

(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 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050705 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/73 (2006.01) **C09K 11/08** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075353
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)
- (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 2012-212642 2012 年 9 月 26 日(26.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 啓悟(SUZUKI Keigo); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4 - 1 0 サムティ新大阪フロントビル 1 0 階 Osaka (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, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

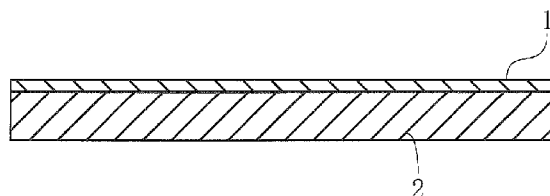
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOSPHOR, AND METHOD FOR PRODUCING SAID PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体と該蛍光体の製造方法

Fig. 1



(57) Abstract: A phosphor (1) comprises a base material composed of nanoparticles each having a particle diameter of 5 nm or less and a luminescence center element, e.g., Eu, contained in the base material. The base material comprises an oxide containing an alkali earth metal element, e. g., Ti and Ba. The phosphor (1) can be produced by preparing a nanoparticle dispersion solution in which nanoparticles each comprising a Ti oxide, an alkali earth metal oxide and an oxide containing a luminescence center element are dispersed in a dispersion solution, applying the nanoparticle dispersion solution onto a substrate (2) to form a coating film, and then thermally treating the coating film at a low temperature equal to or lower than 500°C. The nanoparticle dispersion solution may be prepared employing a microemulsion method. In this manner, a phosphor which has good luminous efficiency and a phosphor production method which makes it possible to produce the phosphor readily at low cost can be achieved.

(57) 要約: 蛍光体 1 は、5 nm 以下のナノ粒子で形成された母体材料に Eu 等の発光中心元素が含有されている。そして母体材料は、Ti 及び Ba 等のアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含んでいる。この蛍光体 1 は、Ti 酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を含むナノ粒子が分散溶液中に分散したナノ粒子分散溶液を作製し、ナノ粒子分散溶液を基板 2 上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を 500°C 以下の低温で熱処理する。また、ナノ粒子分散溶液はマイクロエマルジョン法を使用して作製する。これにより良好な発光効率を有する蛍光体、及び該蛍光体を低コストで容易に製造することができる蛍光体の製造方法を実現する。

WO 2014/050705 A1

明 細 書

発明の名称： 蛍光体と該蛍光体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体と該蛍光体の製造方法に関し、より詳しくはナノ粒子からなる母体材料中に発光中心元素が含有された蛍光体と該蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、紫外線や赤外線、放射線等の外部から入力されたエネルギーを光に変換する物質であり、様々な用途に使用されている。そして、これら蛍光体のうち、発光中心と称される元素（以下、「発光中心元素」という。）をナノ粒子で形成された母体材料中に含有した蛍光体は、高効率に発光させることが可能であり、様々な蛍光デバイスへの応用が期待されている。

[0003] この種の蛍光体では、発光中心元素を母体材料であるナノ粒子中に閉じ込め、前記母体材料のエネルギー準位と発光中心元素のエネルギー準位とを共鳴させることにより、良好な発光効率を得ようとしている。

[0004] ところで、発光中心元素を含有したナノ粒子の作製方法としては、気相反応法や析出法等が知られる。

[0005] 気相反応法を使用した先行技術文献としては、例えば非特許文献1が知られている。

[0006] この非特許文献1は、前駆体溶液のAr/O₂高周波熱プラズマ酸化によって合成されたEu³⁺をドーブしたTiO₂ナノ結晶の相構造及び蛍光特性について報告している。

[0007] この非特許文献1では、チタンテトラエーノートキシド（TTBO）と硝酸ユーロピウムを含有した前駆体溶液を高温プラズマ中に投入し、これによりEu³⁺がドーブされたTiO₂のナノ粒子を作製している。

[0008] また、析出法を使用した先行技術文献としては、例えば非特許文献2が知られている。

[0009] この非特許文献2は、高濃度 SnO_2 を有するケイ素を含有した低損失ガラスセラミック製導波路について、 Eu^{3+} からの増強された蛍光について報告している。

[0010] この非特許文献2では、1 mol%の Eu^{3+} をドーピングした $\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 系ガラスセラミック薄膜導波路をゾルゲル法及びディップ法で作製している。

[0011] すなわち、ゾルゲル法及びディップ法を使用し、数回の熱処理を経た後、 Si 基板上の透明な SiO_2 の表面に Eu^{3+} が添加された $\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 膜を形成し、更にその後、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の高温で熱処理し、これにより非晶質の導波路内にナノ結晶を析出させている。

先行技術文献

非特許文献

[0012] 非特許文献1: Ji-Guang Li et.al., “Phase Structure and Luminescence Properties of Eu^{3+} -Doped TiO_2 Nanocrystals Synthesized by Ar/ O_2 Radio Thermal Oxidation of Liquid Precursor”, J. Phys. Chem. B 2006, 110, pp. 1121-1127

非特許文献2: S.N.B.Bhaktha et.al., “Enhanced fluorescence from Eu^{3+} in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO_2 content”, Appl. Phys. Letters 93, 211904 (2008)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、本発明者の研究結果により、非特許文献1のような TiO_2 を母体材料に使用したのでは、十分に大きな発光効率を得るのは困難であることが分かった。

[0014] また、非特許文献1記載の気相反応法は、高温プラズマ中で処理していることから、大規模な装置や煩雑な製造工程が必要となり、製造コストが高価になるという問題がある。

[0015] さらに、非特許文献 1 では、上述したように高温プラズマ中で高温加熱処理を行っていることから、ナノ粒子の粒成長が促進されて粒度分布が広くなり、このため蛍光特性の劣化を招くおそれがある。

[0016] また、本発明者の研究結果により、非特許文献 2 のような SnO_2 系材料を母体材料に使用した場合も、非特許文献 1 と同様、十分に大きな発光効率を得るのは困難であることが分かった。

[0017] さらに、非特許文献 2 記載の析出法では、 $900 - 1100^\circ\text{C}$ での高温加熱プロセスが必要となることから、非特許文献 1 と同様、大規模な装置や煩雑な製造工程が必要となり、製造コストが高価になる。また、非特許文献 1 と同様、高温加熱プロセスによってナノ粒子の粒成長が促進されて粒度分布が広くなり、蛍光特性の劣化を招くおそれがある。

[0018] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、良好な発光効率を有する蛍光体、及び該蛍光体を低コストで容易に製造することができる蛍光体の製造方法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

[0019] 本発明者は上記目的を達成するために鋭意研究を行ったところ、母体材料として Ti 及びアルカリ土類金属元素の酸化物を含有したナノ粒子を使用し、該母体材料中に発光中心元素を含有させることにより、従来に比べて格段に良好な発光効率を有する蛍光体を得ることができるという知見を得た。

[0020] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る蛍光体は、ナノ粒子で形成された母体材料に発光中心元素が含有されると共に、前記母体材料が、少なくとも Ti 及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含んでいることを特徴としている。

[0021] また、本発明の蛍光体は、前記 Ti と前記アルカリ土類金属元素の総和に対する前記発光中心元素の比率は、モル比で $0.03 \sim 0.10$ であるのが好ましい。

[0022] また、本発明の蛍光体は、前記 Ti と前記アルカリ土類金属元素との比率は、モル比で $1/9 \sim 9/1$ であるのが好ましい。

[0023] また、本発明の蛍光体は、前記アルカリ土類金属元素が、Baであるのが好ましい。

[0024] また、本発明の蛍光体は、前記発光中心元素が、希土類元素及び遷移金属元素のうちのいずれかであるのが好ましい。

[0025] さらに、本発明の蛍光体は、前記希土類元素が、Euであるのが好ましい。

[0026] また、本発明者が更に鋭意研究を重ねたところ、Ti酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を含むナノ粒子が分散溶液中に分散したナノ粒子分散溶液を作製し、該ナノ粒子分散溶液を基板上に塗布して塗膜を形成し、その後500℃以下の低温で熱処理することにより、粒成長が生じることもなく塗膜を焼成することができ、これにより微小粒径のナノ粒子集合体を得ることができ、上記発光効率の良好な蛍光体を作製できることが分かった。

[0027] すなわち、本発明に係る蛍光体の製造方法は、Ti酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を含むナノ粒子が分散溶液中に分散したナノ粒子分散溶液を作製するナノ粒子分散溶液作製工程と、前記ナノ粒子分散溶液を基板上に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記塗膜を熱処理する熱処理工程とを含み、前記熱処理工程は、前記熱処理を500℃以下の温度で行い、Ti及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含む母体材料に発光中心元素が添加された蛍光体を作製することを特徴としている。

[0028] これにより高温加熱プロセスを要することもなく、したがって大規模な装置や煩雑な製造過程を要することもなく、所望の蛍光体を低コストで得ることができる。しかも、蛍光体を形成するナノ粒子集合体は500℃以下の低温で熱処理されることから、ナノ粒子が粒成長が生じるのを抑制することができ、粒度分布の揃った所望の量子サイズ効果の発現が可能な蛍光体を得ることができる。

