

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/121112 A1

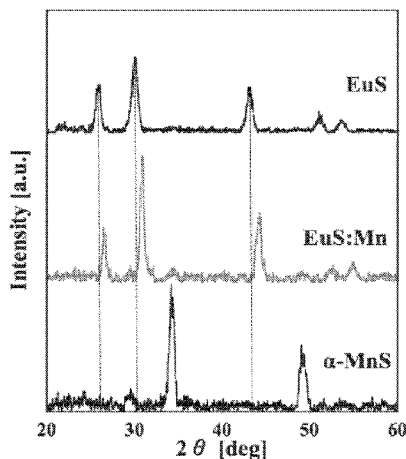
- (51) 国際特許分類:
C01F 17/00 (2006.01) *C01B 19/04* (2006.01)
B82Y 10/00 (2011.01) *G02B 27/28* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *G02F 1/09* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055264
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-047623 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP];
〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目
Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 靖
哉(HASEGAWA Yasuchika). 前田 将司(MAEDA
Masashi). 熊谷 美那(KUMAGAI Mina). 伏見 公
志(FUSHIMI Koji).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et
al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番
1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命
ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THIN FILM AND NANOCRYSTALS OF EUROPIUM(II) COMPOUND DOPED WITH METAL IONS

(54) 発明の名称: 金属イオンドープ Eu (II) 化合物のナノ結晶及び薄膜

[図3]



(57) Abstract: Nanocrystals of a europium(II) compound doped with ions of a transition metal. This structure allows the transition-metal ions to affect the magneto-optical properties of the nanoparticles of the europium(II) compound while the nanoparticles of the europium(II) compound exhibit the quantum size effect. This in turn allows improved magneto-optical properties.

(57) 要約: 遷移金属のイオンがドープされた Eu (II) 化合物のナノ結晶である。このように構成することで、Eu (II) 化合物ナノ粒子の量子サイズ効果を奏しつつ、遷移金属のイオンが Eu (II) 化合物ナノ粒子の光磁気特性に影響を与えることができる。このため、光磁気特性を向上させることが可能となる。



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：

金属イオンドープEu（II）化合物のナノ結晶及び薄膜

技術分野

[0001] 本発明の種々の側面及び実施形態は、金属イオンがドープされたEu（II）化合物のナノ結晶及び薄膜に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、超小型光アイソレータを半導体レーザに装着することにより高速で大容量の通信を実現している。光通信波長帯（ $1.3\mu\text{m}$, $1.55\mu\text{m}$ ）に対応する超小型光アイソレータの材料として、Bi-置換ガーネットが知られている（例えば特許文献1参照。）。特許文献1では、Bi-置換ガーネット薄膜の内部にAu、Al、Ag等のナノ粒子を複合化させることで、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴により、金属ナノ粒子に誘起される電気分極が大きくなり、これによってBi-置換ガーネットの磁気光学効果を増大させている。

[0003] ところで、EuOをはじめとするEu（II）化合物（ユーロピウムカルコゲナイド）は、7つの不対f電子を有するEu（II）がf-d遷移に起因する強い光吸収及び発光を示すこと、及び強磁性を示すことから、その光磁気特性が注目されており、光アイソレータ材料としての利用が期待されている。その特性の中でも特に、磁場をかけることにより光の偏光面が回転するファラデー効果が注目されている（例えば、特許文献2, 3参照。）。特許文献2, 3では、EuOのナノ結晶が、量子サイズ効果によって光磁気特性を室温で発現させることを示唆している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-268862号公報

特許文献2：特開2001-354417号公報

特許文献3：特開2004-354927号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 従来よりも優れた光磁気特性を有する新材料の開発は、光アイソレータの小型化に重要である。本発明は、光磁気特性を向上させた材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、Eu(II)化合物に遷移金属のイオンをドーピングすることによって、Eu(II)化合物のファラデー効果が大幅に増大することを見出した。
- [0007] すなわち本発明の一側面に係るナノ結晶は、遷移金属のイオンがドーピングされたEu(II)化合物のナノ結晶である。このように構成することで、Eu(II)化合物ナノ粒子の量子サイズ効果を奏しつつ、遷移金属イオンがEu(II)化合物ナノ粒子の光磁気特性に影響を与えることができる。このため、光磁気特性を向上させることが可能となる。
- [0008] 一実施形態では、前記Eu(II)化合物のナノ粒子は、EuO、EuS、EuSe又はEuTeから選択される材料により形成されてもよい。また、前記イオンはMn、Fe又はCoイオンであり、Mn、Fe又はCoを含有する膜で被覆されてもよい。
- [0009] また、本発明の他の側面に係る薄膜は、遷移金属のイオンがドーピングされたEu(II)化合物の薄膜である。このように構成された薄膜は、上記ナノ結晶と同様の作用効果を奏する。
- [0010] また、本発明のさらに他の側面に係る光磁気材料は、上記のナノ結晶又は薄膜を用いて形成される。Eu(II)化合物ナノ粒子は、光照射により磁化率が変化する特徴を有するため、例えば上記の複合ナノ結晶又は複合薄膜をファラデー回転子に採用し、光に応答して偏光面を回転させることができる光アイソレータ等、従来の技術では実現不可能な光デバイスを提供することができる。

[0011] また、本発明のさらに他の側面に係る無機ガラス薄膜又はポリマー薄膜は、上記の複合ナノ結晶又は複合薄膜を用いて形成される。これにより新規の光アイソレータ及び記録メディア等の光磁気材料を提供することができる。

[0012] また、本発明のさらに他の側面に係る光アイソレータは、上記のナノ結晶、薄膜、光磁気材料又は無機ガラス薄膜を用いて形成されたファラデー回転子を備える。このように構成することで、ガーネット結晶製のファラデー回転子を備える光アイソレータと同様の偏光面回転効果を得ることができる。

[0013] また、本発明のさらに他の側面に係るナノ結晶の製造方法は、Eu(III)を含有する錯体及び遷移金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、前記溶媒を熱還元反応させることによって前記遷移金属のイオンがドーピングされたEu(III)化合物のナノ結晶を合成するステップと、を備えて構成される。

[0014] 上述したナノ結晶の製造方法によれば、Eu(III)を含有する錯体と遷移金属を含有する錯体とを混合して同時に熱還元反応させることによって遷移金属のイオンがドーピングされたEu(III)化合物のナノ結晶を合成することができる。

[0015] さらに、本発明のさらに他の側面に係る薄膜の製造方法は、電気化学的に薄膜を製造する製造方法であって、Eu(III)を含有する錯体及び遷移金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することにより前記透明電極に前記遷移金属のイオンがドーピングされたEu(III)化合物からなる薄膜を形成するステップと、を備えて構成される。

[0016] 上述した薄膜の製造方法によれば、電気化学作用により薄膜を形成することができる。

発明の効果

[0017] 遷移金属のイオンをドーピングすることによってEu(III)化合物のファラデー効果を大幅に増大させることができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1] Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の製造工程を示す概要図である。
- [図2] Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の TEM 画像である。
- [図3] Eu S : Mn ナノ結晶の XRD 測定結果である。
- [図4] Eu S ナノ結晶の製造工程を示す概要図である。
- [図5] Mn S ナノ結晶の製造工程を示す概要図である。
- [図6] Eu S ナノ結晶の TEM 画像である。
- [図7] Eu S ナノ結晶の粒径分布である。
- [図8] Eu S ナノ結晶の XRD 測定結果である。
- [図9] Mn S ナノ結晶の XRD 測定結果である。
- [図10] ICP 発光分析結果である。
- [図11] Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の構造を説明する概要図である。
- [図12] Eu S ナノ結晶、Mn ドープされた Eu S ナノ結晶、Fe ドープされた Eu S ナノ結晶及び Co ドープされた Eu S ナノ結晶の XRD 測定結果である。
- [図13] Eu S / Au 複合薄膜の製造装置を示す概要図である。
- [図14] 従来の光アイソレータの概略構成図である。
- [図15] Eu S ナノ結晶及び Mn ナノ結晶の複合ナノ結晶と、Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の磁気特性測定の結果である。
- [図16] Eu S ナノ結晶、及び Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の保磁力の測定結果である。
- [図17] Eu S ナノ結晶、及び Mn ドープされた Eu S ナノ結晶の紫外可視光吸収測定の結果である。
- [図18] Eu S ナノ結晶、Mn ドープされた Eu S ナノ結晶、Fe ドープされた Eu S ナノ結晶及び Co ドープされた Eu S ナノ結晶の光吸収測定の結果である。
- [図19] Eu S ナノ結晶、Mn ドープされた Eu S ナノ結晶及び Fe ドープされた Eu S ナノ結晶の光吸収スペクトルの測定結果である。
- [図20] Eu S ナノ結晶、Mn ドープされた Eu S ナノ結晶及び Fe ドープさ

れたEuSナノ結晶のベルデ定数スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図中の寸法比率は必ずしも説明中のものとは一致していない。

[0020] (ナノ結晶)

本発明の実施形態に係るナノ結晶は、金属イオンがドーピングされた結晶性のEu(II)化合物ナノ結晶である。金属イオンがドーピングされたEu(II)化合物ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約5nm～100nmである。Eu(II)化合物ナノ粒子の材料としては、例えば、EuO、EuS、EuSe又はEuTeのユーロピウムカルコゲナイドが用いられる。金属イオンの材料としては、遷移金属が用いられる。例えばMn、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、ZnもしくはCd又はこれらの組み合わせが用いられる。また、金属イオンの濃度は、質量百分率で約0.1%～49%の範囲であればよい。さらに、金属イオンがドーピングされたEu(II)化合物ナノ粒子は、当該遷移金属により被覆されていてもよい。

[0021] 上述したナノ結晶に光が照射されると、ナノ結晶にドーピングされた遷移金属イオンがEu(II)化合物ナノ粒子の磁気光学特性に影響を与える。結果としてEu(II)化合物ナノ粒子自身の磁気光学効果を増大させることができる。また、Eu(II)化合物をナノ粒子とすることで、量子サイズ効果により、紫外域から赤外域にかけての広い範囲でのファラデー効果を室温で示すことができる。このため、広い波長領域に対応した光学素子等として用いることができる。

[0022] (ナノ結晶の製造方法)

実施形態に係るナノ結晶の製造方法について図1を用いて説明する。なお、以下では説明理解の容易性を考慮し、Eu(II)化合物としてEuS(硫化ユーロピウム)、金属としてMnを用いた場合を説明する。

