

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/028104 A1(51) 国際特許分類:
C09K 11/59 (2006.01)

(ISOBÉ, Toshinori) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-415 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016370

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2005年8月31日 (31.08.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

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

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-259337 2004年9月7日 (07.09.2004) JP
特願2004-281057 2004年9月28日 (28.09.2004) JP
特願2005-174715 2005年6月15日 (15.06.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久世 智 (KUZE, Satoru) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-311 Ibaraki (JP). 大野 慶司 (ONO, Keiji) [JP/JP]; 〒1760013 東京都練馬区豊玉中 1-4-16-211 Tokyo (JP). 宮崎 進 (MIYAZAKI, Susumu) [JP/JP]; 〒3001525 茨城県取手市桜が丘 1622-61 Ibaraki (JP). 今成 裕一郎 (IMANARI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保 2-13-10-401 Ibaraki (JP). 磯部 敏典

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。

(54) Title: PHOSPHOR, PHOSPHOR PASTE AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体、蛍光体ペースト及び発光素子

(57) Abstract: Disclosed are a phosphor, a phosphor paste and a light-emitting device. Specifically disclosed is a phosphor containing a compound represented by the following formula (1). $\text{Ca}_a\text{Sr}_b\text{Eu}_{1-a-b}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (1) [In the formula (1), $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.4 \leq b \leq 0.7$, and $a + b \leq 0.990$.] Also specifically disclosed is a phosphor containing a compound represented by the formula (2) below, while containing Eu as an activator. $3(\text{M}^1\text{O}) \cdot m(\text{M}^2\text{O}) \cdot n(\text{M}^3\text{O}_2)$ (2) [In the formula (2), M^1 represents at least one element selected from the group consisting of Ca, Sr and Ba, M^2 represents at least one element selected from the group consisting of Mg and Zn, M^3 represents at least one element selected from the group consisting of Si and Ge, $1 \leq m \leq 1.5$, $2 \leq n \leq 2.6$, and $m + n > 3$.](57) 要約: 蛍光体、蛍光体ペースト及び発光素子が提供される。蛍光体は、式(1)で示される化合物を含む。 $\text{Ca}_a\text{Sr}_b\text{Eu}_{1-a-b}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (1) [式(1)中、 $0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.7$ 、 $a + b \leq 0.990$] また、蛍光体は、式(2)で示される化合物、及び、付活剤として Eu を含む。 $3(\text{M}^1\text{O}) \cdot m(\text{M}^2\text{O}) \cdot n(\text{M}^3\text{O}_2)$ (2) [式(2)中、 M^1 は Ca、Sr 及び Ba からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、 M^2 は Mg 及び Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、 M^3 は Si 及び Ge からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、 $1 \leq m \leq 1.5$ 、 $2 \leq n \leq 2.6$ 、 $m + n > 3$ 。]

明 細 書

蛍光体、蛍光体ペースト及び発光素子

5 技術分野

本発明は、蛍光体、蛍光体ペースト及び発光素子に関する。

背景技術

蛍光体は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」とする。）及び希ガスランプな
 10 どの真空紫外線励起発光素子を含む、各種の発光素子に用いられ、アルミン酸塩、ケイ酸塩
 を含む蛍光体が知られている。例えば、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$
 （IEICE Transaction on Electronics Special Issue on Electronic Displays, The Institute of
 Electronics, Information and Communication Engineers E-85-C, 2002 年 11 月, p.1888~1894）、
 $\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ （特開 2004-26922 号公報）、 $\text{Ca}_{0.9215}\text{Sr}_{0.0785}\text{Eu}$
 15 $_{0.08}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ （特開 2002-332481 号公報）が知られている。

しかし、発光素子の性能向上の観点から、優れた輝度特性をもつ蛍光体が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、優れた輝度特性をもつ蛍光体を提供することにある。また、本発明の目
 20 的は、このような蛍光体を含む蛍光体ペースト、発光素子を提供することにある。

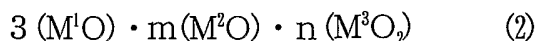
本発明者らは、上記課題を解決するため、蛍光体の輝度特性向上について検討した結果、
 本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、式(1)で示される化合物を含む蛍光体 I を提供する。



25 [式(1)中、 $0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.7$ 、 $a+b \leq 0.990$]

本発明は、式(2)で示される化合物、及び、付活材としてEuを含む蛍光体IIを提供する。



[式(2)中、 M^1 はCa、Sr及びBaからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

M^2 はMg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

5 M^3 はSi及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

$1 \leq m \leq 1.5$ 、

$2 \leq n \leq 2.6$ 、

$m+n > 3$ 。]

また、本発明は、前記の蛍光体I又は蛍光体IIと、有機物を含む蛍光体ペーストを提供す
10 る。

さらに、本発明は、前記の蛍光体I又は蛍光体IIと、電極を含む発光素子を提供する。

本発明の蛍光体Iは、真空紫外線照射などにより励起され、高輝度の光を発するので、光
量が要求される発光素子に好適である。本発明の蛍光体IIは、プラズマや真空紫外線に曝露
されたときでも輝度低下が低減され、輝度の経年変化が小さいので、長期間使用する発光素
15 子に好適である。

図面の簡単な説明

図1は、参照例3、4及び5、実施例5及び7の蛍光体について、輝度維持率(=真空紫外
線照射処理後の輝度/初期輝度 L_0)と真空紫外線の照射時間の相関を示す。

20 図2は、参照例3、実施例7及び8の蛍光体のX線回折図形を示す。

図3は、実施例5、参照例4及び実施例9の蛍光体のX線回折図形を示す。

図4は、実施例5、参照例4及び実施例9の蛍光体のX線回折図形(拡大図)を示す。

発明を実施するための形態

25 蛍光体I

本発明の蛍光体 I は、前記式 (I) で示される化合物を含む。

式 (I) 中、 a は、 0.4 以上、好ましくは 0.46 以上、さらに好ましくは 0.47 以上であり、また 0.7 以下、好ましくは 0.53 以下、さらに好ましくは 0.52 以下である。

b は、 0.4 以上、好ましくは 0.46 以上、さらに好ましくは 0.47 以上であり、また 0.7 以下、好ましくは 0.53 以下、さらに好ましくは 0.52 以下である。

また、 a は b と等しいことが好ましい。

a と b の合計は 0.990 以下である。より高い輝度の蛍光体を得る観点から、 a と b の合計は 0.9 より大きく、 0.990 以下 ($0.01 \leq 1 - a - b < 0.1$; $1 - a - b$ は付活剤である Eu の量を示す。) が好ましく、 0.98 以上、 0.990 以下 ($0.010 \leq 1 - a - b \leq 0.02$) がより好ましい。

前記の蛍光体 I は、例えば、Xe などのプラズマ放電により発生する波長 200 nm 以下の真空紫外線 (波長 147 nm 、 172 nm など) の照射により励起され、高輝度の青色を発する。また、蛍光体 I は、温度上昇による輝度低下が小さいため、真空紫外線励起発光素子として稼働させ、蛍光体の温度が高くなった場合 (例えば、 100°C) でも、高輝度で発光する。従って、PDP 及び希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子として好適である。

前記の蛍光体 I は、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により前記式 (I) で示される化合物となり得る混合物を焼成することにより調製される。

金属化合物は、例えば、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、ユーロピウム化合物、マグネシウム化合物、ケイ素化合物である。

