

(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
2013年5月10日(10.05.2013)



(10) 国際公開番号

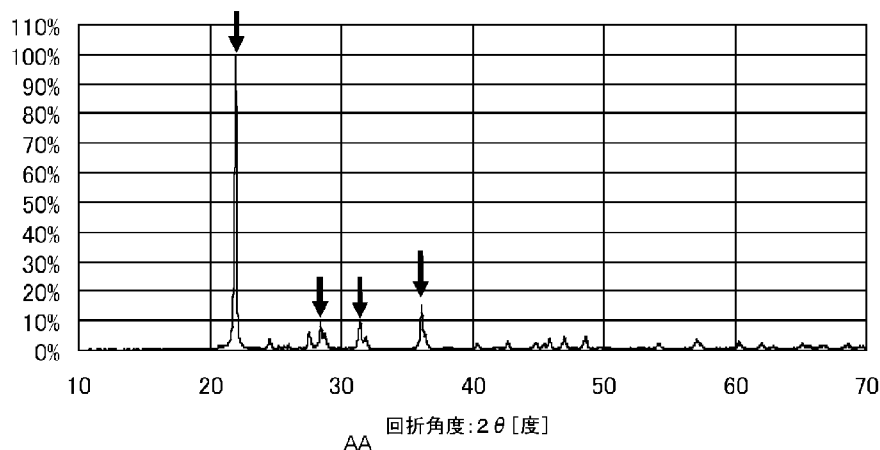
WO 2013/065271 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/61 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006875
- (22) 国際出願日: 2012年10月26日(26.10.2012)
- (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 2011-241612 2011年11月2日(02.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社小糸製作所(KOITO MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088711 東京都港区高輪四丁目8番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 佐々木 祥敬(SA-SAKI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP). 大長 久芳(DAICHO, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP). 四ノ宮 裕(SHINOMIYA, Yu) [JP/JP]; 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 森下 賢樹(MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-11-12 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, 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, 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: PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体



AA Diffraction angle: 2θ [degrees]

(57) Abstract: A phosphor according to one embodiment of the present invention contains oxide crystals which comprise an M^1O_2 component (wherein M^1 is a tetravalent metal element) as the main skeleton and which contain a halogen element X (wherein X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br and I), a divalent metal ion M^2 , and Eu^{2+} as the essentials. This phosphor is excited by an ultraviolet or short-wavelength visible ray to emit a visible ray. The M^1O_2 component may comprises SiO_2 as the main component, said SiO_2 being of cristobalite crystal structure.

(57) 要約: ある態様の蛍光体は、 M^1O_2 (M^1 は4価の金属元素)を主骨格とし、ハロゲン元素X (Xは、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素)と2価の金属イオン M^2 及び Eu^{2+} を必須とした酸化物結晶を含み、紫外線又は短波長可視光により励起され、可視光を発する。 M^1O_2 は、 SiO_2 を主成分とし、該 SiO_2 の結晶構造がクリストバライトであってもよい。



WO 2013/065271 A1



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

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 発光素子と、当該発光素子が発生する光により励起され当該発光素子とは異なる波長域の光を発生する蛍光体とを組み合わせることにより、所望の色の光を得るように構成された種々の発光装置が知られている。

[0003] 特に近年、長寿命かつ消費電力が少ない白色発光装置として、紫外線又は短波長可視光を発光する発光ダイオード（LED）やレーザダイオード（LD）等の半導体発光素子と、これらを励起光源とする蛍光体とを組み合わせることで白色光を得るように構成された発光装置が注目されている。

[0004] また、このような発光装置に適した蛍光体の開発も多く行われている。例えば、特許文献1には、金属ケイ酸塩－シリカ系多形蛍光体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-274263号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、特性の優れた新たな蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の蛍光体は、 M^1O_2 （ M^1 は4価の金属元素）を主骨格とし、ハロゲン元素X（Xは、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素）と2価の金属イオン M^2 及び Eu^{2+} を必須とした酸化物結晶を含み、紫外線又は短波長可視光に

より励起され、可視光を発する。

[0008] M^1O_2 は、 SiO_2 を主成分とし、該 SiO_2 の結晶構造がクリストバライトであってもよい。

[0009] 2価の金属イオン M^2 として Mn^{2+} を含んでもよい。

[0010] なお、以上の構成要素の任意の組合せ、本発明の表現を方法、装置、システム、などの間で変換したものもまた、本発明の態様として有効である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、特性の優れた新たな蛍光体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施の形態に係る発光モジュールの概略断面図である。

[図2]第1の実施の形態における第2の蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[図3]各実施例に係る蛍光体の発光特性の傾向を示す図である。

[図4]各実施例に係る蛍光体の励起特性を示す図である。

[図5]実施例1～7及び比較例7に係る蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[図6]本実施の形態に係る第2の蛍光体を用いた発光モジュール及び第2の蛍光体を用いていない発光モジュールのそれぞれの発光スペクトルを示す図である。

[図7]第2の実施の形態における第3の蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[図8]実施例9、10に係る蛍光体の発光特性の傾向を示す図である。

[図9]実施例9、10に係る蛍光体の励起特性を示す図である。

[図10]実施例9及び実施例10に係る蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[図11]本実施の形態に係る第3の蛍光体を用いた発光モジュール及び第3の蛍光体を用いていない発光モジュールのそれぞれの発光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。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、重複する説明を適宜省略する。

[0014] [第1の実施の形態]

図1は、本実施の形態に係る発光モジュールの概略断面図である。図1に示す発光モジュール10は、基板12上に一对の電極14（陽極）及び電極16（陰極）が形成されている。電極14上には半導体発光素子18がマウント部材20により固定されている。半導体発光素子18と電極14はマウント部材20により導通されており、半導体発光素子18と電極16はワイヤー22により導通されている。半導体発光素子の出射面の上には蛍光体フィルタ24が設置されている。

[0015] 基板12は、導電性を有しないが熱伝導性は高い材料によって形成されることが好ましく、例えば、セラミック基板（窒化アルミニウム基板、アルミナ基板、ムライト基板、ガラスセラミック基板）やガラスエポキシ基板等を用いることができる。

[0016] 電極14及び電極16は、金や銅等の金属材料によって形成された導電層である。

[0017] 半導体発光素子18は、本発明の発光モジュールに用いられる発光素子の一例であり、例えば、紫外線又は短波長可視光を発光するLEDやLD等を用いることができる。具体例として、InGaN系の化合物半導体を挙げることができる。InGaN系の化合物半導体は、Inの含有量によって発光波長域が変化する。Inの含有量が多いと発光波長が長波長となり、少ない場合は短波長となる傾向を示すが、ピーク波長が400nm付近となる程度にInが含有されたInGaN系の化合物半導体が発光における量子効率が最も高いことが確認されている。

