(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156201 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/59 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001860

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)

(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 2013-073073 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 舩山 欣能 (FUNAYAMA, Yoshitaka); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 戸村 智治 (TOMURA, Chiharu); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 天城国際特許事務所 (AMAGI INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町５８０番地ソリッドスクエア 東館４階 Kanagawa (JP).

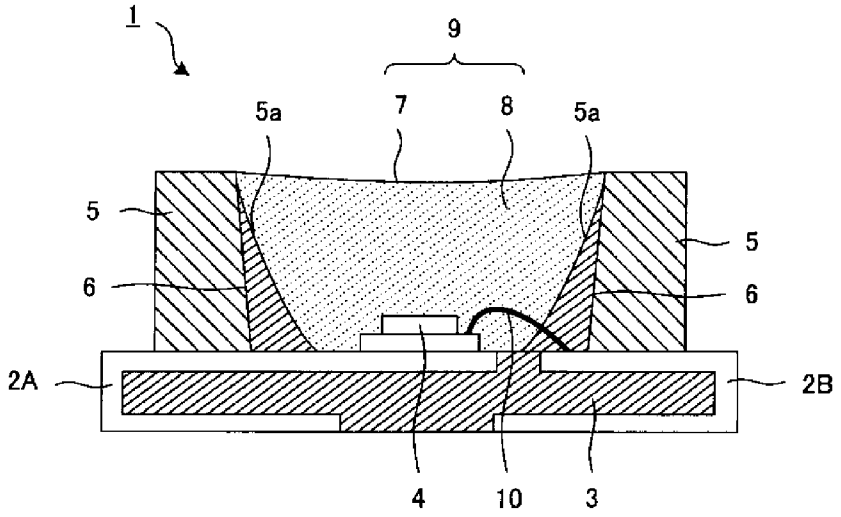
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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

[続葉有]

(54) **Title**: PHOSPHOR, METHOD FOR PRODUCING SAME AND LIGHT EMITTING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称 : 蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いた発光装置



(57) **Abstract**: Provided is a phosphor for a light emitting device, the phosphor having a high color rendering property and color reproducibility and, in particular, having excellent efficiency and weather resistance. The phosphor according to an embodiment comprises: europium and manganese activated alkaline earth magnesium silicate phosphor particles which are excited by ultra violet to blue light and emit green to yellow light; and a coating layer composed of at least one type of a calcium pyrophosphate, magnesium pyrophosphate, barium pyrophosphate and strontium pyrophosphate that evenly coats the surface of the phosphor particles.

(57) 要約: 演色性、色再現性が高く、特に効率および耐候性に優れた発光装置用の蛍光体を提供する。本実施形態の蛍光体は、紫外乃至青色光により励起されて緑色乃至黄色に発光する、ユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体粒子と、この蛍光体粒子の表面を均一に被覆する、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸バリウム及びピロリン酸ストロンチウムの少なくともいずれか１種からなる被覆層とを有することを特徴とする。

WO 2014/156201 A1

(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)）

明　細　書

発明の名称 ：

蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いた発光装置

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、ＬＥＤランプなどの発光装置に用いられる蛍光体、特に緑色光乃至黄色光を発光する蛍光体及びそれを用いた発光装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、無鉛化のような環境保護に対応する技術が世界的に拡大しており、それに合わせて、照明用の光源（ランプ）も、Ｈｇを含有する蛍光ランプから白色光を発光する発光ダイオード（ＬＥＤ：Light Emitting Diode）ランプへ移行しつつある。一般的な照明用途では、高演色性・長寿命を有する白色ＬＥＤランプが要求され、また、液晶表示装置(ＬＣＤ)のバックライトとしては、高効率・広色再現性を提供する白色ＬＥＤランプが要求されている。

[0003] このような要求に応えるために、青色発光のＬＥＤチップと黄色蛍光体(ＹＡＧ蛍光体)とを組合せた白色ＬＥＤランプに代わり、青色発光のＬＥＤチップと緑色乃至黄色光を発光する珪酸塩蛍光体と赤色光を発光する窒化物蛍光体を組み合わせた白色ＬＥＤランプの開発が行われている。

[0004] しかしながら、この方式の白色ＬＥＤランプは、青色発光のＬＥＤチップと黄色系蛍光体(ＹＡＧ蛍光体)とを組合せたＬＥＤランプに比べて効率及び演色性、色再現性は優れているものの耐熱性や耐湿性等といった耐候性が劣るという問題があった。中でも、青色発光のＬＥＤと組合せる緑色乃至黄色光を発光する珪酸塩蛍光体として知られている（Ｓｒ,Ｂａ,Ｃａ）$_2$ＳｉＯ$_4$：Ｅｕ蛍光体は、耐候性の面で十分では無く、より耐候性に優れた緑色乃至黄色光を発光する珪酸塩蛍光体の出現が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００８／０９６５４５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記のような技術的課題を解決するためになされたもので、演色性、色再現性が高く、特に効率および耐候性に優れた発光装置用蛍光体を提供することを目的としている。また、そのような蛍光体を用いることによって、効率および耐候性に優れ演色性、色再現性が高い白色ＬＥＤランプなどの発光装置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

