

(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 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/101899 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) **H01L 33/50** (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077606
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 30 日(30.11.2011)
- (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 2011-014269 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野々垣 良三(NONOGAKI, Ryoza) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 野見山 智宏(NOMIYAMA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 川越 美満(KAWAGOE Mitsuru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町

田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 山田 鈴弥(YAMADA Suzuya) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田直人(UCHIDA, Naoto); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町 1-37-4 友田三和ビル 302 ウインググリーン特許事務所 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.

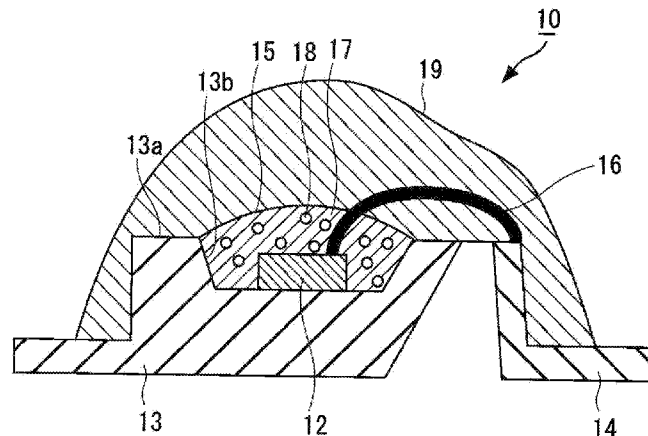
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: α -SIALON, LIGHT-EMITTING DEVICE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: α 型サイアロン、発光装置及びその用途

[図2]



(57) Abstract: Provided is Eu-activated α -SiAlON which can give heightened luminance in a light-emitting device such as a white LED, and also provided is a light-emitting device. The α -SiAlON is represented by general formula $(M)_x(Eu)_y(S)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (where M is one element or more, including at least Ca, selected from the group consisting of Li, Mg, Ca, Y and the lanthanide elements (other than La and Ce)), and is constituted by α -SiAlON with Eu in solid solution. The 50% surface area average diameter of primary particles of the α -SiAlON is at least 5 μ m, and the ratio of the 50% surface area average diameter of the primary particles relative to the 50% surface area average diameter of secondary particles of the α -SiAlON is preferably at least 0.56. A light-emitting device (10) includes a light-emitting light source (12) and a wavelength-converting member (15), and the wavelength-converting member (15) includes α -SiAlON (18) which absorbs near UV to blue light produced from the light-emitting light source (12) and produces yellow-orange light.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/101899 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

白色LED等の発光装置の高輝度化を実現できるEuを付活した α 型サイアロン及び発光装置を提供する。 α 型サイアロンは、一般式： $(M)_x(Eu)_y(S)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (ただし、MはLi、Mg、Ca、Y及びランタニド元素(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる少なくともCaを含む1種以上の元素)で示され、Euを固溶させた α 型サイアロンで成り、 α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径は5 μ m以上であり、好ましくは、前記 α 型サイアロンの二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比が0.56以上である。発光装置10は、発光光源12と波長変換部材15とを含み、波長変換部材15は、発光光源12より発生する近紫外から青色光を吸収し、黄～橙色光を発生する α 型サイアロン18を含む。

明 細 書

発明の名称： α 型サイアロン、発光装置及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体として利用される α 型サイアロン、それを利用した発光装置、照明装置、信号機、液晶パネル、及び、画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 窒化物、酸窒化物蛍光体として、特定の希土類元素が付活された α 型サイアロンは、有用な蛍光特性を有することが知られており、白色LED等に適用されている。 α 型サイアロンは、 α 型窒化ケイ素結晶のSi-N結合が部分的にAl-N結合とAl-O結合で置換され、電気的中性を保つために、結晶格子間に特定の元素（Ca、並びにLi、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属）が格子内に侵入固溶した構造を有している。侵入固溶する元素の一部を発光中心となる希土類元素とすることにより蛍光特性が発現する。中でも、Caを固溶させ、その一部をEuで置換した α 型サイアロン蛍光体は、紫外～青色領域の幅広い波長域で比較的効率よく励起され、黄～橙色発光を示す。このような α 型サイアロンの蛍光特性をさらに向上させる試みとして、例えば、分級処理によって、特定の平均粒径を有する α 型サイアロンを選別することが提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-96882号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、より高い発光効率を有する α 型サイアロンを提供すること、並びに、当該 α 型サイアロンを利用した高効率で発光可能な発光装置等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

- [0005] 本発明の α 型サイアロンは、一般式： $(M)_x (Eu)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ （ただし、MはLi、Mg、Ca、Y及びランタニド元素（LaとCeを除く）からなる群から選ばれる少なくともCaを含む1種以上の元素）で示される α 型サイアロンであり、 α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径が $5\mu m$ 以上である。
- [0006] α 型サイアロンの二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比は0.56以上であることが好ましい。
- [0007] α 型サイアロンの二次粒子中における一次粒子の平均個数は、2.5以下が好ましい。
- [0008] α 型サイアロンの一次粒子の10%面積平均径は、 $3\mu m$ 以上が好ましい。
- [0009] α 型サイアロンの二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は、0.65以上が好ましい。
- [0010] α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径（50%体積平均径）は、 $13\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下が好ましい。
- [0011] 本発明の発光装置は、発光光源と波長変換部材とを含み、波長変換部材は、発光光源より発生する近紫外から青色光を吸収して蛍光を発生する蛍光体を含み、蛍光体が上記 α 型サイアロンである。
- [0012] 蛍光体には、前記 α 型サイアロンの他に、Euを固溶させた β 型サイアロンを含有させることが好ましい。又は、前記 α 型サイアロンの他に、Euを固溶させた β 型サイアロン及びCaAlSiN₃を含有させるのが好ましい。
- [0013] 発光装置における発光光源としては、300nm～500nmの波長の光を発生するLEDチップであることが好ましい。
- [0014] 本発明は、上記発光装置を有する照明装置、信号機、液晶パネル及び画像表示装置にも関する。信号機としては交差点に配置される交通信号機、自動車や自動二輪車の方向指示器等があり、画像表示装置としては、液晶パネルに画像を表示する画像表示装置、スクリーンに画像を表示するプロジェクタ等がある。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高い発光効率を有する α 型サイアロンを提供することができ、高い発光効率を有する発光装置、照明装置、信号機、液晶パネル、及び、画像表示装置を提供することができる。

[0016] 本発明の発光装置によれば、前記の高発光効率を実現できる α 型サイアロンを用いているので、高輝度の発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] E B S D法の測定に用いる装置の構成を示す模式図である。

[図2] 本発明の発光装置の構造を模式的に示した断面図である。

[図3] 実施例1の α 型サイアロンの走査型電子顕微鏡像（SEM像；Scanning Electron Microscope像）を示す図である。

[図4] 実施例1の α 型サイアロンのE B S D法により得られた像（E B S D像）を示す図である。

[図5] 実施例2の α 型サイアロンのSEM像を示す図である。

[図6] 実施例2の α 型サイアロンのE B S D像を示す図である。

[図7] 実施例3の α 型サイアロンのSEM像を示す図である。

[図8] 実施例3の α 型サイアロンのE B S D像を示す図である。

[図9] 実施例3に係る蛍光体の波長598nmの蛍光強度を測定した時の励起スペクトルを示す図である。

[図10] 比較例1の α 型サイアロンのSEM像を示す図である。

[図11] 比較例1の α 型サイアロンのE B S D像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。

（ α 型サイアロン）

本発明の実施形態に係る α 型サイアロンは、一般式： $(M)_x (Eu)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ （ただし、MはLi、Mg、Ca、Y及びランタニド元素（LaとCeを除く）からなる群から選ばれる少なくともCaを含む1種以上の元素）で示される α 型サイアロンであり

、 α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径が $5\mu\text{m}$ 以上である。

[0019] α 型サイアロンの固溶組成は、上記一般式における x と y 及びそれに付随する Si/Al 比や O/N 比により決まる m と n で表される。特に M として、 Ca を使用すると、幅広い組成範囲で α 型サイアロンが安定化し、その一部を発光中心となる Eu で置換することにより、紫外～青色の幅広い波長域の光で励起され、黄～橙色の可視発光を示す蛍光体が得られる。

[0020] 一般的な α 型サイアロンは、 α 型サイアロンとは異なる第二結晶相や不可避的に存在する非晶質相のため、組成分析等により固溶組成を厳密に規定することができない。 α 型サイアロンの結晶相としては、 α 型サイアロン単相が好ましく、他の結晶相としての β 型サイアロン、窒化アルミニウム又はそのポリタイポイド等を含んでいても良い。

[0021] α 型サイアロンの製造方法としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び侵入固溶元素の化合物からなる混合粉末を高温の窒素雰囲気中で加熱して反応させる方法がある。加熱工程で構成成分の一部が液相を形成し、この液相に物質が移動することにより、 α 型サイアロン固溶体が生成する。合成後の α 型サイアロンは複数の等軸状の一次粒子が焼結して塊状の二次粒子を形成する。本発明における一次粒子とは、粒子内の結晶方位が同一であり、単独で存在することができる最小粒子をいう。

[0022] 本発明者等は、発光特性と粒子性状との関係を検討し、 α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径又は10%面積平均径（以下、これらを総称して面積平均径という。）によって発光強度を制御できるとの知見を得て、本発明に至った。

[0023] まず α 型サイアロンの一次粒子の面積平均径について説明する。 α 型サイアロンの個々の一次粒子、すなわち単結晶粒子が、断面積の小さな順から、 C_{A1} 、 C_{A2} 、 C_{A3} 、 $\dots$ 、 C_{Ai} 、 $\dots$ 、 C_{Ak} のように並べられる一次粒子の集団があるとする。ここで言う一次粒子とは、全ての単結晶粒子を意味し、複数の一次粒子同士が粒界を介して焼結して二次粒子を構成しているものと、二次粒子を構成していないものとを区別することなく含む。この一次