[0023] 最初に、EuSナノ結晶の合成原料であるEu(III)カルバミド錯体

: $[Eu(PPh_4)(S_2CNEt_2)]$ 、及びMnドーピング用の錯体: $[Mn(S_2CNEt_2)_3]$ を用意する。

[0024] 次に、図1に示すように、 $Eu(III)$ カルバミド錯体及びMnドーピング用の錯体を溶媒に分散させる。溶媒として例えばオレイルアミンが用いられる。その後、得られた溶液を加熱する。加熱条件は例えば $140^{\circ}C$ で10分間である。その後、窒素雰囲気下でさらに高温で加熱する。加熱条件は例えば $300^{\circ}C$ で6時間である。このように熱還元反応によってMnドーピングされたEuSナノ結晶(EuS:Mnナノ結晶)が得られる。

[0025] 上記製造工程で得られたEuS:Mnナノ結晶の構造評価を以下に示す。透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)及びX線回折(XRD: X-ray diffraction)で構造を評価し、ICP発光分析(ICP: Atomic Emission Spectrometer)で元素成分を評価した。また、EuS:Mnナノ結晶を評価するために、EuSナノ結晶及びMnSナノ結晶を作成して合わせて評価した。

[0026] 図2は、EuS:Mnナノ結晶のTEM画像である。図2に示すように、ナノ粒子が形成され、それらの平均粒径が約 22.1 nm であることが確認された。図3は、XRD測定結果である。図3に示すように、全てのEuSナノ結晶由来のシグナルにおいて高角度側へのピークシフトを観測した。高角度側へのピークシフトはMnドーピングによる構造を反映させたものであると考えられる。また、XRD測定の結果からScherrer式を用いて算出された平均粒径は約 11.47 nm であり、TEM画像での平均粒径と相違した。

[0027] 上記の相違を考察するために、EuSナノ結晶及びMnSナノ結晶を作成した。EuSナノ結晶及びMnSナノ結晶は、図4, 5に示すように、原料をオレイルアミンに分散させ、窒素雰囲気下で加熱還流を行うことで得た。作成条件は、EuS:Mnナノ結晶の作成条件と同一とした。図6はEuSナノ結晶のTEM像である。図6に示すように、EuS結晶がナノサイズで粒子化していることが確認された。また、図7は図6のTEM像の粒径分布

を示すものであり、横軸が粒径 [nm]、縦軸が個数である。図7に示すように、平均粒径は約 11.53 nmであった。図8, 9は、それぞれ EuS ナノ結晶の XRD 測定結果及び MnS ナノ結晶の XRD 測定結果である。図8, 9に示すように、EuS 及び MnS は両方とも NaCl 構造であった。

[0028] 図10は、ICP 発光分析の測定結果である。図中の上の表が EuS ナノ結晶の ICP 発光分析の測定結果であり、図中の下の表が EuS : Mn ナノ結晶の ICP 発光分析の測定結果である。図10に示すように、EuS ナノ結晶には Mn が含まれておらず、EuS : Mn ナノ結晶は、Eu 元素の濃度 2.43 [$\mu\text{mol/l}$] に対して Mn 元素の濃度が 1.04 [$\mu\text{mol/l}$] であった。

[0029] 上記の測定結果から、EuS : Mn ナノ結晶は図11に示す形態となっていると想定される。すなわち、EuS : Mn 粒子の外側を、Mn を含む膜が殻のように被覆している構造となっていると想定される。上述した EuS : Mn ナノ結晶の TEM 画像の平均粒径 22.1 nm から XRD 測定から算出された平均粒径 11.47 nm を差し引くことにより、Mn を含む膜は、約 10.63 nm であると想定される。

[0030] 以上、説明理解の容易性を考慮し、金属イオンの材料として Mn を用いた場合を説明したが、他の遷移金属を用いた場合も同様に製造することができる。以下では遷移金属の他の例として、Fe 及び Co を用いた場合を説明する。上述した Mn の場合と同様に、熱還元反応によって Fe ドープされた EuS ナノ結晶 (EuS : Fe ナノ結晶)、及び Co ドープされた EuS ナノ結晶 (EuS : Co ナノ結晶) を作成し構造を評価した。図12は、EuS ナノ結晶、EuS : Mn ナノ結晶に加えて、EuS : Fe ナノ結晶及び EuS : Co ナノ結晶の XRD の測定結果である。図12に示すように、Fe 又は Co がドープされた場合も、Mn がドープされた場合と同様の傾向があることが確認された。すなわち、EuS : Mn ナノ結晶、EuS : Fe ナノ結晶及び EuS : Co ナノ結晶のピークは、EuS ナノ結晶単体のピークに比べて高角側にシフトしていることが確認された。ここで詳細に検討するため

に格子定数 a を算出した。 $(h\ k\ l)$ のピーク位置を $2\theta_{hkl}$ 、X線光源の波長を λ とすると、格子定数 a は以下の数式で算出することができる。

[数1]

$$a = \frac{\lambda \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot \sin \theta_{hkl}}$$

上記測定で用いたX線はCu-K α 線 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$) であるため、測定結果から格子定数 a が求まる。 $2\theta_{hkl}$ [°] 及び格子定数 a [nm] は以下の表1のようになった。

[表1]

Sample		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
EuS	$2\theta_{hkl}$	26.04°	30.10°	43.16°	51.06°	53.52°
	a	0.5922nm	0.5933nm	0.5927nm	0.5927nm	0.5926nm
EuS:Fe	$2\theta_{hkl}$	26.24°	30.42°	43.54°	51.46°	54.02°
	a	0.5878nm	0.5872nm	0.5874nm	0.5885nm	0.5876nm
EuS:Co	$2\theta_{hkl}$	26.30°	30.50°	43.80°	51.70°	54.42°
	a	0.5864nm	0.5857nm	0.5841nm	0.5859nm	0.5836nm
EuS:Mn	$2\theta_{hkl}$	26.72°	30.84°	44.30°	52.04°	54.66°
	a	0.5774nm	0.5794nm	0.5779nm	0.5824nm	0.5812nm

表1では、枠内上段が $(h\ k\ l)$ の散乱角 $2\theta_{hkl}$ を示し、枠内下段に散乱角 $2\theta_{hkl}$ を用いて算出された格子定数 a を示す。表1に示すように、Mn、Fe又はCoがドーピングされたEuSナノ結晶の格子定数 a がEuSナノ結晶単体に比べて小さくなった。このように、格子定数 a が変化しているため、Mn、Fe及びCo等の遷移金属がEuSナノ結晶の結晶格子中に導入されていると推定される。また、Mnイオン、Feイオン及びCoイオンのイオン半径がEuイオンのイオン半径よりも小さいため、遷移金属のドーピングが格子定数 a を縮めるように作用したと推定される。

[0031] (薄膜)

本発明の実施形態に係る薄膜は、金属イオンがドーピングされた結晶性のEu(II)化合物ナノ結晶からなる薄膜である。膜厚は、例えば約5nm～1

00 μm である。金属イオンがドーピングされたEu (III) 化合物ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約5 nm～100 nmである。Eu (III) 化合物ナノ粒子の材料としては、例えば、EuO, EuS, EuSe又はEuTeのユーロピウムカルコゲナイドが用いられる。遷移金属が用いられる。例えばMn、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、ZnもしくはCd又はこれらの組み合わせが用いられる。また、金属イオンの濃度は、質量百分率で約0.1%～49%の範囲であればよい。

[0032] 上述した薄膜に光が照射されると、ナノ結晶にドーピングされた金属イオンがEu (III) 化合物ナノ粒子の磁気光学特性に影響を与える。結果としてEu (III) 化合物ナノ粒子自身の磁気光学効果を増大させることができる。また、Eu (III) 化合物をナノ粒子とすることで、量子サイズ効果により、紫外域から赤外域にかけての広い範囲でのファラデー効果を室温で示すことができる。このため、広い波長領域に対応した光学素子等として用いることができる。

[0033] (薄膜の製造方法)

実施形態に係る薄膜の製造方法について説明する。なお、以下では説明理解の容易性を考慮し、Eu (III) 化合物としてEuS (硫化ユーロピウム)、金属としてMnを用いた場合を説明する。

[0034] 最初に、EuSナノ結晶の合成原料であるEu (III) カルバミド錯体： $[\text{Eu}(\text{PPH}_4)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ 、及びMnドーピング用の錯体： $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ を用意する。

[0035] 次に、Eu (III) カルバミド錯体、Mnドーピング用の錯体及び支持電解質を溶媒に分散させる。支持電解質としては、例えばテトラブチルアンモニウム (III) が用いられる。溶媒としては、例えばアセトニトリルが用いられる。

[0036] 次に、図13に示すように、薄膜の電気化学合成の作用電極WEに透明電極を用い、当該透明電極WE、参照電極RE及び対極CEを溶媒中に挿入してArで脱気しながら電圧を印加する。透明電極としては、例えばスズドー

プ酸化インジウム（ITO: Indium Tin Oxide）が用いられ、参照電極及び対極には白金（Pt）が用いられる。透明電極を溶媒中に挿入して電圧を印加することにより、透明電極にMnドーパされたEuSナノ粒子からなる薄膜が形成される。このように電気化学的に薄膜を製造することができる。

[0037] （光磁気材料）

上述したEu（II）化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜は、大きなファラデー効果を奏するため、光磁気材料として応用することができる。例えば、戻り光を防止するために光通信などで用いられている光アイソレータなどへの適用が考えられる。図14は、従来から用いられている光アイソレータの概略構成図である。図14に示すように、光アイソレータは、ファラデー回転子10が偏光子11と検光子12の間に置かれ、ファラデー回転子10に磁場を印加する永久磁石13に挟まれた構造となっている。光アイソレータでは、光ファイバ14aから導入された順方向の光は偏光子11により直線偏光にされた後、ファラデー回転子10により偏光面が回転した光が検光子12を通過して光ファイバ14bに導入される。一方、逆方向の光（戻り光）は検光子12により直線偏光にされ、ファラデー回転子10によりその偏光面が回転するが、回転後の光は偏光子11とは偏光面が一致しないため光は偏光子11を通過できず、戻り光がそこで遮断されるようになっている。ファラデー回転子10として、従来はガーネット結晶製のもの等を用いていた。上述したEu（II）化合物を含むナノ結晶又は薄膜を用いてファラデー回転子10を形成した場合であっても、ガーネット結晶製のファラデー回転子10と同様の偏光面回転効果を得ることができる。このため、家庭用の短距離通信用光アイソレータを安価に作製することが可能である。