[0007] 本実施形態の蛍光体は、（Ｓｒ，Ｂａ，Ｍｇ）$_2$ＳｉＯ$_4$：Ｅｕ，Ｍｎで実質的に表されるユウロピウム（Ｅｕ）、マンガン（Ｍｎ）で付活されたストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体粒子と、この蛍光体粒子表面にピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)の少なくともいずれか１種で均一に被覆されている蛍光体であり、紫外乃至青色発光素子により励起されて緑色乃至黄色光を発光する蛍光体であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態にかかる発光装置を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本実施形態について詳細に説明する。

本実施形態にかかる蛍光体は、紫外乃至青色光により励起されて緑色乃至黄色に発光する、ユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体粒子と、この蛍光体粒子の表面を均一に被覆する、ピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)、少

なくともいずれか１種からなる被覆層を備えていることを特徴とするものである。

[0010] 本実施形態にかかる蛍光体は、ユウロピウム（Ｅｕ）、マンガン（Ｍｎ）をそれぞれ付活剤および共付活剤とし、アルカリ土類珪酸マグネシウムを主体とする蛍光体である。より具体的には、化学式：（Ｓｒ,Ｂａ,Ｍｇ）$_2$ＳｉＯ$_4$：Ｅｕ，Ｍｎで実質的に表される組成を有するユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウムを主体として構成され、紫外乃至青色光の放射により励起されて緑色乃至黄色光を発光する緑色乃至黄色蛍光体である。

[0011] 本実施形態の蛍光体において、母体原料のアルカリ土類金属及びマグネシウム（Ｓｒ,Ｂａ,Ｍｇ）は組成比を変えることにより、蛍光体の発光色を広い範囲で変更可能である。具体的には、Ｅｕ付活ストロンチウム珪酸塩蛍光体（Ｓｒ$_2$ＳｉＯ$_4$：Ｅｕ）において、Ｓｒの一部を、モル数で０．１～１．７モルの範囲でＢａに置換えることにより黄色領域の、０．０１～０．１５モルの範囲でＭｇに置換えることで青色領域の、さらに、０．００１～０．０１モルの範囲でＭｎに置換えることにより赤色領域の発光強度を可変させることができ、夫々の波長領域の発光スペクトルを任意に増減させることができる。

[0012] ここで、各元素の添加量下限値は、それ以下だと効果的な発光スペクトル変化が見られない限界値を、また、添加量上限値は、十分なスペクトル変化効果が得られると共に、各元素間の濃度バランスを考慮して設定したものである。また、ＭｇとＭｎとのモル比は、Ｍｇの多い方が望ましい。ＭｎがＭｇよりも多くなると、得られる結晶粉末が着色し、明るさが低下する。

[0013] ユウロピウム（Ｅｕ）は、発光中心をなす付活剤（主付活剤）であり、高い遷移確率を有しているので発光効率が高い。主付活剤であるＥｕは、アルカリ土類元素の一部をモル数で０．０２５～０．２５モルの範囲で置き換えるのが好ましい。Ｅｕの含有割合が、この範囲を外れると発光輝度が低下する。より好ましくは、０．０５～０．２モルの範囲である。

[0014] 即ち、本実施形態の蛍光体粒子は、化学式：（$Sr_{2-x-y-z-u}$，Ba_x，Mg_y，Eu_z，Mn_u）SiO_4（0．1≦x≦1．7、0．01≦y≦0．15、0．025≦z≦0．25、0．001≦u≦0．01）で表されるユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウムであることが好ましい。

[0015] 本実施形態に係るユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体は、例えば以下に示す方法で製造することができる。

先ず、蛍光体の母体と付活剤（主付活剤および共付活剤）を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を、所望の組成（（Sr，Ba,Mg）$_2SiO_4$：Eu・Mn）となるように秤量し、さらに必要に応じてフラックスとして塩化アンモニウム等を添加し、これらを乾式で混合する。

[0016] 具体的には、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、二酸化珪素を所定量混合し、付活剤の酸化ユーロピウムと共付活剤の酸化マンガン及びフラックスを適量添加することで蛍光体の原料とする。酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウムの代わりに、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩を使用してもよい。付活剤としては、シュウ酸ユウロピウム、炭酸ユウロピウムを使用し、共付活剤として炭酸マンガンやシュウ酸マンガンなどを使用することができる。

[0017] 次いで、このような蛍光体原料を、活性炭素とともにアルミナるつぼ等の耐熱容器に充填する。この混合材料を耐熱容器に充填した後、還元性ガス雰囲気（例えば３～１０％水素－残部窒素の雰囲気）で焼成する。焼成条件は、蛍光体母体（（Sr,Ba,Mg）$_2SiO_4$）の結晶構造を制御する上で重要である。焼成温度は１１００～１４００℃の範囲とすることが好ましい。焼成時間は、設定した焼成温度にもよるが２時間～８時間とし、焼成後は焼成時と同一雰囲気で冷却することが好ましい。その後、得られた焼成物は粉砕工程を経てイオン交換水などで水洗し乾燥した後、必要に応じて粗大粒子を除去するための篩別などを行うことによって、ユウロピウム、マンガン付