粒子の集団の断面積の合計 ($C_{A1} + C_{A2} + C_{A3} + \dots + C_{Ai} + \dots + C_{Ak}$) を 100% として累積カーブを求めたとき、この累積カーブの 10%、50% にあたる点の一次粒子の断面積 (s_{10} 、 s_{50}) より計算した一次粒子径を、それぞれ一次粒子の 10% 面積平均径、50% 面積平均径とする。

[0024] α 型サイアロンの二次粒子の面積平均径についても、上記と同様に説明できる。すなわち、 α 型サイアロンの一次粒子が焼結して形成された二次粒子が、断面積の小さな順から、 C_{B1} 、 C_{B2} 、 C_{B3} 、 $\dots$ 、 C_{Bi} 、 $\dots$ 、 C_{Bk} のように並べられる二次粒子の集団があるとする。この二次粒子の集団の断面積の合計 ($C_{B1} + C_{B2} + C_{B3} + \dots + C_{Bi} + \dots + C_{Bk}$) を 100% として累積カーブを求めたとき、この累積カーブの 10%、50% にあたる点の二次粒子の断面積 (S_{10} 、 S_{50}) より計算した二次粒子径を、それぞれ二次粒子径の 10% 面積平均径、50% 面積平均径とする。

[0025] 次に、一次粒子及び二次粒子の面積平均径を求めるための具体的な方法について説明する。面積平均径を求めるには、一次粒子及び二次粒子の断面積を測定し、それぞれについて累積カーブを作成する必要がある。粒子の断面積は、電子後方散乱回折像法 (Electron backscatter diffraction、以下、EBSD 法ともいう。) を利用して測定する。図 1 は、EBSD 法の測定に用いる装置の構成を示す模式図である。図 1 に示すように、EBSD 法に用いる装置 1 は、走査型電子顕微鏡 2 に電子後方散乱回折像法測定装置 3 を付加した装置から構成されている。走査型電子顕微鏡 2 は、鏡筒部 2 A、試料 4 が載置されるステージ部 2 B、ステージ制御部 2 C、電子線走査部 2 D、制御用コンピュータ 2 E 等から構成されている。電子後方散乱回折像法測定装置 3 は、試料 4 に電子線 5 が照射されて発生し後方へ散乱された電子 6 を検出する蛍光スクリーン 7 と、この蛍光スクリーン 7 の蛍光画像を撮像するカメラ 8 と、図示しない電子後方散乱回折像のデータの取得及び解析を行うソフトウェア等から構成されている。

[0026] この装置を用いて、試料 4 である α 型サイアロンに電子線を照射して結晶構造と結晶面に対応した電子散乱を生じさせ、この電子散乱のパターンの形

状を、ソフトウェアにより解析する。より具体的には、個々の蛍光体の粒子における結晶方位を識別し、個々の結晶方位毎に区別できる一次粒子の断面積を画像解析により求める。このときさらに、一次粒子の面積平均径を算出したのと同じのEBSD画像を用いて、複数の一次粒子同士が粒界を介して焼結した二次粒子の断面積を求める。

[0027] 次に、得られた断面積から、上記のように累積カーブを作成し、10%、50%にあたる点の一次粒子の断面積 s_{10} 、 s_{50} を求め、これらを用いて、下式(1)、(2)から、円換算した場合の直径にあたる一次粒子の10%面積平均径及び50%面積平均径を算出する。

$$\text{一次粒子の10\%面積平均径} = 2 \times (s_{10} / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{一次粒子の50\%面積平均径} = 2 \times (s_{50} / \pi)^{1/2} \quad (2)$$

同様に、得られた断面積から、上記のように累積カーブを作成し、10%、50%にあたる点の二次粒子の断面積 S_{10} 、 S_{50} を求め、これらを用いて、下式(3)、(4)から、円換算した場合の直径にあたる二次粒子の10%面積平均径及び50%面積平均径を算出する。

$$\text{二次粒子の10\%面積平均径} = 2 \times (S_{10} / \pi)^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{二次粒子の50\%面積平均径} = 2 \times (S_{50} / \pi)^{1/2} \quad (4)$$

[0028] 前記一次粒子の面積平均径が小さいほど、結晶粒界に存在する不純物が増加すると共に結晶性が低下し、発光効率が低下する傾向にある。本発明の一次粒子の50%面積平均径は5 μ m以上である。また、二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比が大きい程、二次粒子内における一次粒子間の粒界面積の割合が小さく、発光効率は大きくなる。好ましい二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比は0.56以上である。

[0029] また、二次粒子中における一次粒子の平均個数が少ないほど、発光効率は大きくなる。この二次粒子数に対する一次粒子数の比は、EBSD法により得られた α 型サイアロンの画像内の二次粒子の個数と、二次粒子を構成する一次粒子の個数とを数え、二次粒子数に対する一次粒子数の比を取ることに

よって算出する。二次粒子中における一次粒子の平均個数は、2.5以下であることが好ましい。

[0030] 一次粒子の10%面積平均径が小さい程、一次粒子径が小さいものが多い含まれる。一次粒子径が小さいものが多いと、結晶粒界の割合が増えるとともに、光の散乱が増え、発光効率が低下する。このため、好ましい一次粒子の10%面積平均径は3 μm 以上である。また、二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比が大きい程、二次粒子内における一次粒子間の粒界面積の割合が小さく、発光効率が大きくなる。好ましい二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は0.65以上である。

[0031] 一次粒子の面積平均径の制御は、原料粉の組成、原料粉に添加する予め合成した α 型サイアロン粉末の粒径及び添加量その他、加熱処理条件、合成物の粉碎条件などによって行うことができる。一次粒子の面積平均径の上限は、後述する二次粒子の大きさの上限にあわせて、自ずと決まる。

[0032] α 型サイアロンの発光強度をさらに向上させるためには、 α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径を13 μm 以上30 μm 以下とすればよい。D50は、体積基準の積算分率における50%粒径（50%体積平均径）である。

[0033] 前記 α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径は、あまりに大きいと白色LED等の発光装置に応用した際、樹脂中の分散状態が悪く、輝度の低下や色のバラツキが生じるという傾向にある。このため、 α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径は、30 μm 以下であることが好ましく、特に好ましくは20 μm 以下である。逆に、 α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径は、あまりに小さいと蛍光体自身の発光効率が低下したり、光の散乱により発光装置の輝度が低下したりするという傾向がある。このためD50粒径は13 μm 以上が好ましい。

[0034] α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径の制御は、粉碎又は分級で行うか、又は水中に入れて粒子径が小さく沈降しにくい二次粒子を除去する工程で行なうことができる。

[0035] 本発明の α 型サイアロンは、特に近紫外乃至青色光で効率良く励起され、590～630 nmの波長領域にピークのある発光特性を示すので、近紫外又は青色LEDを発光光源とする発光装置用の黄～橙蛍光体として優れている。このため、本発明の α 型サイアロンは、単独又は他の蛍光体と組み合わせて種々の発光素子、特に紫外LEDチップや青色LEDチップを光源とする白色LEDに好適に使用できる。

[0036] (α 型サイアロンの製造方法)

本発明の α 型サイアロンの製造方法について説明する。 α 型サイアロンは、合成過程において、主として原料粉末の一部が反応して液相が形成し、その液相を介して各元素が移動することにより、固溶体形成と粒成長が進む。カルシウム原料として、窒化カルシウムを使用して合成した酸素含有率の低い α 型サイアロンは、高濃度のカルシウムの固溶ができる。特にCa固溶濃度が高い場合、酸化物原料を使用した従来組成よりも高波長側（590 nm以上）に発光ピーク波長を有する蛍光体を得られる。具体的には前記一般式において、 $x + y > 1.5$ が好ましい。Caの一部をLi、Mg、Y及びランタニド元素（LaとCeを除く。）に置換し、発光スペクトルの微調整を行うこともできる。

[0037] 上記以外の原料粉末としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及びEu化合物がある。Eu化合物としては、酸化ユーロピウム、加熱後に酸化ユーロピウムになる化合物、及び、窒化ユーロピウムがあり、好ましくは、系内の酸素量を減らすことができる窒化ユーロピウムが好ましい。

[0038] 予め合成した α 型サイアロン粉末を適量原料粉末に添加すると、これが粒成長の基点となり、比較的短軸径の大きな α 型サイアロンを得ることができ、添加する α 型サイアロンの形態を変えることで粒形状を制御することができる。

[0039] 前記した各原料を混合する方法としては、乾式混合する方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性溶媒中で湿式混合した後に溶媒を除去する方法がある。混合装置としては、V型混合機、ロッキングミキサー、ボールミル

、振動ミルがある。大気中で不安定な窒化カルシウムの混合については、その加水分解や酸化が合成品特性に影響するため、不活性雰囲気グローブボックス内で行うことが好ましい。

[0040] 混合して得た粉末（以下、単に原料粉末という）を、原料及び合成される蛍光体と反応性の低い材質の容器、例えば窒化ホウ素製容器内に充填し、窒素雰囲気中で、 $1650 \sim 1850^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で所定時間加熱することにより α 型サイアロン蛍光体を得る。

[0041] 加熱処理の温度を 1650°C 以上とすることにより、未反応生成物の残存する量を抑制し、十分に一次粒子を成長させることができ、 1850°C 以下とすることにより、顕著な粒子間の焼結を抑制できる。

[0042] 原料粉末の容器内への充填は、加熱中に粒子間焼結を抑制する観点から、嵩高くすることが好ましい。具体的には、原料粉末の容器に充填する際に嵩密度を 0.6 g/cm^3 以下とすることが好ましい。