[0038] 現在市販されている光アイソレータは、近赤外領域にのみ対応するものであるが、上述したEu（II）化合物を含むナノ結晶又は薄膜を用いてファラデー回転子10を形成した光アイソレータは紫外及び可視領域にも対応するものであって、近い将来多波長通信が行われるようになった場合にも使用することができる。

[0039] また、上述したEu(II)化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜は、磁気光学効果を利用した光スイッチに適用可能である。例えば、光スイッチのファラデー回転素子として採用することができる。

[0040] (無機ガラス薄膜, ポリマー薄膜)

また、上述したEu(II)化合物を含む複合ナノ結晶を無機ガラス薄膜やポリマー薄膜に含有させることにより新たな特性を有する薄膜を生成することができる。例えば、上述した複合ナノ結晶を含有した溶液を、加水分解及び縮重合反応によりコロイド溶液とし、さらに反応を促進させることにより流動性を失ったゲルを形成し、このゲルを熱処理することにより、複合ナノ結晶を含有した無機ガラス薄膜を生成することができる。また、例えば、上述した複合ナノ結晶を溶解したポリマーに分散させて板等に吹き付けて乾かすことにより、複合ナノ結晶を含有したポリマー薄膜を生成することができる。

[0041] 上述の無機ガラス薄膜やポリマー薄膜は、様々な用途で応用が考えられる。例えば、Eu(II)化合物が有する、反射光の偏光方向が回転するカー効果を利用して、データの書き込み及び読み出し可能な光磁気ディスクなどの記録メディア等を、上述したEu(II)化合物を含むナノ結晶を用いて作製することができる。例えば光磁気ディスクにおいては、ディスク表面上のナノ結晶を含有する樹脂薄膜製の記録面に、磁化方向が反転するほどは強くない磁界を磁化方向と逆の方向に加えた状態で、レーザ光を集光照射して温度を上昇させると、レーザ光が照射された部分のみ磁化方向が反転し、データが書き込まれた状態となる。また、再生の際は、書き込み光よりも弱いレーザ光を記録面に当て、ポラーカー効果を利用して反射光のカー回転角の差を検出する。つまり、カー回転角の差を偏光子を用いて光の強度変化として検出することにより、記録された信号を読み出すことができる。

[0042] 以上、光透過損失が小さい波長帯にファラデー回転係数を任意に増強できる。このため、一つの光アイソレータで二つの波長の光アイソレータを構成する等、従来の技術では実現不可能な光デバイスを提供することができる。

実施例

[0043] (実施例 1)

実施形態に示す製造方法でMnドープのEuSナノ結晶を作成した。

(実施例 2)

実施形態に示す製造方法でFeドープのEuSナノ結晶を作成した。

(実施例 3)

実施形態に示す製造方法でCoドープのEuSナノ結晶を作成した。

[0044] (比較例 1)

実施形態に示す製造方法でEuSナノ結晶及びMnSナノ結晶を作成し、これらの混合物を作成した。EuSとMnSとの混合比は、10 : 1とした。

(比較例 2)

実施形態に示す製造方法でEuSナノ結晶を作成した。

[0045] (磁気特性評価)

実施例 1 及び比較例 1 について、MHループを測定した。測定結果を図 15 に示す。図 15 に示すように、比較例 1 の保磁力 H_c は200 e、飽和磁化 M_s は 2.89×10^{-21} emuであった。これに対して、実施例の保磁力 H_c は240 e、飽和磁化 M_s は 5.44×10^{-21} emuであった。このように、実施例 1 と比較例 1 とを比べると保磁力 H_c の大きさは増加したものの大きくは変化しなかった。一方、実施例 1 の飽和磁化 M_s は、比較例 1 の飽和磁化 M_s の約1.88倍となった。飽和磁化の増加は、Eu²⁺-Mn²⁺相互作用によるものと考えられる。このように、飽和磁化の向上が観測されたことから、EuS中へのMnドープは磁気特性向上に効果的であることが示された。

[0046] ここで、保磁力 H_c の向上の効果をより詳細に検討するために、実施例 1 ～3 及び比較例 2 に関して低温 (1.8 K) で測定した。測定サンプルとしては、実施例 1 ～3 及び比較例 2 とした。図 16 は、MHループの一部拡大図である。図 16 では実施例 1 を実線、比較例 2 を点線で示している。図 16 に示すように、実施例 1 の保磁力 H_c は700 eとなり、比較例 2 の保磁

力 H_c (25 Oe) に比べて大きい値となった。また、実施例 2、3 についても同様に保磁力 H_c を評価した。結果を表 2 に示す。

[表2]

Sample	Coercive force H_c [Oe]
EuS	25
EuS:Mn	70
EuS:Co	30
EuS:Fe	40

表 2 の通り、それぞれのナノ結晶間の保磁力 H_c の大小関係は、 H_c (EuS:Mn) $>$ H_c (EuS:Fe) $>$ H_c (EuS:Co) $>$ H_c (EuS) となった。結晶格子中に導入された遷移金属イオン (Mn, Fe, Co) が Eu (II) イオンの磁気モーメントの回転を阻害したため、保磁力 H_c が増大したものと推定される。このように、保磁力の向上が観測されたことから、EuS 中への遷移金属イオン (Mn, Fe, Co) のドーピングは磁気特性向上に効果的であることが示された。

[0047] (光吸収特性評価)

実施例 1～3 及び比較例 2 について光吸収を測定した。最初に、実施例 1 及び比較例 2 について、トルエンに溶解させて、紫外可視光の波長範囲での光吸収を測定した。測定結果を図 17 に示す。図 17 の横軸は波長、縦軸は吸収度 abs である。図 17 に示すように、波長 350 nm～650 nm において、実施例 1 は、比較例 2 に比べて高い吸収特性を示すことが確認された。すなわち、Mn ドープによって吸収ピークが短波長側にシフトすることが確認された。次に、実施例 1～3 及び比較例 2 について、トルエンに溶解させて、波長 300 nm～800 nm の範囲での光吸収を測定した。測定結果を図 18 に示す。図 18 の横軸は波長、縦軸は吸収度 abs である。図 18 に示すように、遷移金属イオン (Mn, Fe, Co) ドープによって吸収ピークが短波長側にシフトすることが確認された。吸収ピークの詳細を以下の表 3 に示す。

[表3]

Sample	Wavelength [nm]
EuS	540
EuS:Mn	520
EuS:Co	500
EuS:Fe	510

表3に示すように、実施例1～3は、比較例2に比べて高い吸収特性を示すことが確認された。

[0048] (光磁気特性評価)

実施例1, 2及び比較例2について、室温においてベルデ定数スペクトルを測定した。通常、ベルデ定数 V は、直線偏光の回転角(ファラデー角) α 、磁場 H 、サンプルの厚さ l を用いて、以下の数式(1)で算出することができる。

[数2]

$$V = \frac{\alpha}{H \cdot l} \quad \cdots (1)$$

ここで、吸収係数を ε 、試料濃度を c とすると、サンプルの厚さ l は吸収度 abs と以下の数式(2)に示す関係になる(ランバートベール則)。

[数3]

$$abs = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \cdots (2)$$

したがって、数式(1)と数式(2)から、吸収度 abs で規格化されたベルデ定数 V は以下の数式(3)で表現される。

[数4]

$$V = \frac{\alpha}{H \cdot abs} [\text{deg} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{abs}^{-1}] \quad \cdots (3)$$

なお、数式(3)では試料濃度 c についても規格化されたベルデ定数となる。よって、最初に吸収度 abs を測定し、測定された吸収度 abs を用いて規格化することでサンプルの厚さ l や試料濃度 c を測定することなくベルデ定数を評価することができる。

[0049] このため、最初に、実施例 1、2 及び比較例 2 について、波長 300 nm ～ 800 nm の範囲の光吸収を測定した。なお、アクリル樹脂（PMMA : Poly (methyl methacrylate)）をクロロホルムに溶解し、PMMA 含有溶液に各ナノ結晶を分散させ、キャスト法にて薄膜を作成し、測定した。測定結果を図 19 に示す。図 19 の横軸は波長、縦軸は吸収度 $a b s$ である。各サンプルのピークの吸収度及び波長を表 4 に示す。

[表4]

Sample	Absorbance	Wavelength [nm]
EuS	0.38438	540
EuS:Mn	0.27380	520
EuS:Fe	0.34038	530

表 4 より得られた吸収度 $a b s$ 及び印加磁場 H を用いて規格化したベルデ定数の測定結果を図 20 に示す。図 20 の横軸は波長、縦軸は規格化されたベルデ定数 [$d e g O e^{-1} a b s^{-1}$] である。各サンプルの規格化されたベルデ定数とそのときの波長を表 5 に示す。

[表5]

Sample	λ_{max} [nm]	Verdet constant [$10^{-6} deg \cdot Oe^{-1} \cdot abs^{-1}$]
EuS	599	4.50
EuS:Mn	584	6.50
EuS:Fe	572	4.75