[0029] また、本発明の蛍光体の製造方法は、疎水性溶媒、界面活性剤、及び水を

混合し、水滴が油中に分散した油中水滴型のマイクロエマルジョン溶液を作製するマイクロエマルジョン溶液作製工程と、Tiアルコキシド、アルカリ土類金属元素を含有したアルコキシド、及び発光中心元素を含有したアルコキシドを含む複数のアルコキシドを溶媒中で混合して混合アルコキシド溶液を作製する混合アルコキシド溶液作製工程と、前記混合アルコキシド溶液を前記マイクロエマルジョン溶液に注入し、加水分解反応を生じさせる加水分解工程とを含むのが好ましい。

[0030] これによりマイクロエマルジョン溶液に滴下される混合アルコキシド溶液の組成を調整するだけで、容易に所望組成の蛍光体を得ることが可能となる。しかも、混合アルコキシド溶液を形成する原料種を変更するだけで、発光中心元素や母体材料を任意に選択することが可能であり、大規模な装置や煩雑な工程を要することなく、所望の成分組成を有する蛍光体を容易に製造することができる。

発明の効果

[0031] 本発明の蛍光体によれば、ナノ粒子で形成された母体材料に発光中心元素が含有されると共に、前記母体材料が、少なくともTi及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含んでいるので、従来に比べて格段に良好な発光効率を有する蛍光体を得ることができる。すなわち、2価のアルカリ土類金属元素と4価のTiが母体材料に混在することにより、これら母体材料を形成するOの2p軌道、Tiの3d軌道及びアルカリ土類金属元素の最外殻軌道との間で混成軌道が形成される。この混成軌道は発光中心元素の電子軌道とエネルギー準位が近いため、共鳴的なエネルギー移動が生じる。これにより発光中心元素へのエネルギーの遷移効率が向上し、従来に比べて発光効率を格段に向上させることができる。

[0032] また、本発明の蛍光体の製造方法によれば、少なくともTi酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を含有したナノ粒子が分散溶液中に分散したナノ粒子分散溶液を作製するナノ粒子分散溶液作製工程と、前記ナノ粒子分散溶液を基板上に塗布して塗膜を形成する塗膜形

成工程と、前記塗膜を熱処理する熱処理工程とを含み、前記熱処理工程は、前記熱処理を500℃以下の温度で行い、少なくともTi及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物からなる母体材料に発光中心元素が添加された蛍光体を作製するので、高温加熱プロセスを要することなく、したがって大規模な装置や煩雑な製造過程を要することなく、所望の蛍光体を低コストで得ることができる。しかも、ナノ粒子を500℃以下の低温で熱処理されることから、粒成長が生じるのを抑制することができ、粒度分布の揃った所望の量子サイズ効果の発現が可能な蛍光体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]本発明に係る蛍光体の一実施の形態を模式的に示す断面図である。
- [図2]本発明の製造方法で作製されたナノ粒子分散溶液の一実施の形態を模式的に示した正面図である。
- [図3]図2の要部拡大図である。
- [図4]上記ナノ粒子分散溶液の製造方法を説明するための模式図である。
- [図5]試料番号1の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図6]試料番号2の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図7]試料番号3の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図8]試料番号4の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図9]試料番号2～4の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図10]試料番号5の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図11]試料番号6の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図12]試料番号7の蛍光スペクトルを示す図である。
- [図13]試料番号2及び5～7の蛍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

- [0034] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。
- [0035] 図1は本発明に係る蛍光体の一実施の形態を模式的に示す断面図であって、該蛍光体1は、石英ガラス等で形成された基板2上に形成されている。
- [0036] この蛍光体1は、粒径が5nm以下のナノ粒子で形成された母体材料に発

光中心元素Lが含有されると共に、前記母体材料が、少なくともTi及びアルカリ土類金属元素Mを含有した酸化物を含んでいる。そして、これにより従来に比べ発光効率を格段に向上させることができる。

[0037] すなわち、Ti-O系のエネルギー構造は、価電子帯は主としてOの2p軌道で形成され、伝導帯は主としてTiの3d軌道で形成される。そして、外部エネルギーが蛍光体1に付与され、母体材料が励起光を吸収すると、電子は価電子帯のO 2p軌道から伝導帯のTi 3d軌道に励起され、この電子が、エネルギー準位が価電子帯上端と伝導帯下端の中間のエネルギー準位を有しかつTi-Oと共鳴する発光中心元素に遷移し、これにより蛍光体1は発光する。

[0038] しかるに、斯かるTi-O系にTiよりもエネルギー準位の低い2価のアルカリ土類金属元素Mを混在させると、アルカリ土類金属元素Mの最外殻のs軌道（例えば、Baの場合は、6s軌道）が、Oの2p軌道及びTiの3d軌道と重なり合って軌道の混成が生じ、混成軌道を形成する。この混成軌道は発光中心元素の電子軌道とエネルギー準位が近いため共鳴的なエネルギー移動が生じる。そしてその結果、価電子帯上端から伝導帯下端に励起した電子の発光中心元素へのエネルギーの遷移効率が向上する。

[0039] 特に、本実施の形態では、M-Ti-Oからなる母体材料が、5nm以下のナノ粒子で形成されており、量子サイズ効果により光の吸収効率が増大することから、従来に比べて発光中心元素Lへのエネルギーの遷移効率を格段に向上させることができ、発光効率を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0040] そして、このような発光中心元素Lとしては、母体材料のエネルギー準位と共鳴するエネルギー準位を有する各種の希土類元素や遷移金属元素を使用することができる。

[0041] 例えば、希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuの群から選択された少なくとも1種以上の元素を使用することができる。

- [0042] また、遷移金属元素としては、例えば、S c、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、Y、Z r、N b、M o、T c、R u、R h、P d、A g、C dの群から選択された1種以上の元素を使用することができる。
- [0043] これら多数の元素の中では、アルカリ土類金属元素Mのエネルギー準位が伝導帯の下端のエネルギー準位と発光中心元素Lの励起エネルギー準位との中間に位置するような発光中心元素を使用するのが好ましく、例えばE uを好んで使用することができる。
- [0044] また、アルカリ土類金属元素Mとしては、特に限定されるものではなく、M g、C a、S r、B a等を発光中心元素Lの種類に応じて適宜選択することができるが、通常はB aを好んで使用することができる。
- [0045] 次に、この蛍光体1の製造方法を詳述する。
- [0046] まず、T i酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を有するナノ粒子を分散溶液中に分散させたナノ粒子分散溶液を作製する。
- [0047] ここで、ナノ粒子分散溶液の作製方法は、特に限定されないが、粒度分布が狭く、所望の量子サイズ効果の発現が可能な5 n m以下の超微粒のナノ粒子を容易に得ることができ、かつ原料を選択するだけでナノ粒子の種類を簡便に変更でき、設計の自由度が大きなマイクロエマルジョン法を使用するのが好ましい。
- [0048] しかも、このマイクロエマルジョン法では、ナノ粒子が分散溶液中に既に形成されていることから、後述するように疎水性溶媒や界面活性剤を燃焼・分解させるのに必要な加熱処理を行えばよく、低温プロセスで高効率な蛍光体1の作製が可能となる。
- [0049] 以下、このマイクロエマルジョン法を使用したナノ粒子分散溶液の作製方法を解説する。
- [0050] 図2は、マイクロエマルジョン法で作製されたナノ粒子分散溶液を模式的に示した正面図である。
- [0051] すなわち、このナノ粒子分散溶液3は、ナノ粒子4が、界面活性剤5に包

囲された形態で疎水性溶媒 6 中に分散浮遊しており、斯かる分散溶液 3 が、容器 7 に収容されている。

[0052] 具体的には、図 3 に示すように、界面活性剤 5 は、主界面活性剤 8 と副界面活性剤 9 とを有している。

[0053] そして、主界面活性剤 8 は、疎水性基 8 a と親水性基 8 b とを有し、疎水性基 8 a は疎水性溶媒 6 に吸着され、親水性基 8 b はナノ粒子 4 に吸着されている。

[0054] ここで、主界面活性剤 8 としては、ポリオキシエチレン基 ($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$) の部分で親水性を得ることができるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル (APE (n)) が使用され、特に、化学式 $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ で示されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (NPE (n)) が好んで使用される。

[0055] そして、APE (n) の側鎖長 n を変更することにより、得られるナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} を制御することが可能となる。すなわち、側鎖長 n の長さが長くなると、側鎖長 n の長さが短いときに比べ、ナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} は小さくなる傾向にある。これは、側鎖長 n の長さが大きくなると親水性基も長くなることから、ナノ粒子 4 の生成に寄与する水滴への吸着力が強くなって水滴径がより小さくなり、その結果、生成されるナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} も小さくなるためと考えられる。

[0056] このように APE (n) の側鎖長 n の差を利用してナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} を制御することが可能となる。したがって、側鎖長 n の異なる APE (n) を選択するのみでナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} を制御することが可能となる。