[0043] 加熱処理における加熱時間は、未反応物が多く存在したり、一次粒子が成長不足であったり、粒子間の焼結が生じてしまったりという不都合が生じない時間範囲として、2時間以上24時間以下が好ましい。

[0044] 上述の工程によって外形がインゴット状の α 型サイアロンが生成される。このインゴット状の α 型サイアロンを、クラッシャー、乳鉢粉碎、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等の粉碎機による粉碎工程と、これらの粉碎処理後の篩分級工程とによって、二次粒子のD50粒径が調整された α 型サイアロンの粉末を得る。また、水溶液中に分散させて粒子径が小さく沈降しにくい二次粒子を除去する工程で行なうことで、二次粒子のD50粒径を調整することができる。

[0045] （発光装置）

本発明の実施形態に係る発光装置について、図2を参照しながら説明する。図2は、 α 型サイアロンを用いた本発明の発光装置10の構造を模式的に示す断面図である。図2に示すように、本発明の発光装置10は、発光光源12としてのLEDチップと、発光光源12を搭載する第1のリードフレー

ム 1 3 と、第 2 のリードフレーム 1 4 と、発光光源 1 2 を被覆する波長変換部材 1 5 と、発光光源 1 2 と第 2 のリードフレーム 1 4 を電気的につなぐボンディングワイヤ 1 6 と、これらを覆う合成樹脂製のキャップ 1 9 で形成されている。波長変換部材 1 5 は、蛍光体 1 8 と、蛍光体 1 8 を分散する封止樹脂 1 7 とを有する。

[0046] 第 1 のリードフレーム 1 3 の上部 1 3 a には、発光光源 1 2 として発光ダイオードチップ搭載用の凹部 1 3 b が形成されている。凹部 1 3 b は、その底面から上方に向かって孔径が徐々に拡大する略漏斗形状を有していると共に、凹部 1 3 b の内面が反射面となっている。この反射面の底面に発光光源 1 2 の下面側の電極がダイボンディングされている。発光光源 1 2 の上面に形成されている他方の電極は、ボンディングワイヤ 1 6 を介して第 2 のリードフレーム 1 4 の表面と接続されている。

[0047] 発光光源 1 2 としては、各種 LED チップを用いることができ、特に好ましくは、近紫外から青色光の波長として 300 nm ~ 500 nm の光を発生する LED チップである。

[0048] 発光装置 1 の波長変換部材 1 5 に用いる蛍光体 1 8 としては、本発明に係る α 型サイアロンに加えて、ユーロピウム、セリウム、ストロンチウム、カルシウムが固溶した β 型サイアロン、 CaAlSiN_3 、YAG の単体又は混合体を用いることができる。これらを併用することによって、発光装置 10 の光波長制御をすることができる。

[0049] 本発明の α 型サイアロンは、300 nm 以上 500 nm 以下の波長の近紫外光や可視光を励起源として照射することで、590 nm 以上 630 nm 以下の範囲の波長にピークを持つ黄～橙色の発光特性を有する。このため、発光光源 1 2 として近紫外 LED チップ又は青色 LED チップを用い、蛍光体 1 8 として本発明の α 型サイアロン、あるいは本発明の α 型サイアロンと、波長が 600 nm 以上 700 nm 以下である赤色発光蛍光体、青色発光蛍光体、緑発光蛍光体の単体又は混合体とを組み合わせる用いることによって、白色光を得ることができる。

[0050] 本発明における発光装置 10 の発光色は、蛍光体 18 として配合する蛍光体の発光波長や配合比を調整することによって、電球色等の白色光以外の色に変更することもできる。

[0051] 本発明の発光装置 10 は、蛍光体 18 として用いられる α 型サイアロンの発光効率が高いため、高い発光強度を有する。

実施例

[0052] 以下、本発明に係る実施例について、表 1 を参照しつつ詳細に説明する。

[表 1]

		単位	実施例				比較例 1
			1	2	3	4	
構成	一次粒子の 50% 面積平均径 : D1 ₍₅₀₎	μm	5.7	7.7	11.7	11.9	4.8
	二次粒子の 50% 面積平均径 : D2 ₍₅₀₎	μm	9.5	13.4	18.5	21.5	8.8
	D1 ₍₅₀₎ / D2 ₍₅₀₎		0.60	0.57	0.63	0.55	0.55
	一次粒子の 10% 面積平均径 : D1 ₍₁₀₎	μm	3.0	4.0	5.8	5.9	2.7
	二次粒子の 10% 面積平均径 : D2 ₍₁₀₎	μm	4.4	6.1	7.2	8.4	4.2
	D1 ₍₁₀₎ / D2 ₍₁₀₎		0.68	0.66	0.81	0.70	0.64
	二次粒子中における一次粒子の平均個数		2.0	2.0	2.1	2.8	2.6
評価	二次粒子の 50% 体積平均径 : D50	μm	13.5	17.7	14.1	16.4	11.6
	発光効率	%	66.6	69.1	66.5	64.2	60.9
	発光ピーク波長	nm	597	596	598	598	599

[0053] <実施例 1>

(α 型サイアロンの合成)

原料粉末の配合組成として、 α 型窒化ケイ素粉末（電気化学工業株式会社製 NP400 グレード）53.4 質量%、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ株式会社製 F グレード）19.3 質量%、酸化ユーロピウム粉末（信越化学工業社製 RU グレード）0.9 質量%、二次粒子の D50 が 12.1 μm の予め合成した α 型サイアロン添加粉末を 15.0 重量%とし、これらの混合物に対してロッキングミキサー（愛知電機社製 RM-10）を用い、60 分間乾式で混合した後、目開き 150 μm のステンレス製篩を全通させ、予備混合粉末を得た。

[0054] この予備混合粉末を窒素雰囲気下のグローブボックス内に入れ、高純度化学研究所社製の窒化カルシウム粉末と混合した。混合比は予備混合粉末：窒化カルシウム粉末＝88.6：11.4質量比とした。その後、同じくグローブボックス内で、目開き250 μ mのステンレス製篩を通して原料混合粉末を得た後、その原料混合粉末120gを、内部の容積が0.4リットルの蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（電気化学工業社製N-1グレード）に充填した。

[0055] この原料混合粉末を容器ごとカーボンヒーターの電気炉で大気圧窒素雰囲気中、1800℃で16時間の加熱処理を行った。原料混合粉末に含まれる窒化カルシウムは、空気中で容易に加水分解しやすいので、原料混合粉末を充填した窒化ホウ素製容器はグローブボックスから取り出した後、速やかに電気炉にセットし、直ちに真空排気し、窒化カルシウムの反応を防いだ。

[0056] 合成物は乳鉢で軽く解砕し、目開き150 μ mの篩を全通させ、蛍光体粉末を得た。この蛍光体粉末に対して、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定（X-ray Diffraction、以下、XRD測定という。）により、結晶相を調べたところ、存在する結晶相は α 型サイアロン単相であった。

[0057] （EBSDで求めた10%面積平均径、及び50%面積平均径）

実施例1の α 型サイアロンの一次粒子の10%面積平均径、及び50%面積平均径を、EBSD法を用いて測定した。EBSD法として、走査型電子顕微鏡（日本電子社製FE-SEM、JSM-7001F型）2に電子後方散乱回折像法測定装置（EDAX-TSL社製OIM装置）3を付加した装置を用いて測定した。

[0058] 具体的には、実施例1の α 型サイアロンに電子線を照射して結晶構造と結晶方位に対応した散乱を生じさせ、この散乱のパターンの形状を、ソフトウェア（EDAX-TSL社製OIM、Ver 5.2）により解析して個々の蛍光体の粒子における結晶方位を識別した。さらに、個々の結晶方位における粒子形状を画像解析し、前記（1）乃至（4）式から一次粒子の10%面

積平均径、50%面積平均径、及び二次粒子の10%面積平均径、50%面積平均径を算出した。さらに、得られた画像から二次粒子中における一次粒子の平均個数を算出した。

[0059] EBSD法で求めた結晶方位の測定条件を以下に示す。

加速電圧：15 kV

作動距離：15 mm

試料傾斜角度：70°

測定領域：80 μ m $\times$ 200 μ m

ステップ幅：0.2 μ m

測定時間：50 msec / ステップ

データポイント数：約400,000ポイント

[0060] (画像解析)

画像解析にあっては、図3の走査型電子顕微鏡像（SEM像、電子の加速電圧は15 kV、倍率は500倍）に示す実施例1の α 型サイアロンから、図4のEBSD像を作製することによって行った。図4において、結晶方位の同じ部分が単一色領域で示されており、この単一色領域が一次粒子に相当する。解析の対象とする一次粒子の数が多いほど統計的な解析精度が向上する。一次粒子の数が3000個以上であれば解析に十分なデータが得られる。この画像解析により求めた実施例1の α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径及び10%面積平均径は、表1に示すように、それぞれ5.7 μ m及び3.0 μ mであった。二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比及び二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は、それぞれ0.60及び0.68であり、二次粒子中における一次粒子の平均個数は2.0であった。

[0061] (D50)

実施例1の α 型サイアロンの二次粒子の粒度分布をレーザー回折散乱法によって測定し、D50を求めた。実施例1の α 型サイアロンのD50は、13.5 μ mであった。

[0062] (発光ピーク波長)

凹型のセルの表面が平滑になるように実施例1の α 型サイアロンを充填し、積分球を取り付けた。この積分球に、発光光源(Xeランプ)から455nmの波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて導入した。この単色光を励起源として、 α 型サイアロンに照射し、分光光度計(大塚電子社製、MCPD-7000)を用いて、試料の蛍光スペクトル測定を行ない、発光ピーク波長を求めた。発光ピーク波長は実施例1のピーク波長は、表1に示すように、597nmであった。

[0063] (発光効率)

