光体、これを含有する蛍光体組成物及びシンチレータに関する。

背景技術

各種放射線検出器に用いられるシンチレータには、主として単結晶材料が用いられている。特にガンマ線検出器には重い元素から構成される高密度の大型単結晶が必要とされている。また高い発光強度が要求され、発光波長も光検出器の高感度領域にマッチさせることが要求される。このため、現在もっとも優れた材料としてセリウム(3+)添加オルトケイ酸ガドリニウム(3+)（セリウム賦活Gd_2SiO_5、通称GSO）の単結晶が用いられている。

しかしながら、GSO単結晶は結晶異方性が強く単結晶化には高度な技術が要求され材料価格が高価となっている。一方、他の用途における蛍光体は多岐に渡るが、加工性に優れた単結晶以外の蛍光材料が求められており、かつ各種デバイスの消費電力低減の観点から発光効率のよい蛍光体が求められている。

特開2001-282153には、希土類元素含有酸化物を含む紫外線蛍光ガラスの作製方法が記載されているが、これはCeO_2を蛍光成分とするものであり、$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$で表される蛍光体については全く記載されていない。

S.W.Lu et. al., J.Phys.Chem.Solids 62:777-781 (2001)には、Mn^{2+}賦活Zn_2Si

O_4粉末の作製方法が記載されているが、$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$で表される蛍光体については全く記載されていない。

発明の開示

従って本発明の目的は、発光出力が高くかつ加工性に優れた蛍光体を提供することである。

本発明の他の目的は、発光出力が高くかつ加工性に優れた蛍光体組成物を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、発光出力が高くかつ加工性に優れたシンチレータを提供することである。

本発明は以下の蛍光体、これを含有する蛍光体組成物及びシンチレータを提供するものである。

1．一般式$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$（式中、AはGd、Y、Lu及びLaからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、BはA以外の希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、$0 < x \leqq 0.2$である）で表される蛍光体。

2．$0.005 \leqq x \leqq 0.06$である上記1記載の蛍光体。

3．$Gd_2Si_2O_7$構造を有する上記1又は2記載の蛍光体。

4．AがGdであり、BがCe、Tb又はEuである上記1～3のいずれか1項記載の蛍光体。

5．BがCeである上記4記載の蛍光体。

6．上記1～5のいずれか1項記載の蛍光体を少なくとも5質量%含む蛍光体組成物。

7．マトリックス中に、上記1～5のいずれか1項記載の蛍光体を少なくとも5質量%含有する蛍光体組成物。

８．マトリックスが、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、石英及びクリストバル石からなる群から選ばれる少なくとも１種である上記７記載の蛍光体組成物。

９．マトリックスが、ポリマー樹脂である上記７記載の蛍光体組成物。

１０．上記１～５のいずれか１項記載の蛍光体又は上記６～９のいずれか１項記載の蛍光体組成物からなるシンチレータ。

１１．上記１０記載のシンチレータを用いた放射線検出器。

図面の簡単な説明

図１は、実施例１で製造された蛍光体粉末のＸ線回折パターンを示す図面である。

図２は、実施例１で製造された蛍光体の結晶構造を示す図面である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の蛍光体は、一般式$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$（式中、AはGd、Y、Lu及びLaからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、BはA以外の希土類元素から選ばれる少なくとも１種であり、$0 < x \leqq 0.2$である）で表される。A以外の希土類元素としては、Ce、Tb、Eu、Sc、Pr、Nd、Pm、Sm、Dy、Ho、Er、Tm、Ybがあり、好ましくはCe、Tb、Eu、さらに好ましくはCeである。

本発明の蛍光体は、A成分、B成分、及びSi成分の原料を、所定の割合で混合し、焼成することにより製造できる。すなわち、本発明の蛍光体の構成元素であるA成分原料(例えば、硝酸塩)、B成分原料(例えば、硝酸塩)及びSi成分原料(ケイ酸エステル、例えば、オルトケイ酸テトラエチル)を用意する。オルトケイ酸テトラエチル、水、塩酸からなるシリカゾルのエタノール溶液に、上記A成分原料とB成分原料の水溶液を所定の組成になるように混合し、組成物前駆体溶液を調製する。ついでTween等の界面活性剤を含む濃アンモニア水、例えば、25%アンモ