[0057] また、副界面活性剤 9 は、後述するマイクロエマルジョン作製時において、主界面活性剤 8 の親水性基 8 b の内部に入って水との界面エネルギーを低下させ、かつ、親水性基 8 b の側鎖長 n による立体障害を和らげる効果があり、これにより水滴の安定化に寄与する。そして、この副界面活性剤 9 は、ナノ粒子 4 が生成される際に、主界面活性剤 8 の親水性基 8 b と共に、ナノ粒子 4 を包囲する形態でナノ粒子 4 に吸着され、ナノ粒子 4 を疎水性溶媒 6

中に安定して分散させるのに寄与する。

[0058] このような副界面活性剤 9 としては、化学式 $C_m H_{2m+1} O H$ （ただし、 m は 4 ～ 10）で表される中鎖アルコール、例えば、1-オクタノール（ $C_8 H_{17} O H$ ）を使用することができる。すなわち、炭素数 m は、主界面活性剤 8 の親水性基 8 b の側鎖長 n の長さにも依存するが、炭素数 m が 4 未満では、親水性が大きくなり過ぎるため、マイクロエマルジョン作製時に、水滴内に溶解してしまい、このため副界面活性剤 9 が主界面活性剤 8 と水との界面のみに存在しなくなるおそれがある。一方、炭素数 m が 10 を超えると疎水性が大きくなり過ぎたり、立体障害が大きくなったりするおそれがあり、好ましくない。

[0059] 疎水性溶媒 6 としては、シクロヘキサン、ヘキサン、シクロペンタン、ベンゼン、オクタンなどの無極性炭化水素、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類や、ケロシンなどの石油系炭化水素等を使用することができるが、これら疎水性溶媒 6 の中では、シクロヘキサン、ベンゼンを好んで使用することができる。

[0060] 尚、ナノ粒子 4 が溶液中に分散していることは、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；以下、「TEM」という。）で直接視認したり、制限視野電子回折パターン等により確認することができる。

[0061] そして、このナノ粒子分散溶液 3 は以下のような方法で製造される。

[0062] まず、疎水性溶媒 6、界面活性剤 5（主界面活性剤 8 及び副界面活性剤 9）、及び水を容器 7 に入れて混合・攪拌する。すると、図 4（a）に示すように、主界面活性剤 8 の疎水性基 8 a は疎水性溶媒 6 に吸着される一方、主界面活性剤 8 の親水性基 8 b は水に吸着され、さらに副界面活性剤 9 は主界面活性剤 8 の親水性基 8 b に入り込んで水との界面エネルギーが低下する。そしてその結果、水は超微小径の水滴 10 となって、界面活性剤 5（主界面活性剤 8 及び副界面活性剤 9）の内部に閉じ込められる。すなわち、水滴 10 は界面活性剤 5 に包囲されるような形態で、疎水性溶媒 6 中に分散し、これにより油中水滴型のマイクロエマルジョン溶液が作製される。

- [0063] 尚、界面活性剤 5、及び水は、最終生成物であるナノ粒子の平均粒径 D_{50} が 5 nm 以下（好ましくは、3 nm 以下）となるように、例えば、水／界面活性剤 = 0.005 ~ 0.05 となるように配合されて容器 7 に投入される。
- [0064] 次に、ナノ粒子 4 の原料となる混合アルコキシド溶液を調製する。
- [0065] すなわち、超微小で粒度分布の幅が狭い所望粒子径のナノ粒子 4 を得るためには、加水分解反応に消費される水滴 10 の水滴径増加を招くのを避ける必要があり、そのためにはアルコキシドのような無水和物を使用するのが望ましい。
- [0066] そこで、Ti アルコキシド、アルカリ土類金属元素 M を含有した M アルコキシド、発光中心元素 L を含有した L アルコキシドを用意し、これら各アルコキシドをイソプロピルアルコール等のアルコール溶液に溶解させ、これにより混合アルコキシド溶液を作製する。
- [0067] ここで、混合アルコキシド溶液中のアルカリ土類金属元素 M と Ti との総計に対する発光中心元素 L の比率 $L / (M + Ti)$ は、特に限定されるものではないが、好ましくはモル比で 0.03 ~ 0.1 に設定される。そして、より良好な発光効率を得るためには、比率 $L / (M + Ti)$ は、前記 0.03 ~ 0.1 の範囲内で大きいのがより好ましい。
- [0068] また、混合アルコキシド溶液中のアルカリ土類金属元素 M と Ti と比率 M / Ti は、特に限定されるものではなく、例えばモル比で 1 / 9 ~ 9 / 1 の範囲で任意に調整することができる。
- [0069] 尚、混合アルコキシド溶液の調製は、空気中の水分が混合アルコキシド溶液に浸入するのを防ぐ観点から、Ar 雰囲気等の不活性雰囲気で行うのが好ましい。すなわち、混合アルコキシド溶液の調製を不活性雰囲気で行うことにより、余分な成分がマイクロエマルジョン溶液に浸入することもなく、これによりナノ粒子 4 の粒子径が大きくなるのを抑制できる。
- [0070] 次に、このようにして作製された混合アルコキシド溶液をマイクロエマルジョン溶液に滴下し、Ar 雰囲気等の不活性雰囲気下、所定時間、攪拌混合する。すると混合アルコキシド溶液と水滴 10 との間で加水分解反応が生じ

る。

[0071] すなわち、界面活性剤 5 で包囲された水滴 10 を反応場として加水分解反応が進行し、図 4 (b) に示すように、水滴 10 が消費され、チタン酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物の混合物からなるナノ粒子 4 が生成され、これによりナノ粒子分散溶液 3 が作製される。

[0072] ここで、混合アルコキシド溶液は、マイクロエマルジョン溶液中の水量が混合アルコキシドの加水分解に必要な水量の 1 ~ 1.2 倍となるように、マイクロエマルジョン溶液に滴下される。これはマイクロエマルジョン溶液中の水量が混合アルコキシドの加水分解に必要な水量の 1 倍未満の場合は、所望の加水分解反応が進行せず、一方、1.2 倍を超えると、水量が多くなって水滴 10 が大きくなり、このため、大きくなった水滴径に応じ、生成されるナノ粒子 4 の平均粒径 D_{50} も大きくなるおそれがあるからである。

[0073] 尚、アルコキシドの種類は、特に限定されるものではなく、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等を使用することができる。

[0074] この後、このナノ粒子分散溶液 3 を使用して蛍光体 1 を作製する。

[0075] すなわち、ナノ粒子分散溶液 3 をスピンコーティング法等により基板 2 上に一様に塗布して塗膜を形成する。

[0076] 具体的には、ナノ粒子分散溶液 3 を基板 2 上に滴下した後、基板 2 を所定時間、所定回転数で回転させることにより、基板 2 上にはナノ粒子分散溶液 3 が一様に塗布される。そしてその後、500℃以下の低温で熱処理を行う。これにより疎水性溶媒 6 や界面活性剤 5 等が燃焼・分解し、Ti 及びアルカリ土類金属元素 M の酸化物を母体材料とし、該母体材料に発光中心元素 L が添加された $L : Ti - M - O$ からなる蛍光体 1 が製造される。

[0077] すなわち、ナノ粒子分散溶液 3 中にはナノ粒子 4 が既に作製されていることから、疎水性溶媒 6 や界面活性剤 5 等の有機物を燃焼・分解できる程度の低温プロセスで蛍光体 1 を作製することができる。

[0078] 尚、熱処理温度が 500℃を超えると、ナノ粒子の粒成長を助長し、粒径

が5 nmを超えるおそれがあり、好ましくない。

[0079] また、熱処理温度の下限は、特に限定されるものではないが、疎水性溶媒6を十分に揮発できる温度、例えば100℃以上が好ましい。

[0080] このように熱処理温度は、母体材料、すなわち使用するアルカリ土類金属元素Mの種類に応じ100～500℃の範囲で適切な温度に調整することができる。

[0081] このように本実施の形態では、ナノ粒子分散溶液3を基板2に塗布した後、500℃以下の低温で熱処理して蛍光体1を作製しているので、蛍光体1を低温で形成することができ、したがって粒成長が抑制され、粒度分布の狭い超微小粒径のナノ粒子を母体材料とする蛍光体1を容易に得ることができる。

[0082] しかも、このように蛍光体1を低温プロセスで作製できることから、樹脂等の低融点の基板にも成膜が可能であり、フレキシブルデバイスへの応用も可能となる。

[0083] また、気相成長法や析出法のような高温・高圧環境は不要であり、したがって大規模な設備を要することもなく、簡便な方法で所望のナノ粒子を得ることが可能である。

[0084] また、室温撹拌のみで加水分解反応が進行するため、熱処理等のプロセスを必要とせず、極めて簡便に所望のナノ粒子4を得ることができる。

[0085] また、必要最小限の水量で反応させているので、ナノ粒子4内への水酸基の取り込みや欠陥の発生を抑制することが可能である。しかも、使用する主界面活性剤8の親水性基8bの側鎖長nを種々変更することにより、生成されるナノ粒子4の粒子径を制御することができ、したがって材料の設計の自由度も大きく、所望の超微小粒径を有する蛍光体1を得ることが可能となる。

[0086] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。例えば上記実施の形態では、基板2上に薄膜状の蛍光体1を作製しているが、蛍光体1を基板2から剥離させ、粉碎