同じ測定器を用い、反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製、商品名「スペクトラロン」)を試料部にセットし、波長455nmの励起光のスペクトルを測定した。その際、450~465nmの波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数(Q_{ex})を算出した。次いで、 α 型サイアロンを試料部にセットし、得られたスペクトルデータから発光フォトン数(Q_m)を算出した。発光フォトン数は、465~800nmの範囲で算出した。得られた三種類のフォトン数から発光効率($=Q_m/Q_{ex} \times 100$)を求めた。波長455nmの青色光で励起した場合の発光効率は、66.6%であった。

[0064] <実施例2>

実施例2の α 型サイアロンの原料粉末の配合組成として、 α 型窒化ケイ素粉末44.0質量%、窒化アルミニウム粉末15.9質量%、酸化ユーロピウム粉末0.8質量%、二次粒子のD50が13.5 μ mの予め合成した α 型サイアロン添加粉末を30.0重量%とする予備混合粉末を用い、さらに窒素雰囲気下のグローブボックス内で、予備混合粉末と窒化カルシウム粉末の混合比(質量比)=90.7:9.3で混合した。 α 型サイアロン添加粉末以外の原料粉末のグレードについては、実施例1と同じものを用いた。これら以外の条件は、実施例1と同様にして実施例2の α 型サイアロンを作製した。

[0065] 実施例2の α 型サイアロンのSEM像を図5に示す。EBSD像を図6に示す。実施例1と同じく、実施例2の α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径及び10%面積平均径を算出した結果、表1に示すように、それぞれ7.7 μm 及び4.0 μm であった。二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比及び二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は、それぞれ0.57及び0.66であり、二次粒子中における一次粒子の平均個数は2.0であった。さらに二次粒子の粒度分布を測定し、D50を求めた結果、表1に示すように、17.7 μm であった。実施例2の α 型サイアロンの分光蛍光光度計による評価において、発光効率及びピーク波長は、表1に示すように、69.1%、596 nmであった。

[0066] <実施例3>

実施例3の α 型サイアロンの原料粉末の配合組成として、 α 型窒化ケイ素粉末を56.6質量%、窒化アルミニウム粉末を20.4質量%、酸化ユーロピウム粉末を1.0質量%、二次粒子のD50が19.4 μm の予め合成した α 型サイアロン添加粉末を10.0重量%とする予備混合粉末を用い、さらに窒素雰囲気下のグローブボックス内で、予備混合粉末と窒化カルシウム粉末の混合比=88.0:12.0質量比で混合した。 α 型サイアロン添加粉末以外の原料粉末については、実施例1及び2と同じものを用いた。そして、実施例1及び2と同様にして、窒化ホウ素製容器に充填後、電気炉で加熱処理を行い、合成物を得た。その後、合成物を超音速ジェット粉砕機（日本ニューマチック工業社製PJM-80型）により粉砕エア圧力0.2 MPaで粉砕し、目開き150 μm の篩を全通させ、蛍光体粉末を得た。

[0067] 実施例3の α 型サイアロンのSEM像を図7に示す。EBSD像を図8に示す。実施例1及び実施例2と同じく、実施例3の α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径及び10%面積平均径を算出した結果、表1に示すように、それぞれ11.7 μm 及び5.8 μm であった。二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比及び二次粒子の10%面

積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は、それぞれ0.63及び0.81であり、二次粒子中における一次粒子の平均個数は2.1であった。D50は、二次粒子の粒度分布を測定して算出した結果、表1に示すように、14.1 μm であった。実施例3の α 型サイアロンの分光蛍光光度計による評価において、発光効率及びピーク波長は、表1に示すように、66.5%、598 nmであった。さらに、上述の分光蛍光光度計により、実施例3の α 型サイアロンの励起スペクトルの測定を行った。図9に実施例3の蛍光体の波長598 nmの蛍光強度を測定した時の励起スペクトルを示す。本発明の蛍光体は、紫外～可視の幅広い波長域で励起される。特に波長300～500 nmで効率良く励起されることから、近紫外及び青色LEDを励起源とする発光装置に適している。

[0068] <比較例1>

二次粒子のD50が10.4 μm である予め合成した α 型サイアロン添加粉末を用いたこと以外は、実施例1の α 型サイアロンの原料粉末と同じ配合組成として、比較例1の α 型サイアロンを作製した。

[0069] 比較例1の α 型サイアロンのSEM像を図10に示す。EBSD像を図11に示す。実施例1乃至3と同じく、比較例1の α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径及び10%面積平均径を算出した結果、表1に示すように、4.8 μm 及び2.7 μm であった。二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比及び二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比は、それぞれ0.55及び0.64であり、二次粒子中における一次粒子の平均個数は2.6であった。さらに二次粒子の粒度分布を測定し、D50を求めた結果、表1に示すように、11.6 μm であった。比較例1の α 型サイアロンの分光蛍光光度計による評価において、発光効率及びピーク波長は、表1に示すように、60.9%、599 nmであり、実施例1乃至3の発光効率より低い値であった。

[0070] <実施例4>

実施例3の加熱処理後に得られた合成物を超音速ジェット粉砕機により粉

砕する際、粉碎エア圧力を、実施例3より低い0.15 MPaで粉碎し、目開き150 μm の篩を全通させ、蛍光体粉末を得た。実施例4の α 型サイアロンは、一次粒子の50%面積平均径が5 μm 以上であるが、 α 型サイアロンの二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比が0.56未満の例である。実施例4の蛍光体18の発光効率及びピーク波長は、表1に示すように、64.2%、598 nmであった。

[0071] <実施例5>

α 型サイアロンを用いた発光装置の例を、図2を参照して詳細に説明する。蛍光体18は、実施例3の α 型サイアロンと、 $\text{Si}_{5.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{0.25}\text{N}_{7.75}:\text{Eu}$ の組成を持つ β 型サイアロン： Eu 蛍光体の混合体である。 β 型サイアロン： Eu 蛍光体の発光ピーク波長は543 nmであり、この蛍光体の450 nm励起での発光効率は54%であった。

[0072] 封止樹脂17への蛍光体18の配合は、以下のように行った。蛍光体18を予め個別にシランカップリング剤（信越シリコーン社製KBE402）でシランカップリング処理し、シランカップリング処理された蛍光体18を封止樹脂17としてのエポキシ樹脂（サンユレック社製NLD-SL-2101）に混練することにより完了した。

発光光源12としては、発光波長450 nmの青色LEDチップを用いた。

[0073] <比較例2>

比較例2の発光装置は、実施例5の発光装置10において、蛍光体18として用いた実施例3の α 型サイアロンを比較例1の α 型サイアロンに変更した以外は、実施例5と同様に作製した。

[0074] 実施例5の発光装置10及び比較例2の発光装置を同一条件で発光させ、輝度計により同一条件下での中心照度及びCIE色度（CIE1931）を測定した。色度座標（ x , y ）が（0.31, 0.32）の白色発光装置で中心照度を比較すると、実施例5は比較例2に対して1.22倍の明るさであった。

符号の説明

- [0075] 1 : E B S D法に用いる装置
- 2 : 走査型電子顕微鏡
- 2 A : 鏡筒部
- 2 B : ステージ部
- 2 C : ステージ制御部
- 2 D : 電子線走査部
- 2 E : 制御用コンピュータ
- 3 : 電子後方散乱回折像法測定装置
- 4 : 試料
- 5 : 電子線
- 6 : 後方散乱された電子
- 7 : 蛍光スクリーン
- 8 : カメラ
- 1 0 : 発光装置
- 1 2 : 発光光源 (L E Dチップ)
- 1 3 : 第1のリードフレーム
- 1 3 a : 上部
- 1 3 b : 凹部
- 1 4 : 第2のリードフレーム
- 1 5 : 波長変換部材
- 1 6 : ボンディングワイヤ
- 1 7 : 封止樹脂
- 1 8 : 蛍光体 (α 型サイアロン)
- 1 9 : キャップ

請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $(M)_x (Eu)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ （ただし、MはLi、Mg、Ca、Y及びランタニド元素（LaとCeを除く）からなる群から選ばれる少なくともCaを含む1種以上の元素）で示される α 型サイアロンであり、前記 α 型サイアロンの一次粒子の50%面積平均径が $5\mu m$ 以上である α 型サイアロン。
- [請求項2] 前記 α 型サイアロンの二次粒子の50%面積平均径に対する一次粒子の50%面積平均径の比が0.56以上である請求項1に記載の α 型サイアロン。
- [請求項3] 前記 α 型サイアロンの二次粒子中における一次粒子の平均個数が2.5以下である請求項1又は2に記載の α 型サイアロン。
- [請求項4] 前記 α 型サイアロンの一次粒子の10%面積平均径が $3\mu m$ 以上である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の α 型サイアロン。
- [請求項5] 前記 α 型サイアロンの二次粒子の10%面積平均径に対する一次粒子の10%面積平均径の比が0.65以上である請求項4に記載の α 型サイアロン。
- [請求項6] 前記 α 型サイアロンの二次粒子のD50粒径（50%体積平均径）が $13\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の α 型サイアロン。
- [請求項7] 発光光源と波長変換部材とを含む発光装置であって、前記波長変換部材は蛍光体を含み、前記蛍光体が請求項1乃至6のいずれか一項に記載の α 型サイアロンである発光装置。
- [請求項8] 前記蛍光体が、さらにEu固溶 β 型サイアロンを含む請求項7記載の発光装置。
- [請求項9] 前記蛍光体が、さらにEu固溶 β 型サイアロン、及び、CaAlSi₃N₈を含む請求項7記載の発光装置。
- [請求項10] 前記発光光源が、300nm～500nmの波長の光を発生するL