[0018] マウント部材20は、例えば銀ペースト等の導電性接着剤又は金錫共晶はんだ等であり、半導体発光素子18の下面を電極14に固定し、半導体発光

素子 18 の下面側電極と基板 12 上の電極 14 を電氣的に接続する。

[0019] ワイヤー 22 は、金ワイヤー等の導電部材であり、例えば超音波熱圧着等により半導体発光素子 18 の上面側電極及び電極 16 に接合され、両者を電氣的に接続する。

[0020] 蛍光体フィルタ 24 は、後述する各蛍光体がバインダー部材に分散されている。蛍光体フィルタ 24 は、例えば、液状又はゲル状のバインダー部材に蛍光体を混入した蛍光体ペーストを作製した後、その蛍光体ペーストを光学ガラス上面に所定の膜厚に塗布し、その後に蛍光体ペーストのバインダー部材を硬化することにより形成される。バインダー部材としては、例えば、シリコン樹脂やフッ素樹脂等を用いることができる。また、本実施の形態に係る発光モジュールは、励起光源として紫外線又は短波長可視光を用いることから、耐紫外線性能に優れたバインダー部材が好ましい。

[0021] また、蛍光体フィルタ 24 は、蛍光体以外の種々の物性を有する物質が混入されていてもよい。バインダー部材よりも屈折率の高い物質、例えば、金属酸化物、フッ素化合物、硫化物等が蛍光体フィルタ 24 に混入されることにより、蛍光体フィルタ 24 の屈折率を高めることができる。これにより、半導体発光素子 18 から発生する光が蛍光体フィルタ 24 へ入射する際に生ずる全反射が低減され、蛍光体フィルタ 24 への励起光の取り込み効率を向上させるという効果が得られる。更に、混入する物質の粒子径をナノサイズにすることで、蛍光体フィルタ 24 の透明度を低下させることなく屈折率を高めることができる。また、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン等の平均粒径 0.3～3 μm 程度の白色粉末を光散乱剤として蛍光体フィルタ 24 に混入することができる。これにより、発光面内の輝度、色度むらを防止することができる。

[0022] 次に、第 1 の形態に係る発光モジュールに用いられる各蛍光体について詳述する。

[0023] (第 1 の蛍光体)

本実施の形態に係る第 1 の蛍光体は、黄色発光蛍光体である。黄色発光蛍

光体（以下、「黄色蛍光体」と称する。）の好適な一例として、一般式が $M^1O_2 \cdot aM^2O \cdot bM^3X_2 : M^4$ 。（ただし、 M^1 はS i、G e、T i、Z r及びS nからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 M^2 はM g、C a、S r、B a及びZ nからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 M^3 はM g、C a、S r、B a及びZ nからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、 X は少なくとも1種のハロゲン元素、 M^4 は希土類元素及びM nからなる群より選ばれるE u²⁺を必須とする少なくとも1種の元素を示す。 a は0.1 $\leq a \leq 1.3$ 、 b は0.1 $\leq b \leq 0.25$ の範囲である。）で表される黄色蛍光体が挙げられる。また、この黄色蛍光体は、紫外線又は短波長可視光により励起され、青色蛍光体が発する可視光と混色することで白色を実現する可視光を発する。より具体的には、黄色蛍光体は、560～600nmの波長域にピーク波長を有する可視光を発する。

[0024] （第2の蛍光体）

本実施の形態に係る第2の蛍光体は、青色発光蛍光体である。青色発光蛍光体（以下、「青色蛍光体」）の好適な一例として、 M^1O_2 （ M^1 は4価の金属元素）を主骨格とし、ハロゲン元素 X （ X は、F、C l、B r及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素）と2価の金属イオン M^2 及びE u²⁺を必須とした酸化物結晶を含み、紫外線又は短波長可視光により励起され、青色の可視光を発する蛍光体が挙げられる。

[0025] なお、2価の金属イオンのうち5%以内を3価および／または1価の金属イオンに置き換えてもよい。3価の金属イオンの例としては、S c、Y、ランタニド（ランタノイド）、B、A l、G a、I nなどが挙げられる。また、1価の金属イオンの例としては、L i、N a、K、R b、C sなどが挙げられる。

[0026] このような青色蛍光体として、 M^1O_2 は、S i O₂を主成分とし、S i O₂の結晶構造がクリストバライトである。図2は、第1の実施の形態における第2の蛍光体について、C uのK α 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[0027] 本実施の形態に係る第2の蛍光体は、図2に示すように、回折角 2θ が21度～23度の間に最も高い回折強度が存在する。また、その回折強度を100%としたとき、第2の蛍光体は、回折角35度～37度に13%～22%、30度～32度に7%～17%、27.5度～29.5度に6%～20%の回折強度が生じる結晶構造である。このような結果より、本実施の形態に係る第2の蛍光体は、シリカ(SiO_2)を主成分とし、クリストバライト又はそれに類似した結晶構造を有する新規な物質であることがわかる。

[0028] 以下に、第1の実施の形態を各実施例によって更に具体的に説明する。

[0029] (実施例1)

はじめに、 SiO_2 、 CaI_2 、 NH_4I 、 CaF_2 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表1に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において、5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体1を得た。

[0030] (実施例2)

はじめに、 SiO_2 、 CaI_2 、 NH_4I 、 MgF_2 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表1に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において、5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体2を得た。

[0031] (実施例3)

はじめに、 SiO_2 、 CaCl_2 、 NH_4I 、 SrF_2 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表1に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得ら

れた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 3 を得た。

[0032] (実施例 4)

はじめに、 SiO_2 、 CaCl_2 、 NH_4I 、 BaF_2 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3~5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 4 を得た。

[0033] (実施例 5)

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 NH_4I 、 NH_4Br 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3~5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 5 を得た。

[0034] (実施例 6)

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 NH_4I 、 NH_4Cl 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3~5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 6 を得た。

[0035] (実施例 7)

はじめに、 SiO_2 、 CaI_2 、 NH_4I 、及び EuCl_3 を出発原料とし後述する表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3~5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成

物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 7 を得た。

[0036] (実施例 8)

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 NH_4I 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 及び Eu_2O_3 を出発原料とし後述する表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3 ～ 5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 8 を得た。蛍光体 8 は、3 価の金属イオンと 1 価の金属イオンの合計が、2 価の金属イオンの合計に対して 5% 入っている。

[0037]

[表1]