活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体を得ることができる。

[0018] 蛍光体原料の焼成については、以下に示すように回転式加熱炉を用いて行うことも可能である。すなわち、上記した蛍光体原料を、水平方向に対して傾斜して配置された回転する管状の加熱炉に投入し、連続的に通過させる。そして、この加熱炉内で蛍光体原料を所定の焼成温度まで急激に加熱し、かつ加熱炉の回転に応じて転動させながら炉内を上方から下方へ移動させる。こうして蛍光体原料を必要かつ十分な時間だけ加熱して焼成する。その後、焼成物を加熱炉から連続的に排出し、排出された焼成物を急激に冷却する。このような焼成工程において、管状の加熱炉の内部、および加熱炉から排出された焼成物の冷却部は、酸素が除去された無酸素状態に保持されていることが好ましく、特に加熱炉内を、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気や水素を含む還元性ガス雰囲気に保持することが望ましい。

[0019] このような焼成方法によれば、蛍光体原料が加熱炉内を移動する過程で転動しながら急激に加熱されるため、無酸素状態で蛍光体原料に均一な熱エネルギーを加えることができる。その結果、従来のるつぼを用いた焼成方法に比べて短時間で焼成を完了することができ、熱履歴による輝度低下を生じることなく効率の良い蛍光体粒子を得ることができる。また、この焼成方法では蛍光体粒子の凝集を抑制することができるので、焼成後の粉砕を行う必要がなく、粉砕工程を重ねることによる蛍光体の劣化を抑制することができる。さらに、蛍光体原料は、加熱炉内を転動しながら加熱、焼成されるので、球形に近い形状で均一な粒径を有する蛍光体粒子を得ることができる。

[0020] 上記方法にて得られた蛍光体粒子の表面を、被覆剤を用いてピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)の少なくとも何れか１種のピロリン酸金属塩を均一に被覆する表面処理を実施する。このように蛍光体粒子表面に上記ピロリン酸金属塩による皮膜（被覆層）を形成することにより、高温高湿下での蛍光体の耐候性が改善され、緑色乃至黄色発光の経時的な輝度低下が少なく輝度維持率が高くなる。

[0021] 上記皮膜（被覆層）は非発光成分であるため、過量の被覆は得られる蛍光体の大幅な輝度の低下を招く。一方、蛍光体への被覆が不十分であると、耐候性の効果が得られ難い。このような観点から皮膜（被覆層）は、蛍光体粒子に対して０．０５～５．０重量％の範囲が好ましい。

[0022] 被覆剤による表面処理は具体的に以下のように実施される。すなわち、上記のように調製された蛍光体粒子を水中、又は水とエチルアルコール（C_2H_5OH）の混合液中に分散し、被覆剤として、ピロリン酸ナトリウムやピロリン酸カリウム等のピロリン酸塩と、カルシウム、マグネシウム、バリウムおよびストロンチウムの塩化物の少なくとも何れか１種を用いて、蛍光体粒子に対して０．０５～５．０重量％の範囲で反応被覆するように秤量し投入する。なお、表面処理における蛍光体分散液の温度は２５℃～４０℃が好ましい。

[0023] 被覆剤を投入後、３０分～１２０分攪拌した後、得られる蛍光体を洗浄し、濾過、乾燥、及び篩別する事で、蛍光体粒子表面に均一にピロリン酸塩が被覆された蛍光体が得られる。こうして得られるユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体は、耐候性に優れたものとなる。

[0024] 本実施形態のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体の平均粒径は、特に制限されないが、１０μｍ～２０μｍの範囲が好ましい。なお、平均粒径とは、重量積算値５０％の粒径を示すD_{50}を意味する。

[0025] また、得られるユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体は、紫外乃至青色発光素子の放射により励起されて緑色乃至黄色に発光する蛍光体であり、また、良好な発光効率を有するので、高い発光輝度が得られる。従って、この蛍光体を緑色乃至黄色発光蛍光体として用いることで、発光輝度の高いＬＥＤランプ等の発光装置を実現することができる。

[0026] 次に、上記の緑色乃至黄色蛍光体を含む発光部を有する発光装置について説明する。白色ランプについて説明する。図１は、本実施形態に係る発光装置に用いられる白色ランプの構成を概略的に示す断面図である。

[0027] 図１に示すように、発光装置（ＬＥＤ装置）１は、表面に電極２Ａ，２Ｂを形成した絶縁基板３と、絶縁基板３上に搭載された発光素子としてＬＥＤ素子４と、ＬＥＤ素子４を収納する凹部を形成するためのリフレクタ基材５と、リフレクタ基材５の内側に配置されてＬＥＤ素子４からの発光を正面方向に反射する反射材５ａを貼り付けたリフレクタ６と、透明樹脂７中に蛍光体粒子８を分散させた透明樹脂封止層９と、電極２ＢからＬＥＤ素子４に通電するためのボンディングワイヤ１０を備えて構成される。本実施形態の白色ランプにおいては、発光部である透明樹脂封止層（蛍光体含有層）９に、本実施形態の緑色乃至黄色発光蛍光体と共に、赤色光を発光する赤色蛍光体を含有させることにより、白色ＬＥＤランプを得ることができる。