ニア水に撹拌しながら上記前駆体溶液を滴下する。得られた沈殿物を遠心分離または濾過して室温または乾燥機中で乾燥し、原料粉末試料を得る。

この原料粉末試料を1000～2000℃、好ましくは1200～1700℃で加熱処理することにより蛍光体が得られる。

本発明の蛍光体は、用途に応じて粉末状で、又は成型体として用いることができる。例えば、上記の原料粉末試料を空気中で1200～1700℃、例えば、1500℃で1～10時間熱処理すると、粉末状の試料、すなわち、本発明の蛍光体が得られる。

また、上記原料粉末試料を、例えば、100MPa程度の成型圧力でプレス成型し、空気中で1200～1700℃、例えば、1500℃で1～10時間熱処理すると固体の成型試料、すなわち、本発明の蛍光体が得られる。プレス成型の前に、原料粉末試料を600～1200℃、例えば、1100℃で1～10時間仮焼することが、破損防止の観点から好ましい。

本発明の蛍光体は、光刺激、電子線刺激、電界刺激、応力刺激及び放射線刺激等により、紫外、可視もしくは赤外領域で発光する。例えば、上記で得られた粉末試料又は成型試料の蛍光体に紫外線ランプを照射すると発光が観察される。

また、上記蛍光体原料成分にさらにSi成分原料、ホウ酸、アルカリ金属等を加えて、焼成することにより、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、石英、クリストバル石等のマトリックス中に蛍光体が分散された蛍光体組成物を製造することができる。これらの蛍光体組成物は、加熱することにより、容易に形状を変化させることができる。

例えば、上記蛍光体（結晶質）がシリカガラス又はホウケイ酸ガラスのマトリックス中に分散した状態の蛍光体組成物は、薄膜状、板状、球状など任意の望ま

しい形状に仕上げることが可能である。また、マトリックスとして石英又はクリストバル石からなる蛍光体組成物を作ることも可能である。

また、マトリックスとしてポリマー樹脂を用いることもできる。例えば、蛍光体の粉末試料をポリマー樹脂に分散させる、あるいは成型体試料の気孔中にポリマー樹脂を含浸させることにより、半透明又は透明の蛍光体組成物が得られる。この組成物に紫外線を照射すると紫～青色の発光が得られる。ポリマー樹脂としては、蛍光体組成物の透明性又は発光強度の観点から、屈折率が蛍光体中の結晶の屈折率（約1.7）に近いものが好ましく、屈折率1.5～1.9にしたポリマー樹脂がより好ましく、屈折率1.6～1.8にしたポリマー樹脂がさらに好ましい。このようなポリマー樹脂の例としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等があげられる。

上記蛍光体の結晶構造が$Gd_2Si_2O_7$と同タイプである場合、発光強度がGSOより強くなるため、蛍光体（結晶質）単体でなく蛍光体（結晶質）を含む組成物であっても大幅な発光出力向上が可能となる。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例１

本発明の組成物の構成元素としてA = Gd、B = Ce、を選び、x = 0.05を目標に以下の方法により蛍光体を合成した。

Gd、Ce、及びSi成分の原料として、それぞれ硝酸ガドリニウム(3+)六水和物、硝酸セリウム(3+)六水和物、オルトケイ酸テトラエチルを用意した。オルトケイ酸テトラエチル8.33ｇ、水１ml、１モル塩酸２mlからなるシリカゾルのエタノール溶液（１モル％）40mlに、上記硝酸ガドリニウム(3+)六水和物の0.25モル％水溶液152ml、及び硝酸セリウム(3+)六水和物の0.1モル％水溶液20mlを混合し、組成物前駆体溶液を調製した。次いでTween60を0.96ｇ含む25%アンモニア水224ml

に撹拌しながら上記前駆体溶液を滴下した。得られた沈殿物を遠心分離または濾過して室温または乾燥機中で乾燥し、原料粉末試料11.9ｇを得た。次いで同試料を空気中で1500℃で熱処理し粉末状の試料9.5ｇを得た。