等して粉末状の蛍光体 1 を得ることもできる。

[0087] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0088] [試料番号 1]

疎水性溶媒としてシクロヘキサン、主界面活性剤として親水性基の側鎖長 n が 10 の NPE (10)、副界面活性剤として 1-オクタノールを用意し、さらに水を用意した。

[0089] そして、シクロヘキサン : NPE (10) : 1-オクタノール : 水 = 30 : 1.4 : 1.7 : 0.03 となるように、これらを混合・攪拌し、これにより油中水滴型のマイクロエマルジョン溶液を作製した。

[0090] 次に、Ba (アルカリ土類金属元素) を含有した Ba アルコキシドとしての Ba イソプロポキシド ($\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)、Ti アルコキシドとしての Ti イソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、及び 3 価の Eu (発光中心元素) を含有した Eu アルコキシドとしての Eu イソプロポキシド ($\text{Eu}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) を用意した。

[0091] そして、Ba と Ti との比率 Ba / Ti がモル比で 1 となり、Ba と Ti との総計に対する Eu の比率 Eu / (Ba + Ti) がモル比で 0.10 となるように、Ba イソプロポキシド、Ti イソプロポキシド、及び Eu イソプロポキシドを秤量し、これらをイソプロピルアルコール溶液に溶解させ、混合アルコキシド溶液を作製した。

[0092] 次に、この混合アルコキシド溶液を前記マイクロエマルジョン溶液に滴下し、さらに 1 週間以上攪拌し、これにより加水分解を生じさせ、ナノ粒子分散溶液を作製した。

[0093] ここで、混合アルコキシド溶液の滴下量は、反応場となる水量が、モル比換算で、Ba イソプロポキシド、Ti イソプロポキシド、及び Eu イソプロポキシドの加水分解に必要な量の 1.2 倍となるように調整した。

[0094] このようにして得られたナノ粒子分散溶液を石英ガラス基板上に塗布し、300℃の熱処理温度で大気中、0.5 時間加熱し、界面活性剤や疎水性溶

媒を燃焼・分解させ、これにより試料番号 1 の試料を作製した。

[0095] 次に、この試料番号 1 の試料を透過型電子顕微鏡（以下、「TEM」という。）で観察したところ、粒径が 1～2 nm のナノ粒子集合体が形成されていることが分かった。

[0096] 次に、キセノンランプを使用し、275 nm の波長の励起光を試料番号 1 の試料に照射し、分光器（SPECS 社製 TRIAX 320）を使用して蛍光スペクトルを測定した。

[0097] 図 5 はその測定結果を示している。横軸が発光波長（nm）、縦軸が発光強度（counts）である。

[0098] この図 5 から明らかなように、590 nm、613 nm、及び 697 nm の各波長で、Eu に固有の蛍光ピークが観察され、特に、613 nm の波長では半値幅の狭い急峻な蛍光ピークが認められた。

[0099] そして、この試料は、光吸収特性から 375 nm 以下の波長の光を吸収することが分かっている。

[0100] したがって、試料番号 1 の試料は、励起波長である 275 nm の光を吸収して電子・正孔対が形成され、Eu の発光波長にエネルギーが遷移することによって、発光効率が著しく向上していることが分かった。

[0101] [試料番号 2]

熱処理温度を 500℃で行った以外は、[試料番号 1] と同様の方法・手順で試料番号 2 の試料を作製した。

[0102] そして、この試料番号 2 の試料を TEM で観察したところ、粒径が 1～2 nm のナノ粒子集合体が形成されていることが分かった。

[0103] 次に、この試料番号 2 についても、試料番号 1 と同様の方法で蛍光スペクトルを測定した。

[0104] 図 6 はその測定結果を示している。横軸が発光波長（nm）、縦軸が発光強度（counts）である。

[0105] この図 6 から明らかなように、試料番号 2 においても、試料番号 1 と同様、590 nm、613 nm、及び 697 nm の各波長で、Eu に固有の蛍光

ピークが観察された。特に、613 nmの波長では、300℃の温度で熱処理した試料番号1が約 8.5×10^7 カウントであったのに対し、500℃の温度で熱処理した試料番号2では約 1.6×10^8 カウントに発光強度が上昇した。

[0106] すなわち、試料番号1と2との比較から明らかなように、熱処理温度が300℃の場合でも十分の発光強度を得ることができるが、熱処理温度を500℃に上昇させることにより、更なる発光強度の向上を図ることができることが分かった。換言すると、500℃以下で熱処理することにより、発光強度を任意に制御できることが確認された。

[0107] [試料番号3]

BaとTiとの総計に対するEuの比率 $Eu / (Ba + Ti)$ がモル比で0.03となるように混合アルキシドの混合比率を調整した以外は、試料番号2と同様の方法・手順（熱処理温度：500℃）で試料番号3の試料を製作し、試料番号1と同様の方法・手順で蛍光スペクトルを測定した。

[0108] 図7はその測定結果を示している。横軸が発光波長（nm）、縦軸が発光強度（counts）である。

[0109] この図7から明らかなように、試料番号3においても、試料番号1、2と同様、590 nm、613 nm、及び697 nmの各波長でEuに固有の蛍光ピークが観察された。

[0110] [試料番号4]

BaとTiとの総計に対するEuの比率 $Eu / (Ba + Ti)$ がモル比で0.05となるように混合アルキシドの混合比率を調整した以外は、試料番号2と同様の方法・手順（熱処理温度：500℃）で試料番号4の試料を製作し、試料番号1と同様の方法・手順で蛍光スペクトルを測定した。

[0111] 図8はその測定結果を示している。横軸が発光波長（nm）、縦軸が発光強度（counts）である。

[0112] この図8から明らかなように、試料番号4においても、試料番号1～3と同様、590 nm、613 nm、及び697 nmの各波長で、Euに固有の

蛍光ピークが観察された。

[0113] 図9は、試料番号2～4の各試料の蛍光スペクトルを比較した図である。

横軸が発光波長 (nm)、縦軸が発光強度 (counts) を示している。

[0114] この図9から明らかなように、試料番号3、4は、試料番号2よりも蛍光強度は若干低いものの、 1.0×10^8 カウント以上の発光強度を有しており、300℃の温度で熱処理した試料番号1よりも発光強度が強いことが分かる。そして、試料番号1～4から明らかなように、熱処理温度や混合アルコキシド溶液の各アルコキシド溶液の混合比率を変えることにより、任意の発光強度を有する蛍光体を得られることが確認された。

[0115] [試料番号5]

混合アルコキシド溶液中にTiイソプロポキシドを混合させなかった以外は、試料番号1と同様の方法・手順（熱処理温度：300℃）で、母体材料がBaOからなる試料番号5の試料を作製した。

[0116] そして、この試料をTEMで観察したところ、粒径が1～2 nmのナノ粒子集合体が形成されていることが分かった。

[0117] 次に、この試料番号5の試料についても、試料番号1と同様の方法で蛍光スペクトルを測定した。

[0118] 図10はその測定結果を示している。横軸が発光波長 (nm)、縦軸が発光強度 (counts) である。

[0119] この図10から明らかなように、試料番号5でも、試料番号1と同様、Euに固有の蛍光ピークが観察されたものの、例えば、波長が613 nmの蛍光ピークの発光強度は約 1.8×10^6 カウントであり、試料番号1～4と比較すると約1～2%程度の弱い発光強度しか得られないことが分かった。これは、母体材料中にTiを含有せず、本発明範囲外のBaOで形成したためと思われる。

[0120] 尚、別途、熱処理温度を350℃として試料を作製し、該試料をTEMで観察したところ、粒成長が生じて粒径が5 nmを超えていることが確認された。また、この350℃で熱処理した試料についても、蛍光スペクトルを観

察したところ、Euに固有の蛍光ピークが極端に弱くなることが確認された。

[0121] [試料番号6]

混合アルコキシド溶液中にBaイソプロポキシドを混合させず、熱処理温度を200℃とした以外は、試料番号1と同様の方法・手順で、母体材料がTiO₂からなる試料番号6の試料を作製した。

[0122] そして、この試料をTEMで観察したところ、粒径が1～2 nmの範囲のナノ粒子集合体で形成されていることが分かった。

[0123] 次に、この試料番号6の試料についても、試料番号1と同様の方法で蛍光スペクトルを測定した。

[0124] 図11はその測定結果を示している。横軸が発光波長（nm）、縦軸が発光強度（counts）である。

[0125] この図11から明らかなように、試料番号6では波長が613 nmの蛍光ピークの発光強度は約 2.5×10^6 カウントであり、試料番号1～4と比較すると約1～3%程度の弱い発光強度しか得られないことが分かった。これは、母体材料中にBaを含有せず、本発明範囲外のTiO₂で形成したためと思われる。

[0126] [試料番号7]

SnアルコキシドとしてSnイソプロポキシド（Sn（OC₃H₇）₄）を用意した。そして、EuとSnとの比率Eu／Snが、モル比換算で0.03となるようにSnイソプロポキシドとEuイソプロポキシドとを秤量し、SnイソプロポキシドとEuイソプロポキシドをイソプロピルアルコール溶液に溶解させて混合アルコキシド溶液を作製した。