E Dチップである請求項7乃至9のいずれか一項記載の発光装置。

[請求項11] 請求項7乃至10のいずれか一項記載の発光装置を有する照明装置

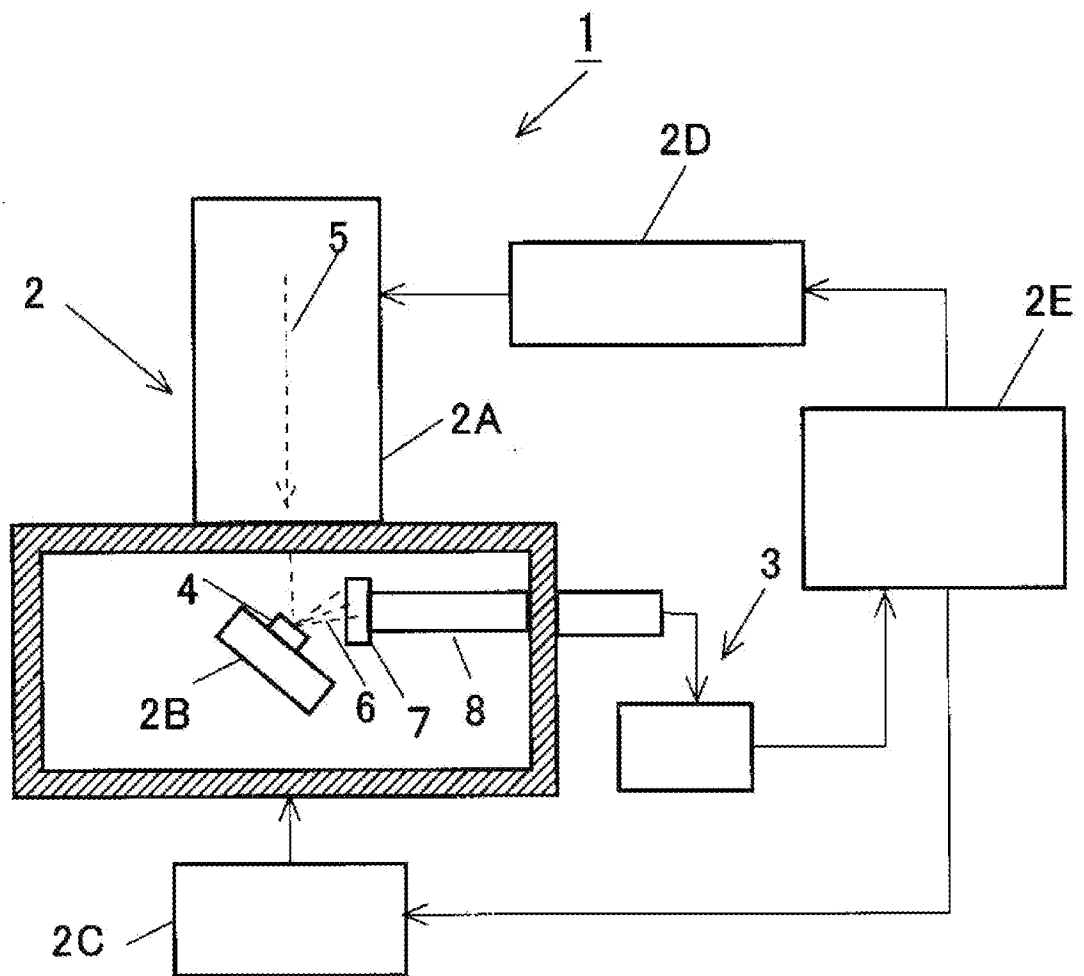
。

[請求項12] 請求項7乃至10のいずれか一項記載の発光装置を有する信号機。

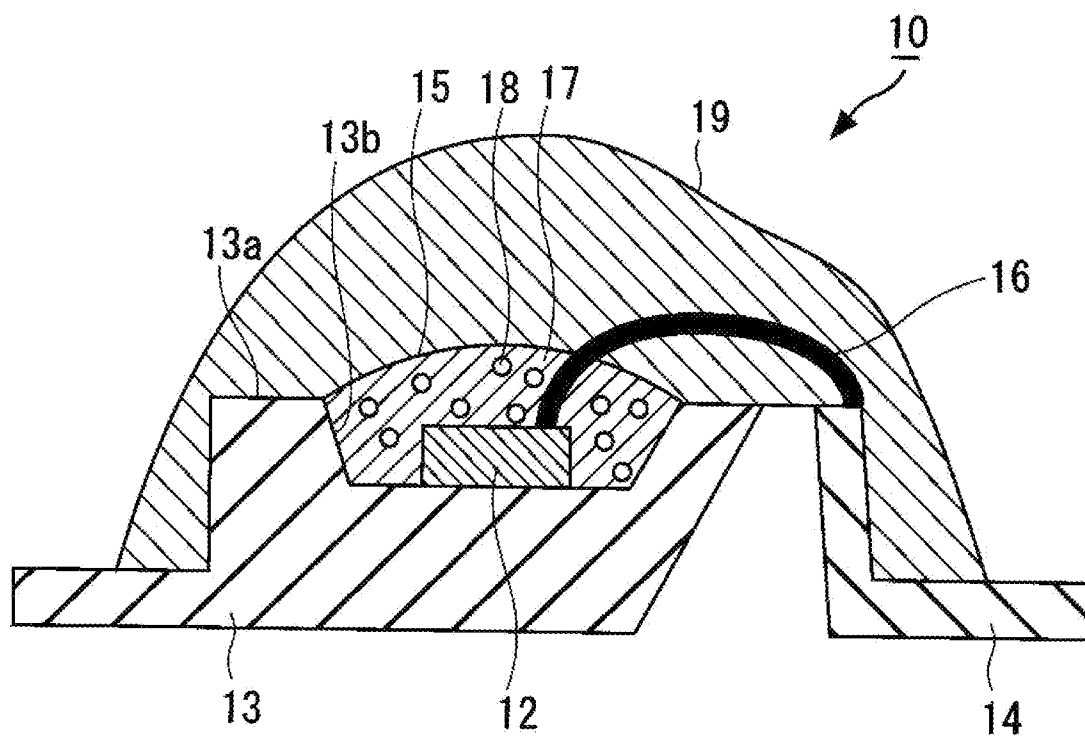
[請求項13] 請求項7乃至10のいずれか一項記載の発光装置を有する液晶パネル。

[請求項14] 請求項7乃至10のいずれか一項記載の発光装置を有する画像表示装置。

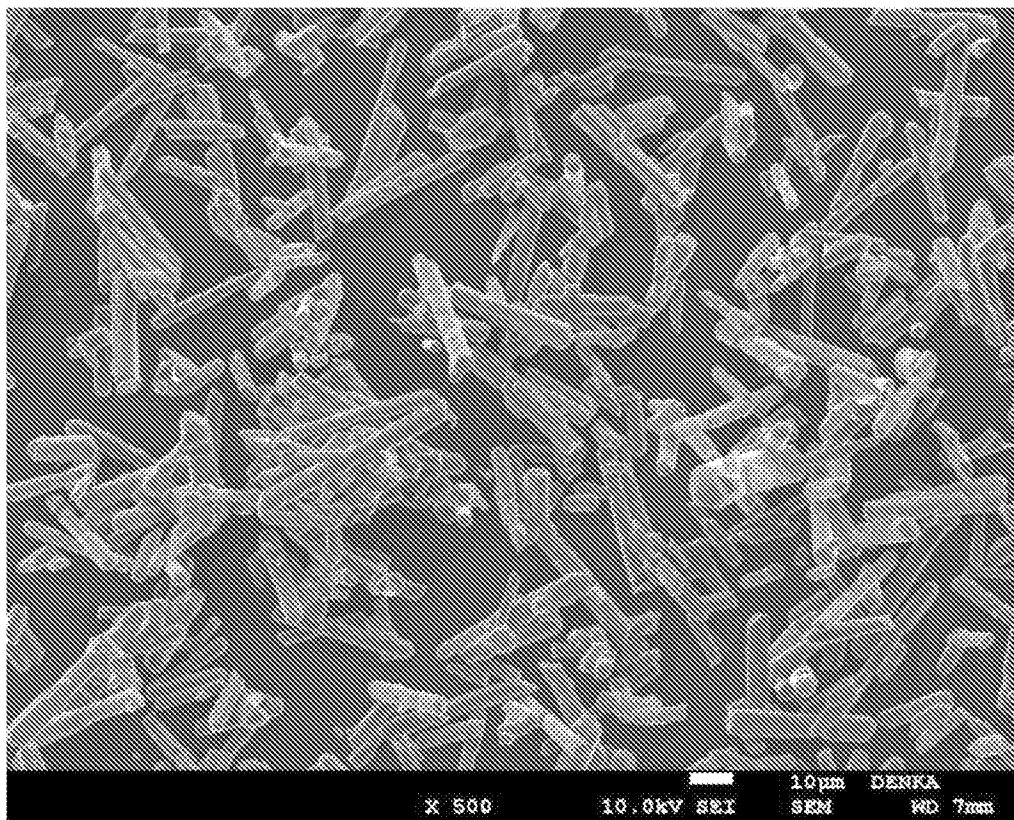
[図1]



