

(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
2015年9月3日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/129743 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/61 (2006.01) C09K 11/67 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055384
- (22) 国際出願日: 2015年2月25日(25.02.2015)
- (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 2014-036008 2014年2月26日(26.02.2014) JP
特願 2014-036010 2014年2月26日(26.02.2014) JP
- (71) 出願人: 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: 江本 秀幸(EMOTO, Hideyuki); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社 デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP). 柳 慎一(YANAGI, Shinichi); 〒1948560

東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社 デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP). 市川 真義(ICHIKAWA, Masayoshi); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 伊藤和弘(ITO, Kazuhiro); 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目5番1号 電気化学工業株式会社 デンカイノベーションセンター内 Tokyo (JP).

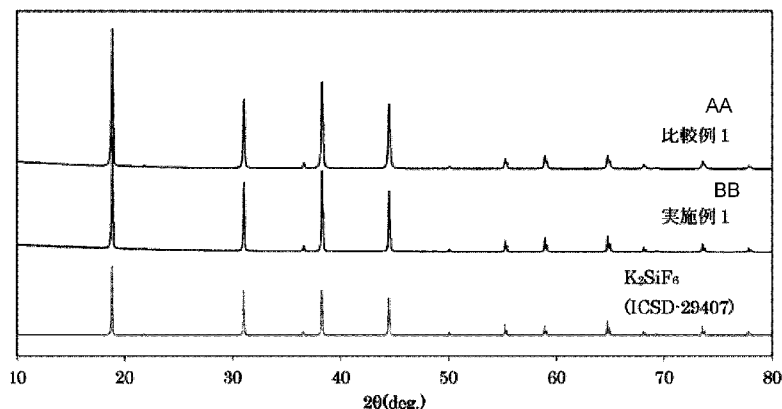
(74) 代理人: 内田直人(UCHIDA, Naoto); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1-37-4 友田三和ビル302 ウインググリーン特許事務所 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR, LIGHT EMITTING ELEMENT, AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体、発光素子及び発光装置



AA Comparative example 1
BB Example 1

(57) Abstract: The present invention pertains to the following: a phosphor in which humidity resistance is improved by modifying the particle surface of an Mn⁴⁺ activated complex fluoride phosphor which can achieve high luminance red-color light emission; and a light emitting element and a light emitting device which excel in color rendering properties and in stability as a result of using such phosphor. This phosphor is represented by general formula A₂MF₆:Mn⁴⁺. Element A is an alkali metal element containing at least K. Element M is at least one type of metal element selected from among Si, Ge, Sn, Ti, Zr, and Hf. F is fluorine and Mn is manganese. The phosphor is characterized by containing Ca in a concentration range of 20-10000ppm and Cl in a concentration range of 20-300ppm.

(57) 要約: 本発明は、高輝度の赤色発光を実現することが可能なMn⁴⁺付活複フッ化物蛍光体の粒子表面を改質することにより耐湿性を改善した蛍光体、並びに、当該蛍光体を用いることにより演色性と安定性に優れた発光装置及び発光装置に関する。本発明に係る蛍光体は、一般式: A₂MF₆:Mn⁴⁺で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素MはSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれ一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、Caを20ppm以上10000ppm以下、又は、Clを20ppm以上300ppm以下の濃度範囲で含有することを特徴とする。



WO 2015/129743 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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, ST, 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,

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、発光素子及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線又は青色光により励起されて赤色を発光する蛍光体、この蛍光体を用いた発光素子、及び、この発光素子を用いた発光装置に関する。より詳しくは、粒子表面の改質により耐湿性が改善された Mn^{4+} 付活複フッ化物蛍光体、並びに、この蛍光体を用いることにより優れた演色性と安定性を有する発光素子及び発光装置に関する。

背景技術

[0002] 白色LEDとして、青色LEDチップと黄色蛍光体とを組み合わせると疑似白色光を得る方式のものが広く普及している。しかし、この方式の白色LEDは、その色度座標値としては白色領域に入るものの、赤色領域等の発光成分が少ないため、この白色LEDで照射される物体の見え方が、自然光で照射される物体の見え方と大きく異なる。すなわち、この白色LEDは、物体の見え方の自然さの指標である演色性に劣る。

[0003] そこで、黄色蛍光体の他に赤色蛍光体又は橙色蛍光体等を組み合わせ、不足している赤色成分を補うことにより、演色性を向上させた白色LEDが実用化されている。

このような赤色蛍光体として、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体が知られている。これらの代表的な蛍光体としては、 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 、 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 、 $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$ などがある。

[0004] ところが、発光中心イオンとして Eu^{2+} を付活した蛍光体は、発光スペクトルの半値幅がブロードであるため、人間の可視範囲を超えた波長帯域にスペクトル成分を比較的多く含む傾向があり、高輝度を実現することが難しかった。

[0005] 近年、発光スペクトルの半値幅が狭く、視感度が高い領域にスペクトル成

分を多く含む赤色蛍光体として、発光中心イオンに Eu^{3+} 、 Mn^{4+} を用いたものが開発されている。特許文献1乃至4には、複フッ化物結晶 K_2SiF_6 に Mn^{4+} を付活した蛍光体及び当該蛍光体を用いた発光装置が開示されており、この蛍光体は半値幅の狭い赤色発光を実現することができ、この蛍光体を応用した発光装置は優れた演色性や色再現性を実現するとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2009-528429号公報
特許文献2：国際公開2009/110285号パンフレット
特許文献3：米国特許第3576756号明細書
特許文献4：特開2012-224536号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、複フッ化物結晶を母体とする Mn^{4+} 付活の蛍光体は、安定性が低く、特に水や水蒸気との接触で蛍光体の加水分解が進行し易い。そして、加水分解が生じると、蛍光特性が低下するばかりでなく、分解に伴って発生するフッ素イオンやフッ化水素によって周辺部材が腐食されることもある。このため、水蒸気を完全に遮断できない封止樹脂中に蛍光体を分散したLED発光装置では、耐久性、信頼性の観点から実用化に問題があった。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、輝度に優れる Mn^{4+} 付活複フッ化物蛍光体を Ca 又は Cl 源となる化合物で処理して粒子表面を改質することにより、蛍光特性を低下させることなく、耐湿性を著しく改善できることを見出し、本発明に至った。
- [0009] すなわち、本発明の蛍光体は、一般式： $\text{A}_2\text{MF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ で表され、元素 A は少なくとも K を含有するアルカリ金属元素であり、元素 M は Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 及び Hf から選ばれる一種以上の金属元素であり、 F は

フッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、Caを20ppm以上10000ppm以下、又は、Clを20ppm以上300ppm以下の濃度範囲で含有することを要旨とする。

この蛍光体は、元素AがKであり、元素MがSi及び/又はGeであることが好ましい。

[0010] また、本発明の発光素子は、前記蛍光体と発光光源とを有することを要旨とする。さらに、本発明の発光装置は、前記発光素子を有することを要旨とする。

発明の効果

[0011] 本発明に係る蛍光体は、高輝度の赤色発光体として知られる Mn^{4+} 付活複フッ化物蛍光体にCa又はClを所定の濃度範囲となるように含有させた蛍光体であり、耐湿性に著しく優れている。

このため、この蛍光体を用いた本発明に係る発光素子及び発光装置は、高い演色性及び色再現性を有することに加え、経時変化が少なく長寿命である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] K_2SiF_6 、実施例1、比較例1のX線回折パターンを示す図である。
[図2] 比較例1の蛍光体の励起・蛍光スペクトルを示す図である。
[図3] K_2SiF_6 、実施例4、比較例1のX線回折パターンを示す図である。
[図4] 比較例3の蛍光体の励起・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

[0013] 本発明は、一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素MはSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、粒子表面にCaを20ppm以上10000ppm以下、又は、Clを20ppm以上300ppm以下の濃度範囲で含有する蛍光体である。

[0014] ここで、「粒子表面」とは、Ca又はCl源となる化合物による表面改質

が及ぶ範囲であり、好ましくは蛍光体の表面（深さ $0 \mu\text{m}$ ）から $1.5 \mu\text{m}$ の深さまでの範囲である。改質の範囲が深すぎると、蛍光体の励起光の吸収効率及び蛍光体からの蛍光の取り出し効率が低下することがある。

また、Ca又はClを粒子表面に「含有する」とは、典型的には、蛍光体粒子表面にCaを含有する化合物が付着している状態や、蛍光体粒子表面において蛍光体の母結晶を構成するFの一部がClによって置換されている状態を含む。

[0015] 上記一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ において、 Mn^{4+} は、発光中心として付活されたイオンであり、元素Mの一部を置換する形で固溶したものである。

元素Aは、少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、K含有量は多い方が好ましい。元素Aとしては、具体的にはK単独、KとNaの組合せ、KとLiの組合せ、KとNaとLiの組合せを挙げることができる。より強い発光強度を得るためにはK単独が好ましい。

[0016] 元素Mは、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素である。元素Mは、少なくともSi及び/又はGeを含有することが好ましく、具体的にはSi単独、Ge単独、SiとGeの組合せ、SiとSnの組合せ、SiとTiの組合せ、SiとGeとSnの組合せ、SiとGeとTiの組合せ、SiとSnとTiの組合せ、SiとGeとSnとTiの組合せを挙げることができる。元素Mは、蛍光体の励起帯に影響を与える。青色光で効率良く発光させる観点からSi及び/又はGeが好ましい。

[0017] 粒子表面を改質する前の蛍光体の製造方法は特に限定されず、特許文献1乃至4に記載されているような周知の製造方法を使用することができる。具体的には、

- ・ 蛍光体の母体結晶となる化合物と発光中心である Mn^{4+} を含有する化合物とをフッ化水素酸中に溶解させ、溶媒を蒸発乾固させて再析出させる方法（特許文献1）、

- ・ ケイ素などの単体金属をフッ化水素酸と過マンガン酸カリウムの混合液に浸漬する方法（特許文献2）、

・複フッ化物蛍光体の構成元素を溶解させたフッ化水素酸水溶液にアセトンやメタノール等の貧溶媒を添加し、蛍光体を析出させる方法（特許文献3）

・複フッ化物蛍光体の構成元素を固体が析出しない二種類以上のフッ化水素酸に溶解させ、それらを混合し、反応晶析させる方法（特許文献4）

を使用することができる。

[0018] これらの方法によって製造された表面改質前の Mn^{4+} 付活複フッ化物蛍光体は、水に対する溶解性を有し、水と反応して加水分解し、二酸化マンガンのような可視光を吸収する有色の化合物や腐食性の高いフッ化水素を生成する。フッ化水素は、発光素子を構成する構成部材の劣化を加速させる。

[0019] この蛍光体をCa又はCl源となる化合物で処理して粒子表面にCa又はClを所定の濃度範囲となるように含有させることにより、耐湿性を著しく向上させることができる。

蛍光体の粒子表面にCaを含有させる手段は、Ca源から生成するCa単体又はCa含有化合物を蛍光体粒子表面に物理的又は化学的に付加できるものであれば特に限定されず、湿式・乾式を問わない。Ca含有化合物は、水溶性が低いものであれば、結晶質か非晶質かを問わず、好ましくはフッ化カルシウム（ CaF_2 ）を挙げることができる。フッ化カルシウムは、水に対する溶解度が非常に低だけでなく、蛍光体製造時に使用されるフッ化水素酸、アセトン、メタノール、エタノール等の有機溶剤に対しても溶解しにくいためCa含有化合物として好適である。

[0020] 蛍光体の粒子表面にCa含有化合物を付着させる好適な例を以下に示す。

まず、蛍光体粒子を有機溶媒単体又はフッ化水素酸との混合液に分散させ、懸濁液を調製する。有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノールが好ましい。次いで、この懸濁液に硝酸カルシウムのようなCa源となる化合物を溶解した溶液を添加する。この溶媒としては水又は有機溶媒がある。溶液中のCaイオンは懸濁液中に存在するフッ化水素と反応し、 CaF_2 として蛍光体粒子表面に析出する。

この反応の反応源となるフッ化水素としては、水溶液を添加した場合に蛍光体の加水分解により生成するフッ化水素、蛍光体に存在する残留フッ化水素、溶媒として添加したフッ化水素酸などがある。この反応は、蛍光体が溶媒に分散した状態で行われるため、蛍光体の製造過程で複フッ化物結晶が析出した後の洗浄工程等において、Ca源となる化合物を添加することで実施することもできる。