[0127] この混合アルコキシド溶液を使用した以外は、試料番号1と同様の方法・手順（熱処理温度：300℃）で、母体材料がSnO₂で形成された試料番号7の試料を作製した。

[0128] 次いで、この試料をTEMで観察したところ、粒成長が生じて粒径が5 nmを超えていることが確認された。

[0129] 次に、この試料番号 7 の試料についても、試料番号 1 と同様の方法で蛍光スペクトルを測定した。

[0130] 図 1 2 はその測定結果を示している。横軸が発光波長 (nm)、縦軸が発光強度 (counts) である。

[0131] この図 1 2 から明らかなように、発光ピークの存在は認められるものの、発光強度は 6.0×10^5 カウント以下となって極めて弱いことが確認された。これは、母体材料を本発明範囲外の SnO_2 で形成したためと思われる。

[0132] 図 1 3 は、試料番号 2、及び 5 ~ 7 の各試料の蛍光スペクトルを比較した図である。横軸が発光波長 (nm)、縦軸が発光強度 (counts) を示している。

[0133] この図 1 3 から明らかなように、試料番号 2 は、試料番号 5 ~ 7 に比べて約 100 倍の発光強度を得ることができ、本発明範囲内の試料番号 2 は、本発明範囲外の試料番号 5 ~ 7 に比べ、発光効率が格段に向上していることが分かった。

産業上の利用可能性

[0134] 平均粒径が 5 nm 以下の蛍光体を容易に得ることができ、発光素子等の各種デバイスに利用することができる。

符号の説明

- [0135] 1 蛍光体
2 基板
3 ナノ粒子分散溶液
4 ナノ粒子
5 界面活性剤
6 疎水性溶媒
10 水滴

請求の範囲

- [請求項1] ナノ粒子で形成された母体材料に発光中心元素が含有されると共に、
- 前記母体材料が、少なくとも T i 及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含んでいることを特徴とする蛍光体。
- [請求項2] 前記 T i と前記アルカリ土類金属元素の総和に対する前記発光中心元素の比率は、モル比で 0.03～0.10であることを特徴とする請求項1記載の蛍光体。
- [請求項3] 前記 T i と前記アルカリ土類金属元素との比率は、モル比で 1/9～9/1であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の蛍光体。
- [請求項4] 前記アルカリ土類金属元素は、B aであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の蛍光体。
- [請求項5] 前記発光中心元素は、希土類元素及び遷移金属元素のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の蛍光体。
- [請求項6] 前記希土類元素は、E uであることを特徴とする請求項5記載の蛍光体。
- [請求項7] T i 酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び発光中心元素を含有した酸化物を含むナノ粒子が分散溶液中に分散したナノ粒子分散溶液を作製するナノ粒子分散溶液作製工程と、
- 前記ナノ粒子分散溶液を基板上に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程と、
- 前記塗膜を熱処理する熱処理工程とを含み、
- 前記熱処理工程は、前記熱処理を 500℃以下の温度で行い、T i 及びアルカリ土類金属元素を含有した酸化物を含む母体材料に発光中心元素が添加された蛍光体を作製することを特徴とする蛍光体の製造方法。

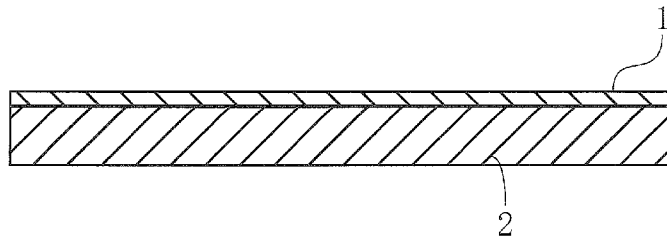
[請求項8] 前記ナノ粒子分散溶液作製工程は、疎水性溶媒、界面活性剤、及び水を混合し、水滴が油中に分散した油中水滴型のマイクロエマルジョン溶液を作製するマイクロエマルジョン溶液作製工程と、

Ti アルコキシド、アルカリ土類金属元素を含有したアルコキシド、及び発光中心元素を含有したアルコキシドを溶媒中で混合して混合アルコキシド溶液を作製する混合アルコキシド溶液作製工程と、

前記混合アルコキシド溶液を前記マイクロエマルジョン溶液に注入し、加水分解反応を生じさせる加水分解工程とを含むことを特徴とする請求項7記載の蛍光体の製造方法。

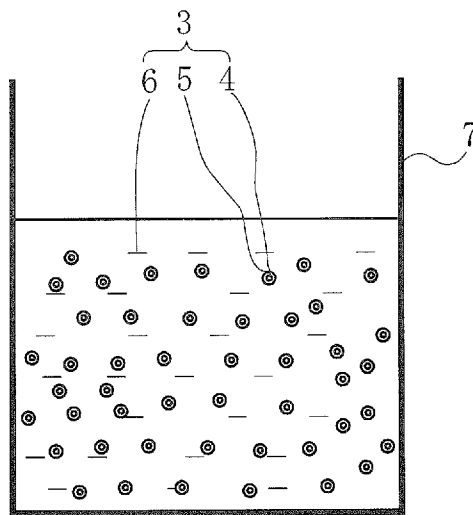
[図1]

Fig. 1



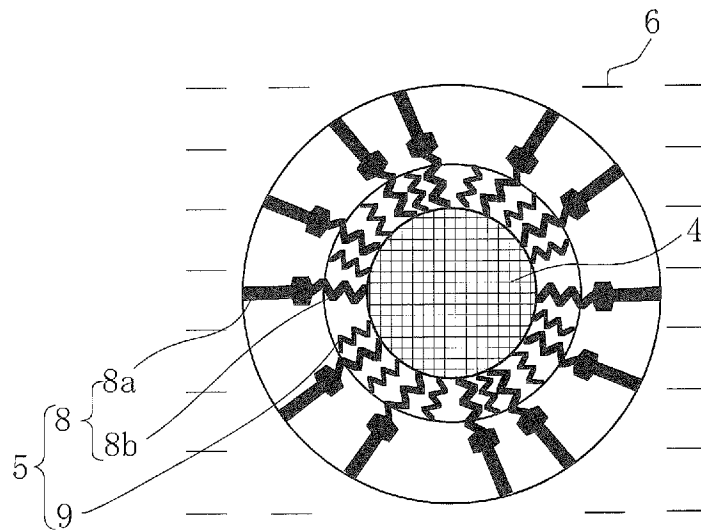
[図2]

Fig. 2



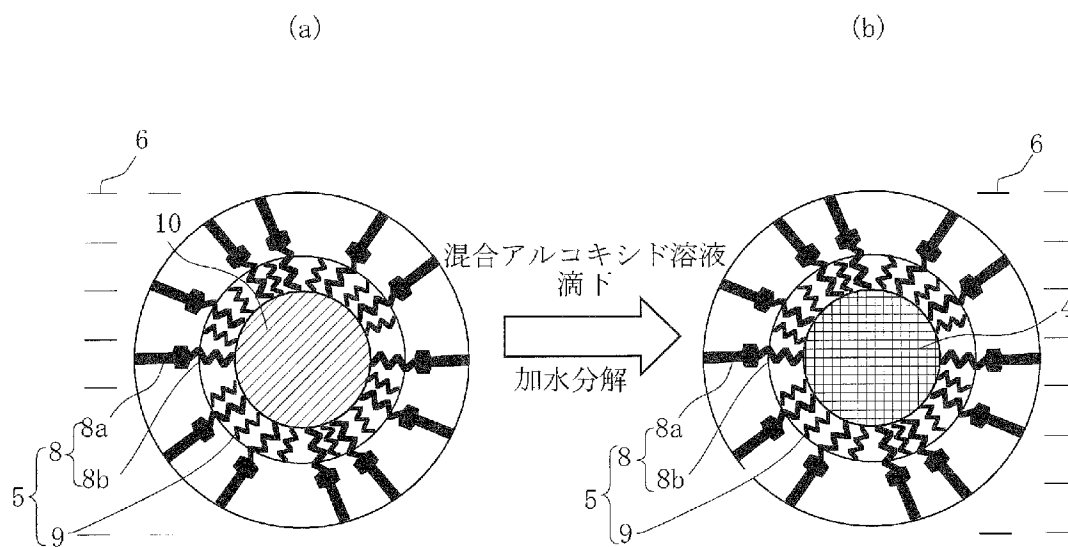
[図3]