図 20 及び表 5 に示すように、実施例 1、2 は、比較例 2 に比べて光磁気特性についても増強効果が得られることが確認された。

符号の説明

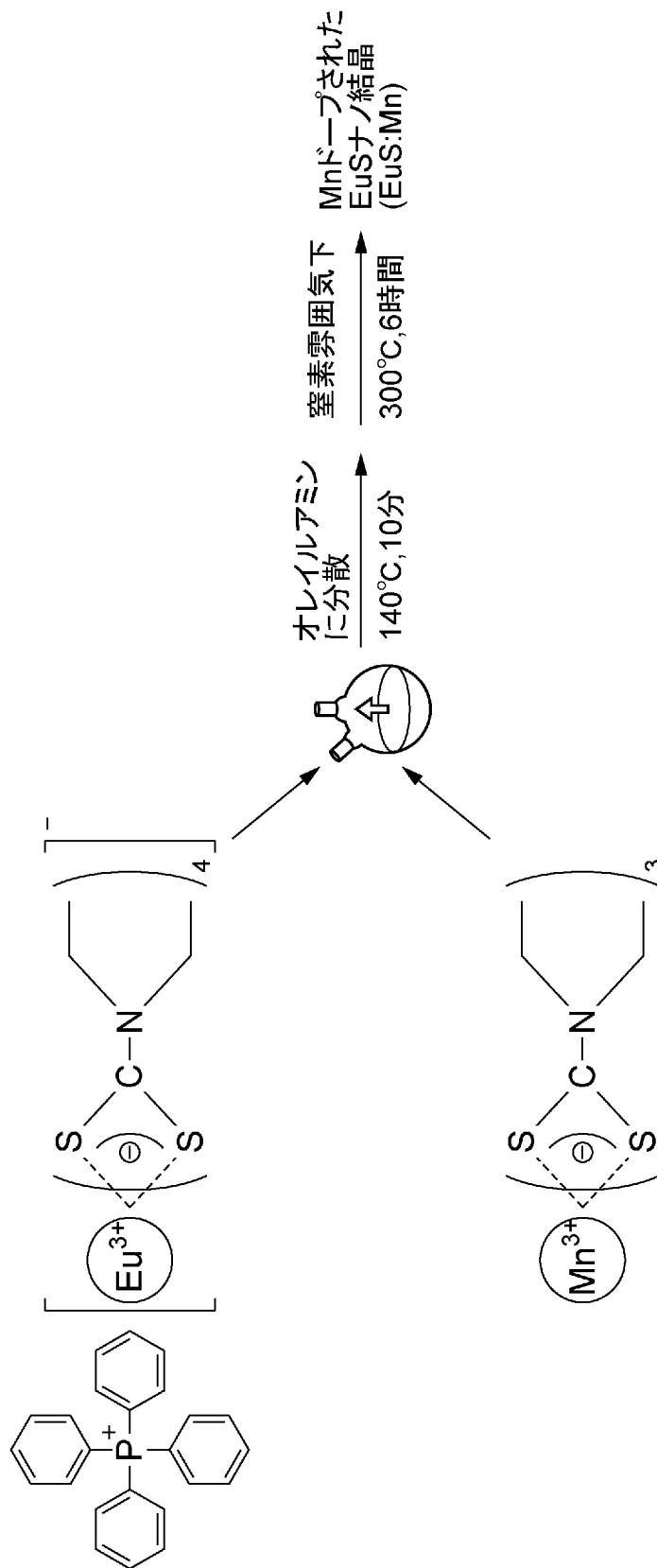
[0050] 10…ファラデー回転子、11…偏光子、12…検光子、13…永久磁石、14…光ファイバ、15…レーザ光源、16…誘電ミラー。

請求の範囲

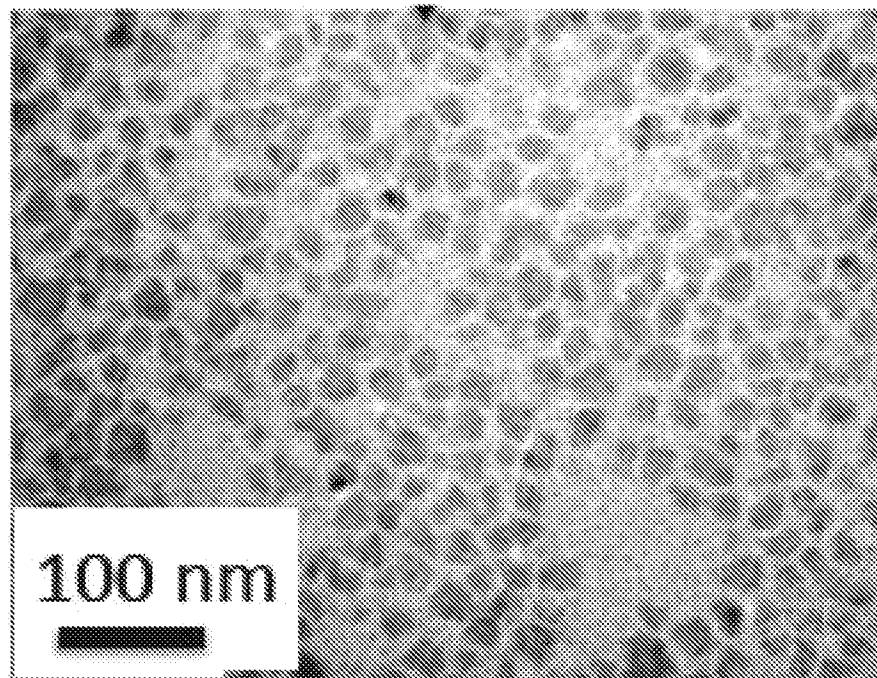
- [請求項1] 遷移金属のイオンがドーピングされたEu(II)化合物のナノ結晶。
- [請求項2] 前記Eu(II)化合物のナノ粒子は、EuO、EuS、EuSe又はEuTeから選択される材料により形成される請求項1記載のナノ結晶。
- [請求項3] 前記イオンはMn、Fe又はCoのイオンであり、
Mn、Fe又はCoを含有する膜で被覆された請求項1又は2に記載のナノ結晶。
- [請求項4] 遷移金属のイオンがドーピングされたEu(II)化合物の薄膜。
- [請求項5] 請求項1～3の何れか一項に記載のナノ結晶又は請求項4に記載の薄膜を用いて形成された光磁気材料。
- [請求項6] 請求項1～3の何れか一項に記載のナノ結晶を含む無機ガラス薄膜。
- [請求項7] 請求項1～3の何れか一項に記載のナノ結晶を含むポリマー薄膜。
- [請求項8] 請求項1～3の何れか一項に記載のナノ結晶、請求項4に記載の薄膜、請求項5に記載の光磁気材料、請求項6に記載の無機ガラス薄膜又は請求項7に記載のポリマー薄膜を用いて形成されたファラデー回転子を備える光アイソレータ。
- [請求項9] Eu(III)を含有する錯体及び遷移金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、
前記溶媒を熱還元反応させることによって前記遷移金属のイオンがドーピングされたEu(II)化合物のナノ結晶を合成するステップと、
を備えるナノ結晶の製造方法。
- [請求項10] 電気化学的に薄膜を製造する製造方法であって、
Eu(III)を含有する錯体及び遷移金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、
透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することにより前記透明電極に前記遷移金属のイオンがドー

プされたEu(II)化合物からなる薄膜を形成するステップと、
を備えることを特徴とする薄膜の製造方法。

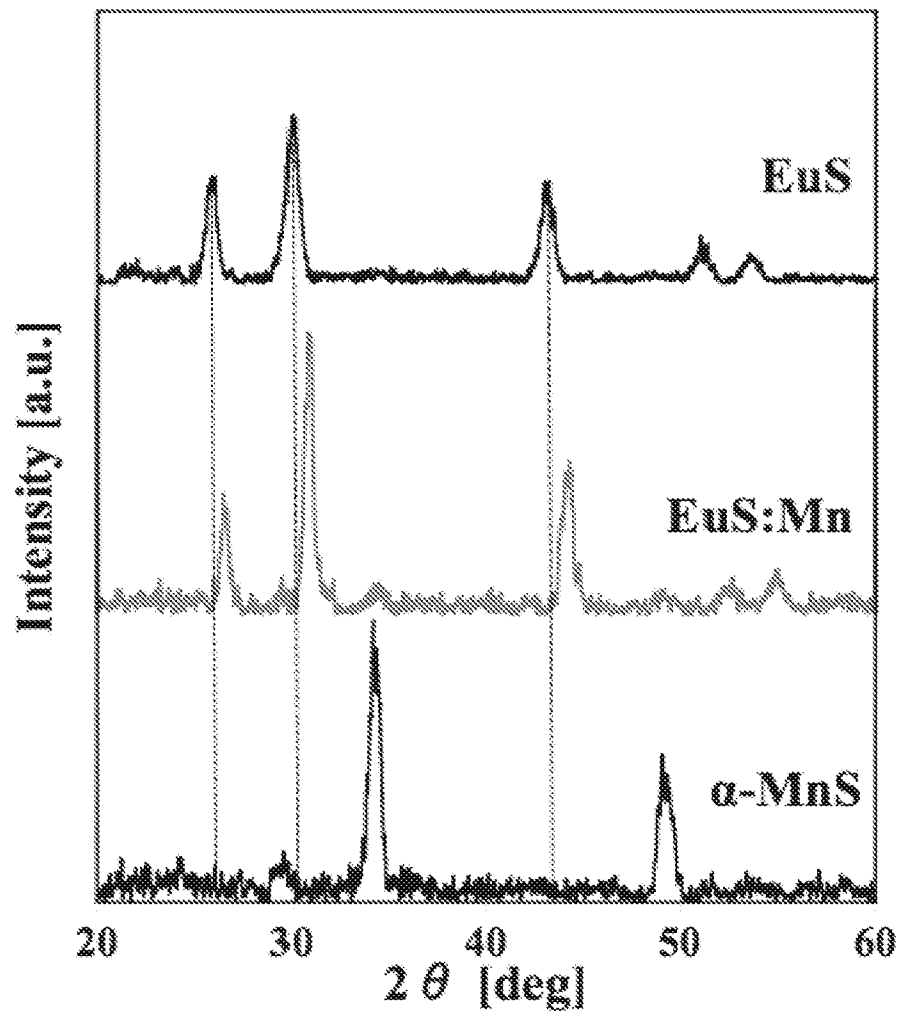
[図1]

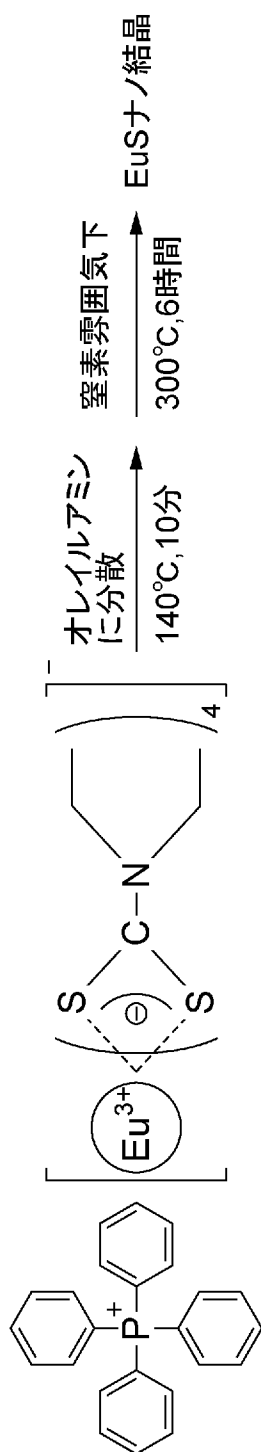


[図2]

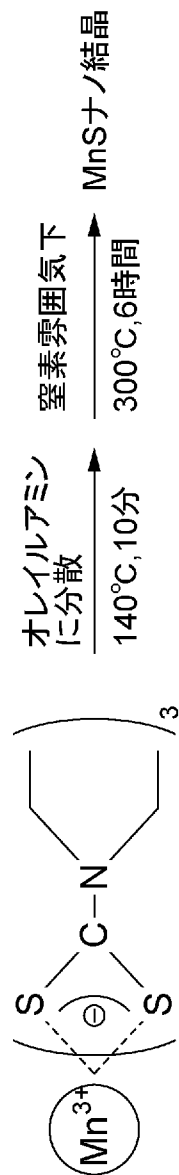


[図3]