[0021] Ca単体又はCa含有化合物は、必ずしも蛍光体の粒子表面全体に存在する必要はなく、その一部に存在していても耐湿性を改善することができる。

Ca含有量は、あまりに少ないと加水分解防止効果を発揮せず、あまりに多いと蛍光体の発光特性に悪影響を及ぼす傾向がある。このため、Ca含有量は蛍光体中に質量百万分率で20ppm以上10000ppm以下、より好ましくは20ppm以上1000ppm以下、さらに好ましくは20ppm以上500ppm以下、さらに好ましくは30ppm以上200ppm以下、さらに好ましくは30ppm以上150ppm以下である。

[0022] 一方、蛍光体の粒子表面にClを含有させる手段は、Cl源から生成するCl単体又はCl含有化合物を蛍光体粒子表面に物理的又は化学的に付加できるものであれば特に限定されず、湿式・乾式も問わない。蛍光体の粒子表面にClを含有させる手段として、典型的には、予め製造した一般式 $A_2M F_6$: Mn^{4+} の蛍光体をCl源を含有する水溶液に浸して反応させ、蛍光体の母体結晶を構成するFの一部をClで置換する手段がある。このようにFの一部をClにて置換しても置換前と同様の結晶構造が保たれる。

[0023] 蛍光体の粒子表面にClを含有させる好適な例を以下に示す。

まず、蛍光体を有機溶媒単体又はフッ化水素酸との混合液に分散させ、懸濁液を調製する。有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール等が好ましい。次いで、この懸濁液に塩化カルシウムのようなCl源となる化合物を溶解した溶液を添加する。この溶媒としては水又は有機溶媒がある。懸濁液中に存在するフッ化水素はCl源の化合物の正イオンの元素と反応し、Clイオンが出て蛍光体のフッ素の一部と置換する。Cl源の化合物とし

て塩化カルシウムを用いた場合、カルシウムとフッ素とが反応する。

この反応の反応源となるフッ化水素としては、水溶液を添加した場合に蛍光体の加水分解により生成するフッ化水素、蛍光体に存在する残留フッ化水素、溶媒として添加したフッ化水素酸などがある。この反応は、蛍光体が溶媒に分散した状態で行われるため、蛍光体の製造過程で複フッ化物結晶が析出した後の洗浄工程等において、Cl源となる化合物を添加することで実施することもできる。

[0024] Cl単体又はCl含有化合物は、必ずしも蛍光体の粒子表面全体に存在する必要はなく、その一部に存在していても耐湿性を改善することができる。

Cl含有量は、あまりに少ないと加水分解防止効果を発揮せず、あまりに多いと蛍光体の発光特性に悪影響を及ぼす傾向がある。このため、Cl含有量は蛍光体中に質量百万分率で20ppm以上300ppm以下、より好ましくは20ppm以上250ppm以下である。

[0025] 本発明に係る発光素子は、前述の本発明の蛍光体と発光光源とを有する。

発光光源としては、250nm以上550nm以下の波長の光を発する紫外LEDや可視光LEDを用いることができ、なかでも420nm以上500nm以下の青色LED発光素子が好ましい。

発光素子に使用する蛍光体として、本発明の蛍光体の他に周知の蛍光体を併用することができる。本発明の蛍光体と、緑色発光蛍光体、黄色発光蛍光体、及び、赤色発光蛍光体等の他の発光色の蛍光体とを適宜組み合わせることによって、より高い演色性、より高い輝度を得ることができる。

[0026] 本発明に係る発光装置は、前述の本発明の発光素子を用いたものであり、液晶パネルのバックライト、照明装置、道路や鉄道で用いられる信号機、プロジェクターを挙げることができる。

実施例

[0027] 以下、本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明する。

[0028] <原料 K_2MnF_6 の製造>

まず、以下の実施例及び比較例における蛍光体のMn原料として使用した

K_2MnF_6 の製造方法について説明する。

容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度40質量%フッ化水素酸800mlを入れ、 KHF_2 粉末（和光純薬工業株式会社製特級試薬）260g及び過マンガン酸カリウム粉末（和光純薬工業株式会社製試薬1級）12gを溶解させた。

このフッ化水素酸反応液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30%過酸化水素水（和光純薬工業株式会社製特級試薬）8mlを少しずつ滴下した。過酸化水素水の滴下量が一定量を超えると黄色粒子が析出し始め、反応液の色が紫色から変化し始めた。過酸化水素水を一定量滴下後、しばらく攪拌を続けてから攪拌を止め、析出粒子を沈殿させた。上記反応は全て常温で行った。

析出粒子の沈殿後、上澄み液を除去し、メタノールを加え、攪拌・静置し、上澄み液を除去し、さらにメタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。その後、ろ過により析出粒子を回収し、乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、 K_2MnF_6 粉末を19g得た。

[0029] [実施例1～7及び比較例1～2]

実施例1～7及び比較例1～2は、いずれも一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素AはK、元素MはSi、Fはフッ素、Mnはマンガンである蛍光体、すなわち $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ で表される蛍光体に関する。比較例1は粒子表面にCa又はClを含有しない従来 of 蛍光体であり、実施例1～7及び比較例2は粒子表面にCa又はClを含有させた蛍光体である。

[0030] <比較例1>

常温下で、容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度48質量%フッ化水素酸500mlを入れ、そこに K_2SiF_6 粉末（和光純薬工業株式会社製、等級：化学用）50g及び前記方法で合成した K_2MnF_6 粉末5gを入れ、懸濁液を調製した。

懸濁液の入ったテフロン（登録商標）製のビーカーをホットプレート上に載せ、攪拌しながら加熱を行った。約80℃まで加熱し、しばらく保持した

ところでビーカー内を確認したところ、粉末は完全に溶解し、薄褐色の溶液に変化した。このフッ化水素酸水溶液をさらに加熱し続け、溶媒を蒸発させた。溶媒の蒸発に伴い、淡黄色の結晶が析出した。溶媒量がかなり少なくなった状態で加熱を止め、室温まで冷却した。その後、濃度20質量%フッ化水素酸、メタノールでの洗浄を行い、ろ過により固形部を分離回収し、さらに乾燥処理により、残存メタノールを蒸発除去した。乾燥処理後の蛍光体に対し、目開き75 μ mのナイロン製篩を用い、この篩を通過したものだけに分級し、比較例1の蛍光体 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ を得た。