1500℃で熱処理した試料を組成分析した結果、原子比にしてGdが47.3%、Ceが2.5%、Siが50.2%と目標値に近い組成になっていた。作成した試料に紫外線ランプを照射したところ紫色の発光が観察された。

次に各粉末試料のX線回折法による結晶構造、蛍光分光法による励起及び発光の波長と強度の評価を行った。X線回折測定の結果、焼成後の試料は図１に示すような回折パターンとなり、リートベルト解析を行ったところ図２に示す斜方晶(空間群$Pna2_1$)の$Gd_2Si_2O_7$型結晶構造をとることがわかった。

一方、蛍光分光分析の結果、焼成後の試料は波長約330 nmの紫外光で励起の極大を示し、波長約360 nmの光で発光の極大を示すことがわかり、波長360 nmの発光出力強度は粉末にしたGSO単結晶の最大出力値に対して140%であった。この試料に対してX線を照射すると紫色の発光が肉眼で確認できた。このことは本発明の組成物の放射線刺激による発光機構が光刺激によるそれと類似していることを意味しており、電子線、電界及び応力刺激によっても同様な発光が確認された。

実施例２

実施例１と同じ構成元素を用い、一般式においてxの値の異なる試料（x = 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20)を同じ方法で作成し、空気中にて1500℃で8時間焼成して粉末状試料を得た。

キセノンランプの照射の結果、何れも紫色の発光を示した。

X線回折法による結晶相の同定を行った結果、$0 < x \leqq 0.06$ (x = 0.01、0.02、0.04、0.06の試料)で実施例１と同じ結晶構造となり、$0.06 < x \leqq 0.2$ (x =

0.08、0.10、0.20の試料)で$Eu_2Si_2O_7$ (Powder Diffraction File ナンバー23-0247)に近い結晶構造となることがわかった。

蛍光分光分析の結果、$0 < x \leqq 0.06$を満たす試料はいずれも、波長約330 nmの紫外光で励起の極大を示し、波長約360 nmの光で発光の極大を示していた。一方、$0.06 < x \leqq 0.2$では波長約320 nmの紫外光で励起の極大を示し、波長約400 nmの光で発光の極大を示していた。発光強度は$x = 0.02$及び$x = 0.10$のときにそれぞれのケースでの最大となり、これらの発光出力強度は粉末にしたGSO単結晶の最大出力に対して240%及び220%であった。

実施例3

実施例1において、Gd/Ceの原子比が98/2及び90/10になるようGd, Ceの原料水溶液を混合し、そこへ実施例1に用いたシリカゾルのエタノール溶液を加え、(Gd + Ce)/Siの原子比が33/67($Gd_2Si_2O_7$と同タイプの単一相となる)から20/80($Gd_2Si_2O_7$と+SiO_2との組成物になる)になるような様々の前駆体溶液を用意した。これらの溶液から実施例1と同様に1500℃で8時間焼成した粉末状及び固体の成型試料を作り、X線回折法による結晶相の同定を行った。その結果、Gd/Ceの原子比が98/2の試料は何れも$Gd_2Si_2O_7$型の結晶を含む組成物であることがわかり、Gd/Ceの原子比が90/10の試料は何れも$Eu_2Si_2O_7$型の結晶を含む組成物であることがわかった。

キセノンランプ照射の結果、何れも紫色の発光を示した。

蛍光分光分析を行ったところ、Gd/Ceの原子比が98/2の試料は何れも、波長360 nm付近にピーク極大を示す発光が認められ、Gd/Ceの原子比が90/10の試料は何れも波長400 nm付近にピーク極大を示す発光が認められた。発光の出力強度はどの試料においてもGSO単結晶の最大出力に対して150%以上であった。

実施例４

実施例１において、CeをTbに置き換えて同様な試料を作成した。各試料にキセノンランプを照射したところ1500℃焼成品で緑色の強い発光が確認された。次にX線回折法による結晶相の同定を行った結果、1500℃焼成品では実施例１と同じ結晶構造を示すことがわかった。