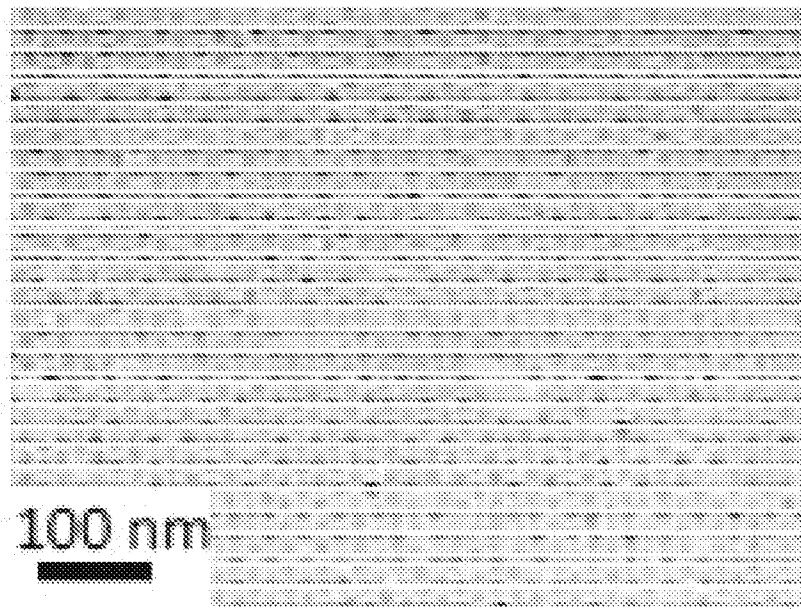




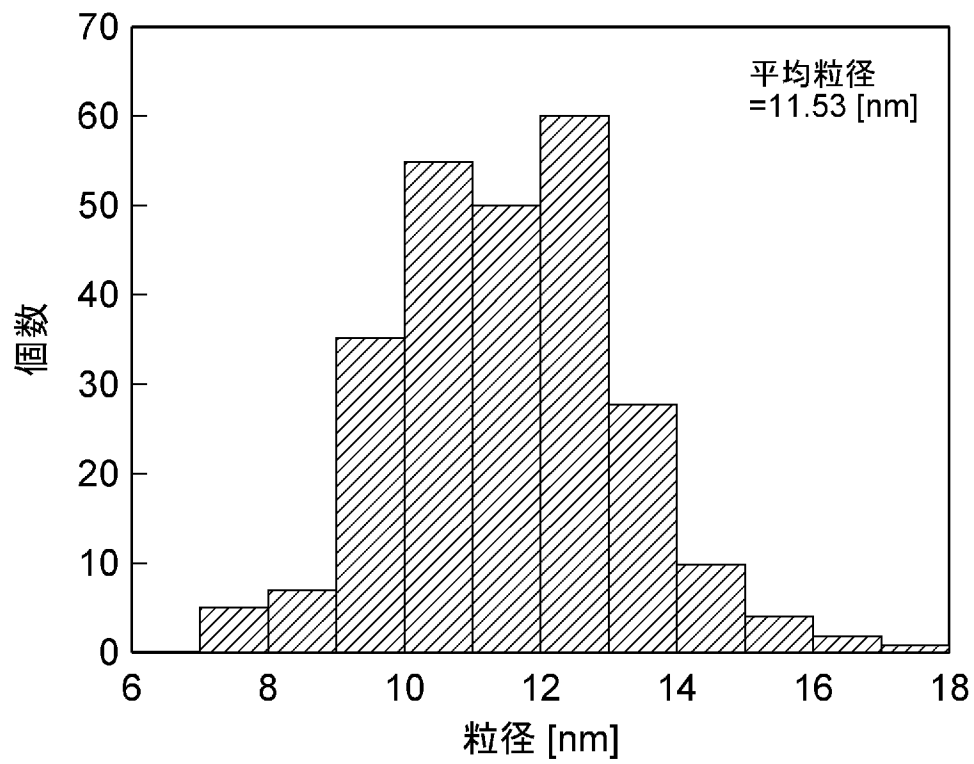
[図5]



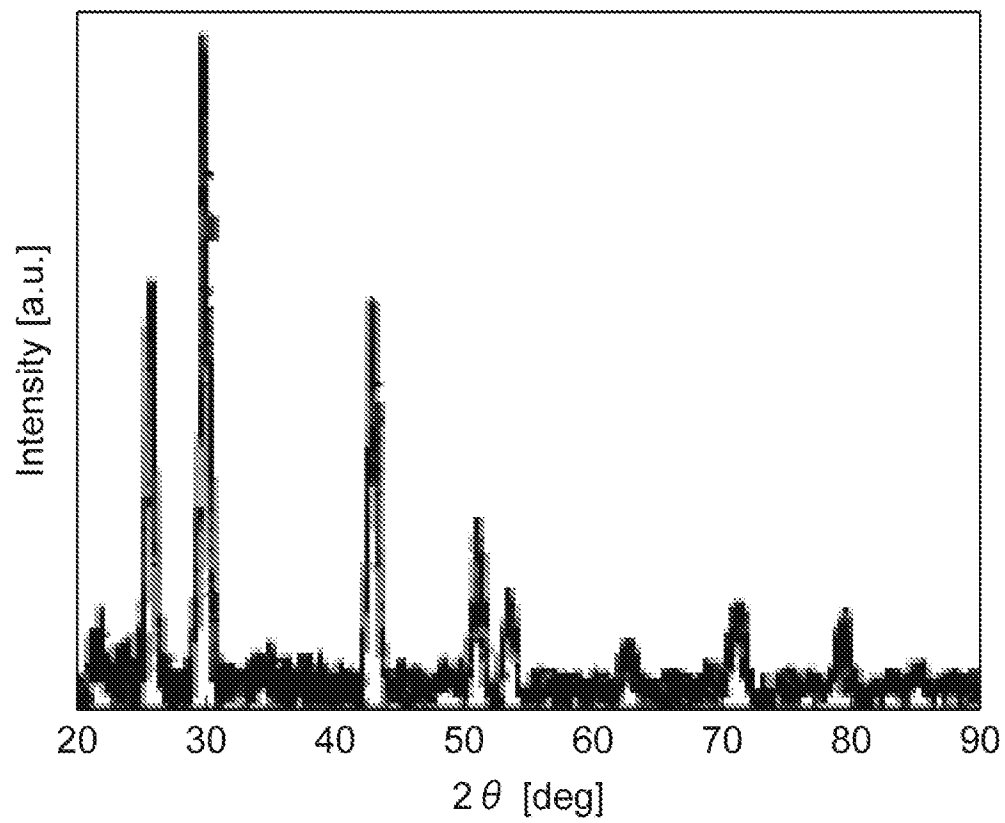
[図6]



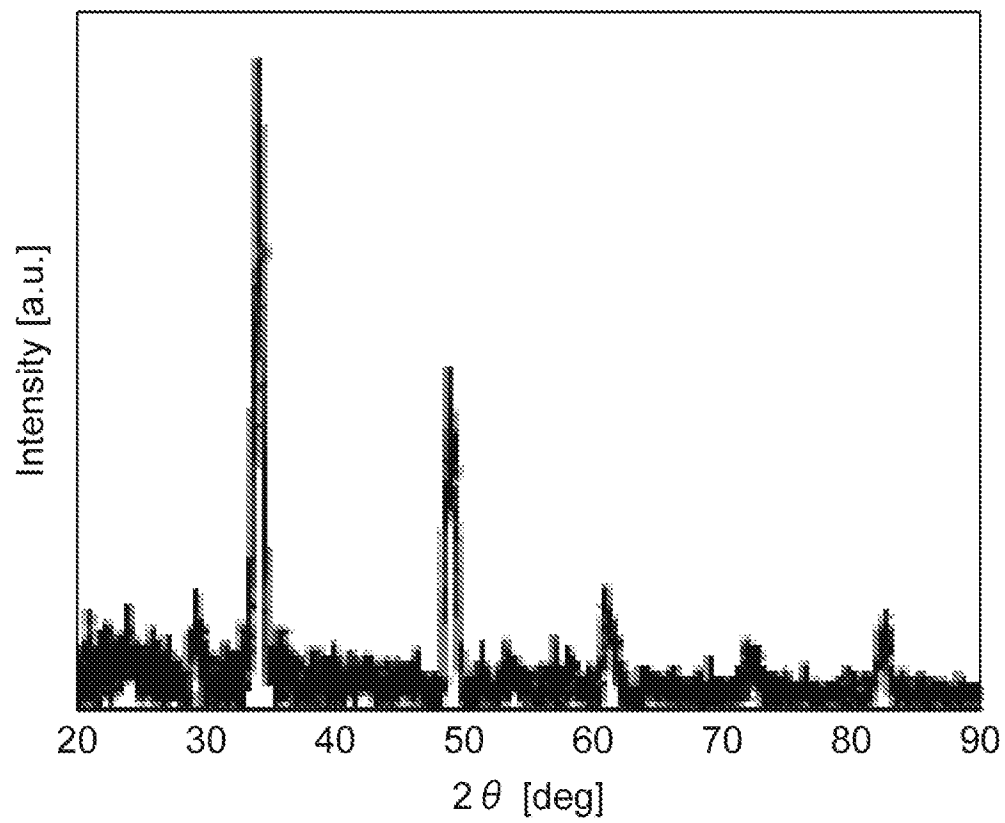
[図7]



[図8]



[図9]

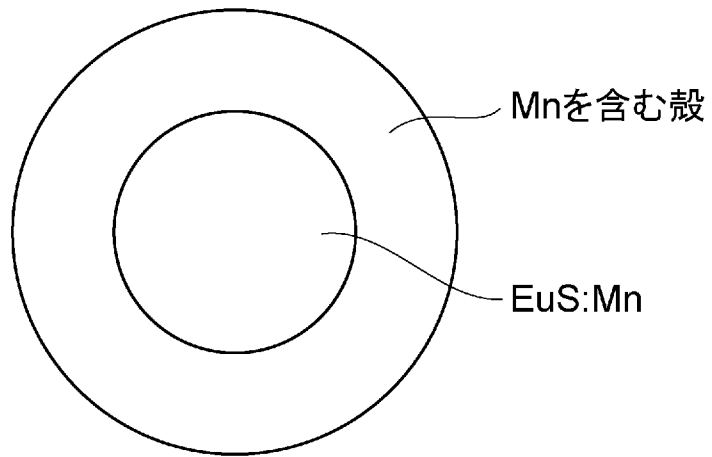


[図10]