[0031] <実施例1>

比較例1の蛍光体20gを濃度20%のフッ化水素酸とメタノールの混合溶液（容積比が1：1）、100mlに添加し、懸濁液を調製した。

この懸濁液を攪拌しながら、濃度0.6mol%の硝酸カルシウム水溶液を25ml添加した。添加後、さらに10分間攪拌した。攪拌終了後、懸濁液を静置し、蛍光体を沈殿させ、上澄み液を除去し、そこにメタノールを加え、攪拌・静置し、上澄み液を除去し、さらにメタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。

その後、ろ過により、析出粒子を回収し、さらに乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、実施例1の蛍光体を得た。

[0032] <実施例2及び3並びに比較例2>

実施例2及び3並びに比較例2は、蛍光体懸濁液に添加する硝酸カルシウム水溶液の濃度をそれぞれ0.3mol%、1.0mol%、0.1mol%に変えたこと以外は実施例1と全く同じ方法及び条件で製造した。

[0033] <実施例4>

比較例1の蛍光体20gを濃度20%のフッ化水素酸とメタノールの混合溶液（容積比が1：1）、100mlに添加し、懸濁液を調製した。

この懸濁液を攪拌しながら、濃度0.6mol%の塩化カルシウム水溶液を20ml添加した。添加後、さらに10分間攪拌した。攪拌終了後、懸濁液を静置し、蛍光体を沈殿させ、上澄み液を除去し、そこにメタノールを加

え、攪拌・静置し、上澄み液を除去し、さらにメタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。

その後、ろ過により、析出粒子を回収し、さらに乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、実施例4の蛍光体を得た。

[0034] <実施例5～7>

実施例5～7は、蛍光体懸濁液に添加する塩化カルシウム水溶液の濃度をそれぞれ0.4mol%、0.8mol%、1.6mol%に変えたこと以外は実施例4と全く同じ方法及び条件で製造した。

[0035] <蛍光体の評価>

次に、得られた蛍光体を以下の方法で評価した。

まず、比較例1～2及び実施例1～3の蛍光体について、結晶相、励起スペクトル・蛍光スペクトル、量子効率、色度座標、Ca含有量、耐湿性を評価した。評価結果を表1及び図1～2に示す。

[0036] [表1]

	硝酸カルシウム濃度 (mol%)	色度座標		Ca含有量 (ppm)	光学特性(455nm励起)				耐湿性評価
		x	y		吸収率 (%)	内部量子効率 (%)	外部量子効率 (%)		
							高温高湿処理		
						前	後		
比較例1	—	0.691	0.307	—	74	85	63	50	79%
実施例1	0.6	0.691	0.307	69	75	85	64	62	97%
実施例2	0.3	0.691	0.307	35	74	85	63	59	94%
実施例3	1.0	0.692	0.306	120	73	84	61	60	98%
比較例2	0.1	0.691	0.307	11	74	86	64	53	83%

[0037] <結晶相>

蛍光体のX線回折パターンをX線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）で測定した。測定にはCuK α 管球を使用した。

比較例1～2及び実施例1～3の蛍光体は、いずれもK₂SiF₆結晶と同一パターンであり、他の結晶相を含んでいなかった。K₂SiF₆結晶、実施例1の蛍光体、比較例1の蛍光体のX線回折の結果を図1に示す。

[0038] <励起スペクトル・蛍光スペクトル>

蛍光体の励起・蛍光スペクトルを分光蛍光光度計（株式会社日立ハイテク

ノロジーズ製F-7000)で測定した。この測定における蛍光スペクトルの励起波長は455nm、励起スペクトルのモニター蛍光波長は632nmである。

比較例1の蛍光体の測定結果を図2に示す。比較例1の蛍光体は、ピーク波長350nm近傍の紫外光とピーク波長450nm近傍の青色光の二つの励起帯を有し、600~700nmの赤色域に複数の狭帯発光を有する蛍光体であった。

比較例2及び実施例1~3の蛍光体について分光蛍光光度計により測定した励起・蛍光スペクトルは、比較例1とほとんど同じ形状であった。

[0039] <量子効率>

蛍光体の量子効率を次の方法により、常温で評価した。

積分球(φ60mm)の側面開口部(φ10mm)に反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製スペクトラロン)をセットした。この積分球に、発光光源としての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により導入し、反射光のスペクトルを分光光度計(大塚電子株式会社製MCPD-7000)により測定した。その際、450~465nmの波長範囲のスペクトルから励起光光子数(Q_{ex})を算出した。

次に、凹型のセルに表面が平滑になるように蛍光体を充填したものを積分球の開口部にセットし、波長455nmの単色光を照射し、励起の反射光及び蛍光のスペクトルを分光光度計により測定した。得られたスペクトルデータから励起反射光光子数(Q_{ref})及び蛍光光子数(Q_{em})を算出した。

励起反射光光子数は、励起光光子数と同じ波長範囲で、蛍光光子数は、465~800nmの範囲で算出した。

得られた三種類の光子数から、外部量子効率=Q_{em}/Q_{ex}×100、吸収率=(Q_{ex}-Q_{ref})/Q_{ex}×100、内部量子効率=Q_{em}/(Q_{ex}-Q_{ref})×100を求めた。

[0040] <色度座標>

蛍光体をセットして測定したスペクトルについて J I S Z 8724 (色の測定方法—光源色—) に準じた方法で、J I S Z 8701 に規定される X Y Z 表色系における算出法により、C I E 1931 等色関数を用いて色度座標 (x、y) を算出した。色度座標算出に用いる波長範囲は 465 ~ 780 nm とした。

[0041] <Ca含有量>

蛍光体試料 0.1 g に、48% フッ化水素酸 2 ml と 60% 硝酸 1 ml を加えて、160℃、12時間の条件で加圧酸分解を行った。この分解溶液を 5 ml に定溶して、ICP 発光分光分析装置 (株式会社島津製作所製 ICP E-9000) にて測定し、蛍光体の Ca 含有量 (ppm) を算出した。