	M ¹	M ²						M ³			M ⁴			X				発光強度	A X ÷ M ¹	B M ¹ ÷ M ²	C Eu ÷ M ²	D (M ³ +M ⁴) ÷ M ²
	Si	Ca	Mg	Sr	Ba	Eu	Li	Al	I	Cl	Br	F										
実施例1	1.00	1.00				0.030			0.67			0.10	111%	0.767	0.97	0.029	0.00					
実施例2	20.00	1.00	0.05			0.095			0.467			0.11	110%	0.029	17.47	0.083	0.00					
実施例3	6.00	1.00		0.05		0.095			0.17			0.11	114%	0.046	5.24	0.083	0.00					
実施例4	6.00	1.00			0.05	0.095			13.20			0.11	114%	2.218	5.24	0.083	0.00					
実施例5	6.00	1.00				0.005			0.53		0.10		113%	0.106	5.97	0.005	0.00					
実施例6	2.15	1.00				0.215			0.90	0.18			116%	0.500	1.77	0.177	0.00					
実施例7	2.00	1.00				0.060			0.83				116%	0.417	1.89	0.057	0.00					
実施例8	6.00	1.00				0.095	0.027	0.027	0.17			0.11	112%	0.046	5.48	0.087	0.05					
比較例2	0.50	1.00				0.030			0.67				49%	1.333	0.49	0.029	0.00					
比較例3	6.00	1.00				0.095			0.10				73%	0.017	5.48	0.087	0.00					
比較例4	6.00	1.00				0.095			15.40				70%	2.567	5.48	0.087	0.00					
比較例5	6.00	1.00				0.002			0.53				55%	0.089	5.99	0.002	0.00					
比較例6	2.41	1.00				0.361			1.00				67%	0.417	1.77	0.265	0.00					
比較例7	2.00	1.00				0.030			0.83				20%	0.417	1.94	0.029	0.00					
比較例8	6.00	1.00				0.095	0.055	0.055	0.17				63%	0.046	5.48	0.087	0.10					

[0038] なお、表1に示す各元素の値は、Ca = 1.0として規格化した仕込みm
o l比を示す。

[0039] 図3は、各実施例に係る蛍光体の発光特性の傾向を示す図である。図4は、各実施例に係る蛍光体の励起特性を示す図である。実施例に係る蛍光体は、図3に示す発光特性より、470nm前後にピーク波長がある蛍光体である。また、図4に示す励起特性より、400nm前後の近紫外光を良く吸収し、発光する蛍光体である。

[0040] 次に各比較例について説明する。

[0041] (比較例1)

はじめに、 SrCO_3 、 NH_4Cl 、 SrHPO_4 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、これらの元素（モル）比が $\text{SrCO}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{SrHPO}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1.98 : 1.40 : 3.00 : 0.01$ となるように秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、1200℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体Z1を得た。

[0042] (比較例2)

はじめに、 SiO_2 、 CaI_2 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表1に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体Z2を得た。

[0043] (比較例3)

はじめに、 SiO_2 、 CaCl_2 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表1に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体Z3を得た。

[0044] (比較例 4)

はじめに、 SiO_2 、 CaCl_2 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3 ～ 5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 Z 4 を得た。

[0045] (比較例 5)

はじめに、 SiO_2 、 CaCl_2 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3 ～ 5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 Z 5 を得た。

[0046] (比較例 6)

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3 ～ 5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 Z 6 を得た。

[0047] (比較例 7)

はじめに、 SiO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NH_4I 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3 ～ 5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 Z 7 を得た。

[0048] (比較例 8)

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 NH_4I 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 Li_2CO_3 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、表 1 に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約 30 分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において 5% の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、 1000°C で 3～5 時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体 Z8 を得た。蛍光体 Z8 は、3 価の金属イオンと 1 価の金属イオンの合計が、2 価の金属イオンの合計に対して 10% 入っている。

[0049] 図 5 は、実施例 1～7 及び比較例 7 に係る蛍光体について、Cu の $K\alpha$ 特性 X 線を用いた X 線回折の測定結果を示す図である。

[0050] 図 5 に示すように、実施例 1～7 に係る蛍光体は、22 度付近にシリカの回折ピークが見られる蛍光体である。しかし、比較例 7 に係る蛍光体は、22 度付近にシリカの回折ピークが見られず、30 度付近（図 5 に示す矢印）に CaSiO_3 を示す回折ピークが見られる。これは、比較例 7 に係る蛍光体が、 Ca(OH)_2 を原料としたために、原料混合物中の O（酸素）量が増加し、 CaSiO_3 が生成したためである。

[0051] 次に、蛍光体を製造する際の原料混合物における各元素の好ましい仕込みモル比について説明する。表 1 の A 値は、4 価の金属元素（例えば、シリコン元素）に対するハロゲン元素の割合（モル比： X/M^1 ）、B 値は、2 価の金属イオン（例えば、カルシウム元素やマグネシウム元素）に対する 4 価の金属元素の割合（モル比： M^1/M^2 ）、C 値は、2 価の金属イオンに占める Eu イオンの割合（モル比： Eu/M^2 ）である。

[0052] 実施例 1、比較例 2 より、B 値が 0.97 から 0.49 に減少すると、発光強度は 111% から 49% に低下する。よって、B 値は 0.97 以上が好ましい。また、実施例 2 より、B 値が 17.47 の場合でも、発光強度は高い。つまり、 $0.97 \leq B \leq 17.47$ の範囲で発光強度が高い。よって、B 値は、 $0.97 \leq B \leq 17.47$ を満たす範囲が望ましい。

[0053] 実施例 2、比較例 3 は、ハロゲン量が少ない例である。実施例 2、比較例 3 より、A 値が 0.029 から 0.017 に減少すると、発光強度は 110 % から 73 % に低下する。一方、実施例 4、比較例 4 はハロゲン量が多い例である。実施例 4、比較例 4 より、A 値が 2.218 から 2.567 に増加すると発光強度は、114 % から 70 % に低下する。つまり、 $0.029 \leq A \leq 2.218$ の範囲で発光強度が高い。よって、A 値は、 $0.029 \leq A \leq 2.218$ の範囲が望ましい。

[0054] 実施例 5、比較例 5 は E u の量が少ない例である。実施例 5、比較例 5 より、C 値が 0.005 から 0.002 に減少すると、発光強度は 113 % から 55 % に低下する。一方実施例 6、比較例 6 は E u の量が多い例である。実施例 6、比較例 6 より、C 値が、0.177 から 0.265 に増加すると発光強度は、116 % から 67 % に低下する。つまり、 $0.005 \leq C \leq 0.177$ の範囲で発光強度が高い。よって、C 値は、 $0.005 \leq C \leq 0.177$ の範囲が望ましい。

[0055] 以上のように、各実施例に係る蛍光体は、その合成時に、ハロゲン元素の出発原料として、 M^3X (M^3 は、 NH_4 あるいは 1 価の金属)、又は M^2X_2 (M^2 は 2 価の金属イオン) の組成式で表される化合物を用いて作製される。