[0028] ここで、上記赤色光を発光する赤色系蛍光体としては、青色発光のＬＥＤチップにより励起されて赤色光を発光する蛍光体であり、具体的には、例えばＥｕ付活Ｓｒ,Ｃａ窒化物蛍光体、Ｅｕ付活Ｃａ窒化物蛍光体、Ｅｕ付活Ｓｒ,Ｃａ硫化物蛍光体、Ｅｕ付活Ｃａ硫化物蛍光体、Ｅｕ,Ｃｅ付活Ｃａ硫化物蛍光体、Ｅｕ,Ｓｍ付活Ｌａ酸硫化物蛍光体から選択される少なくとも１種の蛍光体が用いられる。このようなＬＥＤランプでは、緑色乃至黄色蛍光体から発光される緑色光乃至黄色光と赤色蛍光体から発光される赤色発光との混色によって、演色性が高い高輝度の白色光が得られる。

なお、図１において、発光素子としてＬＥＤ素子を用いているが、他の発光素子、例えばＥＬ素子等を用いることもできる。

実施例

[0029] 以下、本発明の具体的な実施例に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で任意に変更して実施することができる。

〈蛍光体の作製〉

実施例１～１０

蛍光体の母体および付活剤を構成する元素またはその元素を含有する化合物を含む原料を、Ｍｇ及びＭｎ量は一定量とし、Ｓｒ、Ｂａ及びＥｕ量を変

えて緑色領域から黄色領域になるように、下記の表１の組成にて秤量した。

[0030] [表1]

試料No.	Sr	Ba	Mg	Mn	Si	Eu	発光色
1	0.050	1.650	0.047	0.003	1.0	0.25	緑
2	1.080	0.670	0.047	0.003	1.0	0.2	黄
3	0.200	1.550	0.047	0.003	1.0	0.2	緑
4	1.250	0.600	0.047	0.003	1.0	0.15	黄
5	0.369	1.431	0.047	0.003	1.0	0.15	緑
6	1.280	0.520	0.047	0.003	1.0	0.15	黄
7	0.625	1.225	0.047	0.003	1.0	0.1	緑
8	1.530	0.320	0.047	0.003	1.0	0.1	黄
9	0.810	0.890	0.047	0.003	1.0	0.25	緑
10	1.695	0.205	0.047	0.003	1.0	0.05	黄

[0031] 表１に示す試料Ｎｏ．１～１０の各蛍光体原料に、フラックスとして塩化アンモニウムを添加して十分に混合した。

得られた各蛍光体原料に、活性炭素を適当量添加してアルミナるつぼ内に充填し、還元性ガス雰囲気（３～１０％水素－残部窒素の雰囲気）下、１２００℃で５時間焼成を行った。得られた各焼成物を粉砕、篩別し、さらに還元性ガス雰囲気下、１２５０℃で５時間焼成した。その後、得られた各焼成物を粉砕・篩別した後、水洗および乾燥を行い、さらに篩別することによって、表１に示す試料Ｎｏ．１～１０の組成を有するユウロピウム，マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体（$(Sr,Ba,Mg)_2SiO_4$：Ｅｕ,Ｍｎ）を得た。

[0032] 得られた試料Ｎｏ．１～１０の各蛍光体を水及びエチルアルコール（C_2H_5OH）の混合液中に分散し、試料Ｎｏ．１～１０の各蛍光体分散液を調製後、ピロリン酸ナトリウムあるいはピロリン酸カリウムと共に、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化ストロンチウムを用いて、試料Ｎｏ．１～１０の各蛍光体に対して０．０５～５．０重量％の範囲で下記表２に示すピロリン酸塩で反応被覆するように秤量し投入した。この時、蛍光体分散液の温度は３０℃とし、投入後９０分間攪拌を行い濾過、乾燥、篩別

を実施し、蛍光体表面に下記表２に示すピロリン酸塩が均一に被覆された実施例１～１０の各蛍光体を得た。

[表2]

	試料No.	表面処理種類	添加量(重量%)
実施例1	1	$Ca_2P_2O_7$	0.10
実施例2	2	$Mg_2P_2O_7$	1.50
実施例3	3	$Sr_2P_2O_7$	0.75
実施例4	4	$Ba_2P_2O_7$	0.05
実施例5	5	$(Sr, Ba)_2P_2O_7$	5.0(混合品)
実施例6	6	$(Sr, Ca)_2P_2O_7$	0.075(混合品)
実施例7	7	$(Sr, Mg)_2P_2O_7$	1.0(混合品)
実施例8	8	$(Ba, Mg)_2P_2O_7$	0.5(混合品)
実施例9	9	$(Ba, Ca)_2P_2O_7$	2.5(混合品)
実施例10	10	$(Ca, Mg)_2P_2O_7$	4.0(混合品)