当該方法により測定した比較例 1 の Ca 含有量は検出下限 (1 ppm) 以下であった。

一方、実施例 1、2、3 及び比較例 2 の Ca 含有量は、それぞれ 69 ppm、35 ppm、120 ppm、11 ppm であった。

[0042] <耐湿性評価>

蛍光体の耐湿性評価を次の方法で行った。

蛍光体を φ55 mm の P F A 製シャーレに 3 g 入れ、恒温恒湿器 (ヤマト科学株式会社製 I W 2 2 2) の槽内にセットし、温度 60℃、相対湿度 90% R H の高温高湿条件下で 4 時間処理した後、上記方法により外部量子効率を測定し、高温高湿処理前の外部量子効率と比較した。すなわち、[高温高湿処理後の外部量子効率] / [高温高湿処理前の外部量子効率] × 100 を算出し、耐湿性の指標として評価を行った。

比較例 1 の場合、高温高湿処理後の 455 nm 励起の吸収率、内部量子効率、外部量子効率、色度座標 (x、y) は、それぞれ 76%、66%、50%、(0.690、0.307) であった。高温高湿処理により、内部量子効率が大幅に低下し、結果として外部量子効率が高温高湿処理前の 79% となり、耐湿性評価の合格値である 85% を下回った。

一方、実施例1の場合、高温高湿処理後の蛍光体の外部量子効率 η_{ext} は62%であり、耐湿性評価は97%であった。また、実施例2及び3の蛍光体の耐湿性評価はそれぞれ94%及び98%であり、Ca含有量が20ppmに満たない比較例2の蛍光体の耐湿性評価は83%であった。

[0043] 表1に示されるように、蛍光体の粒子表面にCaを含有量が20ppm以上10000ppm以下の濃度範囲となるように含有させることにより、耐湿性が著しく改善することが認められた。

[0044] 次に、比較例1及び実施例4~7の蛍光体について、「Ca含有量」を除く上記評価項目と、「Cl含有量」を評価した。「Cl含有量」の評価方法は以下のとおりである。評価結果を表2に示す。

また、 K_2SiF_6 結晶、実施例4の蛍光体、比較例1の蛍光体のX線回折の結果を図3に示す。実施例4~7の蛍光体は、いずれも K_2SiF_6 結晶と同一パターンであり、他の結晶相を含んでいなかった。

[0045] [表2]

	塩化カルシウム濃度 (mol%)	色度座標		Cl含有量 (ppm)	光学特性(455nm励起)				耐湿性評価
		x	y		吸収率 (%)	内部量子効率 (%)	外部量子効率 (%)		
							高温高湿処理		
						前	後		
比較例1	—	0.691	0.307	0	74	85	63	50	79%
実施例4	0.2	0.691	0.307	25	75	85	64	62	97%
実施例5	0.4	0.691	0.307	60	74	85	63	62	98%
実施例6	0.8	0.690	0.308	122	74	84	62	60	97%
実施例7	1.6	0.692	0.305	236	75	82	62	54	87%

[0046] <Cl含有量>

蛍光体のCl含有量はイオンクロマトグラフィー/IC (DIONEX社製、DX-320型)にて測定した。樹脂容器に水50mlを入れ、50℃の恒温槽へ移した。水が50℃になったことを確認したのち、蛍光体試料0.5gを入れ、10分間攪拌した。攪拌終了後、0.45μmのメンブレンフィルターを用いて、蛍光体を除去し、水溶液のみ抽出した。検量線濃度に応じて、希釈を行い、IC測定を実施し、蛍光体のCl含有量 (ppm)を算出した。

測定条件は以下のとおりである。

- ・測定用カラム：Ion Pac AG 22 / AS 22
- ・溶離液： Na_2CO_3 4.5 mmol / L、 NaHCO_3 4.0 mmol / L
- ・溶離液流量：1 / 2 ml / L
- ・恒温槽温度：35℃
- ・サプレッサー付電気伝導度（検出器）：50 mA
- ・試料導入量：50 μ L

[0047] 表2に示されるように、蛍光体の粒子表面にClを含有量が20 ppm以上300 ppm以下の濃度範囲となるように含有させた場合に、耐湿性が著しく改善することが認められた。

[0048] [実施例8及び比較例3]

実施例8及び比較例3は、いずれも一般式： $\text{A}_2\text{MF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ で表され、元素AはK、元素MはGe、Fはフッ素、Mnはマンガンである蛍光体、すなわち $\text{K}_2\text{GeF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ で表される蛍光体に関する。比較例3は粒子表面にCa又はClを含有させていない従来の蛍光体であり、実施例8は粒子表面にCaを含有させた蛍光体である。

[0049] <原料 K_2GeF_6 の製造>

実施例8及び比較例3の蛍光体のGe原料として使用する K_2GeF_6 を、以下に示す方法で製造した。

常温下で、容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度55質量%フッ化水素酸800 mlを入れ、 GeO_2 粉末（高純度化学研究所社製、純度99.99%以上）42 gを溶解させた。 GeO_2 粉末の溶解熱により溶液温度が40℃以上まで上昇したため、30℃以下になるまで放冷した。このフッ化水素酸水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、 KHF_2 粉末（和光純薬工業株式会社製特級試薬）95 gを添加した。添加後、約10分間攪拌を続けた後、攪拌を止め、溶液中の粒子を沈殿させた。

粒子の沈殿後、上澄み液を除去し、メタノールを加え、攪拌・静置し、上

澄み液を除去し、さらにメタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。その後、ろ過により、粒子を回収し、さらに乾燥を行い、メタノールを完全に除去し、白色粉末53gを得た。この白色粉末は、X線回折パターンを測定した結果、 K_2GeF_6 結晶単相であることを確認した。

[0050] <比較例3>

常温下で、容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度48質量%フッ化水素酸500mlを入れ、そこに前記方法で合成した K_2GeF_6 粉末50gと K_2MnF_6 粉末4gを入れ、懸濁液を調製した。

この懸濁液を比較例1と同じ方法により加熱を行い、溶媒を蒸発させて、黄色の結晶を析出させ、濃度20質量%フッ化水素酸、メタノールでの洗浄を行い、ろ過、乾燥により黄色粉末状の比較例3の蛍光体を得た。