実施例５

実施例１において、CeをEuに置き換えて同様な試料を作成した。各試料にキセノンランプを照射したところ1500℃焼成品で赤色の強い発光が確認された。次にX線回折法による結晶相の同定を行った結果、1500℃焼成品では実施例１と同じ結晶構造を示すことがわかった。

実施例６

実施例１及び実施例２で使用したGd及びCeの原料水溶液、及びシリカゾル液（Siを２mol/L含有するオルトケイ酸テトラメチルの加水分解液）を用いて、Ce/Gd/Siのモル比が（１）0.1/2/97.9、（２）0.1/5/94.9、（３）0.1/10/89.9となるように混合し、それぞれ約150 gの前駆体を合成した。ついで、前駆体の一部を直径50 mmのシャーレに鋳込み70℃で12時間処理してゲル化し、120℃で８時間乾燥させて乾燥ゲル3.2ｇを得た。これを800℃で４時間酸素含有雰囲気で焼成し、ついでヘリウムガス雰囲気中で1300℃まで5時間かけて昇温してガラス化した。得られたガラスは部分的に透明であった。ガラスの一部を粉砕してX線回折法で分析した結果、シリカガラスのマトリックス中に実施例１と同じ結晶質が含まれていることが確認された。キセノンランプを照射してみたところ、Gdが2モル％の試料（１）を用いた場合はごく弱い紫色の発光が認められ、Gdが５モル％以上の試料（２）及び（３）を用いた場合は紫色の強い発光が認められた。

更に蛍光分光分析を行った結果、波長360nmまたは波長400nm付近にピーク極大を示す発光が認められた。

実施例７

実施例１において、Gd/Ceの原子比が98/2になるようGd, Ceの原料水溶液を混合し、シリカのスラリーに滴下し、滴下後の粉末試料を濾過して乾燥粉末を得た。ここで、シリカのスラリーは、(Gd + Ce)/Siが20/80～8/92の範囲内に収まるようにシリカ微粒子（平均粒径１μm以下）を測り取り、それを25%アンモニア水80mlに分散させたものである。得られた乾燥粉末に対して15質量%の水酸化ナトリウムを加え、混合した後、1100℃で焼成して、ガスバーナーで融解し、マトリックスガラス中に蛍光体が分散した組成物を得た。この組成物は、透明で、紫外線を当てると青色に光った。

また、上記乾燥試料に、ホウ酸、ナトリウム以外のアルカリ金属を添加、又は未添加で、マトリックスがホウケイ酸ガラス、石英、クリストバル石である蛍光体組成物が得られ、いずれの組成物も再加熱することにより、容易に形状を変化させることができた。

実施例８

実施例２で作成したｘ＝0.02の粉末試料（蛍光体）と、石英ガラス粉末を、乳鉢で粉砕混合することにより、蛍光体含有量0～10質量%（0, 1, 2, 4, 5, 8, 10質量%）の蛍光体組成物を得た。

蛍光体組成物から３ｃｍ離れた位置に紫外線ランプを置き、蛍光灯下で、紫色の発光を目視観察した。蛍光体含有量が0質量%では発光が見られず、1, 2, 4質量%ではかすかな発光、5, 8質量%では明確な発光、10質量%では強い発光が認められた。

産業上の利用の可能性

本発明の蛍光体は、発光効率が高く、また本発明の蛍光体組成物は、加工性に優れ、かつ発光効率が高く、いずれもシンチレータ材料等として好適に使用できる。

請求の範囲

１．　一般式$(A_{1-x}B_x)_2Si_2O_7$（式中、AはGd、Y、Lu及びLaからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、BはA以外の希土類元素から選ばれる少なくとも１種であり、$0 < x \leqq 0.2$である）で表される蛍光体。

２．　$0.005 \leqq x \leqq 0.06$である請求項１記載の蛍光体。

３．　$Gd_2Si_2O_7$構造を有する請求項１又は２記載の蛍光体。

４．　AがGdであり、BがCe、Tb又はEuである請求項１～３のいずれか１項記載の蛍光体。

５．　BがCeである請求項４記載の蛍光体。

６．　請求項１～５のいずれか１項記載の蛍光体を少なくとも５質量％含む蛍光体組成物。

７．　マトリックス中に、請求項１～５のいずれか１項記載の蛍光体を少なくとも５質量％含有する蛍光体組成物。

８．　マトリックスが、シリカガラス、ホウケイ酸ガラス、石英及びクリストバル石からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項７記載の蛍光体組成物。