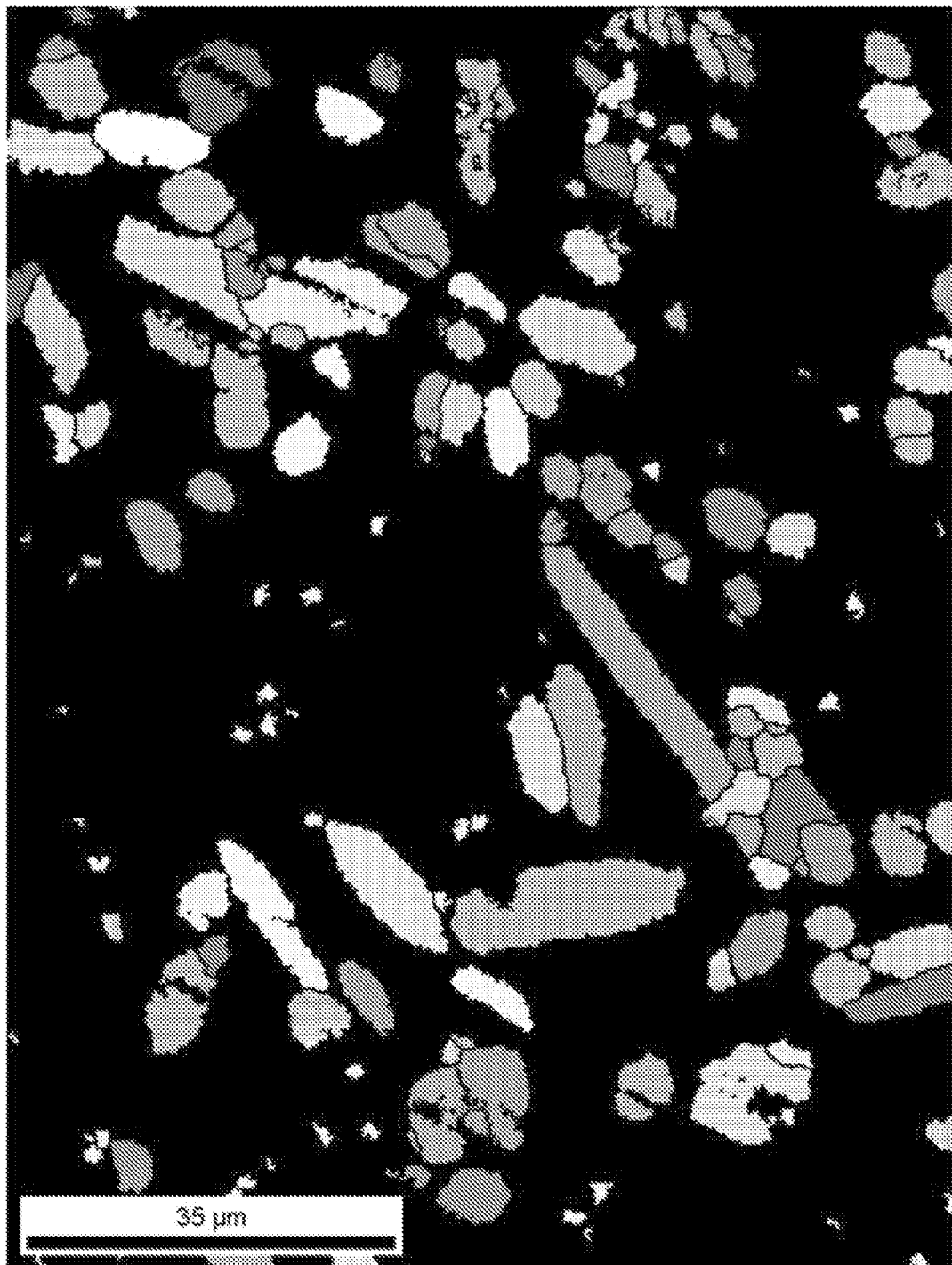
[図2]



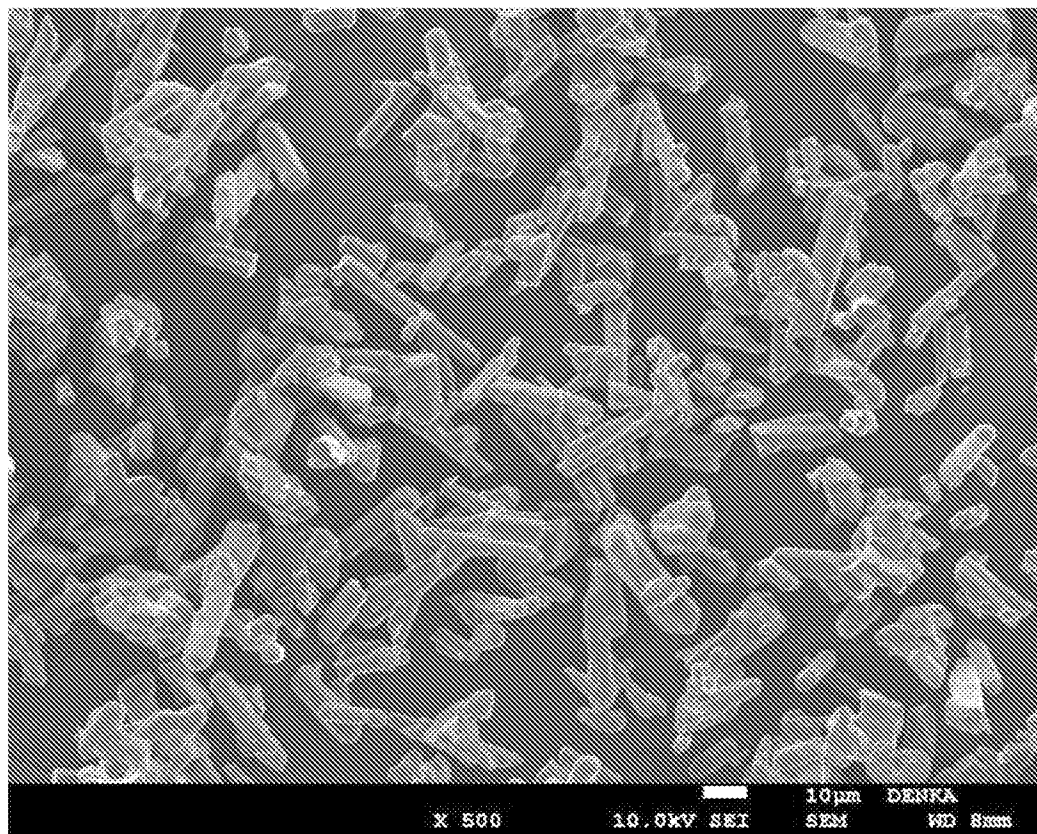
[図3]



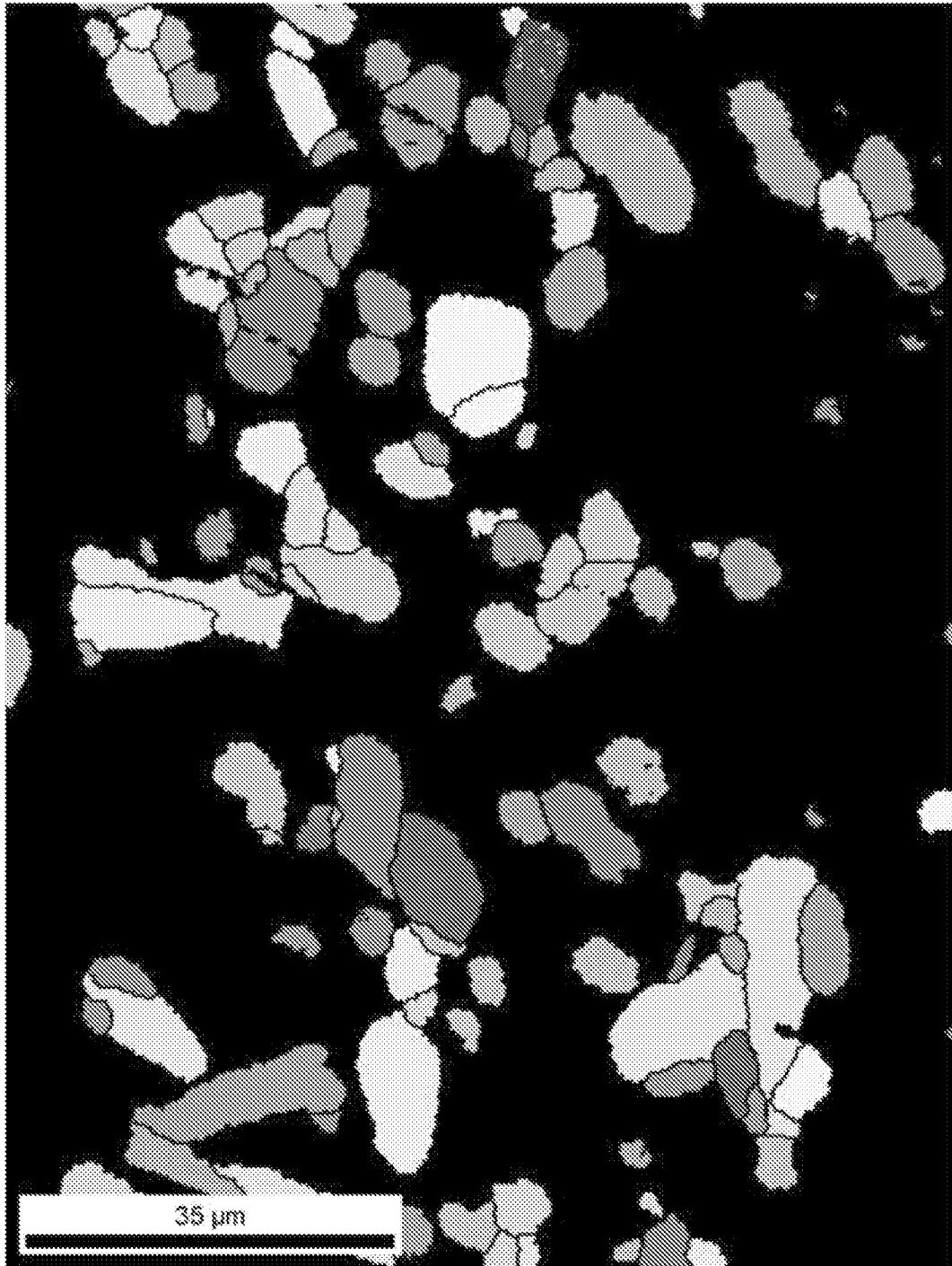
[図4]