[0051] <比較例3の蛍光体の評価>

比較例3の黄色粉末は、X線回折の結果、 K_2GeF_6 結晶と同一パターンであり、他の結晶相は検出されなかった。

分光蛍光光度計により測定した励起・蛍光スペクトルを図4に示す。この測定における蛍光スペクトルの励起波長は455nm、励起スペクトルのモニター蛍光波長は632nmであった。比較例3の蛍光体の励起スペクトルは、比較例1に比べ、若干長波長側にシフトしているが、蛍光スペクトルは比較例1とほとんど同じであった。

波長455nmの青色光で励起した時の吸収率は78%、内部量子効率は88%、外部量子効率は68%、及び色度(x、y)は、(0.693、0.305)であった。

[0052] 比較例3のCa含有量は検出下限(1ppm)以下であった。高温高湿処理(60℃-90%RH-4時間)後の蛍光体の外部量子効率は54%であり、耐湿性評価は78%であった。

[0053] <実施例8>

比較例3の蛍光体20gを濃度20%のフッ化水素酸とメタノールの混合溶液(容積比が1:1)、100mlに添加し、懸濁液を調製した。

この懸濁液を攪拌しながら、濃度0.6mol%の塩化カルシウムメタノール溶液を30ml添加した。添加後、さらに10分間攪拌した。攪拌終了後、懸濁液を静置し、蛍光体を沈殿させ、上澄み液を除去し、さらにメタノールを加えるという操作を液が中性になるまで繰り返した。その後、ろ過により、析出粒子を回収し、さらに乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、実施例8の蛍光体を得た。

[0054] <実施例8の蛍光体の評価>

X線回折測定、励起・蛍光スペクトル測定の結果は、比較例3とほとんど同じであった。波長455nmの青色光で励起した時の吸収率は78%、内部量子効率率は86%、外部量子効率率は67%、及び色度(x、y)は、(0.695、0.305)であった。

[0055] 実施例8のCa含有量は55ppmであった。高温高湿処理後の蛍光体の外部量子効率率は66%であり、耐湿性評価は99%であった。かくして、 $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ で表される蛍光体の粒子表面にCaを含有量が20ppm以上10000ppm以下の濃度範囲となるように含有させることにより、耐湿性が著しく向上することが確認された。

[0056] <実施例9>

実施例1の蛍光体と、発光光源としての青色発光LEDを有する発光素子を作成した。この発光素子は、耐湿性に優れた実施例1の蛍光体を用いているので、演色性及び色再現性に優れることに加え、比較例1の蛍光体を用いた発光素子よりも時間の経過による輝度の低下が少なかった。

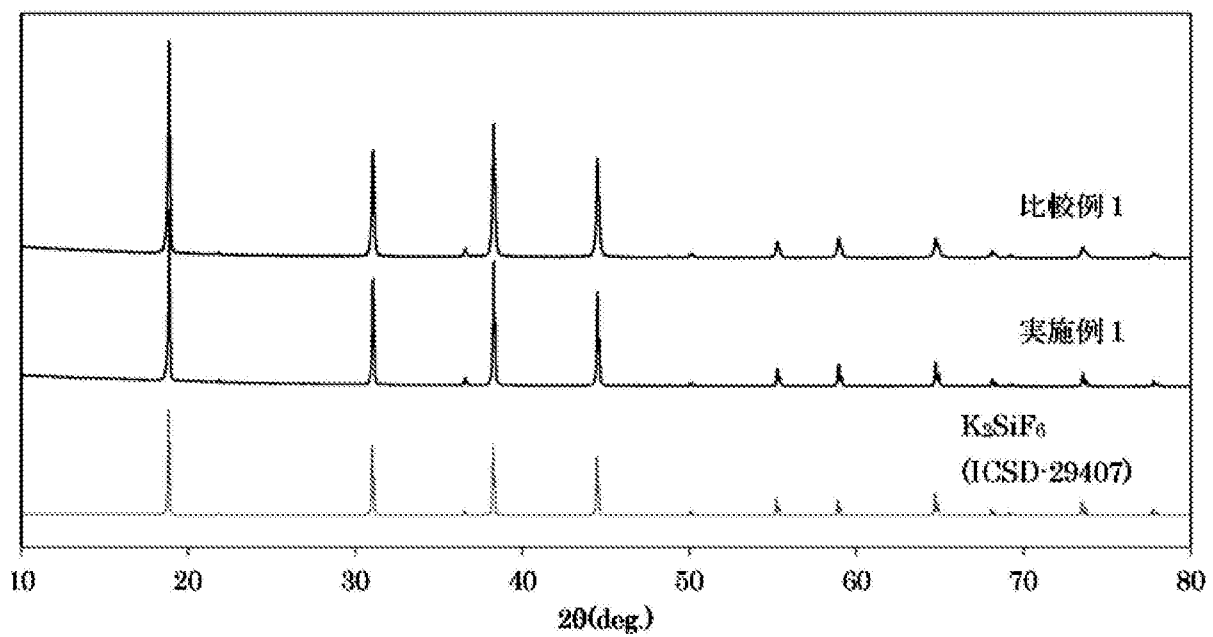
[0057] <実施例10>

実施例9の発光素子を用いて発光装置としての照明装置を作成した。この発光装置は、耐湿性に優れた実施例1の蛍光体を用いているので、演色性及び色再現性に優れることに加え、比較例1の蛍光体を用いた発光装置よりも時間の経過による輝度の低下が少なかった。