カルシウム化合物は、例えば、純度 99% 以上の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化合物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は、純度 99.9% 以上の酸化物である。

ストロンチウム化合物は、例えば、純度 99% 以上の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は、純度 99.9% 以上の酸化物である。

ユーロピウム化合物は、例えば、純度 99% 以上の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得るもの、又は、純度 99% 以上の酸化物である。

マグネシウム化合物は、例えば、純度 99% 以上の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は、純度 99% 以上の酸化物である。

ケイ素化合物は、例えば、純度 99% 以上の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物、又は、純度 99% 以上の酸化物である。

また、金属化合物は、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、ユーロピウム化合物、マグネシウム化合物又はケイ素化合物を 2 種以上含有する複合塩であってもよい。

これらの化合物は、通常、 $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Eu} : \text{Mg} : \text{Si}$ のモル比が $a : b : (1 - a - b) : 1 : 2$ [$0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.4 \leq b \leq 0.7$, $a + b \leq 0.990$] を満足するように秤量され、混合される。例えば、 $\text{Ca}_{0.47}\text{Sr}_{0.47}\text{Eu}_{0.06}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で示される化合物を含む蛍光体 I を製造する場合、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 は、 $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Eu} : \text{Mg} : \text{Si}$ のモル比が $0.47 : 0.47 : 0.06 : 1 : 2$ を満足するように秤量され、混合される。混合は、例えば、ボールミル、V 型混合機又は攪拌機を用いて行えばよい。

焼成は、 900°C 以上、好ましくは 1000°C 以上、より好ましくは 1100°C 以上、 1500°C 以下、好ましくは 1200°C 以下、より好ましくは 1160°C 以下、0.3 時間以上、好ましくは 1 時間以上、100 時間以下、より好ましくは 10 時間以下の条件下で行え

ばよい。焼成は、還元雰囲気下で行うことが好ましく、例えば、水素を約0.1体積%～約10体積%含む窒素、水素を約0.1体積%～約10体積%含むアルゴン雰囲気下で行うことが好ましい。また、焼成前、金属化合物の混合物に、適量の炭素を添加してもよい。炭素を添加することにより、焼成はさらに強い還元雰囲気で行われる。蛍光体の結晶性を高めるため、焼成前、金属化合物の混合物に、適量のフラックス（例えば、 NH_4Cl ）を添加してもよい。焼成は、2回以上行ってもよい。焼成を2回以上行うことにより、得られる蛍光体の輝度が向上する。

金属化合物が水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解して酸化物になり得るものの場合、焼成前、金属化合物を仮焼してもよい。仮焼は、金属化合物を酸化物に変える条件、又は結晶水を除去する条件で行えばよく、例えば、400℃以上、前記の焼成温度未満で保持すればよい。仮焼は、不活性ガス雰囲気；大気雰囲気等の酸化性雰囲気；還元性雰囲気いずれで行ってもよい。

得られる焼成物を粉碎してもよい。粉碎は、例えば、ボールミル、ジェットミルを用いて行えばよい。また、焼成物を洗浄、又は分級してもよい。

蛍光体Ⅱ

本発明の蛍光体Ⅱは、前記式(2)で示される化合物、及び、付活剤としてEuを含む。

式(2)中、 M^1 は、Ca、Sr、Baであり、好ましくはCaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとSrとBaであり、より好ましくはSrとBa、CaとSrとBaである。

M^2 は、Mg、Znであり、好ましくはMgである。

M^3 は、Si、Geであり、好ましくはSiである。

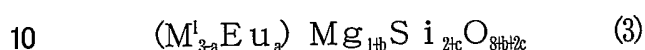
mは、1以上、1.5以下であり、nは、2以上2.6以下である。

mとnの合計は、3より大きい。mとnの合計は、プラズマ曝露時及び真空紫外線曝露時の輝度減少を低減する観点から、好ましくは3.01以上、より好ましくは3.02以上、さ

らに好ましくは3.05以上であり、通常3.5以下、好ましくは3.2以下、より好ましくは3.15以下である。

式(2)で示される化合物は、母結晶と呼ばれることがある。母結晶と付活剤を含む蛍光体Ⅱは、真空紫外線照射などによる励起により発光し、かつ、プラズマ曝露時及び真空紫外線曝露時の輝度低下が少ない。

蛍光体Ⅱは、式(2)で示される化合物、及び、付活剤としてEuを含むものであるが、真空紫外線励起時の輝度が高くなること、及びプラズマ曝露時及び真空紫外線曝露時の輝度低下が低減される観点から、中でも、式(3)で示される化合物であることが好ましい。



式(3)中、M'は、Ca、Sr、Baであり、好ましくはCaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとSrとBaであり、より好ましくはSrとBa、CaとSrとBaである。

aは、0を超え、好ましくは0.0001以上、より好ましくは0.001以上、さらに好ましくは0.005以上であり、0.5以下、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.

3以下、さらに好ましくは0.1以下である。

bは、0以上、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.03以上であり、0.5以下、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.15以下である。

cは、0以上、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.05以上であり、0.6以下、

好ましくは0.4以下、より好ましくは0.3以下である。

bとcの合計は、0より大きい。bとcの合計は、プラズマ曝露及び真空紫外線曝露時の輝度低下を低減する観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.05以上であり、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.15以下である。

また、b及びcがいずれも0より大きいことが好ましい。

5 蛍光体Ⅱは、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末X線回折装置を用いて測定した、回折角 2θ を $10^\circ \sim 50^\circ$ の範囲とする粉末X線回折図形において、最大強度を持つ回折ピークmaxが回折角 2θ で $32^\circ \sim 33.5^\circ$ の範囲に存在し、かつ回折角 2θ で $29^\circ \sim 31^\circ$ の範囲に回折ピークが実質的に存在しないことが好ましい。

“回折角 2θ で $29^\circ \sim 31^\circ$ の範囲に回折ピークが実質的に存在しない”は、例えば、回折角 2θ で $32^\circ \sim 33.5^\circ$ の範囲に存在する回折ピークmaxの強度を I_p とし、回折角 2θ で $29^\circ \sim 31^\circ$ の範囲に存在する回折ピークの強度を I_i としたとき、 I_i と I_p の比 I_i/I_p が0.001以下であることを表す。

10

蛍光体Ⅱは、さらに、共付活剤としてAl、Sc、Y、La、Gd、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi又はMnを含んでもよい。共付活剤は1種又は2種以上であってもよい。共付活剤の量は、蛍光体全重量に対して、通常100ppm以上、50000ppm以下である。

15

前記の蛍光体Ⅱは、例えば、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成により前記式(2)で示される化合物と付活剤を含むものとなり得る混合物を焼成することにより調製される。

20 金属化合物は、例えば、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテニウム、ビスマス、マンガンの化合物であり、これらの酸化物、又は水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解又は酸化して酸化物になりうるものである。また、金属化合物が

フッ化物、塩化物のようなハロゲン化物である場合、高い結晶性又は大きい平均粒径を有する蛍光体Ⅱが得られることがある。

混合は、例えば、ボールミル、V型混合機、攪拌機等を用いて行えばよい。混合は、乾式、

5 湿式、好ましくは乾式で行えばよい。

焼成は、900℃以上、1500℃以下、1時間以上、100時間以下の条件下で行えばよい。焼成は、窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴンのような酸化性雰囲気；水素を0.1から10体積％含有する水素含有窒素、