Fig. 3



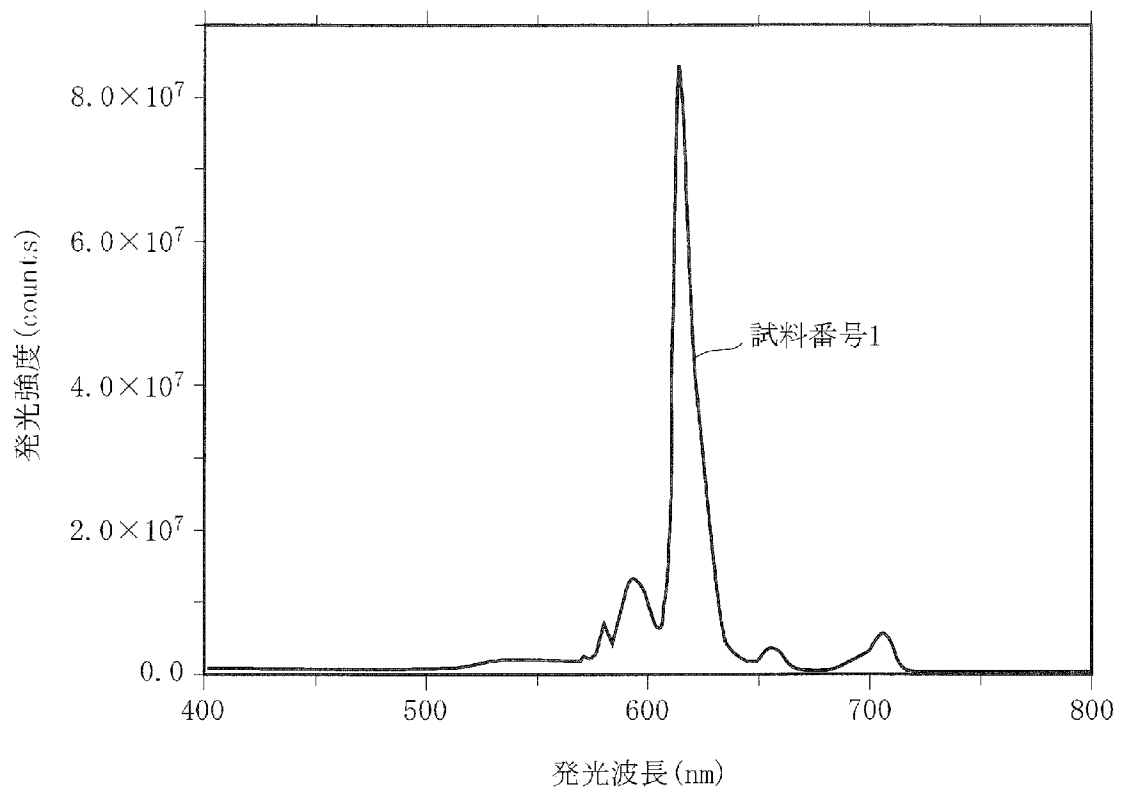
[図4]

Fig. 4



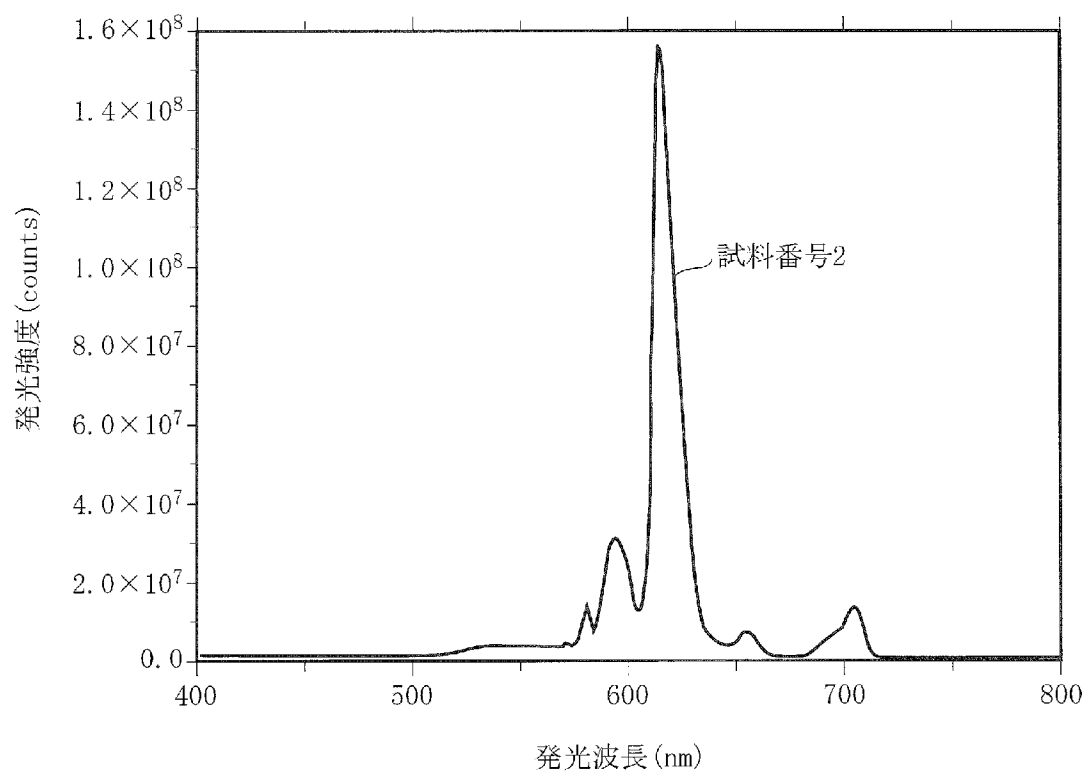
[図5]

Fig. 5



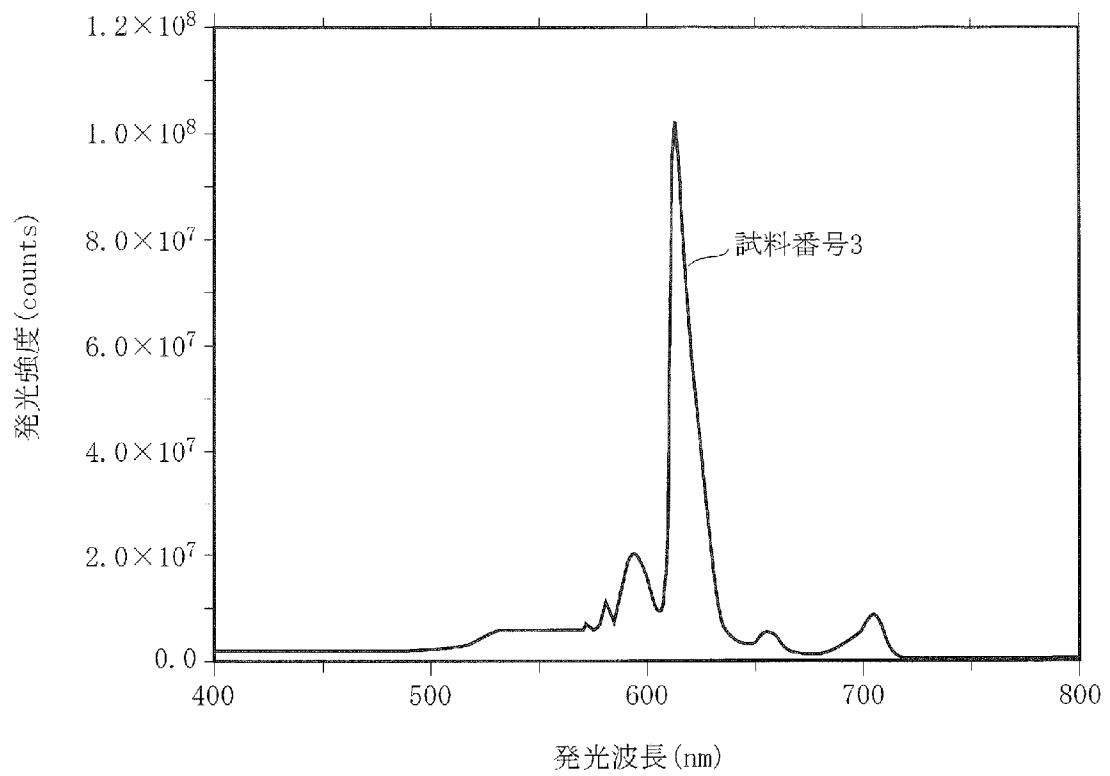
[図6]