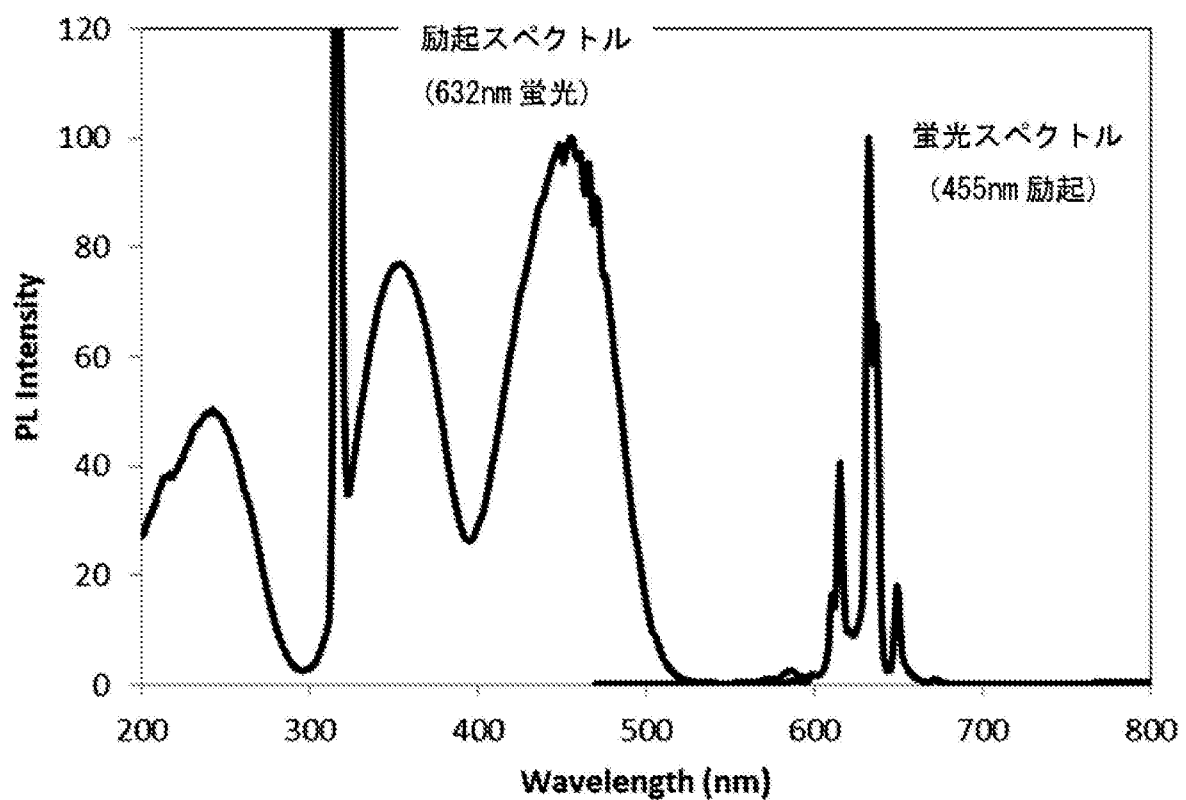
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素MはSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、Caを20ppm以上10000ppm以下、又は、Clを20ppm以上300ppm以下の濃度範囲で含有する蛍光体。
- [請求項2] 元素AがKであり、元素MがSi及び／又はGeである請求項1に記載の蛍光体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の蛍光体と発光光源とを有する発光素子。
- [請求項4] 請求項3に記載の発光素子を有する発光装置。

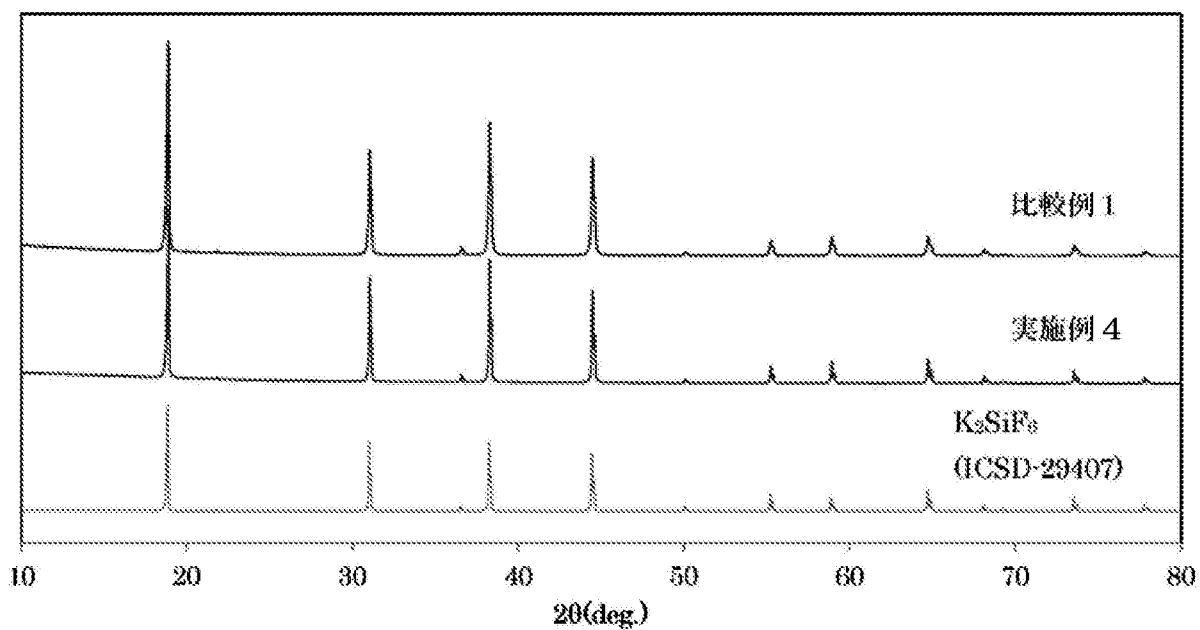
[図1]