10 水素を0.1から10体積％含有する水素含有アルゴンのような還元性雰囲気、好ましくは還元雰囲気下で行えばよい。また、焼成前、金属化合物の混合物に、適量の炭素を添加してもよい。炭素を添加することにより、焼成はさらに強い還元雰囲気で行われる。蛍光体の結晶性を高めるため、焼成前、金属化合物の混合物に、適量のフラックスを添加してもよい。

フラックスは、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、NaCl、KCl、Li₂CO₃、

15 Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、NH₄F・HF、NH₄Cl、NH₄I、MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂である。得られる蛍光体Ⅱは、平均粒径が通常、約0.1～約2μmである。フラックスを用いると、平均粒径が約10μm以上の蛍光体Ⅱが得られる。焼成は、2回以上行ってもよい。焼成を2回以上行うことにより、得られる蛍光体の輝度が向上する。

20

金属化合物が水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解して酸化物になり得るものの場合、焼成前、金属化合物を仮焼してもよい。仮焼は、金属化合物を酸化物に変える条件、又は結晶水を除去する条件で行えばよく、例えば、400℃以上、前記の焼成温度未満で保持すればよい。仮焼は、不活性ガス雰囲気；大気雰囲気のような酸化性雰囲気；還元性雰囲気いずれで行ってもよい。

25

得られる焼成物を粉碎してもよい。粉碎は、例えば、ボールミル、ジェットミルを用いて行えばよい。また、この焼成物を洗浄、又は分級してもよい。

5 蛍光体ペースト

本発明の蛍光体ペーストは、上記の蛍光体Ⅰ又は蛍光体Ⅱを含むものであり、通常、蛍光体と有機物を含む。

有機物は、例えば、溶剤、バインダーである。

溶剤は、例えば、1価アルコールのうち高沸点のもの；エチレングリコールやグリセリン
10 に代表されるジオールやトリオールなどの多価アルコール；アルコールをエーテル化又はエステル化した化合物（エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルアセテート）である。
15

バインダーは、例えば、セルロース系樹脂（エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、変性セルロースなど）、アクリル系樹脂（アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベ
20

ンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニ
ルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタ
クリレート、スチレン、 α -メチルスチレンアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリ
ロニトリル、メタアクリロニトリルなどの単量体のうちの少なくとも1種の重合体)、エチ
5 レン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、プロピレ
ングリコール、ポリエチレンオキサイド、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール樹
脂である。

蛍光体ペーストは、例えば、特開平10-255671号公報記載のように、蛍光体I又
10 は蛍光体II、バインダー及び溶剤を混練する方法により調製すればよい。混練は、例えば、
ボールミルや三本ロールを用いて行えばよい。

蛍光体ペーストを、基板に塗布後、熱処理して得られる蛍光体層は、蛍光体の特性を保持
しており、例えば、蛍光体IIを含む蛍光体ペーストを用いれば、プラズマ曝露時及び真空紫
15 外線曝露時の輝度低下が少ない蛍光体層が形成される。

基板は、例えば、材質がガラス、樹脂フィルムであり、形状が板状、容器状、又はフレキ
シブルであってもよい。

塗布は、例えば、スクリーン印刷法、インクジェット法を用いて行えばよい。

熱処理は、蛍光体ペースト中の有機物が揮発、燃焼又は分解し、かつ蛍光体の特性（発光
20 性能等）が損なわれない条件で行えばよく、通常300℃～600℃に加熱すればよい。塗
布後、熱処理前に、基板を室温～300℃で乾燥してもよい。

発光素子

本発明の発光素子は、上記の蛍光体I又は蛍光体IIを含むものであり、通常、蛍光体以外
25 に電極を含む。発光素子は、例えば、PDP、希ガスランプのような真空紫外線励起発光素

子；フィールドエミッションディスプレイのような電子線励起発光素子；高負荷蛍光ランプ（ランプの管壁の単位面積当りの消費電力が大きな小型の蛍光ランプ）のような紫外線励起発光素子である。また、本発明の発光素子は、励起源として、発光ダイオード（青色LED、紫外LEDなど）を含むものであってもよい。

5

PDPは、背面基板、蛍光体層、透明電極、バス電極、誘電体層及び表面基板を含む。このようなPDPは、例えば、特開平10-195428号公報記載の方法で製造すればよい。PDPの製造方法として、例えば、(a)～(c)の工程を含む方法が挙げられる。

(a)背面基板の内面の、隔壁で仕切られ、アドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と
10 隔壁面に、青色発光用蛍光体ペースト、赤色発光用蛍光体ペースト及び緑色発光用蛍光体ペーストを、それぞれ（スクリーン印刷などによって）塗布し、約300℃～約600℃の温度範囲で焼成し、蛍光体層を形成する工程、

(b)得られた蛍光体層に、直交する方向の透明電極及びバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する工程、

15 (c)背面基板と表面ガラス基板に囲まれた内部を排気して減圧の希ガス（Xe、Neなど）を封入し、放電空間を形成する工程。

また、希ガスランプも、原料として上記の蛍光体ペーストを用いる以外、公知の方法と同様な操作により製造すればよい。

20 フィールドエミッションディスプレイは、例えば、特開2002-138279号公報記載の方法で製造すればよい。フィールドエミッションディスプレイの製造方法として、例えば、(d)～(g)の工程を含む方法が挙げられる。

(d)青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体を、それぞれ、ポリビニルアルコール水溶液に分散して、青色蛍光体ペースト、緑色蛍光体ペースト、赤色蛍光体ペーストを調製する工程、

(e) 各々の蛍光体ペーストをガラス基板上に塗布後、熱処理して蛍光体層を形成し、フェイスプレートを得る工程、

(f) フェイスプレートと、多数の電子放出素子を有するリアプレートとを支持枠を介して組立てる工程、

5 (g) フェイスプレートとリアプレートの間隙を真空排気して気密封止する工程。

高負荷蛍光ランプは、例えば、特開平10-251636号公報記載の方法により製造すればよい。高負荷蛍光ランプの製造方法として、例えば、(h)～(l)の工程を含む方法が挙げられる。

10 (h) 緑色蛍光体、赤色蛍光体、青色蛍光体をポリエチレンオキサイド水溶液などに分散して、蛍光体ペーストを調製する工程、

(i) 蛍光体ペーストをガラス管内壁に塗布し、乾燥する工程、

(j) ガラス管を300～600℃で熱処理し、ガラス管内壁に蛍光体層を形成する工程、

(k) ガラス管に、フィラメントを装着する工程、

15 (l) ガラス管内を、排気した後、低圧の希ガス（Ar、Kr、Ne等）及び水銀を封入して口金を取り付けて放電空間を形成する工程。

励起源としてLEDを含む発光素子は（例えば、白色LED）、例えば、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報記載の方法により製造すればよく、蛍光体I
20 又は蛍光体IIを、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、シリコンゴムのような透光性樹脂中に分散させ、得られた樹脂組成物を青色LED又は紫外LEDを取り囲むように成形すればよい。

実施例

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

蛍光体 I

5 参照例 1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）を、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が 0.892 : 0.1 : 0.004 : 1 : 2 を満足するように、秤量し、混合した。混合物を、2
10 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃、2時間焼成し、室温（25℃）まで冷却後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1180℃、2時間焼成して、 $\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 〔式（1）において、 $a=0.892$ 、 $b=0.1$ である。〕を含む蛍光体(1)を得た。