９．マトリックスが、ポリマー樹脂である請求項７記載の蛍光体組成物。

１０．請求項１～５のいずれか１項記載の蛍光体又は請求項６～９のいずれか１項記載の蛍光体組成物からなるシンチレータ。

１１．請求項１０記載のシンチレータを用いた放射線検出器。

FIG.1

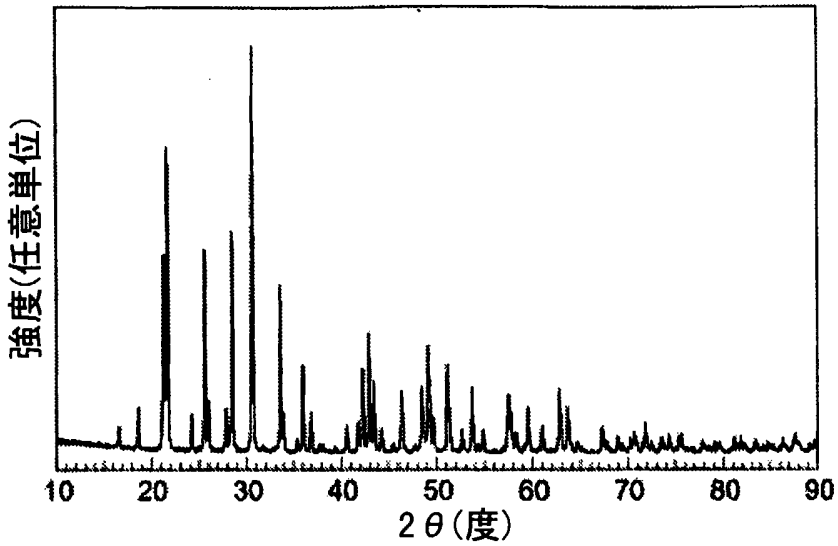
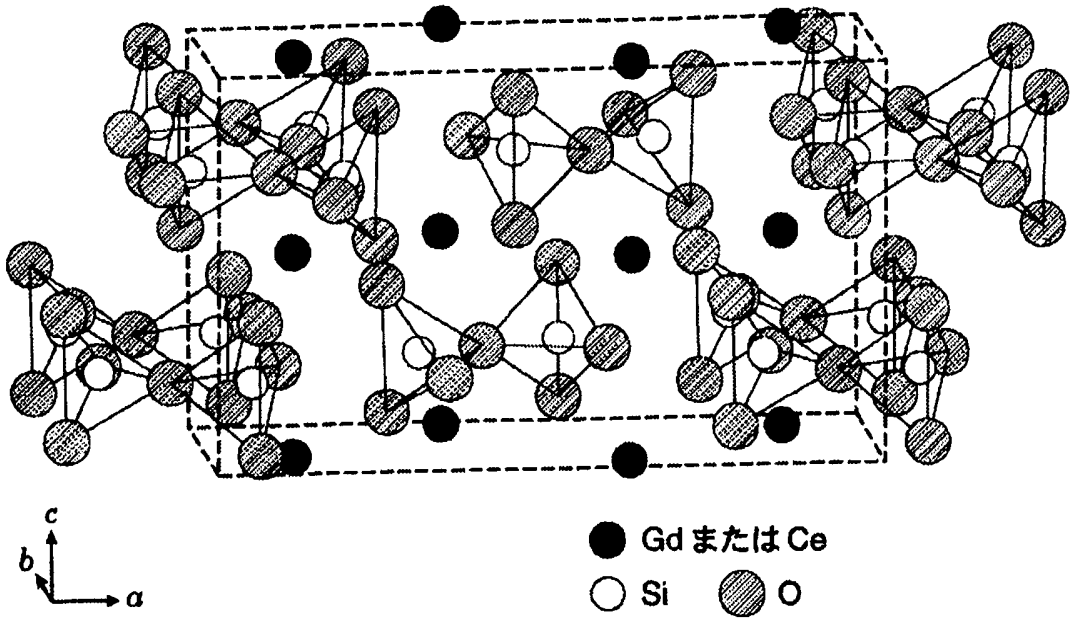