[0033] 比較例１～１０

試料Ｎｏ．１～１０に被覆剤（表面処理剤）を被覆しなかったこと以外は、実施例１～１０と同様の方法で比較例１～１０の各蛍光体を得た。

[0034] 〈粉体評価〉

上記のように調製された実施例１～１０、比較例１～１０の各蛍光体粉末を各５ｇずつ５０ｍｌビーカーに秤量し、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）の高温高湿槽に７２時間投入し強制耐候性試験を実施し、試験後の蛍光体について発光輝度を測定した。

なお、各実施例の発光輝度(試験前の初期値)は、表面処理をほどこさなかった各比較例の蛍光体粉末の発光輝度(試験前の初期値)を基準値１００％とし、それに対する相対値として求めた。

また、蛍光体粉末の強制耐候性試験については、高温高湿槽(温度８５℃・湿度８５%)に投入する前の発光輝度を１００％としたときの輝度維持率を下記算出方法[１]式に従って測定した。

粉体輝度維持率（％）＝強制耐候性試験後の発光輝度÷強制耐候性試験

前の発光輝度

×１００　　…［１］

また、強制耐候性試験後の各蛍光体の体色変化については目視にて確認した。

上記の発光輝度および輝度維持率の測定結果、体色変化の評価結果を表３に示す。

[0035] [表3]

	発光色	表面処理種類	試験前	試験後	
			発光輝度(%) 室温(23℃)	粉末輝度維持率(%) 温度85℃・湿度85%	体色変化
実施例1	緑色	$Ca_2P_2O_7$	99.6	99.8	無
比較例1	緑色	無	100.0	95.3	有(やや白色化)
実施例2	黄色	$Mg_2P_2O_7$	98.9	99.7	無
比較例2	黄色	無	100.0	92.1	有(白色化)
実施例3	緑色	$Sr_2P_2O_7$	99.3	99.8	無
比較例3	緑色	無	100.0	94.9	有(やや白色化)
実施例4	黄色	$Ba_2P_2O_7$	99.9	99.9	無
比較例4	黄色	無	100.0	92.6	有(白色化)
実施例5	緑色	$(Sr, Ba)_2P_2O_7$	99.5	100.0	無
比較例5	緑色	無	100.0	93.2	有(白色化)
実施例6	黄色	$(Sr, Ca)_2P_2O_7$	100.0	98.6	無
比較例6	黄色	無	100.0	90.1	有(白色化)
実施例7	緑色	$(Sr, Mg)_2P_2O_7$	99.4	99.7	無
比較例7	緑色	無	100.0	92.2	有(白色化)
実施例8	黄色	$(Ba, Mg)_2P_2O_7$	99.0	99.5	無
比較例8	黄色	無	100.0	87.8	有(白色化)
実施例9	緑色	$(Ba, Ca)_2P_2O_7$	99.1	99.2	無
比較例9	緑色	無	100.0	91.1	有(白色化)
実施例10	黄色	$(Ca, Mg)_2P_2O_7$	99.6	99.0	無
比較例10	黄色	無	100.0	84.7	有(白色化)

[0036] 表３に示す結果から明らかなように、本実施形態の実施例１～１０の蛍光体粉末は、比較例１～１０の蛍光体粉末と比較して、発光輝度(耐候性試験前の初期値)においては表面処理による若干の輝度差が見られるが、高温高湿雰囲気下(温度８５℃・湿度８５％)の強制耐候性試験の輝度維持率においては

、いずれも輝度の低下が見られず、発光輝度の維持が確認できた。また、体色変化の評価においては表面処理したものは体色の変化は見られないが、表面処理をしていない比較例のものは、いずれも体色が白色化する現象が見られた。これらをＸ線回折装置(ＸＲＤ)にて分析した結果、いずれも炭酸ストロンチウムのピークが確認された。これは、高温高湿槽中の水分と蛍光体母体のＳｒ（ストロンチウム）が反応し生成したものと考えられ、Ｓｒ（ストロンチウム）比が多くなる組成に連れて白色化の度合も多く、また輝度維持率も悪くなった。

[0037] すなわち、本発明で規定するように、ユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体にピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)を反応被覆した蛍光体の各実施例においては、蛍光体粉末を高温高湿雰囲気下(温度８５℃・湿度８５％)の耐候性試験での耐候性及び輝度維持率が、被覆しなかった各比較例と比較して大幅に向上することが上記結果から実証された。

[0038] 〈緑色ＬＥＤランプ単色評価・黄色ＬＥＤランプ単色評価〉

実施例１～１０、比較例１～１０の各蛍光体粉末を用い、以下に示すようにして図１に示すＬＥＤランプを作製した。

すなわち、実施例１～１０、比較例１～１０の各蛍光体を緑色及び黄色蛍光体として使用し、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤との混合液に混合したものを、青色発光のＬＥＤチップ（０．４ｍｍ角）４の上にディスペンサを用いて滴下し、エポキシ樹脂を硬化させた後、その上に半球形の透明なエポキシ樹脂キャップを被覆し、各実施例、各比較例に係る発光装置を製造し、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）でＬＥＤランプを１０００時間点灯させた。