15 [蛍光体の輝度評価]

蛍光体(1)は、6.7Pa（ 5×10^{-2} Torr）以下の真空槽内、室温でエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射したとき、青色を発光した。このときの輝度 $L_{146\text{nm}}$ を100とした。

20 蛍光体(1)は、6.7Pa（ 5×10^{-2} Torr）以下の真空槽内、室温でエキシマ172nmランプ（ウシオ電機社製、H0016型）を用いて真空紫外線を照射したとき、青色を発光した。このときの輝度 $L_{172\text{nm}}$ を100とした。

蛍光体(1)は、6.7Pa（ 5×10^{-2} Torr）以下の真空槽内、100℃に加熱し、エキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射したとき、青色の発光した。このときの輝度 $L_{146\text{nm}}(100^\circ\text{C})$ を100とした。

実施例 1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、

- 5 SiO_2 ）を、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が $0.48 : 0.5 : 0.01 : 1 : 2$ を満足するように秤量し、混合した。混合物を 2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、 1100°C で 2 時間焼成した後、室温（ 25°C ）まで冷却し、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、 1100°C で 2 時間焼成して、 $\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 〔式（1）において、 $a=0.48$ 、 $b=0.5$ である。〕を含む蛍光体(2)を得た。

- 10 蛍光体(2)について、参照例 1 の[蛍光体の輝度評価]と同じ条件で輝度（ $L_{146\text{nm}}$ 、 $L_{172\text{nm}}$ 、 $L_{146\text{nm}}(100^\circ\text{C})$ ）を測定した。結果を、各々、表 1、2 及び 3 に示す。

表1

		組成	$L_{146\text{nm}}$
参照例1	蛍光体(1)	$\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	100
実施例1	蛍光体(2)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	106
実施例2	蛍光体(3)	$\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	111
実施例3	蛍光体(4)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Eu}_{0.04}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	109
参照例2	蛍光体(5)	$\text{Ca}_{0.592}\text{Sr}_{0.4}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	73
実施例4	蛍光体(6)	$\text{Ca}_{0.494}\text{Sr}_{0.494}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	116

表2

		組成	$L_{172\text{nm}}$
参照例1	蛍光体(1)	$\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	100
実施例1	蛍光体(2)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	163
実施例2	蛍光体(3)	$\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	214
実施例3	蛍光体(4)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Eu}_{0.04}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	199
実施例4	蛍光体(6)	$\text{Ca}_{0.494}\text{Sr}_{0.494}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	193

5

表3

		組成	$L_{146\text{nm}}(100^\circ\text{C})$
参照例1	蛍光体(1)	$\text{Ca}_{0.892}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	100
実施例1	蛍光体(2)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	114
実施例2	蛍光体(3)	$\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	129
実施例3	蛍光体(4)	$\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Eu}_{0.04}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	146
実施例4	蛍光体(6)	$\text{Ca}_{0.494}\text{Sr}_{0.494}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$	160

実施例 2

実施例 1 において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.49 : 0.49 : 0.01 : 1 : 2 に変更したこと、及び、焼成温度を 1160℃ に変更した以外、同じ操作を行って、 $\text{Ca}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ [式 (1) において、 $a=0.49$ 、 $b=0.49$ である。] を含む蛍光体 (3) を得た。

蛍光体 (3) について、参照例 1 の [蛍光体の輝度評価] と同じ条件で輝度を測定した。結果を表 1、2 及び 3 に示す。

実施例 3

10 実施例 1 において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.48 : 0.48 : 0.02 : 1 : 2 に変更したこと、及び、焼成温度を 1150℃ に変更した以外、同じ操作を行って、 $\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Eu}_{0.04}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ [式 (1) において、 $a=0.48$ 、 $b=0.48$ である。] を含む蛍光体 (4) を得た。

15 蛍光体 (4) について、参照例 1 の [蛍光体の輝度評価] と同じ条件で輝度を測定した。結果を表 1、2 及び 3 に示す。

参照例 2

参照例 1 において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を 0.592 : 0.4 : 0.004 : 1 : 2 に変更した以外、同じ操作を行って、 $\text{Ca}_{0.592}\text{Sr}_{0.4}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ [式 (1) において、 $a=0.592$ 、 $b=0.4$ である。] を含む蛍光体 (5) を得た。

蛍光体 (5) について、参照例 1 の [蛍光体の輝度評価] と同じ条件で輝度 $L_{146\text{nm}}$ を測定した。結果を表 1 に示す。

25 実施例 4

実施例1において、 $\text{CaCO}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比を0.494 : 0.494 : 0.006 : 1 : 2に変更したこと、及び、焼成温度を1150℃に変更した以外、同じ操作を行って、 $\text{Ca}_{0.494}\text{Sr}_{0.494}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 〔式(1)において、 $a=0.494$ 、 $b=0.494$ である。〕を含む蛍光体(6)を得た。

- 5 蛍光体(6)について、参照例1の[蛍光体の輝度評価]と同じ条件で輝度を測定した。結果を表1、2及び3に示す。

蛍光体Ⅱ

参照例3

- 10 炭酸バリウム（日本化学工業（株）製、純度99%以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、純度99.9%）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、純度99.99%）を、 $\text{Ba} : \text{Ca} : \text{Mg} : \text{Si} : \text{Eu}$ のモル比が0.98 : 2.0 : 1.0 : 2.0 : 0.02を満足するように、秤量し、乾式ボールミルで4時間混合後、粉砕ボールと混合粉末を分離して得た混合粉末を得た。得られた混合粉末を、アルミナボートを用いて、水素を2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気下、1200℃で2時間焼成し、その後室温まで徐冷して、 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 〔式(3)中、 M^1 がBa及びCa、 $a=0.02$ 、 $b=c=0$ 〕を含む蛍光体(7)を得た。

- 20 蛍光体(7)は、平均粒径が0.6 μm であった。平均粒径は、走査電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-5500）により観察される粒子のうち、50個を任意に選定し、粒子の粒径を測定し、その平均値で表した。

蛍光体(7)のX線回折図形を図2に示す。X線回折図形は、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末X線回折装置（（株）リガク製、RINT2500TTR型）を用いて測定した。

- 25 [蛍光体の輝度評価1]

得られた蛍光体の輝度 L_0 を測定した。

次いで、この蛍光体を、空気雰囲気下、 500°C 、30分保持して加熱処理した。処理後の蛍光体の輝度 L_{HT} を測定した。次いで、蛍光体を、圧力 13.2 Pa 、5体積% Xe —95体積% Ne の雰囲気下、50Wのプラズマに15分間曝露させてプラズマ曝露処理した。

5 処理後の蛍光体の輝度 L_{PT} を測定した。結果を表4に示す。

蛍光体の輝度測定は、蛍光体を真空槽内に設置し、 6.7 Pa ($5 \times 10^{-2}\text{ torr}$) 以下の真空に保持し、146 nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射して行い、輝度は分光放射計（（株）トプコン製、SR-3）を用いて測定した。また、輝度は蛍光体(7)の輝度を100とする相対値で表した。

10

[蛍光体の輝度評価2]

上で得られた蛍光体について、146 nmの真空紫外線照射による輝度の経時変化を測定した。結果を図1に示す。

15 [蛍光体層の形成と輝度評価]