[0056] 実施例 8 と比較例 8 は、3 価の金属イオンと 1 価の金属イオンを入れた例である。実施例 8、比較例 8 より、D 値 (後述) が 0.05 から 0.10 に増加すると、発光強度が 112 % から 63 % に低下する。原料に 3 価と 1 価の金属イオンを含んでいない実施例 3、4 に係る蛍光体においては、D 値 = 0 であり、発光強度は 114 % と高い。つまり、 $0 \leq D \leq 0.05$ の範囲で発光強度が高い。よって、D 値は、 $0 \leq D \leq 0.05$ の範囲が好ましい。

[0057] なお、D 値は、1 価の金属イオン (M^3) と 3 価の金属イオン (M^4) の合計のモル数を 2 価の金属イオン (M^2) の合計のモル数で割った値であり、

$$D \text{ 値} = (M^3 + M^4) / M^2$$

で表される。

[0058] また、各実施例に係る蛍光体は、原料として、化合物 M^1O_2 (M^1 は、S i

、Ge、Ti、Zr及びSnからなる群より選ばれるSiを必須とする少なくとも1種の元素)と、 M^2X_2 又は M^2H_2 (M^2 は、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn及び Eu^{2+} からなる群より選ばれるCa、 Eu^{2+} を必須とする2価の金属イオン)と、 M^3X (M^3 は、 NH_4 、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる NH_4 イオンを必須とする少なくとも1価のイオン、Xは、I、F、Cl及びBrからなる群より選ばれるIを必須とする少なくとも一種のハロゲン元素)と、を使用している。

[0059] 次に、実施例に係る蛍光体を組み合わせた発光モジュールの特性について説明する。図6は、本実施の形態に係る第2の蛍光体を用いた発光モジュール及び第2の蛍光体を用いていない発光モジュールのそれぞれの発光スペクトルを示す図である。

[0060] 本実施の形態に係る第2の蛍光体を用いた発光モジュール1は、比較例1に記載の蛍光体Z1 (Srアパタイト)と、各実施例に代表される第2の蛍光体と、黄色蛍光体 (第1の蛍光体)とを1 : 1 : 4の比 (重量比)で混合した蛍光体層を有している。一方、第2の蛍光体を用いていない発光モジュール2は、比較例1に記載の蛍光体Z1 (Srアパタイト)と、黄色蛍光体 (第1の蛍光体)とを1 : 2の比 (重量比)で混合した蛍光体層を有している。なお、発光モジュール1及び発光モジュール2は、発光のピーク波長が400nm前後の励起光源としてUV-LEDを備えている。

[0061] 表2は、各発光モジュールの発光強度、色温度、色度 (C_x , C_y)、演色性 (平均演色評価数 R_a)の結果を示している。なお、発光強度は、発光モジュール2の場合を100%として規格化した値である。この結果から、本実施の形態に係る第2の蛍光体を有していない発光モジュール2の演色性が $R_a = 75$ であるのに対し、第2の蛍光体を有している発光モジュール1の演色性が $R_a = 80$ である。つまり、各実施例に代表される本実施の形態に係る第2の蛍光体は、演色性を高める効果がある。換言すれば、本実施の形態に係る第2の蛍光体は、特性の優れた蛍光体といえることができる。

[0062]

[表2]

	発光強度	色温度[K]	色度		演色性
			Cx	Cy	
発光モジュール1	97%	3929	0.391	0.404	80
発光モジュール2	100%	3946	0.386	0.391	75

[0063] [第2の実施の形態]

本実施の形態に係る第3の蛍光体は、前述の第2の蛍光体と類似した構造を有しているが、Mnを含むことで赤色に発光する蛍光体である。なお、第1の実施の形態と同様の構成については、説明を適宜省略する。

[0064] 第2の実施の形態に係る発光モジュールは、蛍光体の種類が一部異なる以外は、第1の実施の形態に係る発光モジュールと同様の構成である。

[0065] (第1の蛍光体)

第1の実施の形態に係る黄色蛍光体と同じである。

[0066] (第3の蛍光体)

本実施の形態に係る第3の蛍光体は、赤色発光蛍光体である。赤色発光蛍光体（以下、「赤色蛍光体」）の好適な一例として、 M^1O_2 （ M^1 は4価の金属元素）を主骨格とし、ハロゲン元素X（Xは、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素）と2価の金属イオン M^2 、 Eu^{2+} 及び Mn^{2+} を必須とした酸化物結晶を含み、紫外線又は短波長可視光により励起され、赤色の可視光を発する蛍光体が挙げられる。

[0067] このような赤色蛍光体として、 M^1O_2 は、 SiO_2 を主成分とし、 SiO_2 の結晶構造がクリストバライトである。図7は、第2の実施の形態における第3の蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[0068] 本実施の形態に係る第3の蛍光体は、図7に示すように、回折角が 2θ が $21^\circ \sim 23^\circ$ の間に最も高い回折強度が存在する。また、その回折強度を100%としたとき、第3の蛍光体は、 $35^\circ \sim 37^\circ$ に10%～30%、 $30^\circ \sim 32^\circ$ に5%～20%、 $27.5^\circ \sim 29.5^\circ$ に6%～30%の

回折強度が生じる結晶構造である。このような、結果より、本実施の形態に係る第3の蛍光体は、シリカ（ SiO_2 ）を主成分とし、クリストバライト又はそれに類似した結晶構造を有する新規な物質であることがわかる。

[0069] 以下、第2の実施の形態を各実施例によって更に具体的に説明する。

[0070] （実施例9）

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 MnCl_2 、 NH_4I 、 CaF_2 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表3に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において、5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体9を得た。

[0071] （実施例10）

はじめに、 SiO_2 、 CaH_2 、 MnCO_3 、 NH_4I 、 NH_4F 及び Eu_2O_3 を出発原料とし、後述する表3に示すような元素比になるように、秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において、5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中、1000℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体10を得た。

[0072] [表3]

	M ¹	M ²			X	
	Si	Ca	Mn	Eu	I	F
実施例9	6.000	1.000	0.050	0.095	0.500	0.140
実施例10	6.000	1.000	0.090	0.095	0.500	0.140

[0073] なお、表3に示す各元素の値は、 $\text{Ca} = 1.0$ として規格化した仕込みm o l比を示す。

[0074] 図8は、実施例9、10に係る蛍光体の発光特性の傾向を示す図である。

図9は、実施例9、10に係る蛍光体の励起特性を示す図である。実施例9、10に係る蛍光体は、図8に示す発光特性より、635nm前後にピーク

波長がある蛍光体である。また、図9に示す励起特性より、400nm前後の近紫外光を良く吸収し、発光する蛍光体である。

[0075] 次に比較例について説明する。

[0076] (比較例9)