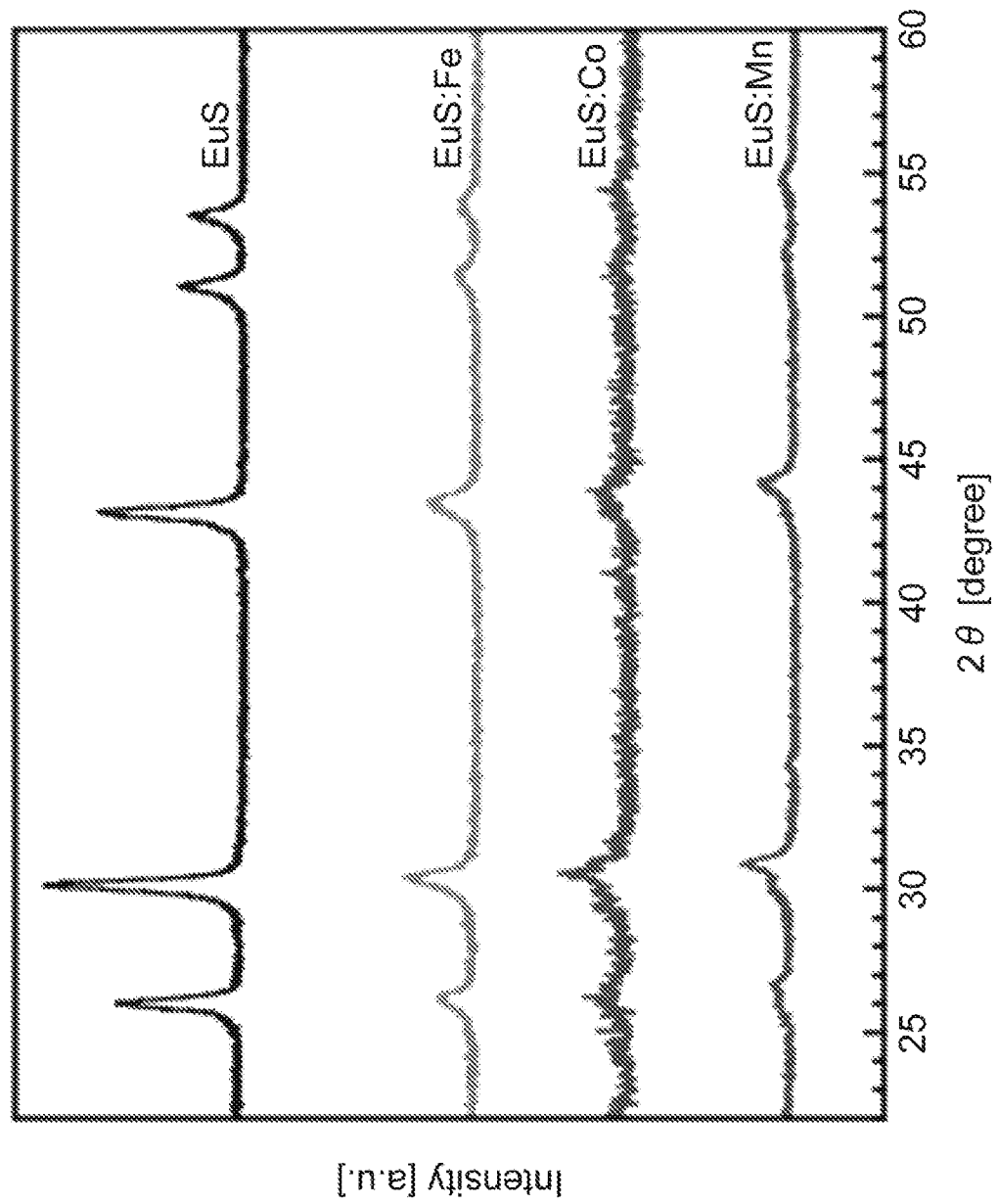
EuS	Eu (420.505nm)	Mn (260.569nm)
強度	74215.78	15.37907
濃度[μ mol/l]	6.91	-3.64×10^{-3}

EuS:Mn	Eu (420.505nm)	Mn (260.569nm)
強度	25079.68	2231.723
濃度[μ mol/l]	2.43	1.04

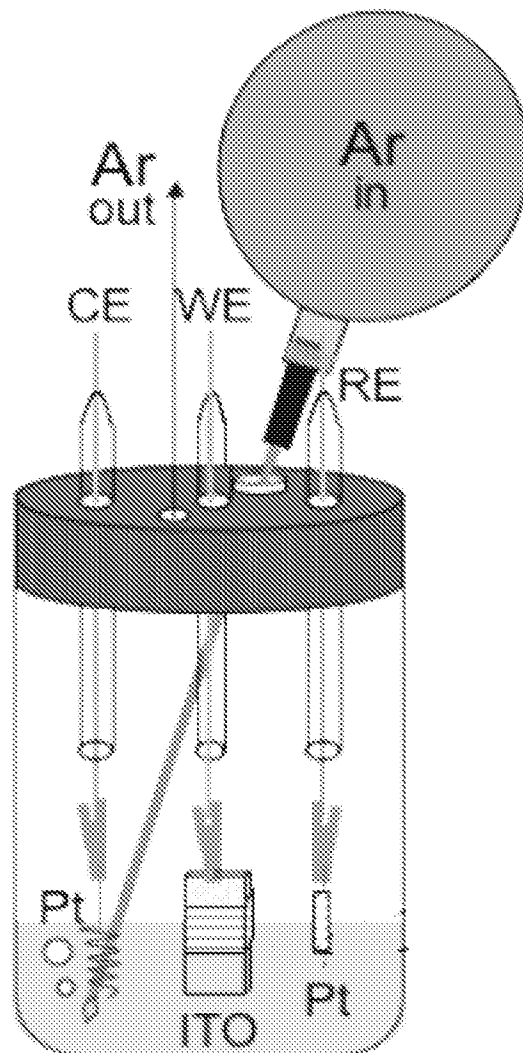
[図11]



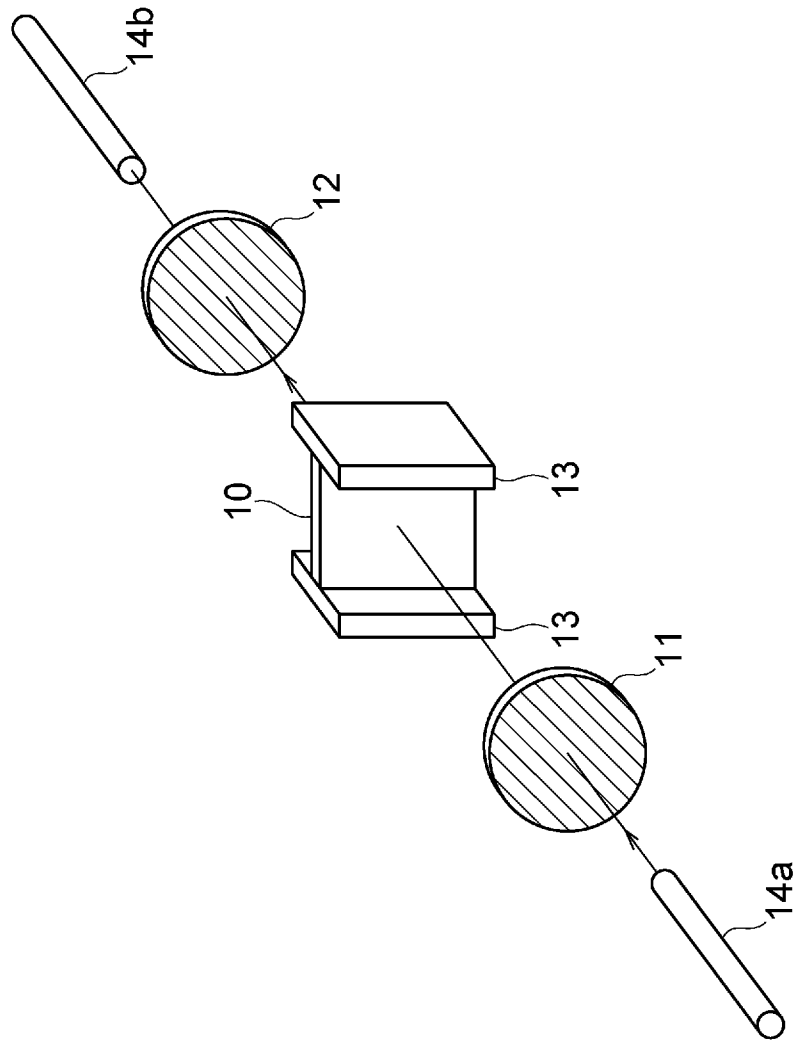
[図12]



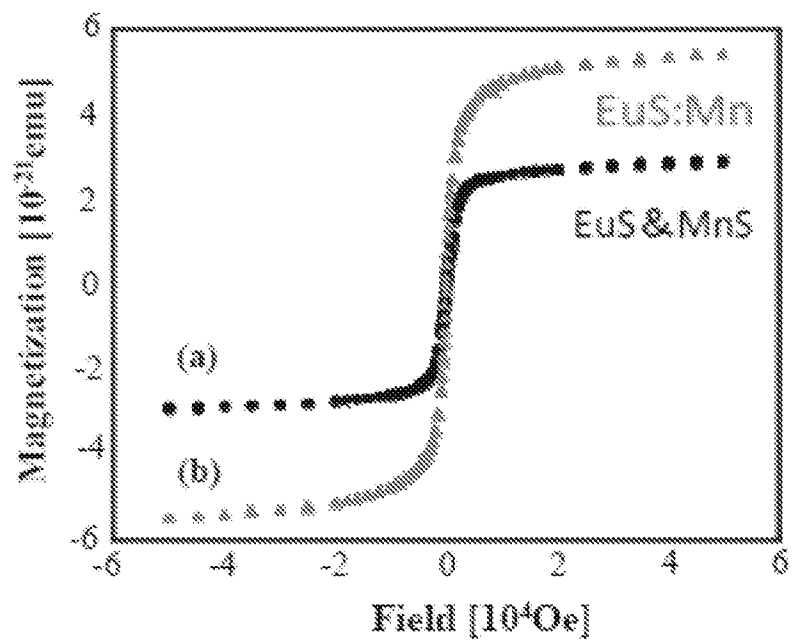
[図13]