上で得られた蛍光体100重量部、エチルセルロース20重量部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル及びジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセートの混合物160重量部を混練して、蛍光体ペーストを調製し、蛍光体ペーストをガラス基板に塗布、 100°C 乾燥、次いで 500°C の大気雰囲気下、30分間熱処理して、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の

20 蛍光体層を形成した。蛍光体層の輝度 L_{LA} を測定した。結果を表5に示す。

蛍光体層の輝度測定は、蛍光体層が形成されたガラス基板を真空槽内に設置し、 6.7 Pa ($5 \times 10^{-2}\text{ torr}$) 以下の真空に保持し、146 nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて真空紫外線を照射して行い、輝度は分光放射計（（株）トプコン製、SR-3）を用いて測定した。輝度は蛍光体(7)の輝度を100とする相対値で表した。

25

表4

		組成
参照例 3	蛍光体 (7)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$
参照例 4	蛍光体 (8)	$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$
参照例 5	蛍光体 (9)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgLa}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.05}$ (La 9700ppm)
参照例 6	蛍光体 (10)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgAl}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_{8.08}$
実施例 5	蛍光体 (11)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{Mg}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$
実施例 6	蛍光体 (12)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgSi}_{2.06}\text{O}_{8.12}$
実施例 7	蛍光体 (13)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgSi}_{2.1}\text{O}_{8.2}$
実施例 8	蛍光体 (14)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{MgSi}_{2.2}\text{O}_{8.4}$
実施例 9	蛍光体 (15)	$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$
実施例 10	蛍光体 (16)	$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$
実施例 11	蛍光体 (17)	$(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{Mg}_{1.1}\text{La}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.15}$ (La 9700ppm)
実施例 12	蛍光体 (18)	$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.05}\text{Y}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$ (Y 5300ppm)
実施例 13	蛍光体 (19)	$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.05}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$ (Al 1600ppm)

表4 (続き)

	発光色	初期輝度 L_0	加熱処理後の 輝度 L_{HT}	加熱処理及び プラズマ曝露 処理後の輝度 L_{PT}	輝度維持率 L_{PT}/L_0 (%)
参照例 3	青	100	100	85	85
参照例 4	青	121	120	104	86
参照例 5	青	37	30	25	68
参照例 6	青	70	70	60	86
実施例 5	青	95	96	90	95
実施例 6	青	96	96	88	92
実施例 7	青	91	92	88	97
実施例 8	青	88	90	83	94
実施例 9	青	114	114	108	95
実施例 10	青	116	116	110	95
実施例 11	青	41	43	39	95
実施例 12	青	118	120	114	97
実施例 13	青	113	113	109	96

表 5

	初期輝度 L_0	蛍光体層の輝度 L_{LA}	輝度維持率 L_{LA}/L_0 (%)
参照例 3	100	68	68
参照例 4	121	66	55
参照例 5	37	24	65
参照例 6	70	47	67
実施例 5	95	73	77
実施例 6	96	72	75
実施例 7	91	70	77
実施例 8	88	69	78
実施例 9	114	81	71
実施例 10	116	85	73
実施例 11	41	39	95
実施例 12	118	87	74
実施例 13	113	79	70

参照例 4

炭酸バリウム（日本化学工業（株）製、純度 99% 以上）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業（株）製、純度 99% 以上）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、純度 99% 以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度 99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、純度 99.99%）を、Ba : Sr : Mg : Si : Eu のモル比が 0.48 : 2.5 : 1.0 : 2.0 : 0.02 を満足するように、秤量した以外、参照例 3 と同じ操作を行って、 $(Ba_{0.48}Sr_{0.5}Eu_{0.02})Sr_2MgSi_2O_8$ [式(3)中、M' が Ba 及び Sr であり、 $a=0.02$ 、 $b=c=0$ 。) を含む蛍光体(8)を得た。

蛍光体(8)は、平均粒径が $0.4\mu m$ であった。蛍光体(8)の X 線回折図形を図 3 及び 4 に示す。蛍光体(8)について、参照例 3 の[蛍光体の輝度評価 1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を表 4 に示す。蛍光体(8)について、参照例 3 の[蛍光体の輝度評価 2]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を図 1 に示す。

また、蛍光体(8)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

参照例5

- 5 炭酸バリウム（日本化学工業（株）製、純度99%以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、純度99.9%）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）、純度99.99%）、酸化ランタン（信越化学（株）、純度99.99%）を、Ba:Ca:Mg:Si:Eu:Laのモル比が0.98:2.0:1.0:2.0:0.02:0.03を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、
10 $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca_2MgL a_{0.03}Si_2O_{8.05}$ [式(3)中、M¹がBa及びCaであり、a=0.02、b=c=0、蛍光体に対しLaを3mol%含む。)を含む蛍光体(9)を得た。

- 蛍光体(9)は、平均粒径が0.8μmであった。蛍光体(9)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を表4に示す。蛍光体(9)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価2]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を図1に示す。
15

また、蛍光体(9)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

参照例6

- 20 炭酸バリウム（日本化学工業（株）、純度99%以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）、純度99.9%）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）、純度99.99%）、水酸化アルミニウム（住友化学（株）、純度99%以上）を、Ba:Ca:Mg:Si:Eu:Alのモル比が0.98:2.0:1.0:2.0:0.02:0.05を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、
25

(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca₂MgAl_{0.98}Si₂O_{8.08} [式(3)中、M¹がBa及びCaであり、a=0.02、b=c=0、蛍光体に対しAlを5mol%含む。]を含む蛍光体(10)を得た。

蛍光体(10)は、平均粒径が0.7 μmであった。蛍光体(10)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を表4に示す。

- 5 また、蛍光体(10)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

実施例5

- 炭酸バリウム（日本化学工業（株）、純度99%以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリア
10 ルズ（株）、純度99.9%）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）、純度99.99%）を、Ba:Ca:Mg:Si:Euのモル比が0.98:2.0:1.1:2.0:0.02を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca₂Mg_{1.1}Si₂O_{8.1} [式(3)中、M¹がBa及びCaであり、
15 a=0.02、b=0.1、c=0。)を含む蛍光体(11)を得た。

蛍光体(11)は、平均粒径が0.9 μmであった。蛍光体(11)のX線回折図形を図3及び4に示す。図3及び図4のとおり、蛍光体(11)の蛍光体における粉末X線回折図形における最大強度を持つ回折ピークmaxは、回折角2θで32°～33.5°の範囲にあり、回折角2θで29°～31°の範囲に回折ピークが存在しない。

- 20 蛍光体(11)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を表4に示す。蛍光体(11)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価2]と同じ条件で輝度評価を行った。結果を図1に示す。

また、蛍光体(11)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

実施例6

実施例5において、Ba : Ca : Mg : Si : Euのモル比を0.98 : 2.0 : 1.0 : 2.06 : 0.02に変更した以外、同じ操作を行って、 $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca_2MgSi_{2.06}O_{8.12}$ [式(3)中、M^IがBa及びCaであり、a=0.02、b=0、c=0.06。)

5 を含む蛍光体(12)を得た。

蛍光体(12)は、平均粒径が1.0 μmであった。蛍光体(12)について、参照例3の「蛍光体の輝度評価1」と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

また、蛍光体(12)について、参照例3の「蛍光体層の形成と輝度評価」と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