はじめに、 SrCO_3 、 NH_4Cl 、 SrHPO_4 、及び Eu_2O_3 を出発原料とし、これらの元素(モル)比が $\text{SrCO}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{SrHPO}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1.98 : 1.40 : 3.00 : 0.01$ となるように秤量した各原料を、大気中でアルミナ乳鉢に入れ約30分粉碎混合し、原料混合物を得た。この原料混合物をアルミナ坩堝に入れ、還元雰囲気中の電気炉において5%の H_2 を含む N_2 雰囲気中で、1200℃で3～5時間焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を温純水で丹念に洗浄し、蛍光体Z9を得た。

[0077] 図10は、実施例9及び実施例10に係る蛍光体について、Cuの $K\alpha$ 特性X線を用いたX線回折の測定結果を示す図である。

[0078] 図10に示すように、実施例9、10に係る蛍光体は、22度付近にシリカの回折ピークが見られる蛍光体である。

[0079] 以上のように、実施例9、10に係る蛍光体は、その合成時に、ハロゲン元素の出発原料として、 M^3X (M^3 は、 NH_4 あるいは1価の金属)、又は M^2X_2 (M^2 は2価の金属イオン)の組成式で表される化合物を用いて作製される。

[0080] また、実施例9、10に係る蛍光体は、原料として、化合物 M^1O_2 (M^1 は、Si、Ge、Ti、Zr及びSnからなる群より選ばれるSiを必須とする少なくとも1種の元素)と、 M^2X_2 又は M^2H_2 (M^2 は、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn及び Eu^{2+} からなる群より選ばれるCa、 Eu^{2+} 、Mnを必須とする2価の金属イオン)と、 M^3X (M^3 は、 NH_4 、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる NH_4 イオンを必須とする少なくとも1価のイオン、Xは、I、F、Cl及びBrからなる群より選ばれるIを必須とする少なくとも一種のハロゲン元素)と、を使用している。なお、 M^2 の原料において、例えばCaO、 CaCO_3 などの酸素を含む原料の割合を60%以下

とするとよい。

[0081] 次に、実施例に係る蛍光体を組み合わせた発光モジュールの特性について説明する。図 11 は、本実施の形態に係る第 3 の蛍光体を用いた発光モジュール及び第 3 の蛍光体を用いていない発光モジュールのそれぞれの発光スペクトルを示す図である。

[0082] 本実施の形態に係る第 3 の蛍光体を用いた発光モジュール 3 は、比較例 9 に記載の蛍光体 Z9（Sr アパタイト）と、各実施例に代表される第 3 の蛍光体と、黄色蛍光体（第 1 の蛍光体）とを 1.3 : 2.7 : 1.0 の比（重量比）で混合した蛍光体層を有している。一方、第 3 の蛍光体を用いていない発光モジュール 4 は、比較例 9 に記載の蛍光体 Z9（Sr アパタイト）と、黄色蛍光体（第 1 の蛍光体）とを 1.3 : 2.7 の比（重量比）で混合した蛍光体層を有している。なお、発光モジュール 3 及び発光モジュール 4 は、発光のピーク波長が 400 nm 前後の励起光源として UV-LED を備えている。

[0083] 表 4 は、各発光モジュールの色度（Cx, Cy）、演色性（平均演色評価数 Ra）の結果を示している。この結果から、本実施の形態に係る第 3 の蛍光体を有していない発光モジュール 4 の演色性が Ra = 75 であるのに対し、第 3 の蛍光体を有している発光モジュール 3 の演色性が Ra = 85 である。つまり、各実施例に代表される本実施の形態に係る第 3 の蛍光体は、演色性を高める効果がある。換言すれば、本実施の形態に係る第 3 の蛍光体は、特性の優れた蛍光体といえることができる。

[0084] [表 4]

	色度		演色性
	Cx	Cy	Ra
発光モジュール 3	0.397	0.383	85
発光モジュール 4	0.365	0.363	75

[0085] 以上、本発明を実施の形態や実施例をもとに説明した。この実施の形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組合せにいろいろな変

形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の蛍光体は、種々の灯具、例えば照明用灯具、ディスプレイ用バックライト、車両用灯具等に適用される発光モジュールに利用することができる。

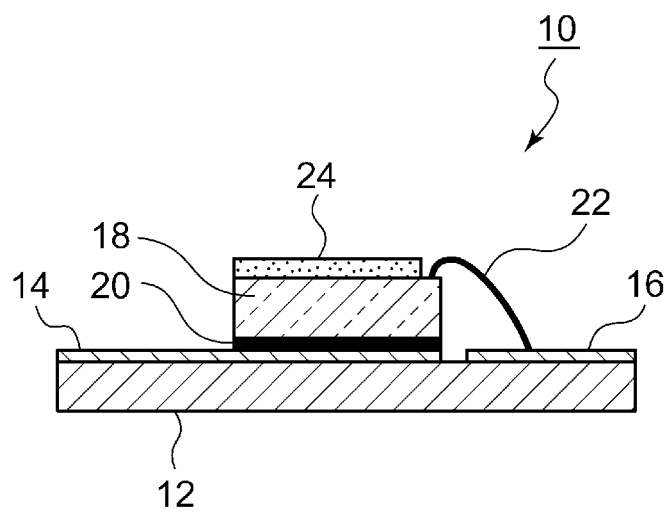
符号の説明

[0087] 10 発光モジュール、 12 基板、 14, 16 電極、 18 半導体発光素子、 20 マウント部材、 22 ワイヤー、 24 蛍光体フィルタ。

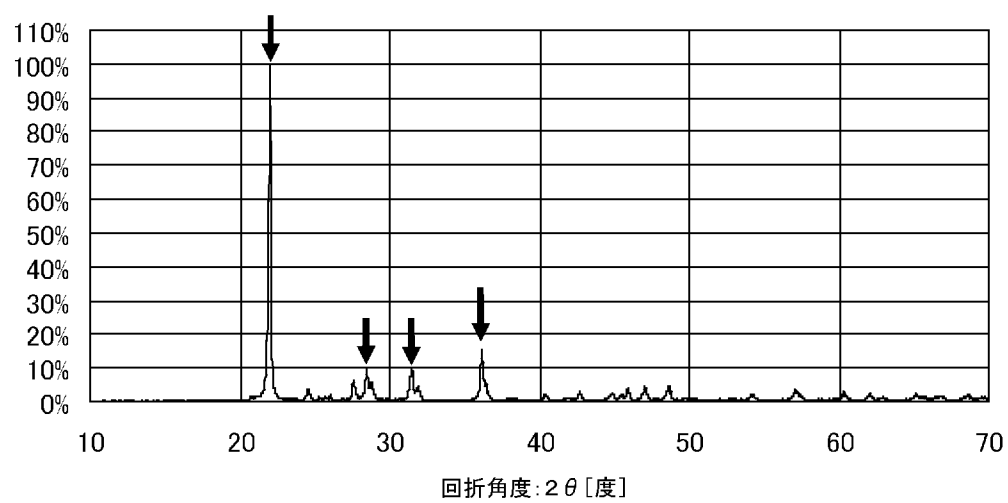
請求の範囲

- [請求項1] M^1O_2 (M^1 は4価の金属元素)を主骨格とし、ハロゲン元素X (Xは、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素)と2価の金属イオン M^2 及び Eu^{2+} を必須とした酸化物結晶を含み、紫外線又は短波長可視光により励起され、可視光を発する蛍光体。
- [請求項2] 前記 M^1O_2 は、 SiO_2 を主成分とし、該 SiO_2 の結晶構造がクリストバライト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] 2価の金属イオン M^2 として Mn^{2+} を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の蛍光体。