[図14]

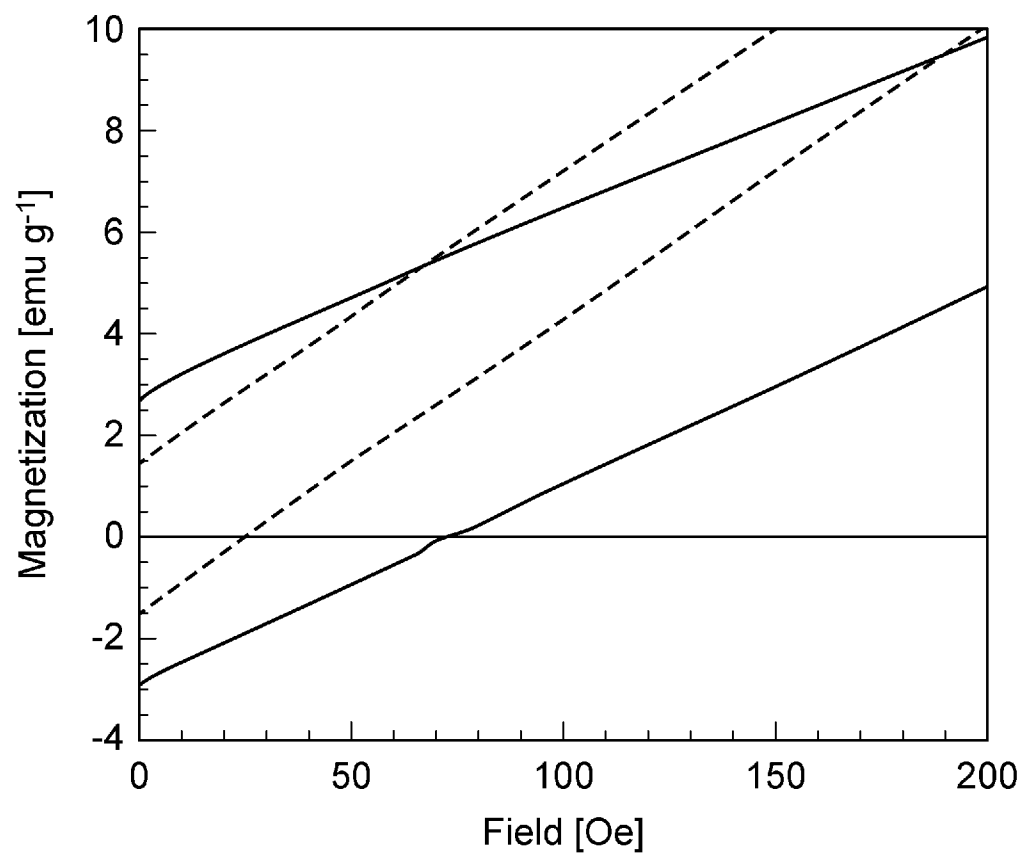


[図15]

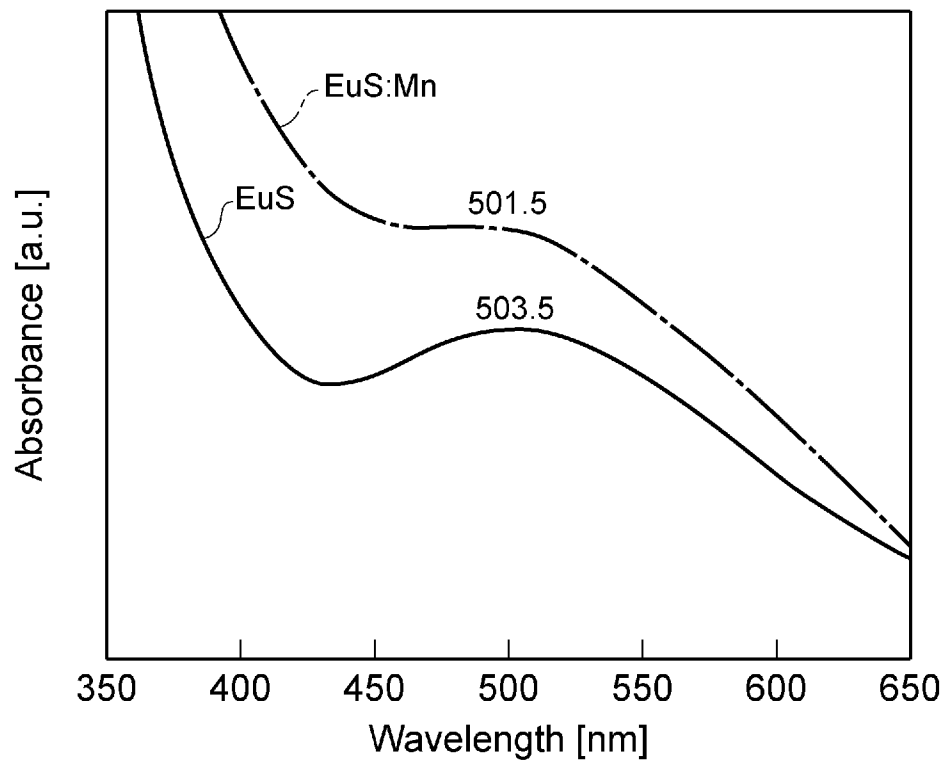


		H_c [Oe]	M_s [emu]
(a)	EuS & MnS	20	2.89×10^{-21}
(b)	EuS:Mn	24	5.44×10^{-21}

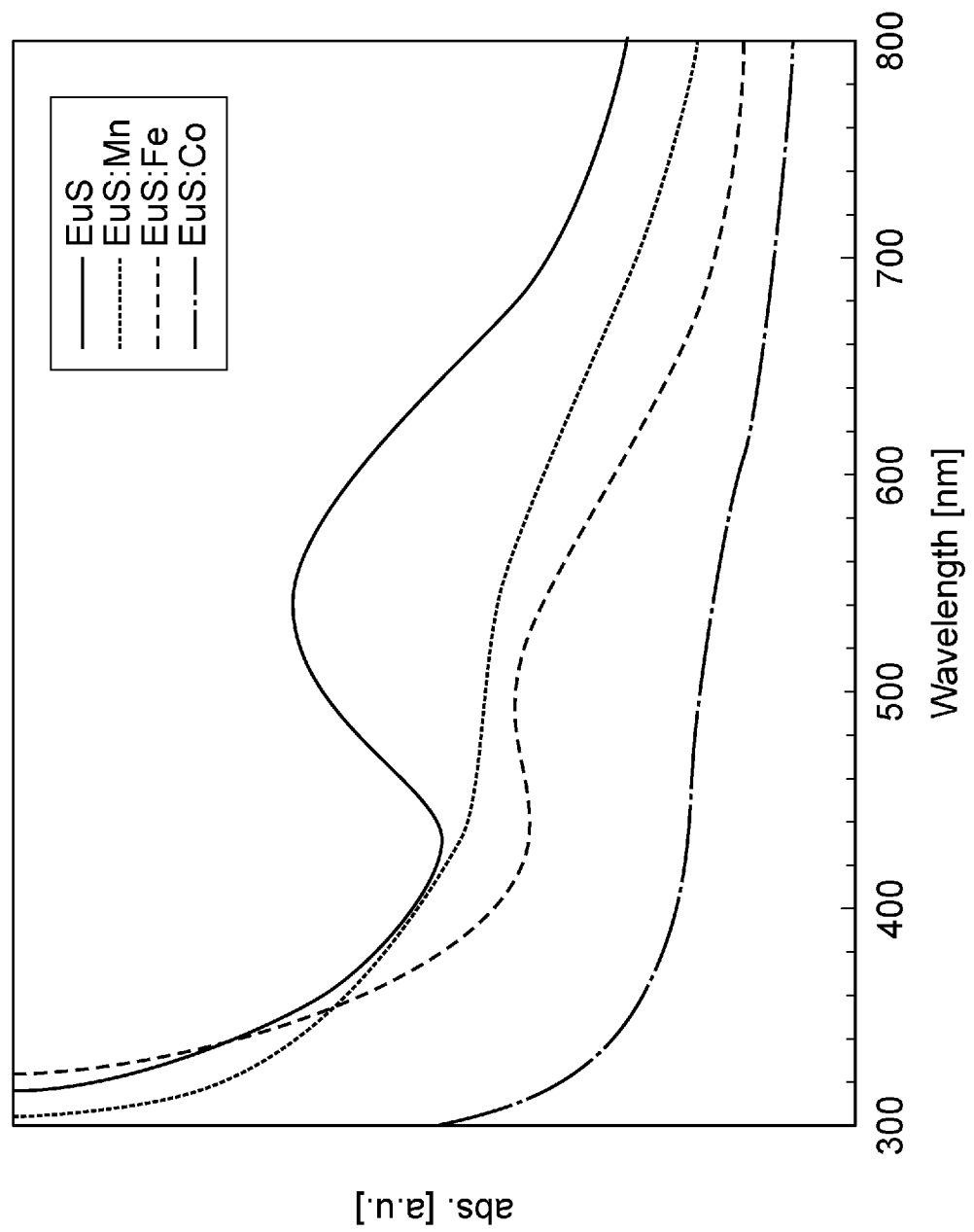
[図16]