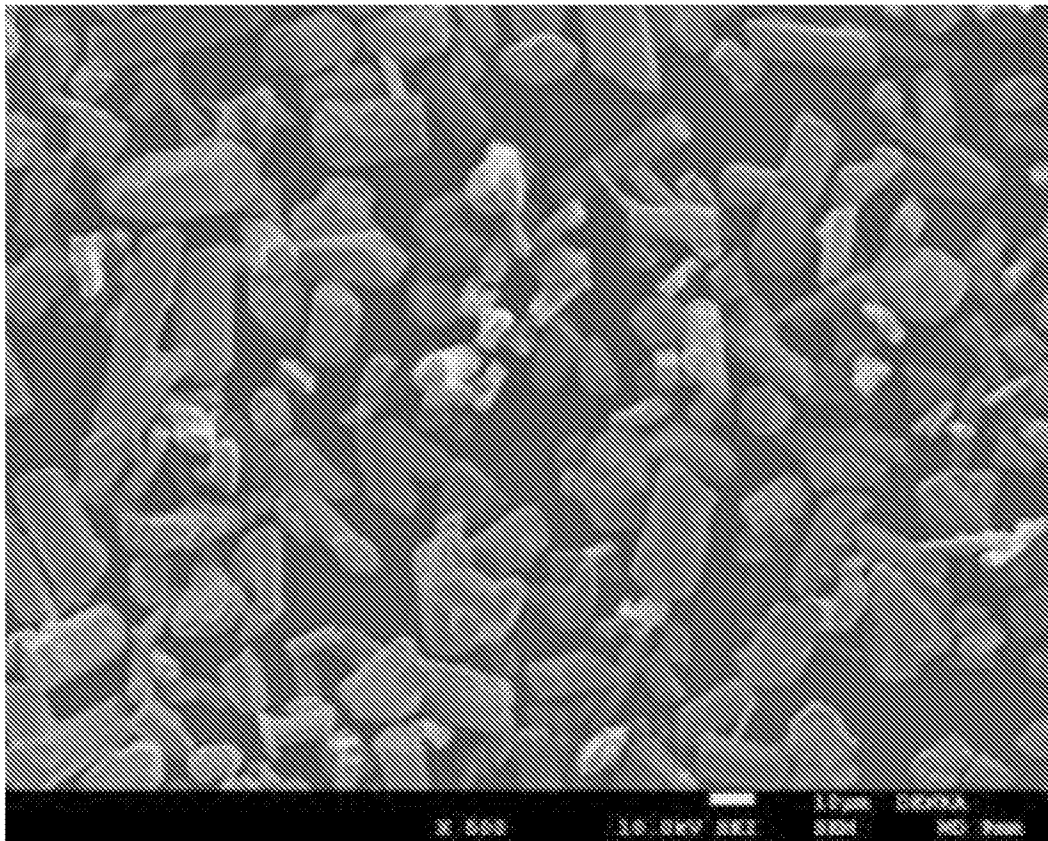
[図5]



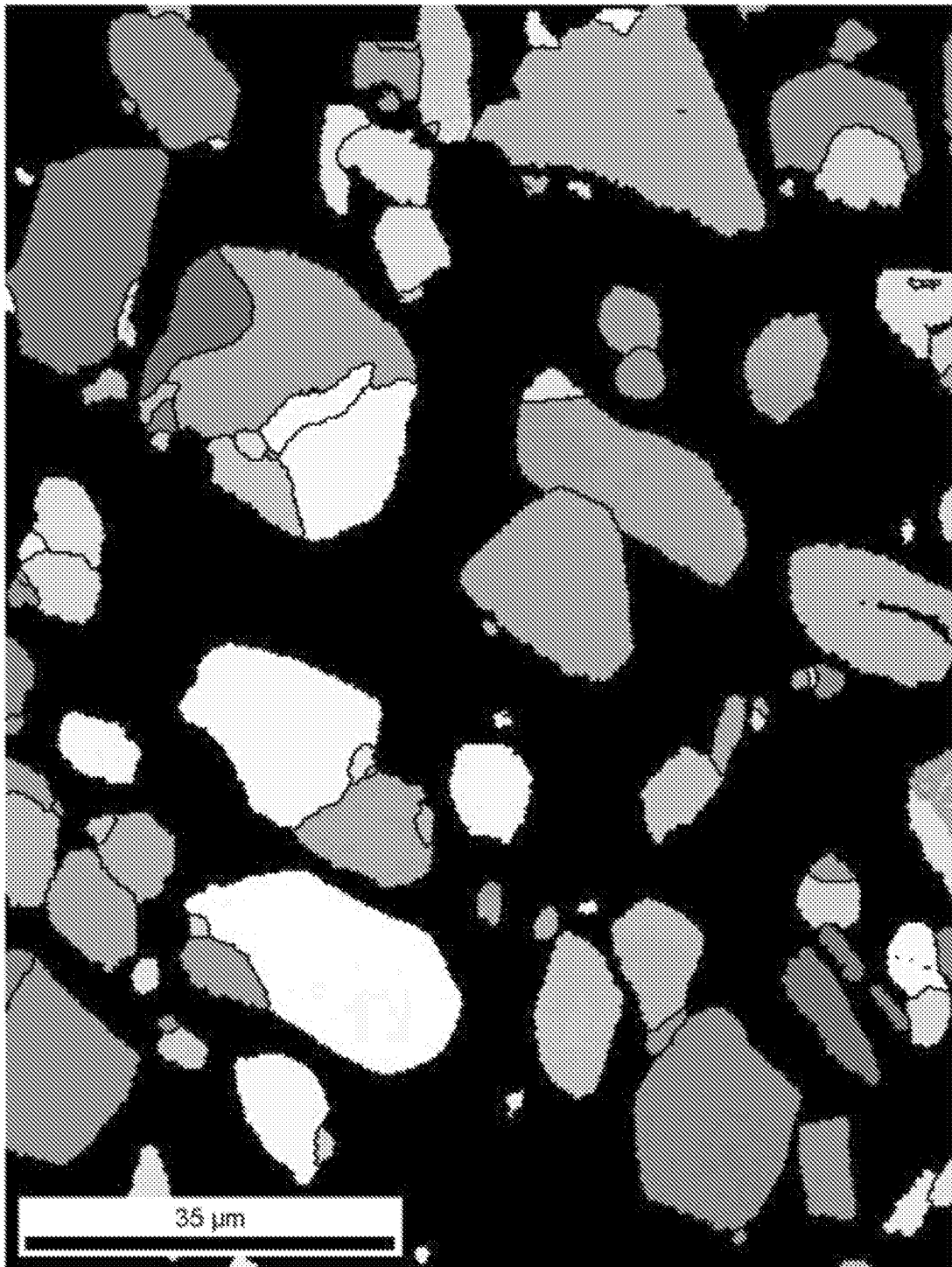
[図6]



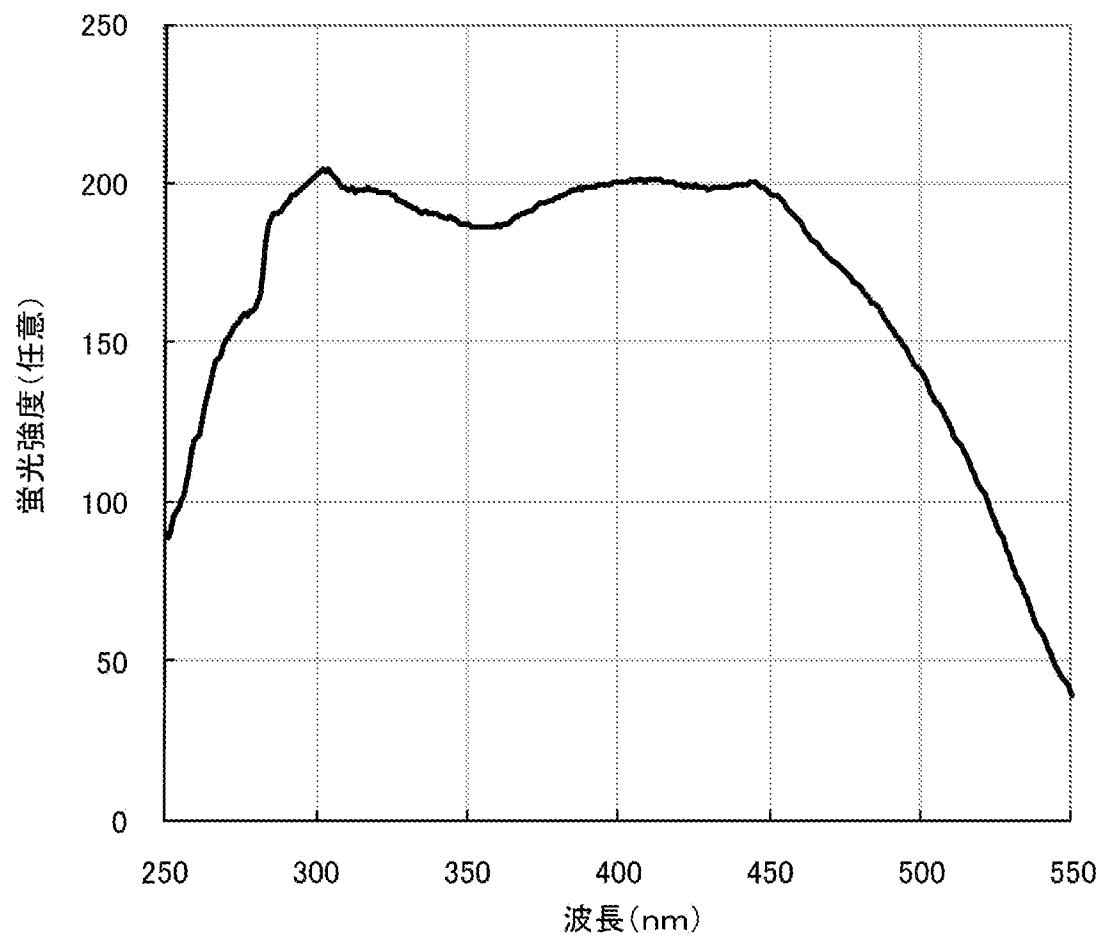
[図7]