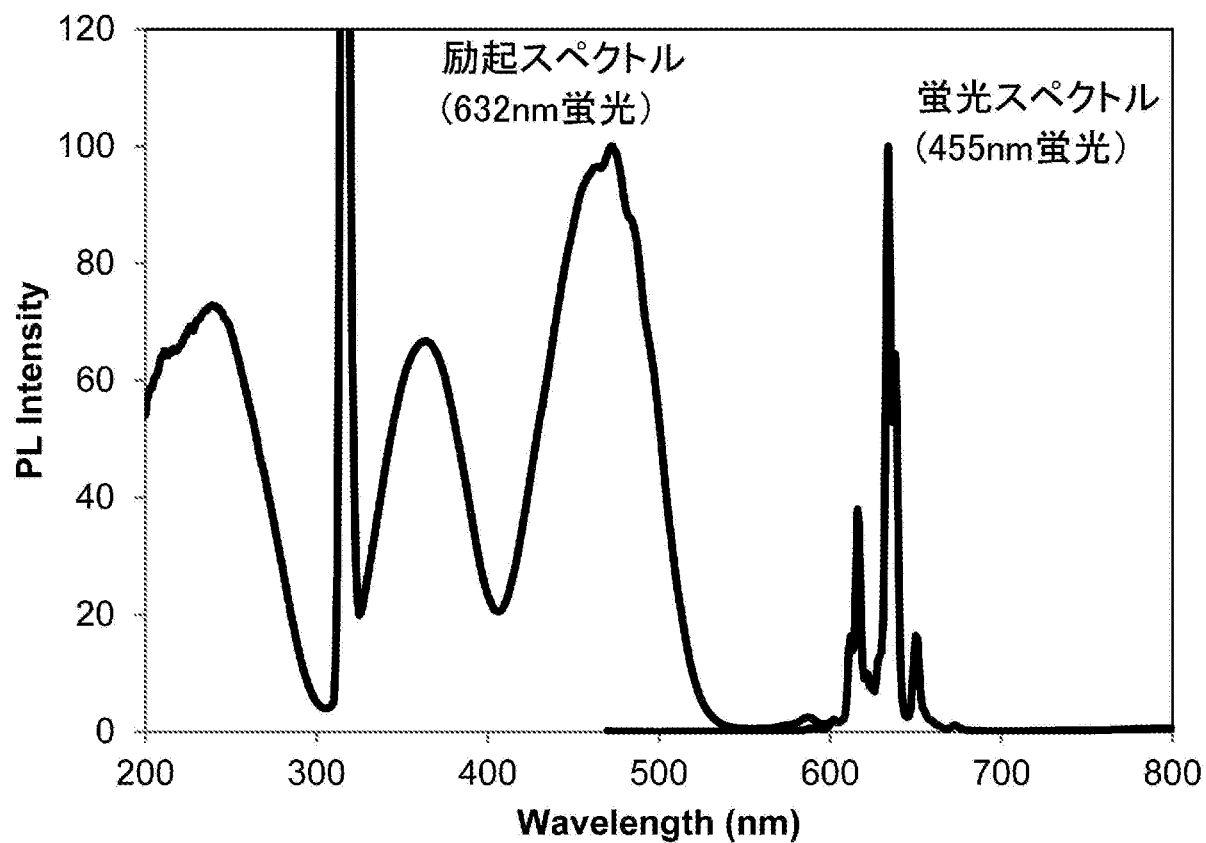
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/055384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/61(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/67(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)
C09K11/61, C09K11/08, C09K11/66, C09K11/67, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-528429 A (Lumination L.L.C.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraph [0028] & US 2006/0169998 A1 & US 2006/0169986 A1 & US 2007/0114562 A1 & US 2007/0205712 A1 & WO 2007/100824 A2 & WO 2007/062169 A2 & WO 2008/100517 A1 & EP 1999230 A1 & CN 101646747 A & KR 10-2010-0015323 A & CN 103400926 A	1-4
Y	JP 2012-224536 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraphs [0033] to [0078] & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2 & CN 102732249 A & KR 10-2012-0115129 A & TW 201307527 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2015 (11.05.15)	Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055384

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-249375 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 58-089680 A (Kasei Optonix, Ltd.), 28 May 1983 (28.05.1983), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 04-178486 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 June 1992 (25.06.1992), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-4
Y	US 6020067 A (Kasei Optonix, Ltd.), 01 February 2000 (01.02.2000), Background of the Invention; examples; claims & SG 70608 A & CN 1212987 A	1-4
E,X	JP 2015-044951 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; examples 1 to 4 & US 2015/0061488 A1	1-4

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09K11/61(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/67(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09K11/61, C09K11/08, C09K11/66, C09K11/67, H01L33/50</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY(STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-528429 A（ルミネイション リミテッド ライアビリティカンパニー）2009.08.06, 【特許請求の範囲】、【0028】 & US 2006/0169998 A1 & US 2006/0169986 A1 & US 2007/0114562 A1 & US 2007/0205712 A1 & WO 2007/100824 A2 & WO 2007/062169 A2 & WO 2008/100517 A1 & EP 1999230 A1 & CN 101646747 A & KR 10-2010-0015323 A & CN 103400926 A</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2009-528429 A（ルミネイション リミテッド ライアビリティカンパニー）2009.08.06, 【特許請求の範囲】、【0028】 & US 2006/0169998 A1 & US 2006/0169986 A1 & US 2007/0114562 A1 & US 2007/0205712 A1 & WO 2007/100824 A2 & WO 2007/062169 A2 & WO 2008/100517 A1 & EP 1999230 A1 & CN 101646747 A & KR 10-2010-0015323 A & CN 103400926 A	1-4						
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2009-528429 A（ルミネイション リミテッド ライアビリティカンパニー）2009.08.06, 【特許請求の範囲】、【0028】 & US 2006/0169998 A1 & US 2006/0169986 A1 & US 2007/0114562 A1 & US 2007/0205712 A1 & WO 2007/100824 A2 & WO 2007/062169 A2 & WO 2008/100517 A1 & EP 1999230 A1 & CN 101646747 A & KR 10-2010-0015323 A & CN 103400926 A	1-4												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.05.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.05.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>古妻 泰一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<table border="1"> <tr> <td>4V</td> <td>3408</td> </tr> </table>	4V	3408										
4V	3408													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-224536 A (信越化学工業株式会社) 2012. 11. 15, 【特許請求の範囲】、【0033】－【0078】 & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2 & CN 102732249 A & KR 10-2012-0115129 A & TW 201307527 A	1-4
Y	JP 2013-249375 A (三菱化学株式会社) 2013. 12. 12, 全文。特に【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 58-089680 A (化成オプトニクス株式会社) 1983. 05. 28, 全文。特に、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 04-178486 A (住友化学工業株式会社) 1992. 06. 25, 全文。特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	US 6020067 A (Kasei Optonix, Ltd.) 2000. 02. 01, BACKGROUND OF THE INVENTION, Example, Claims & SG 70608 A & CN 1212987 A	1-4
E, X	JP 2015-044951 A (日亜化学工業株式会社) 2015. 03. 12, 【特許請求の範囲】、実施例 1－4 & US 2015/0061488 A1	1-4