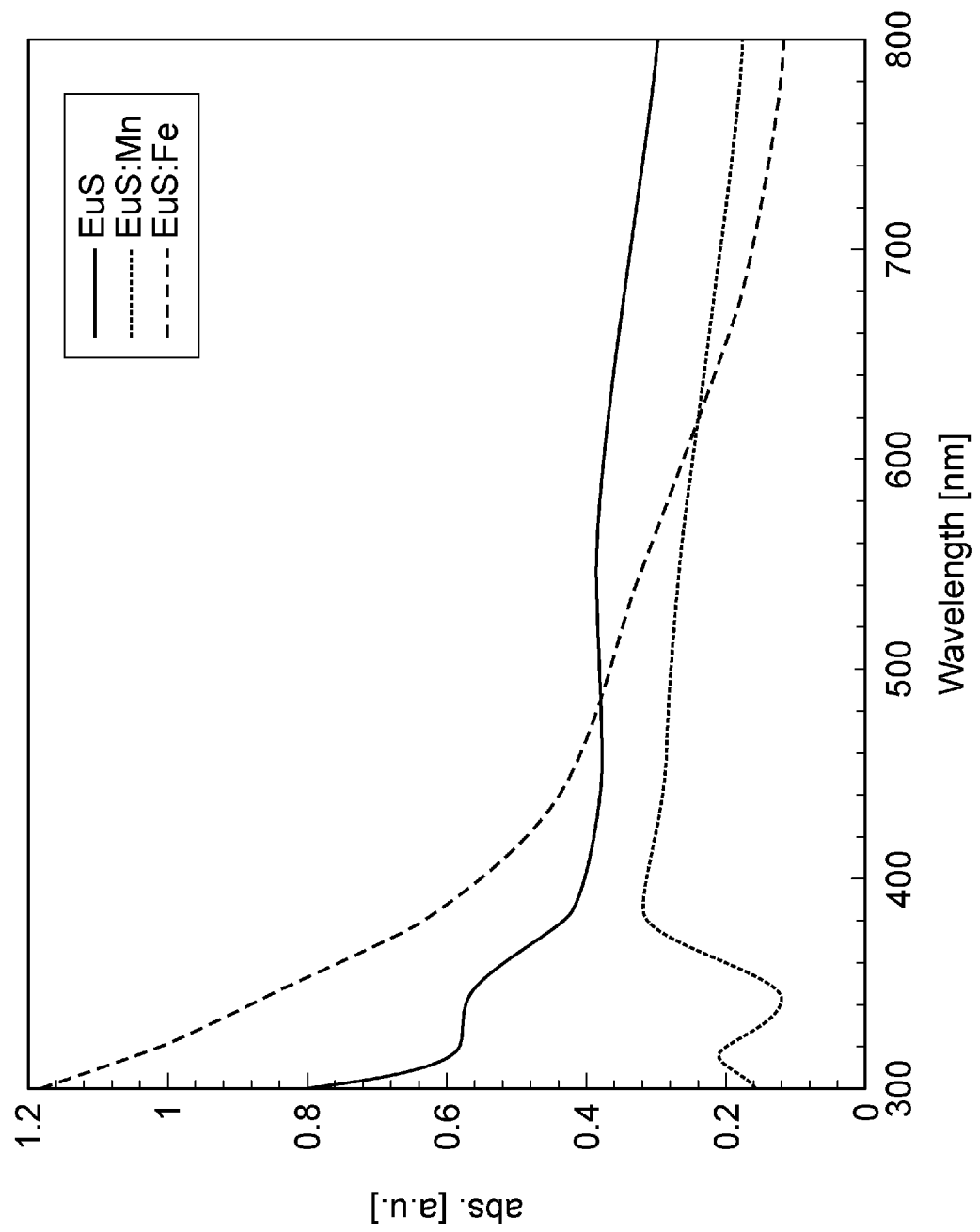
[図17]



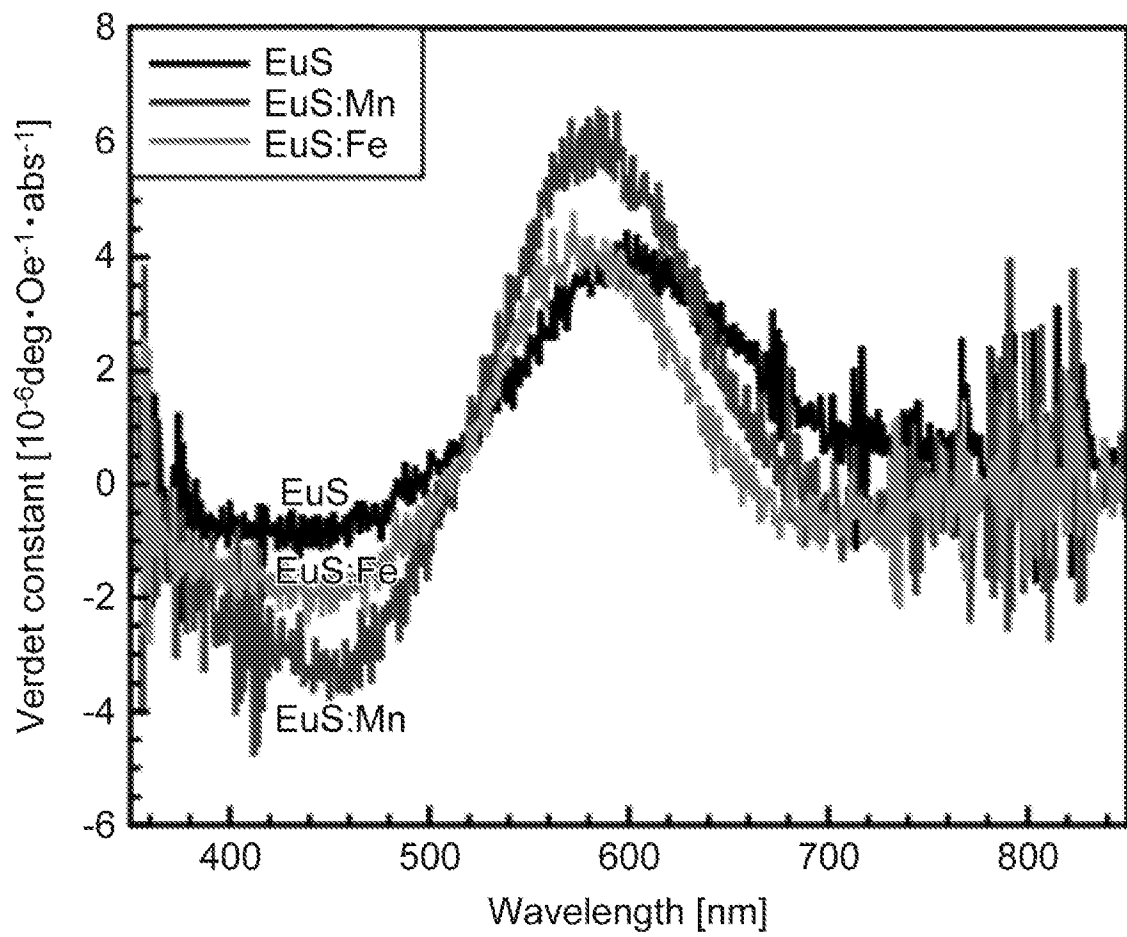
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F17/00(2006.01)i, B82Y10/00(2011.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B19/04(2006.01)i, G02B27/28(2006.01)i, G02F1/09(2006.01)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)

C01F17/00, B82Y10/00, B82Y20/00, B82Y40/00, C01B19/04, G02B27/28, G02F1/09, C30B29/46

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Hiroki NAKAO et al., "EuS-Au Fukugo Nano Ryushi no Gosei Oyobi Hikari Jiki Tokusei no Hyoka", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.90th, no.3, 2010, page 921, 2PC-012	1, 2, 5, 7-9 3, 6
X Y	Srotoswini KAR, et al., Gadolinium Doped Europium Sulfide, J. Am. Chem. Soc., 2010, Vol.132, No.40, P.13960-13962	1, 2, 5, 8, 9 3
X Y	T.R MCGUIRE, et al., Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped EuO films, Journal of Applied Physics, 1971, Vol.42, No.4, P.1775-1777	4 3

☒ 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
17 May, 2012 (17.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2007/102271 A1 (Nara Institute of Science and Technology), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0015] & US 2009/0015919 A1 & CN 101395089 A	6 1-5, 7-10
A	JP 2004-354927 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-354417 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims; paragraph [0014] & US 2003/0161777 A1 & EP 1298091 A1 & WO 2001/096241 A1	1-10
P,X	Masashi MAEDA et al., "Hikari Jiki Tokusei o Yusuru EuS Nano Kessho eno Sen'i Kinzoku Dope", 2011 Nen Symposium on Photochemistry, 01 September 2011 (01.09.2011), page 51, 1P116	1-3, 5, 8, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055264

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the following documents 1 and 2 and does not have a special technical feature, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims 1-3 and 5-8 are classified into a main invention group.

Document 1: Hiroki NAKAO et al., "EuS-Au Fukugo Nano Ryushi no Gosei Oyobi Hikari Jiki Tokusei no Hyoka", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.90th, no.3, 2010, page 921, 2PC-012

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055264

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 2: Srotoswini KAR, et al., Gadolinium Doped Europium Sulfide,
J. Am. Chem. Soc., 2010, Vol.132, No.40, P.13960-13962

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F17/00(2006.01)i, B82Y10/00(2011.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
C01B19/04(2006.01)i, G02B27/28(2006.01)i, G02F1/09(2006.01)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. C01F17/00, B82Y10/00, B82Y20/00, B82Y40/00, C01B19/04, G02B27/28, G02F1/09, C30B29/46

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

CA(STN), JSTPlus(JDreamII)

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 Y	中尾博樹 他, EuS-Au 複合ナノ粒子の合成および光磁気特性の評価, 日本化学会講演予稿集, Vol.90th, No.3, 2010, P.921, 2PC-012	1, 2, 5, 7-9 3, 6
X Y	Srotoswini KAR, et al., Gadolinium Doped Europium Sulfide, J. Am. Chem. Soc., 2010, Vol.132, No.40, P.13960-13962	1, 2, 5, 8, 9 3
X Y	T.R MCGUIRE, et al., Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped EuO films, Journal of Applied Physics, 1971, Vol.42, No.4, P.1775-1777	4 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 7 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

安齋 美佐子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 4 3 9

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 A	WO 2007/102271 A1 (国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学) 2007.09.13, 請求の範囲, [0001]-[0006], [0015] & US 2009/0015919 A1 & CN 101395089 A	6 1-5, 7-10
A	JP 2004-354927 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2004.12.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-354417 A (科学技術振興事業団) 2001.12.25, 特許請求の範囲, [0014] & US 2003/0161777 A1 & EP 1298091 A1 & WO 2001/096241 A1	1-10
P, X	前田将司, 他, 光磁気特性を有するEuSナノ結晶への遷移金属ドーピング, 2011年光化学討論会講演要旨集, 2011.09.01, P.51, 1P116	1-3, 5, 8, 9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、以下の文献1及び2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しないから、事後的に単一性の要件を満たさない。

請求項1－3、5－8に係る発明が主発明に区分される。

文献1：中尾博樹 他, EuS-Au 複合ナノ粒子の合成および光磁気特性の評価, 日本化学会講演予稿集, Vol.90th, No.3, 2010, p.921, 2PC-012

文献2：Srotoswini KAR, et al., Gadolinium Doped Europium Sulfide, J. Am. Chem. Soc., 2010, Vol.132, No.40, P.13960-13962

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。