[0039] 各実施例の発光輝度(耐候性試験前の初期値)は、各比較例の表面処理無の蛍光体粉末を用いたＬＥＤランプの発光輝度(それぞれ耐候性試験前の初期値)を基準値１００％とし、それに対する相対値として求めた。

また、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）でＬＥＤランプを１０００時間点灯して、点灯開始から点灯末期（１０００時間後）に至るまでの輝度変化を測定する輝度劣化（耐候性）試験を実施し、下記算出方法［２］式に従って輝度維持率を測定した。

ＬＥＤ輝度維持率（％）＝輝度劣化試験後の発光輝度÷輝度劣化試験前の発光輝度

×１００　　…［２］

上記の発光輝度および輝度維持率の測定結果を表４に示す。

[0040] [表4]

	発光色	表面処理種類	試験前	試験後
			発光輝度(%) 室温(23℃)	LED輝度維持率(%) 温度85℃・湿度85%
実施例1	緑色	$Ca_2P_2O_7$	99.7	99.9
比較例1	緑色	無	100.0	95.3
実施例2	黄色	$Mg_2P_2O_7$	100.1	99.7
比較例2	黄色	無	100.0	92.4
実施例3	緑色	$Sr_2P_2O_7$	100.0	99.7
比較例3	緑色	無	100.0	94.3
実施例4	黄色	$Ba_2P_2O_7$	99.9	99.2
比較例4	黄色	無	100.0	93.6
実施例5	緑色	$(Sr, Ba)_2P_2O_7$	99.8	99.1
比較例5	緑色	無	100.0	91.9
実施例6	黄色	$(Sr, Ca)_2P_2O_7$	99.6	98.8
比較例6	黄色	無	100.0	89.8
実施例7	緑色	$(Sr, Mg)_2P_2O_7$	99.7	99.5
比較例7	緑色	無	100.0	95.6
実施例8	黄色	$(Ba, Mg)_2P_2O_7$	99.9	99.1
比較例8	黄色	無	100.0	89.7
実施例9	緑色	$(Ba, Ca)_2P_2O_7$	99.3	99.9
比較例9	緑色	無	100.0	93.7
実施例10	黄色	$(Ca, Mg)_2P_2O_7$	99.6	99.3
比較例10	黄色	無	100.0	89.6

[0041] 表４に示す結果から明らかなように、実施例１～１０の蛍光体粉末を用いた緑色及び黄色ＬＥＤランプの発光輝度(耐候性試験前の初期値)については、比較例１～１０の蛍光体粉末を用いた緑色及び黄色ＬＥＤランプと比較して、表面処理の有無による差は殆ど見られなかったが、高温高湿雰囲気下(温度８５℃・湿度８５%)の輝度劣化（耐候性）試験においては、比較例と比較して、いずれも輝度維持率の向上が確認できた。

[0042] すなわち、本発明で規定するように、ユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体にピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)を反応被覆した蛍光体を用いた単色ＬＥＤランプの各実施例においては、高温高湿雰囲気下(温度８５℃・湿度８５%)の輝度劣化(耐候性)試験の輝度維持率が、被覆しなかった蛍光体を用いた単色ＬＥＤランプの各比較例と比較して大幅に向上していることが上記結果から実証された。

[0043] 〈白色ＬＥＤランプ評価〉

白色ＬＥＤランプとして評価するために、以下に示すようにして図１に示すＬＥＤランプを作製した。

実施例１１

試料Ｎｏ．１の蛍光体に対してピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)を表面処理した実施例１の緑色発光蛍光体であるユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体と、試料Ｎｏ．２の蛍光体に対してピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)を表面処理した実施例２の黄色発光蛍光体であるユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体を使用し、ランプからの発光が白色となるように、赤色発光蛍光体の窒化物系赤色発光蛍光体（$CaAlSiN_3$：Ｅｕ）を混合した。このＧＹＲ白色ＬＥＤ用蛍光体を、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤との混合液に混合し、その液を青色発光のＬＥＤチップ（０．４ｍｍ角）４の上にディスペンサを用いて滴下しエポキシ樹脂を硬化させた後、その上に半球形の透明なエポキシ樹脂キャップを

被覆し、実施例１１に係る白色ＬＥＤランプを作製した。

[0044] 実施例１２

試料Ｎｏ．３の蛍光体に対してピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)を表面処理した実施例３の緑色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体と、試料Ｎｏ．４の蛍光体に対してピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)を表面処理した実施例４の黄色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体を使用して、ランプからの発光が白色となるように、赤色発光蛍光体の窒化物系赤色発光蛍光体（ＣａＡｌＳｉN_3：Ｅｕ）を混合した。このＧＹＲ白色ＬＥＤ用蛍光体を、エポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤との混合液に混合し、その液を青色発光のＬＥＤチップ（０．４ｍｍ角）の上にディスペンサを用いて滴下しエポキシ樹脂を硬化させた後、その上に半球形の透明なエポキシ樹脂キャップを被覆し、実施例１２に係る白色ＬＥＤランプを作製した。