Fig. 6



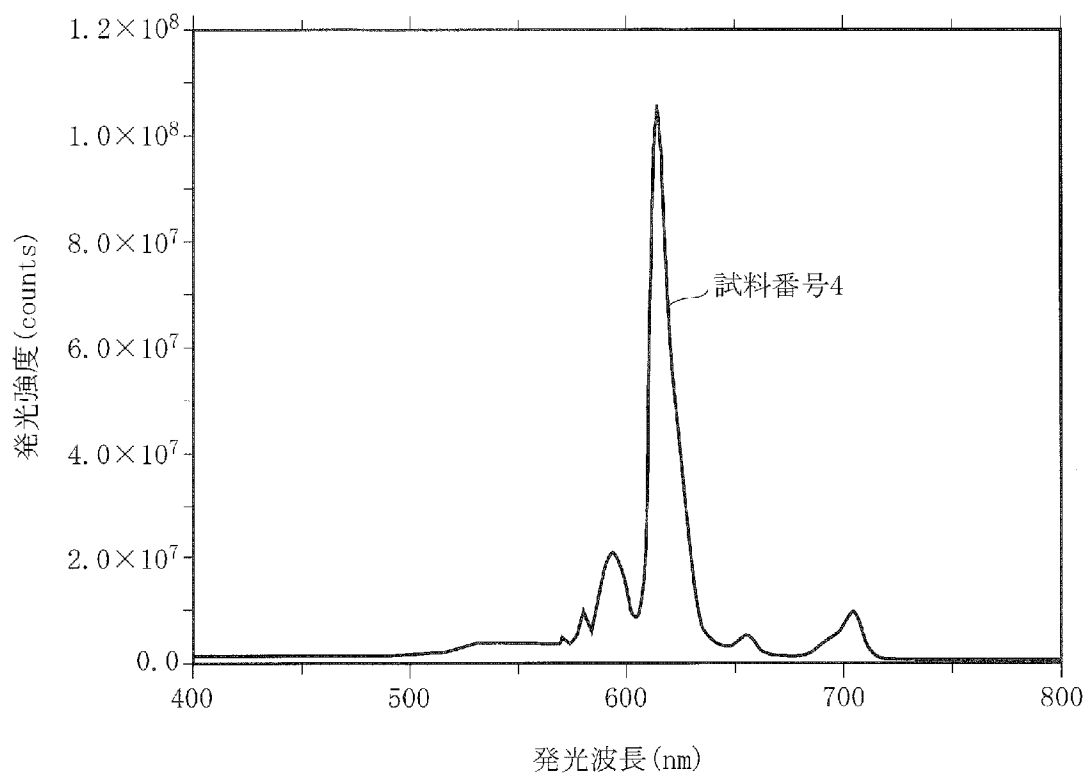
[図7]

Fig. 7



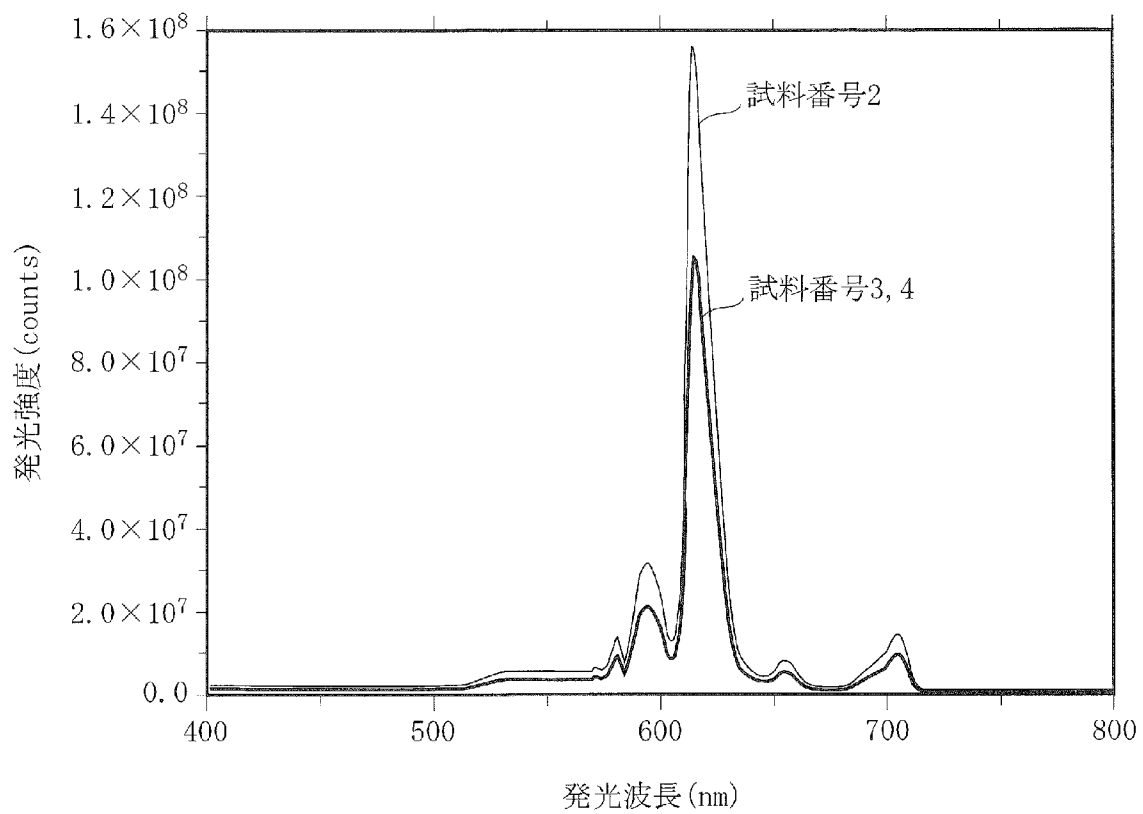
[図8]

Fig. 8



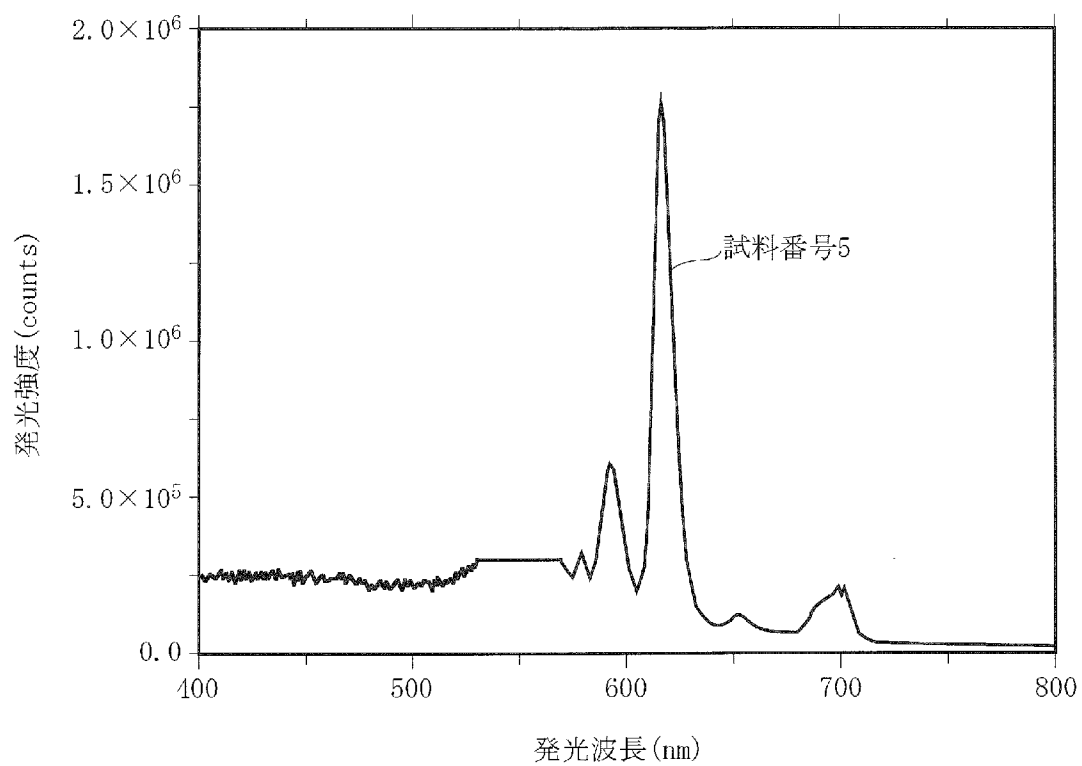
[図9]

Fig. 9



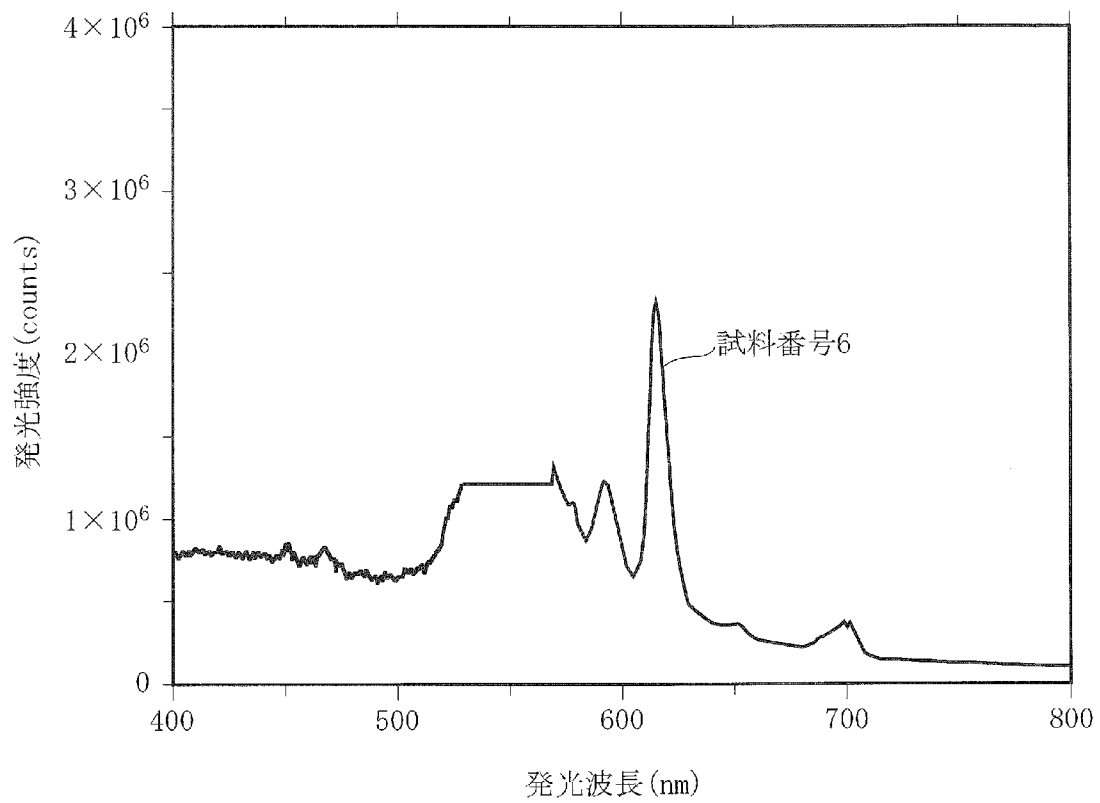
[図10]