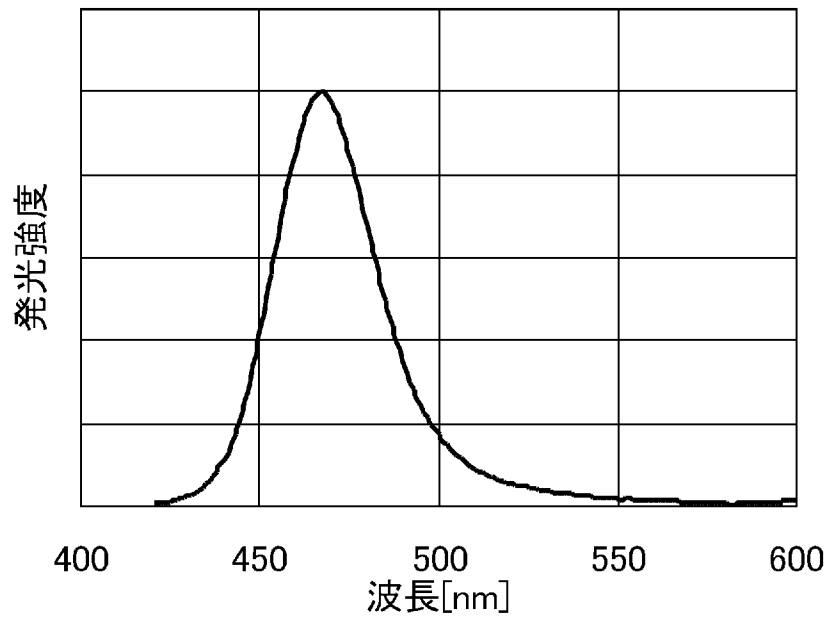
[図1]



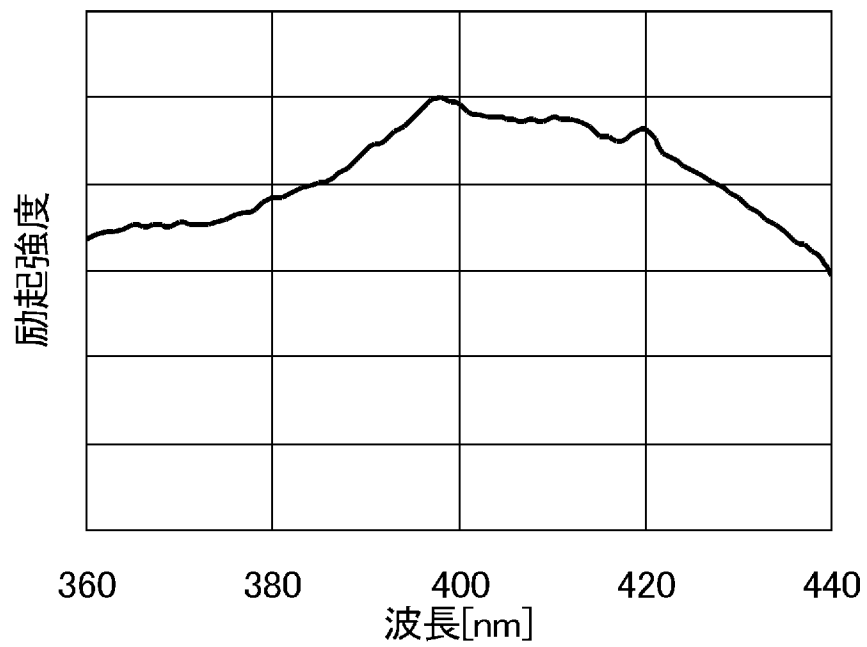
[図2]



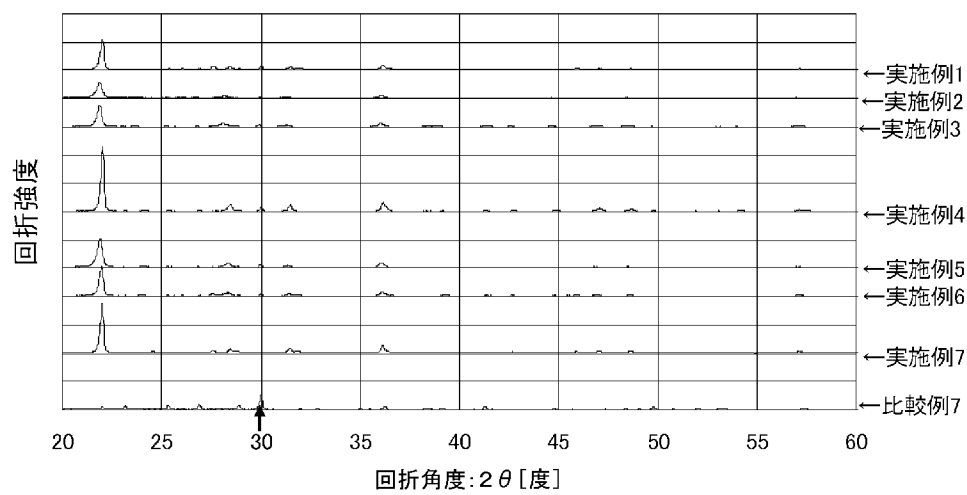
[図3]