10

実施例7

実施例5において、Ba : Ca : Mg : Si : Euのモル比を0.98 : 2.0 : 1.0 : 2.1 : 0.02に変更した以外、同じ操作を行って、 $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca_2MgSi_{2.1}O_{8.2}$ [式(3)中、M^IがBa及びCaであり、a=0.02、b=0、c=0.1。)]を含む

15 蛍光体(13)を得た。

蛍光体(13)は、平均粒径が1.2 μmであった。蛍光体(13)のX線回折図形を図2に示す。図2のとおり、蛍光体(13)のX線回折図形における回折ピークは、蛍光体(7)に比較して高角側にシフトしており、蛍光体(13)の格子定数は、蛍光体(7)の格子定数と異なる。

蛍光体(13)について、参照例3の「蛍光体の輝度評価1」と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。蛍光体(13)について、参照例3の「蛍光体の輝度評価2」と同じ条件で輝度評価を行った。結果を図1に示す。

20

また、蛍光体(13)について、参照例3の「蛍光体層の形成と輝度評価」と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

25 実施例8

実施例5において、Ba : Ca : Mg : Si : Euのモル比を0.98 : 2.0 : 1.0 : 2.2 : 0.02に変更した以外、同じ操作を行って、 $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})Ca_2MgSi_{12}O_{84}$ 〔式(3)中、M¹がBa及びCaであり、a=0.02、b=0、c=0.2。〕を含む蛍光体(14)を得た。

- 5 蛍光体(14)は、平均粒径が1.3 μmであった。蛍光体(14)のX線回折図形を図2に示す。図2のとおり、蛍光体(14)のX線回折図形における回折ピークは、蛍光体(7)に比較して高角側にシフトしており、蛍光体(14)の格子定数は、蛍光体(7)の格子定数と異なる。蛍光体(14)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。
- 10 また、蛍光体(14)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

実施例9

- 炭酸バリウム（日本化学工業（株）製、純度99%以上）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業（株）、純度99%以上）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）、純度99.99%）を、Ba : Sr : Mg : Si : Euのモル比が0.48 : 2.5 : 1.1 : 2.0 : 0.02を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、 $(Ba_{0.48}Sr_{0.5}Eu_{0.02})Sr_2Mg_{1.1}Si_{12}O_{81}$ 〔式(3)中、M¹がBa及びSrであり、a=0.02、b=0.1、c=0。〕を含む蛍光体(15)を得た。
- 20

蛍光体(15)は、平均粒径が0.6 μmであった。蛍光体(15)のX線回折図形を図3及び4に示す。図3及び図4のとおり、蛍光体(15)の蛍光体における粉末X線回折図形における最大強度を持つ回折ピークmaxは、回折角2θで32°～33.5°の範囲にあり、回折角2θで29°～31°の範囲に回折ピークが存在しない。

蛍光体(15)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

また、蛍光体(15)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

5

実施例10

実施例9において、Ba : Sr : Mg : Si : Euのモル比を0.48 : 2.5 : 1.0 : 2.1 : 0.02に変更した以外、同じ操作を行って、 $(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.1}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$ 〔式(3)中、M'がBa及びSrであり、 $a=0.02$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 。

10 1。)を含む蛍光体(16)を得た。

蛍光体(16)は、平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ であった。

蛍光体(16)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

また、蛍光体(16)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

15

実施例11

炭酸バリウム（日本化学工業（株）製、純度99%以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、純度99.9%）、塩基性炭酸マグネシウム（協和化学（株）、純度99%以上）、二酸化ケイ素（日本アエロジル（株）、純度99.99%）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、純度99.99%）、酸化ランタン（信越化学（株）、純度99.99%）を、Ba : Ca : Mg : Si : Eu : Laのモル比が0.98 : 2.0 : 1.1 : 2.0 : 0.02 : 0.03を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Ca}_2\text{Mg}_{1.1}\text{La}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.15}$ 〔式(3)中、M'がBa及びCaであり、 $a=0$ 。

20

0.2、 $b=0.1$ 、 $c=0$ 、蛍光体に対しLaを3mol%含む。)を含む蛍光体(17)を得た。

蛍光体(17)は、平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ であった。蛍光体(17)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

- 5 また、蛍光体(17)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

実施例12

- 炭酸バリウム(日本化学工業(株)、純度99%以上)、炭酸ストロンチウム(堺化学工業(株)製、純度99%以上)、塩基性炭酸マグネシウム(協和化学(株)、純度99%以上)、二酸化ケイ素(日本アエロジル(株)、純度99.99%)、酸化ユーロピウム(信越化学(株)、純度99.99%)、酸化イットリウム(信越化学(株)、純度99.99%)を、 $\text{Ba}:\text{Sr}:\text{Mg}:\text{Si}:\text{Eu}:\text{Y}$ のモル比が $0.98:2.5:1.05:2.0:0.02:0.03$ を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、
- 10 $(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.02})\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.05}\text{Y}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_{8.1}$ [式(3)中、 M' がBa及びSrであり、 $a=0.02$ 、 $b=0.05$ 、 $c=0$ で、蛍光体に対しYを3mol%含む)を含む蛍光体(18)を得た。

蛍光体(18)は、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ であった。蛍光体(18)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

- 20 また、蛍光体(18)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

実施例13

- 炭酸バリウム(日本化学工業(株)製、純度99%以上)、炭酸ストロンチウム(堺化学工業(株)、純度99%以上)、塩基性炭酸マグネシウム(協和化学(株)、純度99%以
- 25

上)、二酸化ケイ素(日本アエロジル(株)、純度99.99%)、酸化ユーロピウム(信越化学(株)、純度99.99%)、水酸化アルミニウム(住友化学(株)、純度99%以上)を、Ba: Sr: Mg: Si: Eu: Alのモル比が0.98: 2.5: 1.05: 2.0: 0.02: 0.03を満足するように秤量した以外、参照例3と同じ操作を行って、

- 5 $(Ba_{0.48}Sr_{0.5}Eu_{0.02})Sr_2Mg_{1.05}Al_{0.03}Si_2O_{8.1}$ [式(3)中、M'がBa及びSrであり、 $a=0.02$ 、 $b=0.05$ 、 $c=0$ で、蛍光体に対しAlを3mol%含む。)を含む蛍光体(19)を得た。

蛍光体(19)は、平均粒径が0.6 μm であった。蛍光体(19)について、参照例3の[蛍光体の輝度評価1]と同じ条件で輝度評価を行った。結果4を表に示す。

- 10 また、蛍光体(19)について、参照例3の[蛍光体層の形成と輝度評価]と同じ条件で評価した。結果を表5に示す。

請求の範囲

1. 式(1)で示される化合物を含む蛍光体。



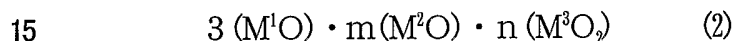
5 [式(1)中、 $0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.7$ 、 $a+b \leq 0.990$]

2. a が 0.46 以上 0.52 以下であり、 b が 0.46 以上 0.52 以下である請求項1記載の蛍光体。

3. a が b に等しい請求項1記載の蛍光体。

4. カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、ユーロピウム化合物、マグネシウム化合物、
10 ケイ素化合物を、 $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}$ のモル比が $a:b:(1-a-b):1:2$ ($0.4 \leq a \leq 0.7$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.7$ 、 $a+b \leq 0.990$ 。)を満足するように秤量し、混合し、得られた混合物を還元性雰囲気下、 $1100^\circ\text{C} \sim 1160^\circ\text{C}$ 、 $0.3 \sim 100$ 時間焼成する蛍光体の製造方法。