[0045] 比較例１１

比較例１の緑色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体と比較例２の黄色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体を使用した以外は、実施例１１と同様に処理した。すなわち、試料Ｎｏ１の蛍光体に対してピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)の、及び試料Ｎｏ．２の蛍光体に対してピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)の被覆処理をしていない比較例１１に係る白色ＬＥＤランプを作製した。

[0046] 比較例１２

比較例３の緑色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体と比較例４の黄色発光蛍光体のユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体を使用した以外は、実施例１２と同様に処理した。すなわち、試料Ｎｏ．３の蛍光体に対してピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)の、及び 試料Ｎｏ．４の蛍光体に対してピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)の被覆処理をしていない比較例１２に係る白色Ｌ

ＥＤランプを作製した。

[0047] 実施例１１，１２および比較例１１，１２に係る白色ＬＥＤランプについて、発光輝度を測定した。

なお、各発光輝度は、比較例１１の白色ＬＥＤランプの発光輝度を基準値１００％とし、それに対する相対値として求めた。

また、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）で白色ＬＥＤランプを１０００時間点灯して、点灯開始から点灯末期（１０００時間後）に至るまでの輝度変化を測定する輝度劣化（耐候性）試験を実施し、下記算出方法［３］式に従って輝度維持率を測定した。

輝度維持率（％）＝輝度劣化試験後の発光輝度（％）÷発光輝度（％）×１００

… ［３］

発光輝度および輝度維持率の測定結果を表５に示す。

[表5]

	試料No.	表面処理種類	試験前	試験後
			発光輝度(%) 室温(23℃)	LED輝度維持率(%) 温度85℃・湿度85%
実施例11	No. 1	$Ca_2P_2O_7$	99.9	99.6
	No. 2	$Mg_2P_2O_7$		
比較例11	No. 1	—	100.0	89.8
	No. 2	—		
実施例12	No. 3	$Sr_2P_2O_7$	100.1	99.9
	No. 4	$Ba_2P_2O_7$		
比較例12	No. 3	—	100.0	90.0
	No. 4	—		

[0048] 表５に示す結果から明らかなように、試料Ｎｏ．１およびＮｏ．２に対して$Ca_2P_2O_7$及び$Mg_2P_2O_7$をそれぞれ表面処理した実施例１１に係る白色ＬＥＤランプは、表面処理していない比較例１１に係る白色ＬＥＤランプ

と比較して、白色発光の輝度は差が殆ど見られないが、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）の輝度劣化試験後においては大幅に向上していることがわかる。また、試料Ｎｏ．３およびＮｏ．４に対して$Sr_2P_2O_7$及び$Ba_2P_2O_7$をそれぞれ表面処理した実施例１２に係る白色ＬＥＤランプは、表面処理していない比較例１２に係る白色ＬＥＤランプと比較して、白色発光の輝度は差が殆ど見られないが、高温高湿雰囲気下（温度８５℃，湿度８５％）の発光輝度劣化試験後においては大幅に向上していることがわかる。

[0049] すなわち、本発明で規定するように、ユウロピウム、マンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体にピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)の少なくともいずれか１種を反応被覆した蛍光体を使用することにより、白色ＬＥＤランプにおいても高温高湿雰囲気下(温度８５℃・湿度８５%)の輝度劣化(耐候性)試験の輝度維持率が大幅に向上することが上記結果から実証された。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明に係る蛍光体によれば、青色ＬＥＤの励起により緑色乃至黄色を発光する。さらに、これらの蛍光体に対しピロリン酸カルシウム($Ca_2P_2O_7$)、ピロリン酸マグネシウム($Mg_2P_2O_7$)、ピロリン酸バリウム($Ba_2P_2O_7$)、ピロリン酸ストロンチウム($Sr_2P_2O_7$)の少なくともいずれか１種で被覆することにより、耐熱、耐湿といった耐候性に優れる白色ＬＥＤランプなどの発光装置を実現することが可能になる。

請求の範囲

[請求項1] 紫外乃至青色光により励起されて緑色乃至黄色に発光する、ユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体粒子と、

この蛍光体粒子の表面を均一に被覆する、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸バリウム及びピロリン酸ストロンチウムの少なくともいずれか１種からなる被覆層と

を有することを特徴とする蛍光体。

[請求項2] 前記被覆層は、前記蛍光体粒子に対して０．０５～５重量％であることを特徴とする請求項１に記載の蛍光体。

[請求項3] 前記蛍光体粒子は、水中又はアルコール水溶液中において、その表面を前記ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸バリウム及びピロリン酸ストロンチウムの少なくともいずれか１種で反応被覆された後、洗浄、濾過、乾燥および篩別工程を経ることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の蛍光体。