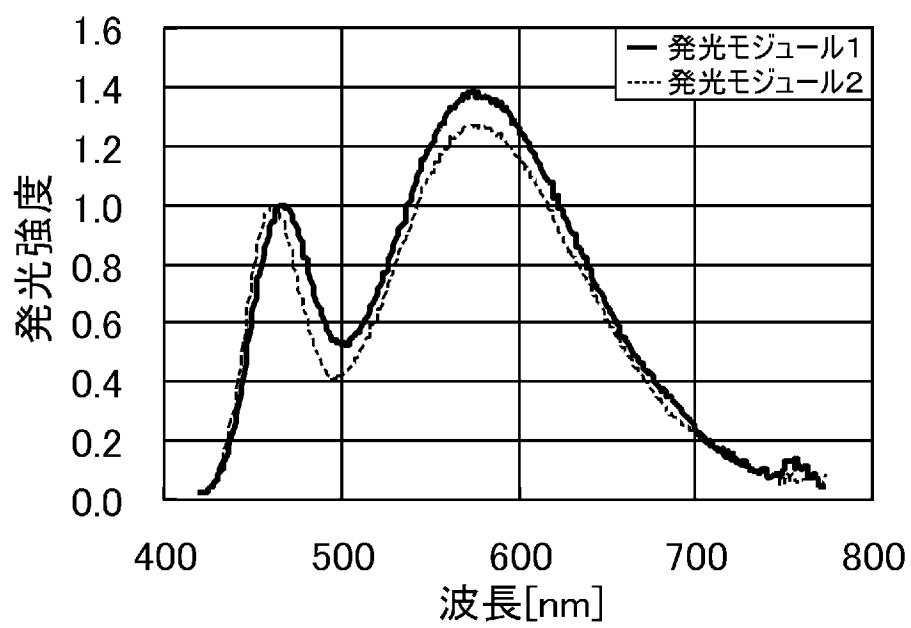
[図4]



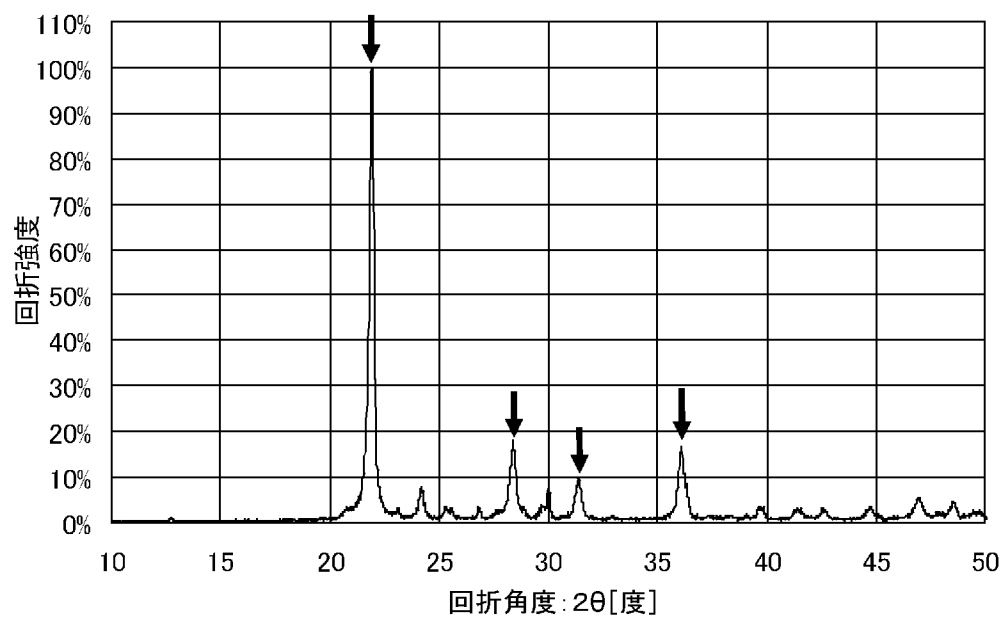
[図5]



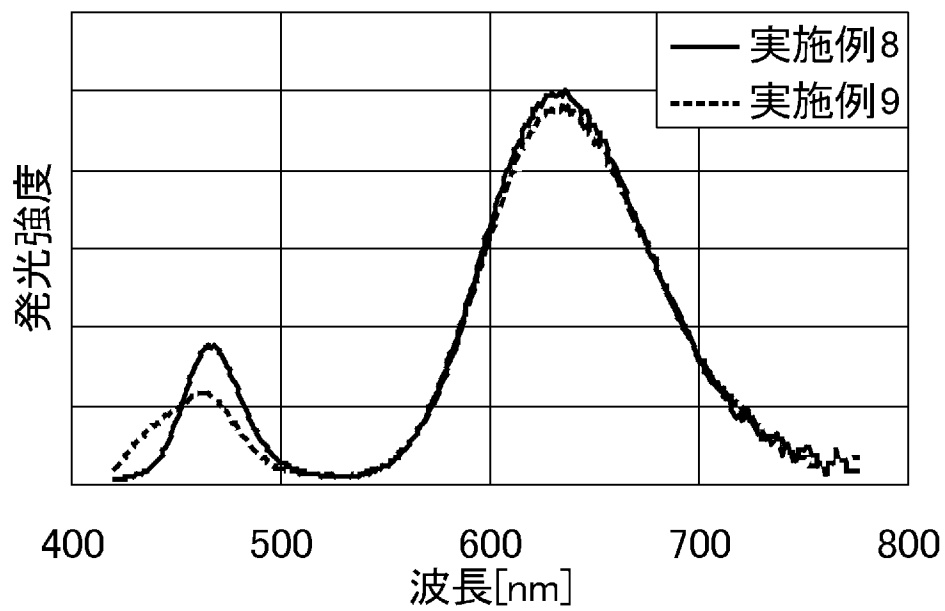
[図6]



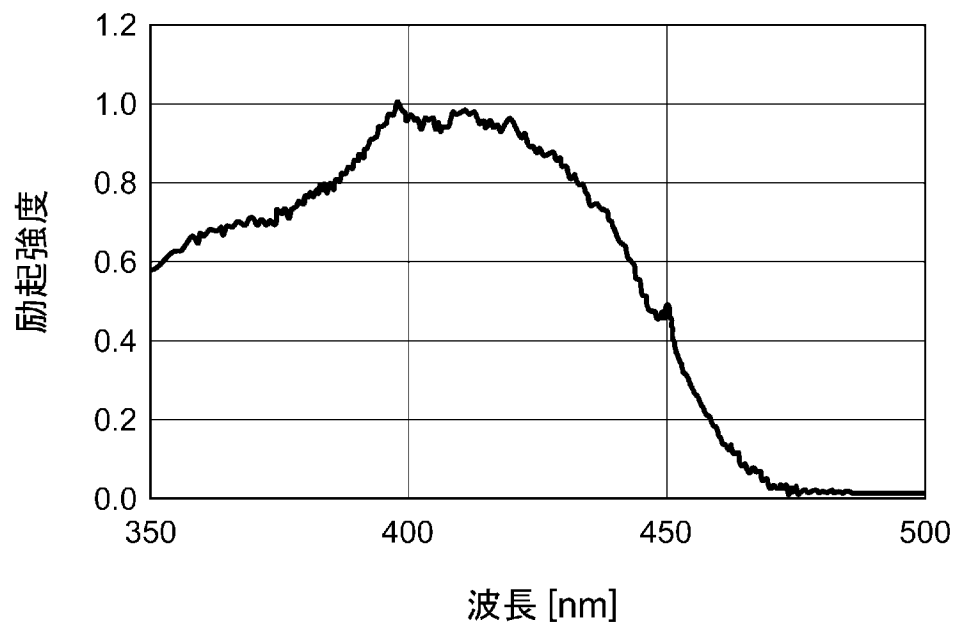
[図7]