5. 式(2)で示される化合物、及び、付活剤としてEuを含む蛍光体。



[式(2)中、 M^1 はCa、Sr及びBaからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

M^2 はMg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

M^3 はSi及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つ、

$1 \leq m \leq 1.5$ 、

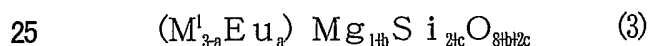
20 $2 \leq n \leq 2.6$ 、

$m+n > 3$ 。]

6. M^2 はMgである請求項5記載の蛍光体。

7. M^3 はSiである請求項5記載の蛍光体。

8. 式(3)で示される請求項5記載の蛍光体。



〔式(3)中、 M' は、Ca、Sr、Baであり、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.6$ 、 $b + c > 0$ 。〕

9. CuK α を線源とする粉末X線回折装置を用いて測定した、回折角 2θ を $10^\circ \sim 50^\circ$ の範囲とする粉末X線回折図形において、最大強度を持つ回折ピークmaxが回折角 2θ で $32^\circ \sim 33.5^\circ$ の範囲に存在し、かつ回折角 2θ で $29^\circ \sim 31^\circ$ の範囲に回折ピークが実質的に存在しない請求項5記載の蛍光体。
10. 蛍光体は、さらに、共付活剤を含む請求項5記載の蛍光体。
11. 共付活剤は、Al、Sc、Y、La、Gd、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi及びMnからなる群より選ばれる少なくとも1つである請求項10記載の蛍光体。
12. 請求項1～3、5～11いずれか記載の蛍光体、及び有機物を含む蛍光体ペースト。
13. 有機物は、溶剤またはバインダーである請求項12記載の蛍光体ペースト。
14. 請求項1～3、5～11いずれか記載の蛍光体、及び電極を含む発光素子。
15. 請求項1～3、5～11いずれか記載の蛍光体、及び発光ダイオードを含む発光素子。
16. 請求項1～3、5～11いずれか記載の蛍光体の発光素子としての使用。
17. 発光素子は、真空紫外線励起発光素子、電子線励起発光素子及び紫外線励起発光素子から選ばれる請求項16記載の使用。
18. 発光素子は、真空紫外線励起発光素子である請求項17記載の使用。