[請求項4] 前記蛍光体粒子は、化学式：（$Sr_{2-x-y-z-u}$，Ba_x，Mg_y，Eu_z，Mn_u）SiO_4（０．１≦ｘ≦１．７、０．０１≦ｙ≦０．１５、０．０２５≦ｚ≦０．２５、０．００１≦ｕ≦０．０１）で表されるユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウムであることを特徴とする請求項１乃至請求項３の何れか一項に記載の蛍光体。

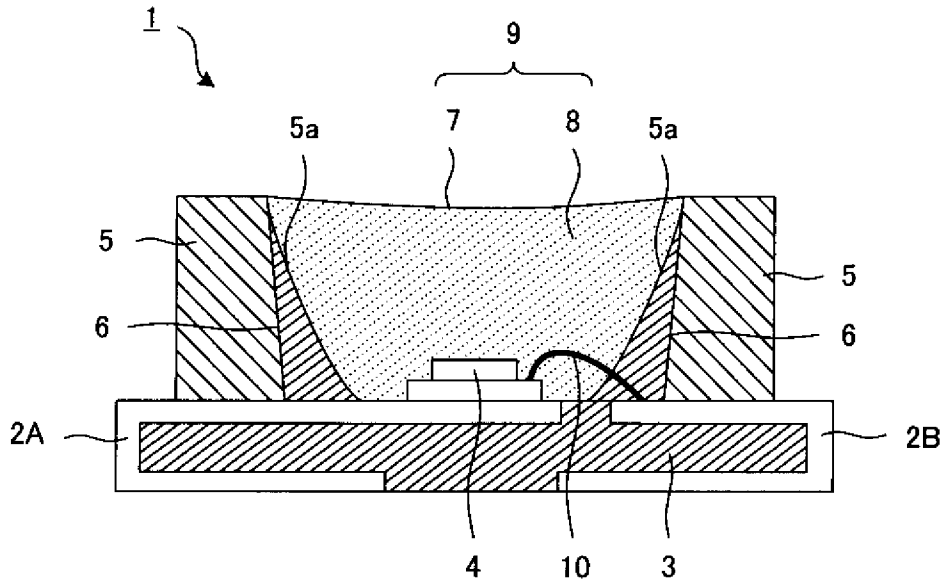
[請求項5] 請求項１乃至請求項４の何れか一項に記載の蛍光体と、この蛍光体を励起し発光させる紫外乃至青色発光を示す発光素子とを備えることを特徴とする発光装置。

[請求項6] 前記発光素子は、ＬＥＤであることを特徴とする請求項５に記載の発光装置。

[請求項7] 紫外乃至青色光により励起されて緑色乃至黄色に発光する、ユーロピウムおよびマンガン付活アルカリ土類珪酸マグネシウム蛍光体粒子

の表面に水中又はアルコール水溶液中でピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸バリウム及びピロリン酸ストロンチウムの少なくともいずれか１種を反応被覆する工程を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/08(2006.01)i, *C09K11/59*(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)
C09K11/00-C09K11/89, H01L33/00, h01l33/48-33/64

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2008/096545 A1 (Toshiba Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims 1, 8; paragraphs [0013], [0020]; fig. 1, 2 & JP 5121736 B & JP 2013-48270 A & US 2010/0322275 A1 & KR 10-2009-0096543 A & TW 200849669 A	1-7
Y	JP 2008-063446 A (Sharp Corp.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims 1, 2, 5; paragraphs [0002] to [0004], [0015], [0023] to [0024], [0026], [0028] to [0029], [0040] to [0043]; fig. 2 (Family: none)	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
25 April, 2014 (25.04.14)	13 May, 2014 (13.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001860

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 04-270783 A (Toshiba Corp.), 28 September 1992 (28.09.1992), claim 1; paragraphs [0008] to [0009], [0019] to [0021], [0023], [0026] & IT 1253970 A & IT 92730226 A0	1-7
Y	JP 2006-269938 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims 2, 5; paragraphs [0007] to [0010], [0013], [0046] to [0049] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００１８６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/00－C09K11/89, H01L33/00,h01133/48-33/64

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 2008/096545 A1（株式会社東芝）2008.08.14, 請求項１，８，[0013], [0020], 図１，図２ & JP 5121736 B & JP 2013-48270 A & US 2010/0322275 A1 & KR 10-2009-0096543 A & TW 200849669 A	１－７
Y	JP 2008-063446 A（シャープ株式会社）2008.03.21, 請求項１，２，５，[0002]～[0004],[0015],[0023]～[0024],[0026],[0028]～[0029], [0040]～[0043], 図２（ファミリーなし）	１－７

☑　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
２５．０４．２０１４	１３．０５．２０１４

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　９６３５
富永　久子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
Y	JP 04-270783 A (株式会社東芝) 1992.09.28, 請求項１, [0008]～[0009], [0019]～[0021], [0023], [0026] & IT 1253970 A & IT 92730226 A0	１－７
Y	JP 2006-269938 A (日亜化学工業株式会社) 2006.10.05, 請求項２，５, [0007]～[0010], [0013], [0046]～[0049] (ファミリーなし)	１－７