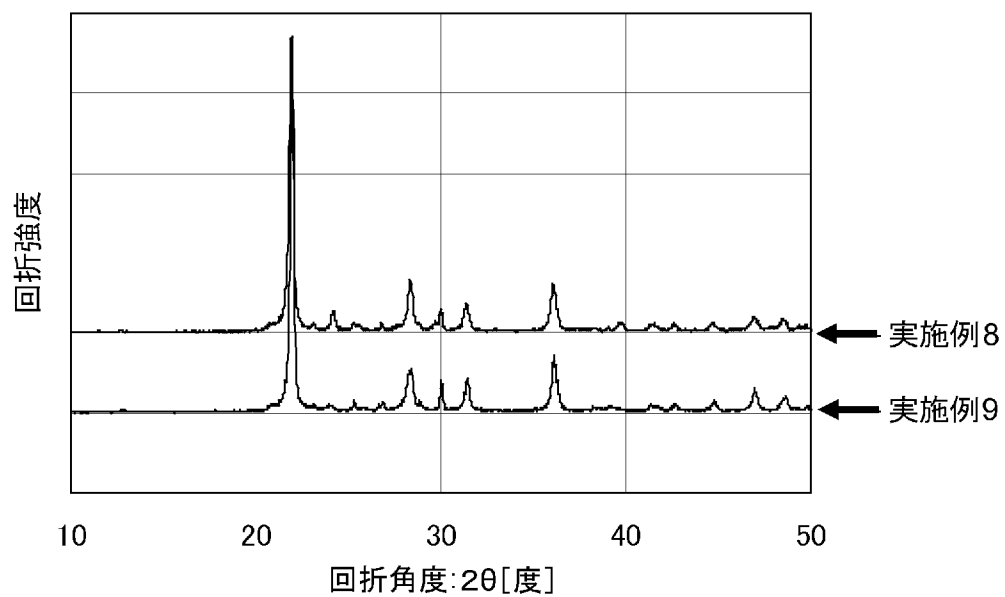
[図8]



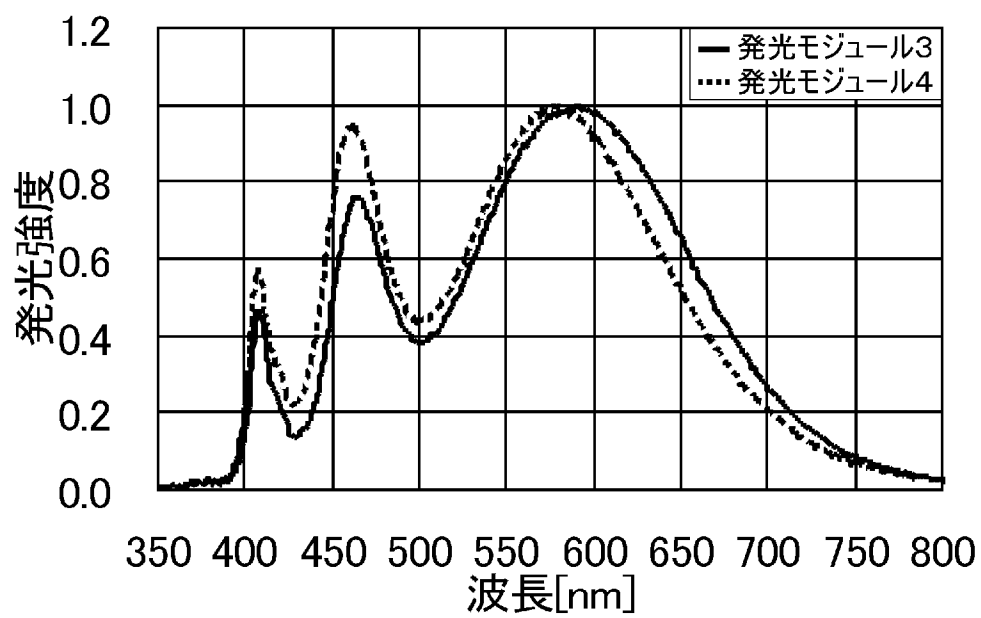
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/61 (2006.01) i, C09K11/08 (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)

C09K11/61, C09K11/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/077637 A1 (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraphs [0039], [0040], [0043], [0050], [0055] to [0060]; examples (Family: none)	1-3
X	WO 2011/092798 A1 (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims; paragraphs [0053] to [0057]; examples (Family: none)	1-3

☒ 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 January, 2013 (17.01.13)

Date of mailing of the international search report
29 January, 2013 (29.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006875

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 2011-181793 A (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; paragraph [0050]; examples & WO 2011/108194 A1	1-3
X	JP 2011-032340 A (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims; paragraphs [0056] to [0065]; examples & US 2011/0025193 A1 & EP 2280054 A2 & CN 101987958 A	1-3
X	JP 2008-274240 A (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; paragraphs [0065] to [0068]; examples & US 2008/0253951 A1 & DE 102008017039 A1 & FR 2917748 A1 & KR 10-2008-0091032 A & CN 101307229 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C09K11/61(2006.01)i, C09K11/08(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. C09K11/61, C09K11/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/077637 A1（株式会社小糸製作所）2011.06.30, 請求の範囲、[0039], [0040], [0043], [0050], [0055] - [0060]、実施例等 (ファミリーなし)	1-3
X	WO 2011/092798 A1（株式会社小糸製作所）2011.08.04, 請求の範囲、[0053] - [0057]、実施例等 (ファミリーなし)	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

井上 恵理

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4 7 6 7

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
X	JP 2011-181793 A (株式会社小糸製作所) 2011.09.15, 特許請求の範囲、【0050】、実施例等 & WO 2011/108194 A1	1-3
X	JP 2011-032340 A (株式会社小糸製作所) 2011.02.17, 特許請求の範囲、【0056】－【0065】、実施例等 & US 2011/0025193 A1 & EP 2280054 A2 & CN 101987958 A	1-3
X	JP 2008-274240 A (株式会社小糸製作所) 2008.11.13, 特許請求の範囲、【0065】－【0068】、実施例等 & US 2008/0253951 A1 & DE 102008017039 A1 & FR 2917748 A1 & KR 10-2008-0091032 A & CN 101307229 A	1-3