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09K11/79, G01T1/20

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)
Int.Cl[7] C09K11/79, G01T1/20, -1/208

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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 Y	JP 53-64685 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 09 June, 1978 (09.06.78), Claims; page 3, upper right column, line 7 (Family: none)	1-2 6-9
X Y	US 3715611 A (U.S. Philips Corp.), 06 February, 1973 (06.02.73), Claims; table 1 & JP 48-37914 B1	1-2 6-9
X Y	JP 56-5883 A (Kasei Optonix, Ltd.), 21 January, 1981 (21.01.81), Claims; example 5 (Family: none)	1-5 6-9

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
19 May, 2003 (19.05.03)	03 June, 2003 (03.06.03),
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03821

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 56-155283 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 01 December, 1981 (01.12.81), Claims; example 3; tables 5 to 6 (Family: none)	1-5 6-9
X Y	JP 54-62988 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.), 21 May, 1979 (21.05.79), Claims; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-4 6-11
X Y	JP 2002-80847 A (Kasei Optonix, Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims; Par. No. [0017]; example 7; comparative example 7 (Family: none)	1-5 6-11
X Y	US 4208611 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 17 June, 1980 (17.06.80), Claims & JP 53-127384 A	1-5 6-9
X Y	JP 57-131278 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 14 August, 1982 (14.08.82), Claims; example 3 (Family: none)	1-5 6-9
X Y	IS 4185201 A (U.S. Philips Corp.), 22 January, 1980 (22.01.80), Claims & JP 53-119794 A Claim 3	1-2 6-11
Y	JP 4-214788 A (Hitachi Metals, Ltd.), 05 August, 1992 (05.08.92), Claims (Family: none)	6-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０３８２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl⁷.　Ｃ０９Ｋ１１／７９,Ｇ０１Ｔ１／２０

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.Cl⁷.　Ｃ０９Ｋ１１／７９,Ｇ０１Ｔ１／２０－１／２０８

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

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 53-64685 A(東京芝浦電気株式会社)1978.06.09 特許請求の範囲、第３頁右上欄第７行　　(ファミリーなし)	1-2 6-9
X Y	US 3715611 A(U.S.Philips Corporation)1973.02.06 特許請求の範囲、第１表　& JP 48-37914 B1	1-2 6-9
X Y	JP 56-5883 A(化成オプトニクス株式会社)1981.01.21 特許請求の範囲、実施例５　　(ファミリーなし)	1-5 6-9

[x] 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	国際調査報告の発送日
１９．０５．０３	03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　９１５５
藤原　浩子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０３８２１

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 56-155283 A(東京芝浦電気株式会社)1981.12.01 特許請求の範囲、実施例３、第５～６表　(ファミリーなし)	1-5 6-9
X Y	JP 54-62988 A(中国塗料株式会社)1979.05.21 特許請求の範囲、第2頁右上欄第3行～左下欄第2行　(ファミリーなし)	1-4 6-11
X Y	JP 2002-80847 A(化成ｵﾌﾟﾄﾆｸｽ株式会社)2002.03.22 特許請求の範囲、段落0017、実施例7、比較例７　(ファミリーなし)	1-5 6-11
X Y	US 4208611 A(東京芝浦電気株式会社)1980.06.17 特許請求の範囲　& JP 53-127384 A	1-5 6-9
X Y	JP 57-131278 A(東京芝浦電気株式会社)1982.08.14 特許請求の範囲、実施例３　(ファミリーなし)	1-5 6-9
X Y	US 4185201 A(U.S.Philips Corporation)1980.01.22 特許請求の範囲　& JP 53-119794 A 請求項３	1-2 6-11
Y	JP 4-214788 A(日立金属株式会社)1992.08.05 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	6-11