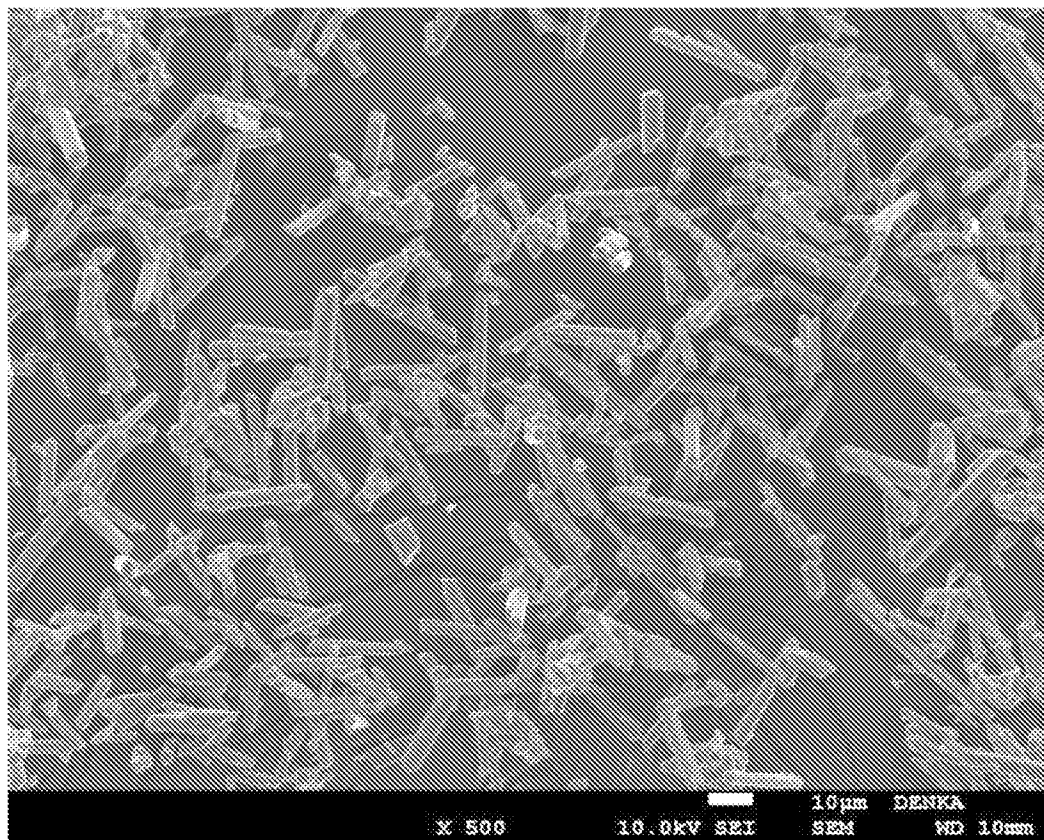
[図8]



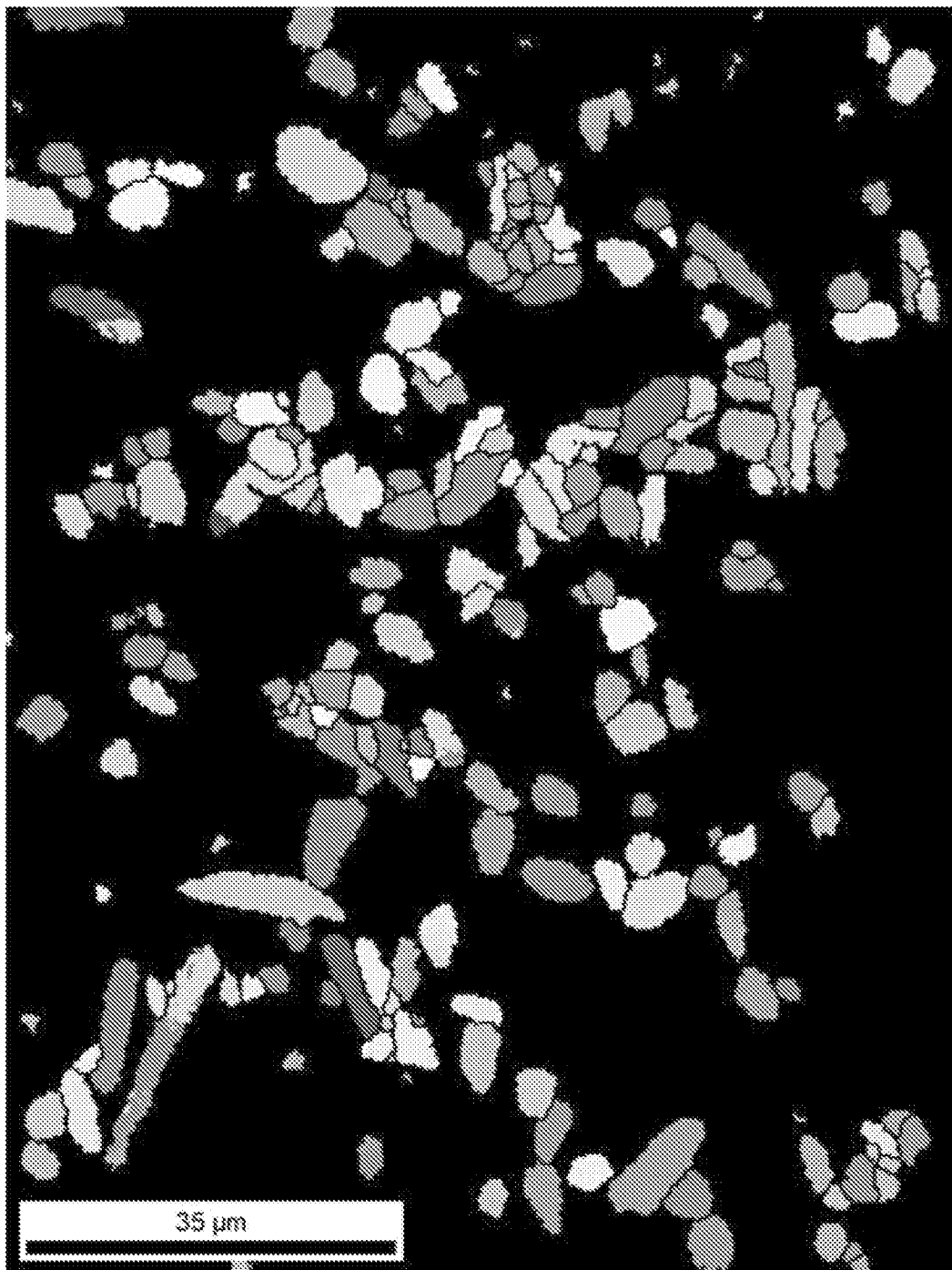
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64 (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)

C09K11/64, H01L33/50

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/004640 A1 (Ube Industries, Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims 1 to 5, 19 to 21; page 17, line 17 to page 19, line 5 & US 2009/0284948 A1 & EP 2036966 A1	1-7, 10, 11, 13, 14 8, 9, 12
Y		
A	JP 2006-052337 A (Fujikura Ltd., Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 23 February 2006 (23.02.2006), claim 1; paragraphs [0003], [0009], [0018]; examples (Family: none)	1-14



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

15 December, 2011 (15.12.11)

Date of mailing of the international search report

27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-041096 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claim 1; paragraphs [0050], [0053]; examples (Family: none)	1-14
Y	WO 2008/084848 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 14 to 17; paragraphs [0079] to [0083]; examples & US 2010/0039020 A1 & EP 2135919 A1	8, 9
A	JP 2008-263209 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 30 October 2008 (30.10.2008), claims 1 to 6; examples; fig. 2 & US 2007/0194685 A1 & US 2007/0257231 A1 & EP 1795574 A1 & EP 1835008 A1 & WO 2006/016711 A1	8, 9
Y	JP 2004-186278 A (Toyoda Gosei Co., Ltd., Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 July 2004 (02.07.2004), claims 1 to 3; paragraph [0026]; fig. 29 & US 2005/0001225 A1	12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/64(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（I P C））

Int.Cl. C09K11/64, H01L33/50

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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*	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 2008/004640 A1（宇部興産株式会社） 2008.01.10, 請求項1-5, 請求項19-21, 第17頁第17行-第19頁第5行 & US 2009/0284948 A1	1-7, 10, 11, 13, 14
Y	& EP 2036966 A1	8, 9, 12
A	JP 2006-052337 A（株式会社フジクラ, 独立行政法人物質・材料研究機構）2006.02.23, 請求項1, 段落【0003】、【0009】、【0018】、実施例（ファミリーなし）	1-14

☒ 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

「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 5 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

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）

鈴木 雅雄

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

3 4 9 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
A	JP 2006-041096 A (日亜化学工業株式会社) 2006.02.09, 請求項 1, 段落【0050】、【0053】、実施例 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2008/084848 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008.07.17, 請求項 14-17, 段落[0079] - [0083], 実施例 & US 2010/0039020 A1 & EP 2135919 A1	8, 9
A	JP 2008-263209 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008.10.30, 請求項 1-6, 実施例, 図 2 & US 2007/0194685 A1 & US 2007/0257231 A1 & EP 1795574 A1 & EP 1835008 A1 & WO 2006/016711 A1	8, 9
Y	JP 2004-186278 A (豊田合成株式会社, 独立行政法人物質・材料研 究機構) 2004.07.02, 請求項 1-3, 段落【0026】、図 29 & US 2005/0001225 A1	12