図 1

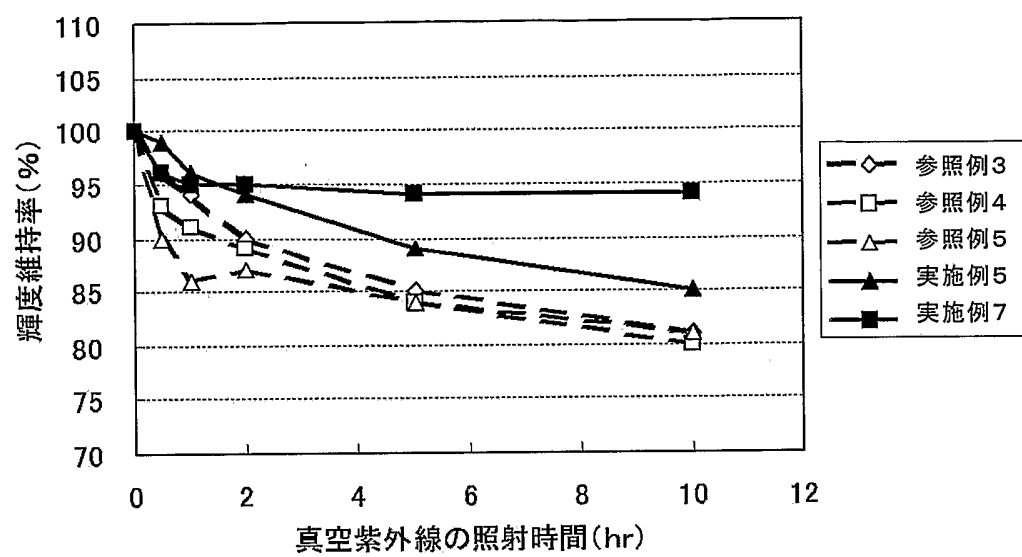


図2

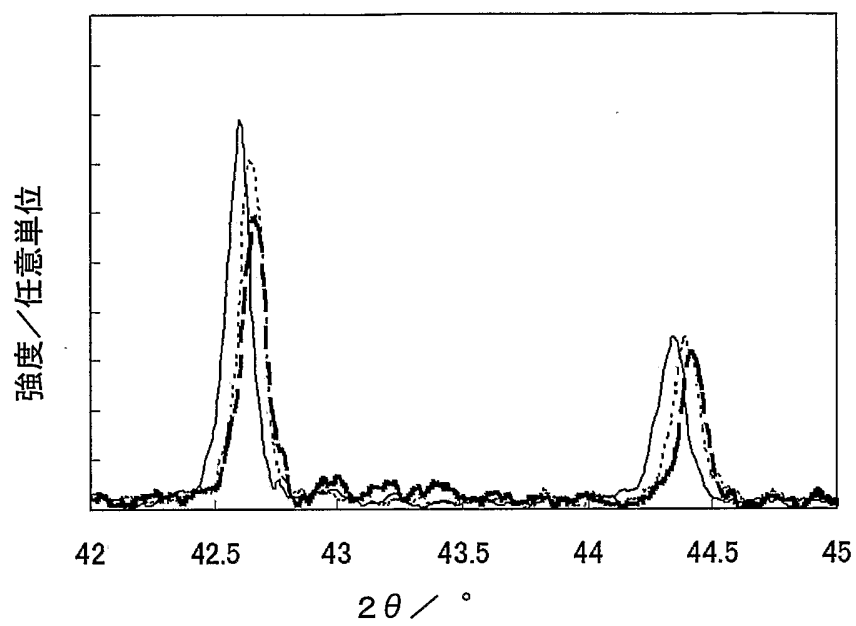


図 3

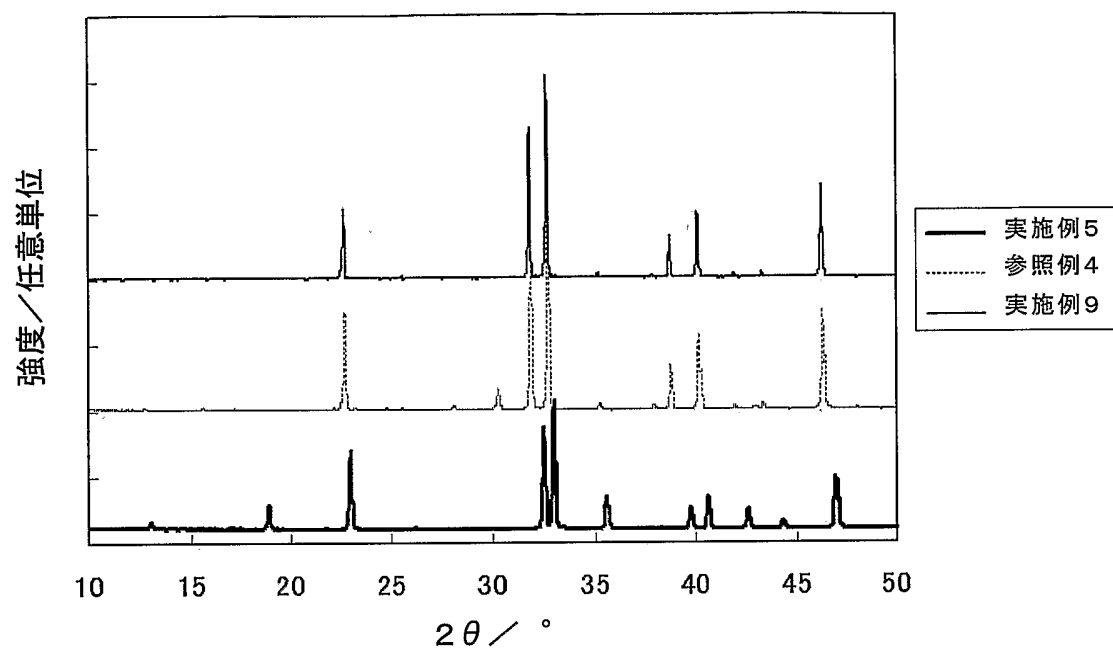
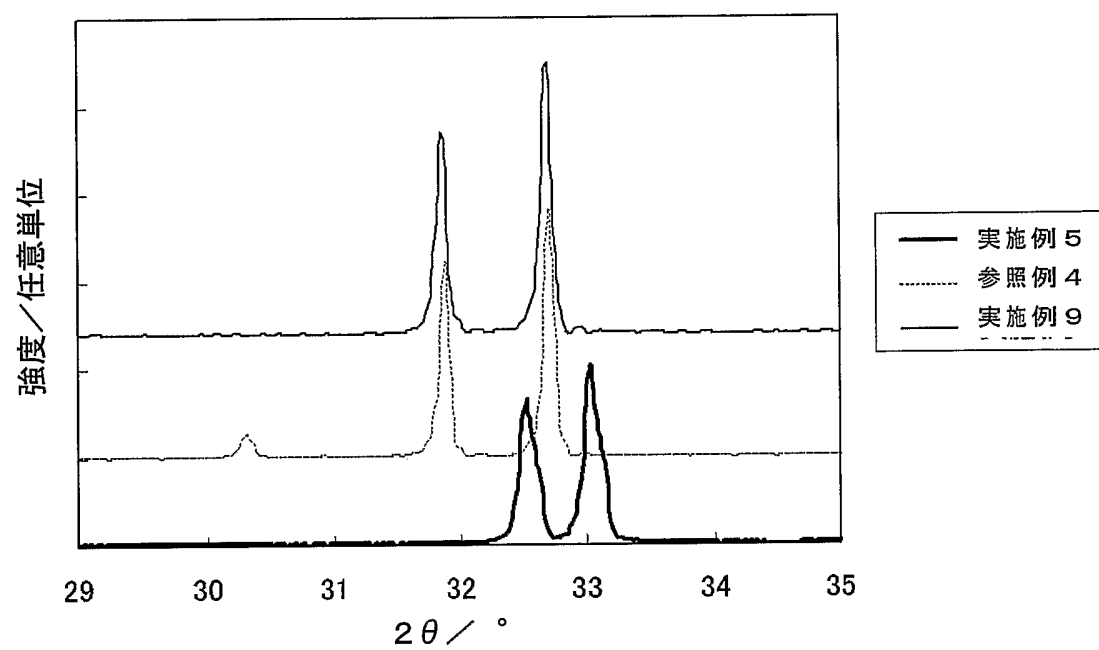


図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/59 (2006.01)

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)

C09K11/59 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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	JP 2003-238954 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0055]; table 1, Sample No.5 (Family: none)	1-4, 12-18
X	JP 2001-518972 A (XIAO, Zhiguo), 16 October, 2001 (16.10.01), Example 8 & WO 1998/042798 A1 & EP 972815 A1 & US 6093346 A & KR 2001-5707 A	5-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2005 (07.12.05)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-37715 B1 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 13 November, 1973 (13.11.73), Claims; examples (Family: none)	5-8, 12-18
A	JP 2003-206480 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; examples & EP 1353354 A1 & US 6939480 B2 & WO 2003/036675 A1 & KR 2003-070620 A	1-18
A	JP 2003-306675 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims; examples; Figs. 1 to 3 & EP 1484803 A1 & US 2005-145854 A1 & WO 2003/069686 A1	1-18
A	JP 2003-132803 A (Hitachi, Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims; examples & US 2003-85853 A1 & KR 2003-36017 A	1-18
A	JP 2003-336048 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claims; examples & EP 1506989 A1 & US 2004-239247 A1 & WO 2003/097767 A1 & KR 2004-029177 A	1-18
A	JP 2004-26922 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 2004-176010 A (Hitachi, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims; examples (Family: none)	1-18
A	JP 61-174291 A (Sony Corp.), 05 August, 1986 (05.08.86), Claims; examples & GB 2171112 A	1-18
A	JP 49-38434 B1 (Silvania Electric Products Inc.), 17 October, 1974 (17.10.74), Table I (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016370

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 64-6087 A (Hitachi, Ltd.), 10 January, 1989 (10.01.89), Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C09K11/59** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C09K11/59** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-238954 A (松下電器産業株式会社) 2003.08.27 特許請求の範囲、段落【0001】、【0055】、表1の試料番号5 (ファミリーなし)	1-4, 12-18
X	JP 2001-518972 A (ザイアオ, ジグオ) 2001.10.16 実施例8 & WO 1998/042798 A1 & EP 972815 A1 & US 6093346 A & KR 2001-5707 A	5-18
X	JP 48-37715 B1 (エヌ・ベー・フィリップス・フルーイランファブ	5-8, 12-18

☒ 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

07.12.2005

国際調査報告の発送日

20.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

滝口 尚良

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

8927

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
	リケン) 1973. 11. 13 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	
A	JP 2003-206480 A (松下電器産業株式会社) 2003. 07. 22 特許請求の範囲、実施例 & EP 1353354 A1 & US 6939480 B2 & WO 2003/036675 A1 & KR 2003-070620 A	1-18
A	JP 2003-306675 A (三菱化学株式会社) 2003. 10. 31 特許請求の範囲、実施例、図 1 - 3 & EP 1484803 A1 & US 2005-145854 A1 & WO 2003/069686 A1	1-18
A	JP 2003-132803 A (株式会社日立製作所) 2003. 05. 09 特許請求の範囲、実施例 & US 2003-85853 A1 & KR 2003-36017 A	1-18
A	JP 2003-336048 A (松下電器産業株式会社) 2003. 11. 28 特許請求の範囲、実施例 & EP 1506989 A1 & US 2004-239247 A1 & WO 2003/097767 A1 & KR 2004-029177 A	1-18
A	JP 2004-26922 A (住友化学工業株式会社) 2004. 01. 29 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2004-176010 A (株式会社日立製作所) 2004. 06. 24 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 61-174291 A (ソニー株式会社) 1986. 08. 05 特許請求の範囲、実施例 & GB 2171112 A	1-18
A	JP 49-38434 B1 (シルバニア・エレクトリック・プロダクツ・イン コーポレーテッド) 1974. 10. 17 第 I 表 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 64-6087 A (株式会社日立製作所) 1989. 01. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18