Fig. 10



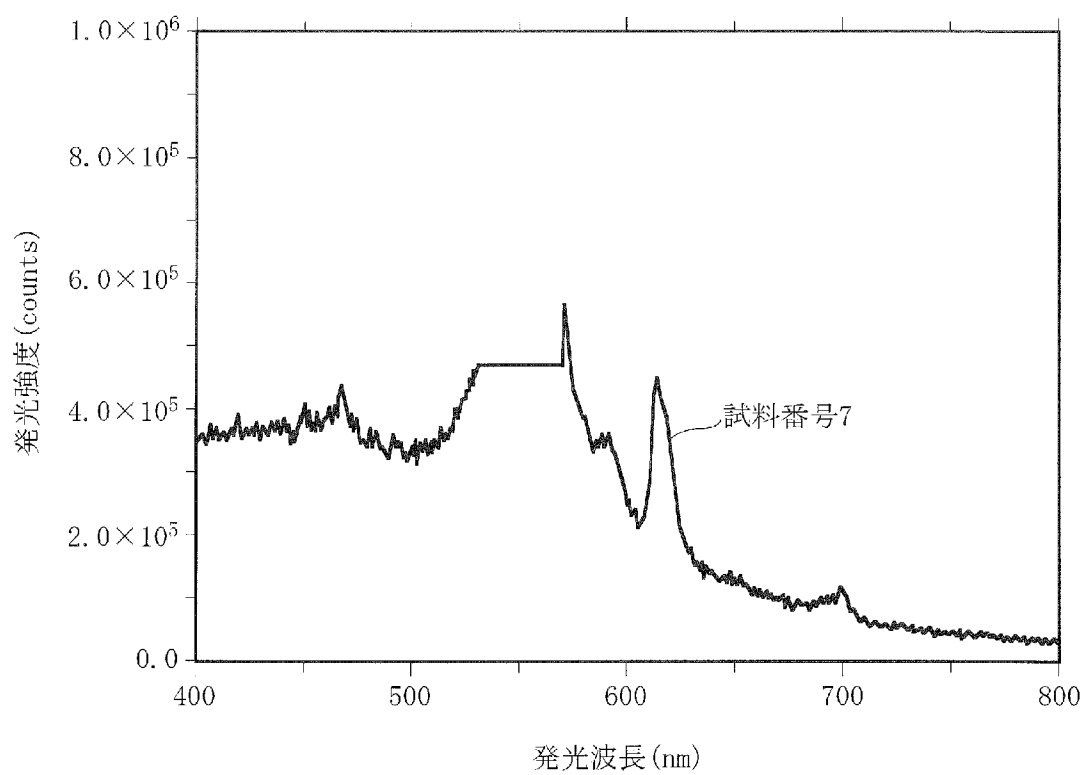
[図11]

Fig. 11



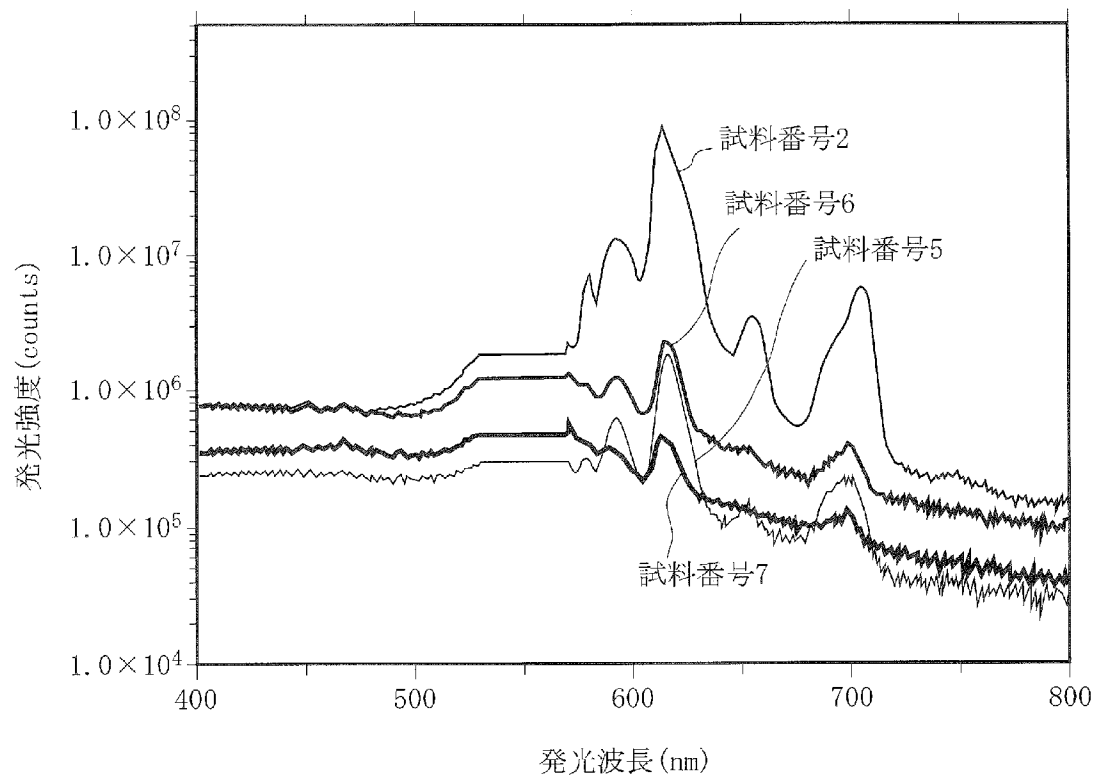
[図12]

Fig. 12



[図13]

Fig. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/73(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)

C09K11/73, 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)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Optical Materials, 2003, Vol.24, pp.15-22	1-7 8
X Y	Key Engineering Materials, 2002, Vol.216, pp.57-60	1-7 8
X Y	Sci. Technol. Adv. Mater., 2004, Vol.5, No.4, pp.393-398	1-7 8
X Y	Materials Research Bulletin, 2009, Vol.44, pp.1328-1333	1-7 8
X Y	Materials Science, 2002, Vol.20, No.1, pp.43-50	1-7 8

☒ 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
08 November, 2013 (08.11.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-230959 A (Kyushu University et al.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0002], [0014] to [0018]; examples (Family: none)	1-7 8
Y	JP 2006-143993 A (General Electric Co.), 08 June 2006 (08.06.2006), entire text & US 2007/0290171 A1 & EP 1661964 A1	8
Y	JP 2005-108843 A (General Electric Co.), 21 April 2005 (21.04.2005), paragraph [0026] & US 2005/0073239 A1 & EP 1521292 A2	8
Y	JP 2004-149738 A (Sony Corp.), 27 May 2004 (27.05.2004), paragraphs [0045] to [0054] & US 2004/0191518 A1	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/73(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. C09K11/73, 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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	Optical Materials, 2003, Vol.24, pp.15-22	1-7 8
X Y	Key Engineering Materials, 2002, Vol.216, pp.57-60	1-7 8
X Y	Sci. Technol. Adv. Mater., 2004, Vol.5, No.4, pp.393-398	1-7 8

☒ 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

0 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 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 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）

馬籠 朋広

4 V

4 5 1 0

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

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 Y	Materials Research Bulletin, 2009, Vol.44, pp.1328-1333	1-7 8
X Y	Materials Science, 2002, Vol.20, No.1, pp.43-50	1-7 8
X Y	JP 2008-230959 A (国立大学法人九州大学 他) 2008.10.02, 特許請求の範囲、【0002】、【0014】－【0018】、実施例等 (ファミリーなし)	1-7 8
Y	JP 2006-143993 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2006.06.08, 全文 & US 2007/0290171 A1 & EP 1661964 A1	8
Y	JP 2005-108843 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2005.04.21, 【0026】等 & US 2005/0073239 A1 & EP 1521292 A2	8
Y	JP 2004-149738 A (ソニー株式会社) 2004.05.27, 【0045】－【0054】 等 & US 2004/0191518 A1	8